Onderzoek externe veiligheid naar de mestvergistingsinstallatie Warmenhuizen

definitief
003
M.2016.1103.00.R001
28 december 2016



Adviseurs voor bouw, industrie, verkeer, milieu en software



# Colofon

Opdrachtgever	Regionale Uitvoeringsdienst Noord-Holland Noord (RUDNHN)
Contactpersoon	De heer R. Bergkamp RBergkamp@rudnhn.nl
<b>Project</b> Betreft Uw kenmerk	Mestvergistingsinstallatie Wengeweg 2 Warmenhuizen onderzoek externe veiligheid -
<b>Rapport</b> Datum Versie Status	M.2016.1103.00.R001 28 december 2016 003 definitief
Uitgevoerd door	DGMR Industrie, Verkeer en Milieu B.V. Van Pallandtstraat 9-11 6814 GM Arnhem Postbus 153 6800 AD Arnhem
Informatie	drs. E. (Elias) den Breejen edb@dgmr.nl
Auteur	drs. E. (Elias) den Breejen edb@dgmr.nl
Verantwoordelijk	ing. M.H.M. (Michel) van Kesteren 088 346 78 00 ks@dgmr.nl
Verwerkt door	RBO JLI BR



# Inhoud

1. Inleiding	4
2. Situatiebeschrijving	5
2.1 Werking mestvergistingsinstallatie	5
2.2 Situering inrichting	6
3. Wettelijk kader	8
4. Risicoanalyse	10
4.1 Samenstelling biogas	10
4.2 Ongevalsscenario's	11
4.3 Modelparameters	11
4.4 Resultaten	12
4.5 Uitwerking deelvragen	14
5. Vragen van buurtbewoners	16
6. Conclusie	18

#### Bijlagen

Bijlage 1	Referenties
Bijlage 2	Samenstelling biogas
Bijlage 3	Populatie in de omgeving van de mestvergistingsinstallatie
Bijlage 4	Veiligheidsinformatiebladen
Bijlage 5	Modelleringsgegevens Safeti-NL
Bijlage 6	Maximale effectafstanden
Bijlage 7	Ongevalsscenario's



# 1. Inleiding

In Warmenhuizen staat een landbouwinrichting met een mestvergistingsinstallatie. Deze installatie bestaat uit twee mestvergisters, een navergister, drie WKK-installaties (warmtekrachtkoppeling) en een fakkelinstallatie.

Op 31 juli 2016 is het dekzeil van één van de mestvergisters gescheurd en is een gaswolk uit deze tank vrijgekomen en richting Warmenhuizen gewaaid. Deze gaswolk heeft geurklachten in Warmenhuizen veroorzaakt.

Naar aanleiding van dit incident is een bijeenkomst geweest, waar verontruste omwonenden hun zorgen hebben geuit. Daarbij hebben zij onder meer de vraag gesteld of de vrijgekomen gaswolk had kunnen ontsteken. Om deze vraag te beantwoorden, heeft de Regionale Uitvoeringsdienst Noord-Holland Noord (RUDNHN) DGMR benaderd met de vraag om de effecten vanwege calamiteiten bij deze installatie in beeld te brengen.

De hoofdvraag van dit onderzoek is:

Wat zijn de maximale effecten van de maatgevende scenario's veroorzaakt door calamiteiten bij de mestvergistingsinstallatie te Warmenhuizen?

Aanvullend op deze hoofdvraag gaan wij in dit rapport in op een aantal aanvullende vragen van de RUD:

- 1 Welke risico's en effecten treden op bij instantaan falen, 10 minuten uitstroom en domino-effect?
- 2 Wat zijn de risico- en effectcontouren bij instantaan falen, 10 minuten uitstroom en domino-effect?
- 3 Met welke veiligheidsafstanden moet de gemeente/RUD rekening houden?
- 4 Welke gezondheidsrisico's brengt dit met zich mee, denkend aan zwavelwaterstof (H<sub>2</sub>S), methaan (CH<sub>4</sub>), kooldioxide (CO<sub>2</sub>) en koolmonoxide (CO)?
- 5 Wat zijn de bovenstaande effecten in relatie tot de woningen van derden? De dichtstbijzijnde woning ligt aan de Vijfven 5 te Warmenhuizen.

Daarnaast hebben buurtbewoners een aantal vragen gesteld. Deze vragen komen in een apart hoofdstuk aan bod.

Dit rapport beschrijft de beschouwde installatie in hoofdstuk 2. Vervolgens komt de van toepassing zijnde wetgeving aan bod. Hoofdstuk 4 beschrijft de risicoanalyse en hoofdstuk 5 gaat in op de vragen van buurtbewoners. Tot slot hebben wij in hoofdstuk 6 een samenvattende conclusie geschreven.



# 2. Situatiebeschrijving

#### 2.1 Werking mestvergistingsinstallatie

De werking van een vergistingsinstallatie is onder meer beschreven in de Handreiking co-vergisting. Deze paragraaf is grotendeels gebaseerd op dit document en op de Handreiking monovergisting [Infomil 2013] <sup>1</sup>.

De installatie bestaat uit:

- twee mestvergisters met ontzwaveling, overdrukbeveiliging en biogasopvang;
- navergister;
- vooropslag van mest en naopslag van digestaat;
- drie WKK-installaties;
- diverse veiligheidsvoorzieningen, zoals overdrukventielen op alle tanks en een fakkelinstallatie.

#### Mestvergisters

Een vergister is een gasdichte, geïsoleerde, verwarmde en geroerde tank, waarin biogas uit biomassa wordt gewonnen. In de tanks wordt uit mest biogas gevormd door anaerobe (zonder zuurstof) vergisting met behulp van melkzuurbacteriën. De aanvoer van mest en de afvoer van digestaat (vergiste mest) verlopen in principe gelijktijdig en in gelijkblijvende hoeveelheden. Om het vergistingsproces zo efficiënt mogelijk te laten verlopen, wordt de mest in de tank op een optimale temperatuur gehouden (in dit geval circa 40°C) en geroerd. Het biogas stijgt op uit de mest en wordt opgevangen in de gasopslag boven de mestvergister. Figuur 1 geeft het schema van een volledig geroerde mestvergister.



figuur 1: schematische werking mestvergister (bron: Handreiking monovergisting)

Het biogas bevat naast methaan en koolstofdioxide ook een fractie waterdamp en waterstofsulfide. De waterdamp condenseert als het biogas afkoelt en wordt als water afgescheiden. De vorming van waterstofsulfide wordt voorkomen door een kleine hoeveelheid lucht aan de mest toe te voegen. Het waterstofsulfide reageert daarbij tot elementair zwavel, wat bezinkt en in het digestaat terechtkomt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bij deze inrichting is alleen co-vergisting toegestaan. Omdat de Handreiking monovergisting uitvoeriger is en de processen voor een groot deel vergelijkbaar, is deze beschrijving voor een deel op de Handreiking monovergisting gebaseerd.



#### Navergisting

Vervolgens wordt het digestaat verder behandeld in de navergister. Ook deze tank is voorzien van verwarming, roerwerk en gasopslag. In de navergister krijgt het digestaat de tijd om te stabiliseren en eventueel wordt snel vergistend cosubstraat toegevoegd. Omdat de mest in deze tank stabiliseert, is de reactiesnelheid lager en daardoor de verblijftijd hoger dan in de vergistingstanks. Daarom heeft deze tank een groter volume.

#### Opslag van mest en digestaat

Mest en digestaat worden tijdelijk binnen de inrichting opgeslagen. Digestaat kan worden uitgereden op het land of worden afgevoerd.

#### WKK-installaties

Tot slot dient het biogas afkomstig uit de vergisters en navergister als brandstof voor de drie warmtekrachtinstallaties (WKK) om elektriciteit en warmte te produceren.

Deze WKK-installaties bestaan uit een gasmotor om het biogas te verbranden en een generator voor opwekking van elektriciteit. De gasmotor is van hetzelfde type als die voor aardgas wordt gebruikt, maar dan aangepast voor het verstoken van laagcalorisch gas. De opgewekte elektriciteit wordt ingezet voor eigen gebruik of geleverd aan het openbare net.

De WKK-installaties zijn dusdanig ingericht dat het biogas vanuit de vergisters en navergister wordt aangezogen. Verpompen van het gas is daardoor niet nodig. De leidingen naar de vergisters en navergister hebben een diameter van 16 cm en zijn maximaal 26 m lang.

#### Fakkelinstallatie

Voor het geval één of meerdere WKK-installaties uitvallen, is een fakkel aanwezig om het biogas gecontroleerd te verbranden. Omdat het vergistingsproces bij incidenten niet abrupt kan worden gestopt, wordt nog enige tijd biogas geproduceerd. Als de tanks alleen worden afgesloten zonder afvoer van biogas, ontstaat overdruk en kan de tank het begeven. Door het gas in de fakkelinstallatie te verbranden, wordt overdruk voorkomen en daarmee ook dat het biogas ongecontroleerd vrijkomt en zich verspreid in de omgeving.

#### 2.2 Situering inrichting

Figuur 2 geeft een overzicht van de bedrijfsonderdelen. De afstand van de mestvergistingsinstallatie tot de openbare weg is ongeveer 130 m. De afstand tot de dichtstbijzijnde woning buiten de inrichting is circa 210 m.

Het gedeelte van de inrichting dat aan de mestvergistingsinstallatie grenst, wordt gebruikt voor het stallen van vee, de opslag van veevoer en de opslag van dunne mest en drijfmest. De bedrijfswoningen liggen op het meest zuidelijke deel van het terrein. Behalve de mestvergistingsinstallatie zijn er geen andere relevante risicobronnen op het terrein. Wel zijn de transportbewegingen voor de aan- en afvoer van materiaal en de fakkelinstallatie een mogelijke ontstekingsbron voor een wolkbrand.





figuur 2: opstelling mestvergistingsinstallatie



figuur 3: ligging mestvergistingsinstallatie ten opzichte van omgeving



# 3. Wettelijk kader

Externe veiligheid beschrijft de kans dat personen in de omgeving van een activiteit waar met gevaarlijke stoffen wordt gewerkt, slachtoffer worden van een ongeval met die stoffen. De twee belangrijkste wetten op het gebied van externe veiligheid zijn het Brzo en het Bevi:

- Het Besluit risico's zware ongevallen (Brzo) richt zich op het voorkomen en beheersen van ongevallen met gevaarlijke stoffen. Dit besluit is van toepassing op circa 400 bedrijven in Nederland waar relatief grote hoeveelheden gevaarlijke stoffen aanwezig zijn. Bij de beschouwde inrichting is de hoeveelheid stoffen minder dan de drempelwaarden<sup>2</sup>, daarom valt de inrichting niet onder het Brzo.
- Het Besluit externe veiligheid inrichtingen (Bevi) beschrijft de wetgeving voor externe veiligheid rondom inrichtingen. Het beleid externe veiligheid is gericht op een verantwoorde situering van activiteiten waarbij ongevallen met effecten op de omgeving niet kunnen worden uitgesloten. Dit besluit is van toepassing op onder meer de Brzo-bedrijven, emplacementen, stuwadoors, LPG-tankstations, bedrijven met een grotere ammoniak koelinstallatie en bedrijven met een grotere propaantank. Deze inrichting met alleen een mestvergistingsinstallatie valt niet onder het Bevi. Daarmee is de wetgeving externe veiligheid niet van toepassing op deze inrichting.

Externe veiligheid beschrijft de kans op slachtoffers buiten een inrichting of transportroute. Er zijn twee componenten om de grootte van dit gevaar uit te drukken. Aan de ene kant gaat het om de grootte van het effect dat samenhangt met de gevaareigenschappen van een stof (giftigheid, brandbaarheid, hoeveelheid, en dergelijke). Aan de andere kant is er de kans dat een dergelijk effect optreedt. Deze kans is afhankelijk van de activiteiten die tot een ongeval kunnen leiden (opslag, overslag, aantal handelingen en dergelijke). Beide componenten worden tot uitdrukking gebracht wanneer gevaren worden uitgedrukt in risico's. Het Bevi geeft normen voor twee typen risico's:

- Het plaatsgebonden risico (PR) beschrijft de kans per jaar op het overlijden van één fictief persoon op een vaste locatie ten gevolge van een ongeval. Het PR met een bepaalde waarde kan rond een inrichting als lijn op de kaart worden weergegeven, de zogenoemde risicocontour. De 10<sup>-6</sup>/jaar risicocontour is de grenswaarde waarbinnen geen kwetsbare objecten (bijvoorbeeld woningen) mogen liggen.
- Het groepsrisico (GR) is gedefinieerd als de cumulatieve kans per jaar, dat een groep van ten minste een bepaald aantal mensen het dodelijk slachtoffer is van een ongeval. Het groepsrisico wordt beschreven in een fN-curve, waarbij het aantal slachtoffers tegen de kans wordt uitgezet. Deze grafiek wordt vergeleken met een diagonaal, de oriëntatiewaarde. Het bevoegd gezag, in dit geval de gemeente, motiveert of men het groepsrisico acceptabel vindt, mede op basis van de hoogte ten opzichte van de oriëntatiewaarde.

Het Bevi is verder uitgewerkt in de Regeling externe veiligheid inrichtingen (Revi). Voor een aantal installaties geeft deze regeling risicoafstanden. In andere gevallen moet het risico met een berekening worden bepaald. Voor mestvergisters is geen veiligheidsafstand aangegeven en kan alleen met een berekening het externe risico worden bepaald. De methode om een veiligheidsberekening uit te voeren is voorgeschreven in de Handreiking Risicoberekeningen Bevi (HRB). Daarbij is vooral gebruik gemaakt van paragraaf 3.7: Gashouders. Ook in een mestvergistingsinstallatie wordt een grote hoeveelheid gas namelijk onder constante atmosferische druk bewaard.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> De drempelwaarde voor ontvlambare gassen is 10 ton. Binnen de inrichting is maximaal 7.000 m<sup>3</sup>, ofwel circa 8 ton aan biogas aanwezig. Volgens de vergunning mag het biogas bij deze inrichting maximaal 1% waterstofsulfide bevatten. Bij dit gehalte of minder waterstofsulfide hoeft het biogas niet als giftig gas te worden beschouwd.



De vigerende vergunning voor de beschouwde inrichting is een ambtshalve wijziging uit 2014 van de vigerende vergunning van 6 december 2005. Daarbij is deze vergunning in het kader van de wet milieubeheer geactualiseerd naar een omgevingsvergunning.

Bij deze wijziging heeft de veiligheidsregio Noord-Holland Noord geadviseerd en geconcludeerd dat binnen de inrichting waarschijnlijk minder dan 10 ton aan zeer brandbaar gas aanwezig is en deze daarom niet onder het BRZO valt. Het biogas hoeft bij minder dan 1% waterstofsulfide niet als giftig gas te worden getoetst aan de BRZO-drempel. Deze maximale concentratie aan waterstofsulfide in het biogas is vastgelegd in een vergunningvoorschrift.

In de vigerende vergunning zijn verschillende regels opgenomen voor het bedrijven van de vergistingsinstallatie, zoals een maximale doorzet, technische eisen aan de installatie en het voorkomen en bestrijden van brand.

Daarnaast mag de bedrijver alleen co-vergisten. Zuivere afvalstromen zijn niet toegestaan en het mengsel moet minstens 50% dierlijke mest bevatten.



# 4. Risicoanalyse

#### 4.1 Samenstelling biogas

De risico's zijn afhankelijk van de eigenschappen van het biogas. Deze samenstelling is nader uitgewerkt in bijlage 1 en in sterke mate afhankelijk van de producten die worden vergist. De RUD heeft een bandbreedte aangegeven van de samenstelling van het biogas. In dit rapport rekenen we drie varianten door:

- Gemiddeld biogas: dit is de gemiddelde samenstelling van het biogas in deze mestvergister. Op basis van de aangeleverde informatie is het gemiddelde gehalte methaan aangehouden (52%) en de gemeten concentratie waterstofsulfide (0.02%).
- Vergund biogas: dit is de minst gunstige samenstelling van biogas waarbij wordt voldaan aan de omgevingsvergunning. De bovenste bandbreedte voor methaan (60%) en het vergunde maximum aan waterstofsulfide (1%) zijn aangehouden.
- Ongunstig biogas: dit biogas bevat de minst gunstige samenstelling die DGMR in literatuur is tegen gekomen met een zo hoog mogelijke fractie methaan (75%) en waterstofsulfide (3%). Deze samenstelling van biogas mag bij de beschouwde inrichting niet voorkomen.

De samenstelling is uitgewerkt in figuur 3. Methaan is maatgevend voor de brandbare eigenschappen van biogas. Waterstofsulfide veroorzaakt de geur en de giftige eigenschap van biogas. Daarmee vergeleken zijn de effecten van koolstofdioxide verwaarloosbaar.



figuur 4: samenstelling biogas

In de modellering hebben wij gerekend met een mengsel van deze drie stoffen<sup>3</sup>. De stofeigenschappen zijn daarbij gebaseerd op het aandeel van elk van de drie zuivere stoffen waaruit het mengsel bestaat.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> De individuele effecten van methaan en waterstofsulfide reiken verder dan een mengsel van deze stoffen. DGMR heeft daarom het RIVM gevraagd om advies over deze modellering. Omdat de individuele stoffen niet apart kunnen vrijkomen, hoeven deze stoffen niet los te worden beschouwd. Het RIVM verwijst hiervoor naar [RIVM 2016].

#### 4.2 Ongevalsscenario's

De risico's zijn bepaald met een kwantitatieve risicoanalyse (QRA). Dit is een berekening, waarbij wordt uitgegaan van mogelijke ongevallen waarbij een stof kan vrijkomen en een van tevoren vastgestelde kans dat dit gebeurt. Vervolgens bepaalt het model de kans op een wolkbrand, een explosie of een gifwolk. Deze scenario's zijn toegelicht in bijlage 7.

In de berekening is uitgegaan van de volgende insluitsystemen:

- Vergisters. Er zijn 2 tanks met elk een netto inhoud van 1.250 m<sup>3</sup>. Het biogas wordt onder atmosferische druk opgeslagen. In de berekening is uitgegaan van de begrenzing van het overdrukventiel op 5 mbar. De temperatuur in de tank is gemiddeld 40°C.
- Navergister. Deze tank heeft een inhoud van 4.500 m<sup>3</sup>. Het biogas wordt onder atmosferische druk opgeslagen. In de berekening is uitgegaan van de begrenzing van het overdrukventiel op 5 mbar. De temperatuur in de tank is gemiddeld 40°C.
- Leiding naar de WKK-installatie. Van elke tank loopt een ondergrondse leiding naar de WKKinstallatie. Alle leidingen hebben een diameter van 16 cm. Vanwege de zuigende werking van de WKK-installatie staat er geen druk op de leidingen. Alleen de langste leiding is beschouwd; deze is 26 meter lang. DGMR beschikt niet over specificaties van de leiding, zoals veiligheidskleppen. Daarom is ervan uitgegaan dat de gehele inhoud van de navergister kan vrijkomen bij een lek of breuk van de leiding. De WKK-installatie zelf is niet beschouwd, omdat het gas hier direct wordt verbrand. Falen van deze installatie heeft daardoor hooguit een vergelijkbaar effect als een breuk van de gemodelleerde leiding, waarbij het vrijgekomen gas direct ontsteekt.

Tabel 1 geeft een overzicht van de belangrijkste parameters per insluitsysteem. Voor de scenario's en faalkansen is aangesloten op de Handleiding Risicoberekening Bevi 3.3, verder afgekort als de HRB.

Installatie	Inhoud	Scenario	Faalkans [/jaar]
Vergistingstank	1.250 m <sup>3</sup>	Instantaan falen	5 * 10 <sup>-6</sup>
		10 minuten uitstroom	5 * 10 <sup>-6</sup>
		Lekkage gat 10 mm	1 * 10 <sup>-4</sup>
Navergister	4.500 m <sup>3</sup>	Instantaan falen	5 * 10 <sup>-6</sup>
		10 minuten uitstroom	5 * 10 <sup>-6</sup>
		Lekkage gat 10 mm	1 * 10 <sup>-4</sup>
Leiding naar WKK	4.500 m <sup>3</sup>	Breuk van de leiding	5 * 10 <sup>-7</sup> / m
		Lekkage gat 20 mm	1.5 * 10 <sup>-6</sup> / m

#### tabel 1: ongevalsscenario's mestvergisting

#### 4.3 Modelparameters

#### 4.3.1 Meteorologie

De verspreidingsberekeningen zijn verricht met de meteorologie van het dichtstbijzijnde weerstation. Dit is op circa 25 km het station van Den Helder. Als ruwheidslengte is 0.03 m gehanteerd. Deze waarde is representatief voor open terrein. Hoe lager de ruwheidslengte, des te minder opmenging en des te groter de afstand waarop toxische effecten kunnen voorkomen. In de uitwerking van de scenario's zijn de risico's verder opgesplitst. De twee maatgevende scenario's, D 9.0 (veel wind) en F 1.5 (stabiel weer met weinig wind), zijn daarbij uitgewerkt.

#### 4.3.2 Populatiegegevens

Voor de groepsrisicoberekening zijn de aanwezigheidsgegevens uit de BAG-populatieservice gebruikt. De gegevens zijn opgenomen tot 500 m vanaf de installatie. Dit bestand is opgenomen in bijlage 3.



De aanwezigen binnen de inrichting zijn uit dit bestand verwijderd. In de Handreiking verantwoordingsplicht groepsrisico staat dat deze personen niet in de berekening moeten worden meegenomen bij een berekening van het groepsrisico.

Uit de uiteindelijke ligging van de contouren is gebleken dat de gehanteerde inventarisatieafstand ruim voldoende is.

#### 4.3.3 Ontstekingsbronnen

Tabel 2 geeft een overzicht van de beschouwde ontstekingsbronnen. Aanvullend beschouwt Safeti-NL ook de inrichtingsgrens en de aanwezige populatie als ontstekingsbron.

Ontstekingsbron	Kans (per minuut)	Toelichting			
WKK-installaties	0.45	Waarde voor boiler buiten uit HRB			
Fakkel	1	Waarde voor fakkel uit HRB			
Verkeer binnen inrichting	0.4/6 voertuigen per uur, 10 km/h	Standaardwaarde wegverkeer			
Huishoudens binnen inrichting	0.05	Op basis van 5 personen			
Wengeweg	0.4/120 voertuigen per uur, 50 km/h	Standaardwaarde wegverkeer			

#### tabel 2: ontstekingsbronnen

#### 4.4 Resultaten

#### 4.4.1 Plaatsgebonden risico

Figuur 4 toont de 10<sup>-6</sup> PR-contour en de 10<sup>-30</sup> PR-contour bij de verschillende samenstellingen van het biogas.

Binnen de 10<sup>-6</sup> PR-contour mogen geen kwetsbare objecten, zoals woningen van derden staan. De contouren liggen binnen de eigen inrichting. Daarmee wordt voldaan aan de grenswaarde van het plaatsgebonden risico. Omdat de inrichting niet onder het Bevi valt, hebben de contouren in dit geval geen wettelijke status. Het is opvallend dat de 10<sup>-6</sup> PR-contour van het gemiddelde biogas verder reikt dan die van het ongunstige biogas. Dit komt vermoedelijk door de samenstelling van het biogas. Vanwege het hogere gehalte aan methaan is het ongunstige biogas lichter. Daardoor stijgt het biogas sneller omhoog als het vrijkomt. Zodra het gas op enkele tientallen meters van de grond is, is op leefniveau geen extern risico meer. De stijging van de gaswolk is opgenomen in bijlage 6B.

De 10<sup>-30</sup> contour kan worden beschouwd als het maximale effect van het maximale scenario. Voor het vergunde en ongunstige biogas zijn de toxische effecten daarbij maatgevend. Daardoor reiken de maximale effecten in dit geval verder dan bij een gemiddeld biogas, waar het wolkbrand scenario (instantaan falen) maatgevend blijft.





figuur 5: 10<sup>-6</sup> en 10<sup>-30</sup> PR-contouren bij gemiddeld biogas, vergunde situatie en ongunstig biogas

#### 4.4.2 Groepsrisico

De 10<sup>-30</sup> PR-contour ligt op circa 70 m van de installatie, terwijl de dichtstbijzijnde woningen op ruim 200 m van de installatie liggen. Daardoor zijn ter plaatse van de bebouwing geen dodelijke effecten te verwachten. De brandscenario's reiken niet tot deze afstand en de toxische gassen zijn zodanig verdund dat effecten niet meer dodelijk zijn. Wel kunnen andere effecten zoals geurhinder optreden, maar deze worden niet beschouwd in Safeti-NL<sup>4</sup>.

#### 4.4.3 Effectafstanden

De tabellen 3 en 4 geven de maximale (dodelijke) effectafstanden aan voor windstil weer (weertype F 1.5) en een situatie met veel wind (weertype D 9.0). Een volledig overzicht met alle maximale effectafstanden is te vinden in bijlage 6. De maximale afstanden zijn met de wind mee. In de meeste gevallen zijn de brandbare scenario's maatgevend.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> DGMR heeft een indicatieve berekening verricht met Geomilieu. In het meest ongunstige scenario zijn concentraties tussen de 0.05 en 0.5% biogas te verwachten ter hoogte van de dichtstbijzijnde woningen. Bij dergelijke concentraties is bij een hoger gehalte aan waterstofsulfide geurhinder en oogirritatie mogelijk. Ernstigere effecten, zoals longaandoeningen, zijn bij deze concentraties normaliter niet te verwachten bij gezonde mensen.



Bij het instantaan falen van de navergister is dit het scenario waarbij het biogas meteen ontsteekt en uitzet, zodat een explosie ontstaat. Alleen voor het ongunstige biogas met veel waterstofsulfide hebben, bij de uitstroom in 10 minuten en het lek, de toxische scenario's de grootste effectafstanden. Deze scenario's zijn geel gearceerd.

raber 5. The tetanterisal stander in meters big windset weer (i 115 m/s).					
Installatie	Scenario	Gemiddeld	Vergund	Ongunstig	
Vergistingstank	Vergistingstank Instantaan falen		40	43	
	10 minuten uitstroom	26	26	25	
	Lekkage gat 10 mm	2	2	25	
Navergister	Instantaan falen	58	61	67	
	10 minuten uitstroom	45	46	46	
	Lekkage gat 10 mm	2	2	25	
Leiding naar WKK	Breuk van de leiding	2	2	2	
	Lekkage gat 20 mm	2	2	2	

Installatie	Scenario	Gemiddeld	Vergund	Ongunstig
Vergistingstank	gistingstank Instantaan falen		40	43
	10 minuten uitstroom	33	32	45
	Lekkage gat 10 mm	2	2	25
Navergister	Instantaan falen	58	61	67
	10 minuten uitstroom	57	56	65
	Lekkage gat 10 mm	2	2	25
Leiding naar WKK	Breuk van de leiding	10	10	10
	Lekkage gat 20 mm	0	0	0

#### 4.5 Uitwerking deelvragen

Wat zijn de risico's en effecten bij instantaan falen, 10 minuten uitstroom en domino-effect? De risico's bij instantaan falen en 10 minuten uitstroom zijn een explosie bij directe ontsteking, een vuurbal, een brandend uitstromend gas, een wolkbrand en een giftige wolk. Bij een explosie moet daarbij alleen worden gedacht aan een vuurbal met een beperkte drukgolf, omdat het om een gas gaat dat onder atmosferische druk staat.

Safeti-NL is niet geschikt voor het berekenen van een domino-effect, waarin meerdere installaties na elkaar bezwijken. In veel gevallen wanneer domino-effecten moeten worden beschouwd, wordt de faalkans vergroot en niet de effectafstand.

In geval van de mestvergistingsinstallatie is het meest logische domino-scenario de explosie van één van de tanks. Door de klap beschadigen de andere twee tanks die daarbij ook zullen bezwijken. Omdat deze klappen achter elkaar volgen, zal het effect vergelijkbaar zijn met het individueel exploderen van één tank.

Wat zijn de risico- en effectcontouren bij instantaan falen, 10 minuten uitstroom en domino-effect? De contouren van de gehele installatie zijn uitgewerkt in figuur 4. De maximale effectafstanden zijn uitgewerkt in tabellen 3 en 4 en liggen tussen 25 m en 45 m voor de vergisters en tussen 45 m en 67 m voor de navergister.

#### Met welke veiligheidsafstanden moeten we rekening houden?

Het Activiteitenbesluit (artikel 3.129f) geeft voor mestvergistingsinstallaties van deze omvang een afstand van 50 m tot een kwetsbaar object en 100 m tot een geurgevoelige bestemming. De dichtstbijzijnde woning van derden ligt op ruim 200 m vanaf de installatie en voldoet dus aan deze afstanden.



Er zijn vanuit het Bevi geen formele veiligheidsafstanden voor deze mestvergistingsinstallatie. De 10<sup>-6</sup> PR contour ligt op circa 50 m vanaf het midden van de navergister (35 m vanaf de wand van de tank). De 10<sup>-30</sup> contour ligt op 60 m tot 75 m vanaf het midden van de navergister (45 tot 60 m vanaf de wand van de tank).

Het RIVM [2008] geeft in een notitie voor de opslag van 5.000 m<sup>3</sup> biogas als afstand 70 m voor de PR-contour. Daarbij horen explosieafstanden tussen 65 m en 75 m voor 0.3 bar en 130 m tot 155 m voor 0.1 bar. De explosielimiet (LEL) is 50 m tot 175 m. In het huidige onderzoek zijn vergelijkbare effecten berekend voor de explosieafstanden (zie bijlage 6). De berekende LEL-waarden liggen rond de 50 m.

# Welke gezondheidsrisico's brengt dit met zich mee, denkend aan zwavelwaterstof $(H_2S)$ , methaan $(CH_4)$ , koolstofdioxide $(CO_2)$ en koolstofmonoxide (CO)?

De risico's van de individuele componenten van biogas zijn als veiligheidsinformatiebladen opgenomen in bijlage 4.

**Waterstofsulfide** is een component dat bij lage concentraties al goed te ruiken is. De geurdrempel ligt op 0.0005 ppm. Bij concentraties lager dan 1.6 ppm zijn geen negatieve gezondheidsklachten te verwachten, vanaf 10 ppm oogirritatie, vanaf 320 ppm is er kans op een longembolie en 800 ppm is een dodelijke concentratie voor de helft van de blootgestelden. Het bijgevoegde veiligheidsinformatieblad geeft waarden aan die beperkt afwijken, maar in dezelfde orde van grootte liggen. Een indicatieve berekening met Geomilieu geeft ter plaatse van de dichtstbijzijnde woningen maximale concentraties tussen 15 en 150 ppm. Bij dergelijke concentraties zijn geurhinder en oogirritatie mogelijk.

**Methaan** is een brandbaar gas, maar heeft geen toxische effecten. Het gas is kleurloos en reukloos en wordt bij inademing weer uitgeademd.

Koolstofdioxide is een kleurloos en reukloos gas, dat zuurstof kan verdringen. Daardoor werkt het verstikkend en kan het hart en bloedcirculatiesysteem nadelig beïnvloeden.

**Koolstofmonoxide** is zeer licht ontvlambaar, giftig bij inademing en kan het ongeboren kind schaden. De belangrijkste symptomen bij inademing zijn duizeligheid, hoofdpijn, misselijkheid en evenwichtsstoornissen.

# Wat zijn de bovenstaande effecten in relatie tot de woningen van derden? De dichtstbijzijnde woning ligt aan de Vijfven 5 te Warmenhuizen.

Safeti-NL is niet geschikt om de blootgestelde concentraties ter plaatse van een verder weg gelegen punt zoals deze woning te bepalen. Hiervoor kan beter een verspreidingsmodel voor luchtkwaliteit en geur worden gebruikt, zoals Geomilieu.

De met Safeti-NL berekende LEL-concentratie ligt op maximaal 50 m vanaf de installatie. Hier is de concentratie biogas voor de vergunde situatie circa 70.000 ppm. De concentratie waterstofsulfide ligt hier circa een factor 100 lager. Daarmee bestaat er nog een kans op dodelijke slachtoffers, maar als de gaswolk een 4 keer grotere afstand heeft afgelegd is het gas zodanig verdund dat dit erg onwaarschijnlijk is, zeker omdat in de huidige berekening is gerekend met een ongunstig weertype en een lage ruwheid.

# 5. Vragen van buurtbewoners

Dit hoofdstuk gaat in op de vragen die omwonenden hebben gesteld.

#### Welke gevaren schuilen in het vergisten van verboden stoffen, wat in de wereld van vergistingsinstallaties op grote schaal gebeurt? Er is dan geen enkele controle meer op de samenstelling.

De externe risico's hangen af van de stoffen die aan de mest worden toegevoegd. Over het algemeen zal het rendement van de vergisting afnemen als stoffen worden toegevoegd waarvoor de installatie niet is ontworpen. In dat geval neemt de productie van biogas af (lagere productiesnelheid en lager gehalte methaan) en zijn de externe risico's kleiner. Wanneer als gevolg van de samenstelling van de mest de vergistingssnelheid toeneemt, kan de druk toenemen en daardoor de kans op falen. In het meest ongunstige scenario worden stoffen met een hoger gehalte aan zwavel toegevoegd, waardoor de vorming van H<sub>2</sub>S groter is. Concentraties waterstofsulfide nemen evenredig met de fractie zwavel toe. In het meest ongunstige geval zou dit leiden tot concentraties met circa 3% H<sub>2</sub>S in het biogasmengsel en bij incidenten dus ook in de buitenlucht. Een hogere fractie is niet realistisch.

# Is het mogelijk dat het afdekzeil gescheurd is door zo'n stofje waar het materiaal niet tegen bestand was?

De ondernemer heeft een apart onderzoek laten instellen naar de oorzaak van het scheuren van het afdekzeil.

De RUD heeft aangegeven dat uit dit onderzoek volgde dat een horizontale leiding vanaf vergister 2 naar de navergister zodanig vol stond met condenswater, dat de lucht vanuit vergister 2 het overdrukventiel niet kon bereiken.

#### Wat kan de oorzaak zijn van de vele klachten in de buurt van de langdurige (meerdere dagen) hoofdpijn na het exploderen van het dekzeil?

Deze vraag moet een gezondheidsdeskundige beantwoorden.

# Gaat u in uw berekening uit van een gemiddelde windrichting? Wij zien graag dat u uw conclusies trekt met de windrichting naar de bewoning.

Het rekenmodel gaat als een worst case-benadering uit van die weersomstandigheden waarbij de effecten en de risico's het grootst zijn. De resultaten zoals die in de tabellen 3 en 4 zijn opgenomen, zijn te beschouwen als resultaten die optreden in de meewind-richting. In de berekening om te komen tot figuur 4 is rekening gehouden hoe vaak de verschillende windrichtingen voorkomen. Omdat de brand/explosie-scenario's maatgevend zijn, is dit effect echter klein. De getallen in de tabellen en de  $10^{-30}$  contour zijn dus de maximale effectafstanden met de gunstigste weersomstandigheden, waaronder meewind.

#### Is de vele weken durende smerige stank van 24 uur per dag, veroorzaakt door het digestaat uit de open silo schadelijk voor de gezondheid? Het werd als verstikkend ervaren en vormde vaak een ernstige belemmering voor normaal functioneren. (lees ademhalen).

Deze vraag hebben wij als volgt geïnterpreteerd: welke geurklachten zijn te verwachten van het biogas als geurbron afkomstig uit de vergister waarvan de afdekking het heeft begeven?



De stank wordt veroorzaakt door waterstofsulfide. Het model Safeti-NL berekent alleen de kansen dat iemand kan overlijden als waterstofsulfide vrijkomt. Dit model is te grof om geurhinder te bepalen. Omdat de geurdrempel van waterstofsulfide laag is, is de afstand waarop geureffecten optreden groter dan de risico-afstand voor het plaatsgebonden risico (PR).

Langdurige blootstelling aan waterstofsulfide kan leiden tot onder meer geïrriteerde ogen, neus en keel, misselijkheid, duizeligheid, ademhalingsproblemen, spierkrampen en lage bloeddruk. Of deze effecten kunnen voorkomen bij de concentraties, moet een gezondheidskundige beoordelen.



# 6. Conclusie

Naar aanleiding van een incident bij de mestvergistingsinstallatie te Warmenhuizen heeft DGMR in opdracht van de RUD Noord-Holland Noord de externe risico's van de installatie bepaald.

De installatie produceert biogas, dat binnen de installatie wordt verbrand om energie op te wekken. Biogas bestaat hoofdzakelijk uit methaan en koolstofdioxide. Daarnaast komen andere stoffen in beperkte mate voor, waaronder waterstofsulfide. Deze stof kan geurhinder en oogirritatie veroorzaken en bij hogere concentraties onder meer ademhalingsproblemen.

De maximale effecten zijn bepaald met de meest recente versie van het model Safeti-NL. Daarbij is onderscheid gemaakt in drie samenstellingen van het biogas:

- het gemiddelde biogas bij de installatie;
- de samenstelling die maximaal vergund is voor deze installatie;
- de ongunstigste samenstelling biogas die in literatuur voorkomt.

Het instantaan falen van de navergister is het maatgevende scenario met de grootste effecten. Bij de normale situatie met een gemiddeld biogas en bij de vergunde situatie is dit wanneer het gas direct ontsteekt. Door de warmtestraling en drukgolf kunnen doden vallen tot circa 60 m vanaf de tank. Bij het meest ongunstige biogas is ook sprake van een gifwolk vanwege het hoge gehalte aan waterstofsulfide. Een dergelijke wolk kan dodelijke concentraties hebben bij afstanden tot circa 70 m vanaf de tank.

Gezien de afstand van 210 m tot de dichtstbijzijnde woning van derden is de kans dat een incident bij de mestvergister leidt tot een dodelijk slachtoffer zeer klein. Wel kunnen, onder andere afhankelijk van de weersomstandigheden, de concentraties biogas in Warmenhuizen leiden tot geurhinder of lichamelijke reacties als oogirritatie.

ing. M.H.M. (Michel) van Kesteren DGMR Industrie, Verkeer en Milieu B.V.



# Bijlage 1

Titel

Referenties



HRB: Handreiking Risicoberekeningen Bevi versie 3.3, d.d. 1 juli 2015

Infomil 2013: Handreiking monovergisting van mest, Kenniscentrum Infomil, augustus 2013

RIVM 2008: Effect- en risicoafstanden bij de opslag van biogas, Centrum Externe Veiligheid, 3 maart 2008

RIVM 2010: Veiligheid grootschalige productie van biogas, RIVM Rapport 620201001/2010, P.A.M. Heezen, S. Mahesh, 2010

RIVM 2011: Het veilig bouwen en beheren van co-vergistingsinstallaties voor de productie van biogas, bestaande kennis, regelgeving en praktijksituaties. RIVM-rapport 620013001/2011, P.A.M. Heezen, L. Gooijer, S. Mahesh

RIVM 2014: Feitenrelaas rond de aspecten 'Gezondheid en Veiligheid' van biovergisting, RIVM Briefrapport 2014-0162, P.A.M. Heezen et al

RIVM 2016: QRA-selectiemethodiek 'toxisch en/of ontvlambaar', Centrum Veiligheid, 24 mei 2016



# Bijlage 2

Titel

Samenstelling biogas



Biogas is een gasmengsel dat ontstaat door vergisting van organisch materiaal, zoals mest en slib. De precieze samenstelling van het gasmengsel hangt af van het te vergisten materiaal en de omstandigheden bij vergisting. Een spreiding van de samenstelling is overgenomen uit RIVM [2011].

	tabet birtit ballenstetting biogab			
	Stof	Fractie		
	Methaan, CH4	50 - 75%		
	Koolstofdioxide, CO <sub>2</sub>	25 - 50%		
	Stikstof, N <sub>2</sub>	0 - 10%		
	Waterstof, H <sub>2</sub>	0 - 1%		
	Zwavelwaterstof, H <sub>2</sub> S	0 - 3%		
Ī	Zuurstof, O <sub>2</sub>	0 - 2%		

#### tabel B1.1: samenstelling biogas

De brandbare eigenschappen van biogas worden bepaald door methaan, de giftige eigenschappen door zwavelwaterstof. Daarnaast heeft zwavelwaterstof een lage geurdrempel en veroorzaakt daardoor de meeste stank.

#### Brandgevaar

Een stof kan onder atmosferische omstandigheden, zoals in de buitenlucht, tot ontbranding komen bij een concentratie tussen zijn LEL-waarde en UEL-waarde, de zogenaamde ontvlambare zone. Bij een concentratie boven de UEL-waarde is naar verhouding te weinig zuurstof aanwezig. Bij een concentratie onder de LEL-waarde is de concentratie van de stof te laag. Methaan heeft een LEL-waarde van 4.4%. Bij een biogas komt dit neer op 8.6%, respectievelijk 7.0% voor een ongunstig samengesteld biogas.

#### Geur en giftigheid

Waterstofsulfide is een component die bij lage concentraties al goed te ruiken is. De geurdrempel ligt op 0.0005 ppm, ofwel 0.00000005 %. Bij concentraties onder 1.6 ppm zijn geen negatieve gezondheidsklachten te verwachten, vanaf 10 ppm oogirritatie, vanaf 320 ppm is er kans op een longembolie en 800 ppm is een dodelijke concentratie voor de helft van de blootgestelden. Het bijgevoegde veiligheidsinformatieblad geeft waarden aan die beperkt afwijken, maar in dezelfde orde van grootte liggen. Waterstofsulfide komt slechts beperkt voor in biogas, zodat deze drempelwaarden een factor 100 (gemiddeld biogas) respectievelijk 33 (ongunstig biogas) hoger liggen.

Een overzicht van de aangegeven concentraties is opgenomen in tabel B2.2. Hieruit wordt duidelijk dat stankhinder al bij veel lagere concentraties kan optreden, voordat biogas tot giftige of brandbare concentraties leidt.



Zwavelwaterstof

# tabel B2.2: effecten bij verschillende concentraties biogas in % Gemiddeld biogas Vergund biogas Ongunstig biogas Methaan Fractie methaan 52% 60% 75% 100%

Fractie methaan	52%	60%	75%	100%	
Fractie H2S	0.02%	1%	3%		100%
LEL-waarde	8.5%	7.2%	5.6%	4.4%	4.0%
Geurdrempel	0.000250%	0.000005%	0.00002%		0.0000005%
Geen negatieve	0.8%	0.016%	0.005%		0.00016%
effecten					
Oogirritatie	5.0%	0.1%	0.03%		0.001%
Mogelijk fataal	> 100%	3.2%	1.1%		0.032%
(longembolie)					
LD50 (5 minuten)	> 100%	8.0%	2.7%		0.08%
Onmiddellijk	> 100%	10.0%	3.3%		0.1%
bewusteloos					



# Bijlage 3

Titel

Populatie in de omgeving van de mestvergistingsinstallatie





figuur B3.1: populatiegegevens modellering conform het BAG-populatiebestand; de woningen op de inrichting zelf zijn uiteindelijk niet opgenomen in de modellering



# Bijlage 4

Titel

Veiligheidsinformatiebladen



#### **GESTIS Substance Database**

# **Methane**



# **IDENTIFICATION**

Methane R 50

ZVG No:	10000
CAS No:	74-82-8
EC No:	200-812-7
INDEX No:	601-001-00-4

# **CHARACTERISATION**

# SUBSTANCE GROUP CODE

140110 Hydrocarbons, aliphatic, saturated 162000 Organic gases

# **STATE OF AGGREGATION**

The substance is gaseous.

# **PROPERTIES**

colourless odourless

# **CHEMICAL CHARACTERISATION**

Extremely flammable gas. Forms explosive mixtures with air. Only slightly soluble in water. Gas is lighter than air.

# FORMULA

CH4

**Molar mass:** 16,04 g/mol **Conversion factor** (gaseous phase) at 1013 mbar and 20 °C: 1 ml/m<sup>3</sup> = 0,667 mg/m<sup>3</sup>

# PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

# **TRIPLE POINT**

Temperature: -182,5 °C Pressure: 0,117 bar

# **MELTING POINT**

Melting point: -182,47 °C

# **BOILING POINT**

Boiling Point: -161,5 °C

# **CRITICAL DATA**

Crit. temperature: -82,6 °C Crit. pressure: 45,95 bar Crit. density: 0,162 g/cm<sup>3</sup>

# DENSITY

VAPOUR DENSITY under standard conditions (0 °C, 1013 mbar) Value: 0,7175 kg/m<sup>3</sup>

DENSITY OF LIQUID PHASE AT BOILING POINT Value: 0,4226 kg/l

RELATIVE VAPOUR DENSITY Ratio of the density to dry air at the same temperature and pressure Value: 0,56 VAPOUR DENSITY Value: 0,6709 kg/m<sup>3</sup> Temperature: 15 °C at 1 bar

# **IGNITION TEMPERATURE**

Ignition temperature: 595 °C Temperature class: T1 Minimum ignition energy: 0,29 mJ Max. exper. safe gap (MESG): 1,14 mm Explosion group: IIA

# **EXPLOSION LIMITS**

Lower explosion limit: 4,4 vol. % 29 g/m<sup>3</sup> Upper explosion limit: 17 vol. % 113 g/m<sup>3</sup> Maximum explosion pressure: 8,1 bar

# SOLUBILITY IN WATER

Concentration: 26 ml/l

# **PARTITION COEFFICIENT (octanol/water)**

log Kow: 1,09 Recommended value of LOG KOW Databank.

# **HAZARDOUS REACTIONS**

#### Hazardous chemical reactions:

Risk of explosion in contact with: chlorine fluorine chlorine dioxide difluoro dioxide difluoro oxide dinitrogen oxide liquid oxygen nitrogen dioxide nitrogen trifluoride The substance can react dangerously with: strong oxidizing agents acetylene bromine pentafluoride chlorine trifluoride iodine heptafluoride

# FURTHER INFORMATION

global warming potential : 21 ozone depletion potential : 0

# **OCCUPATIONAL HEALTH AND FIRST AID**

# **ROUTES OF EXPOSURE**

# Main Routes of exposure:

The main intake pathway for methane (M.) is via the respiratory tract. [7748]

# **Respiratory tract:**

M. is absorbed via the lungs. In comparison with rats, pulmonary absorption in humans is less rapid, but the largest proportion of the dose retained in humans and animals is exhaled unchanged again. [8089, 454]

# Skin:

Uptake through the skin seems to have no toxicological significance. [454] Based on its physicochemical properties (gas with poor solubility in water), M. is not expected to penetrate the skin to a significant extent. [99999]

# **Gastrointestinal tract:**

Swallowing of M. could only be possible as a refrigerated liquid, but even in this case absorption in the gastrointestinal tract is unlikely because of its high volatility. [99999]

# **TOXIC EFFECTS**

# Main toxic effects:

Acute:

Cold damage/frostbite following contact with refrigerated liquid or expanded gas; [419] in high concentrations suffocating action due to displacement of oxygen [454] Chronic:

No substance-related effects known [99983]

# Acute toxicity:

M. as a gas causes no irritation either to the skin nor to the eyes and airways. [7748] Nevertheless, contact with refrigerated liquefied gas or expandes gas from compressed gas cylinders causes local undercooling or frostbite (symptoms: numbness, prickling, itching, in severe cases burning sensation, stiffness of the affected area, blistering, necrosis, gangrene). Following contact with liquefied gas or expanded gas, the eyes can be damaged seriously or even irreversibly. [419]

With regard to systemic effects, M. is considered practically non-toxic. [7748] Its most significant effect is the displacement of oxygen from the respiratory air resulting at high concentrations. 140 000 ppm, (14%) causes the oxygen content in the respiratory air to decrease to 18%. At even higher concentrations, the oxygen partial pressure in the respiratory air is further reduced and the organism increasingly suffers from oxygen deficiency displaying central nervous symptoms, including attention and performance deficiencies.

By means of a physiologically based model based on the solubility properties of M. (partition coefficient air/oil: 0.89), it was estimated that effects on the CNS (narcosis) caused by the substance itself is only to be expected at concentrations of 300 000 ppm M. (30%) and above.

Based on these relations, M. is considered to be a simple asphyxiant. [7748, 454] In animal experiments, the line between the anesthetizing and the fatal effect of M. is very thin: concentrations of 87% M. led to anoxic effects for mice and narcosis for cats while 90% M. was fatal for cats and mice due to respiratory arrest. [7748] Effects for humans which appear as a consequence of an oxygen deficiency are generally known: reduction of the oxygen content to 12 - 16% increases respiratory frequency and pulse and leads to slight muscle incoordination; at 10 - 14% O2 emotional upsets and abnormal fatigue from exertion and disturbed respiration were observed. Contents below 6 - 10% O2 produce nausea, vomiting, disturbed coordination, collapse and possible unconsciousness; below 6% O2: cramps, gasping, respiratory arrest and death. Following heavy physical exertion (including increased need of oxygen in the organism) the corresponding symptoms may already occur even if the oxygen content in the respiratory air has not yet been reduced to the referred levels. Temporary severe oxygen deficiency in the organism can additionally lead to damage in various organs including the brain which may not be reversible. Some short-chained hydrocarbon gases like propane and butane (frequently accompanying gases of M. in mixtures) can cause the heart to become sensitized to adrenaline, which, especially under stressful conditions, may result in cardiac arrest. In situations of oxygen deficiency, M. can promote such an effect. [419]

# **Chronic toxicity:**

There are no field reports on damage to humans as a consequence of prolonged inhalation of M. [99983]

Health damaging effects from M. are also not expected, provided there is no deficiency of oxygen. [419]

In an experiment on rats, a mixture of 1 volume of oxygen and 4 volumes of M. was tolerated long-term without any ill effects. [454]

# Reproductive toxicity, Mutagenicity, Carcinogenicity:

Reproductive toxicity:

There is a lack of studies carried out with pure grade M. [99983] In a test on mice which inhaled 5 - 8% fuel gas (containing 85% M. and in addition ethane, butane and propane) during their pregnancy for one hour, the fetes showed changes in their brains. [454] Mutagenicity: No data is available. [99983] Carcinogenicity:

Data is available neither for humans nor from animal experiments. [99983] There is no suspicion that M. could be carcinogenic. [454]

# **Biotransformation and Excretion:**

The majority of inhaled M. is exhaled unchanged. A small proportion reacts to form methanol and finally CO2. [8089]

# Annotation:

This occupational health information was compiled on 14.09.2011. It will be updated if necessary.

# **FIRST AID**

# Eyes:

Following contact with the liquefied or expanded gas, rinse the eyes only shortly under running (lukewarm) water. Do not part lids, leave contact lenses in their place initially. Do not attempt to rewarm. Cover with a sterile dressing.

Arrange medical treatment.

[419, 99996]

# Skin:

Whilst protecting yourself, relocate the casualty away from the source of danger. Remove contaminated clothing while protecting yourself.

Following contact with liquefied methane or expanded gas, first thaw off clothing frozen to the body by rinsing with a lot of cold or lukewarm water and only after that, peel it off carefully.

Also rinse skin areas which are suspected to be frozen following contamination with refrigerated methane. Do not rub affected areas and do not use dry heat but cover with a sterile dressing.

Lay the casualty down in a quiet place to rest and protect him against hypothermia. Arrange for medical treatment.

[419]

# **Respiratory tract:**

Whilst protecting yourself remove the casualty from the hazardous area and take him to the fresh air.

Lay the casualty down in a quiet place and protect him against hypothermia.

In the case of breathing difficulties have the casualty inhale oxygen.

Arrange medical treatment.

After very massive inhalation, the following measures may become necessary: If the casualty is unconscious but breathing lay him in a stable manner on his side. In the case of cardiac arrest (lack of heart beat or pulse) immediately apply heart lung resuscitation. The protection of the vital functions (heartbeat and respiration without assistance) takes priority over every other activity.

If the casualty has stopped breathing give mouth to nose resuscitation. If this is not possible use mouth to mouth resuscitation. Keep his respiratory tract clear. [419]

# Swallowing:

Swallowing of the refrigerated liquid is unlikely. [419] If it nevertheless has happened: Have the casualty slowly drink 1 - 2 glass of water. [454] Further measures as established for "Respiratory tract".

Call a physician to the site of the accident. [99999]

# Information for physicians:

Methane gas does not irritate and is considered to be non-toxic, but it acts as an asphyxiant in very high concentrations due to the displacement of oxygen. Liquefied gas or gas escaping from compressed gas cylinders can cause cold damage. [419]

- Symptoms of acute poisoning:

Eyes: frostbite due to liquefied or expanded gas

Skin: frostbite due to liquefied or expanded gas (numbness, prickling, itching, burning, stiffness of the affected area, later possible blistering, necrosis, gangrene) Inhalation: at concentrations above 140 000 ppm (14%) and higher: anoxic effects, intensified following additional physical exertion: increased respiratory frequency and pulse, muscle incoordination, emotional disturbances (euphoria or anxiety), pronounced sleepiness, difficulties in breathing; following extreme hypoxia: nausea, vomiting, inability to move freely, collapse, unconsciousness, cramps, danger of respiratory arrest; following survival possible organ damage as consequences of hypoxia, in particular organs with high need of oxygen (such as CNS and heart), [419, 454] possibly also functional disturbances of the kidneys (as a consequence of rhabdomyolysis), [454]

following direct inhalation of refrigerated aerosol from compressed gas cylinders: danger of reflective cardiac arrest due to cold irritation to the nervus vagus [99996] Ingestion: following swallowing of refrigerated liquid possible cold damage or acute cardiovascular reactions (see above). [99999]

# - Medical advice:

If eyes come into contact with liquefied gas or expanded gas, ophthalmologic treatment is indicated as soon as rinsing has been completed.

Frostbite on the skin or undercooling as a consequence of extensive contact can be treated in the usual way.

Following massive inhalation, administer fresh air and oxygen as soon as possible. Lay the casualty down in a quiet place and treat according to symptoms. [419, 454] After very massive contact, measures for cardiopulmonary and cerebral resuscitation can rapidly become necessary. Although methane is not known to cause the heart to be more sensitive to adrenaline, caution is advised when catecholamines are administered. [419, 99999]

Following massive exposure and in every case when disturbances to the CNS became noticeable hospitalization should be considered in order to be able to identify possible hypoxic damage. [454]

# **Recommendations:**

Provide the physician information about the substance/product and treatment already administered.

[99999]

# Annotation:

This first aid information was compiled on 14.09.2011. It will be updated if necessary.

# SAFE HANDLING

# **TECHNICAL MEASURES - HANDLING**

#### Workplace:

Provision of very good ventilation in the working area.

Install a ceiling exhaust.

Devices for detecting and reporting the presence of hazardous gases should be present.

# **Equipment:**

Use only closed apparatus.

If dangerous pressure can arise from contact with heat, suitable safety measures and equipment should be provided.

If release of the substance cannot be prevented, then it should be suctioned off at the point of exit.

Consider emission limit values, a purification of waste gases if necessary.

Label containers and pipelines clearly.

There should be a shutoff for the lines at a safe distance.

Suitable materials:

For cylinders and valves:

All usual materials.

For seals:

Polytetrafluoro ethylene PTFE (Teflon)

Polychloro trifluoro ethylene PCTFE

Polyvinylidene fluoride

Polyamide PA

Polypropylene PP

Acrylonitrile butadiene rubber NBR

Polychloroprene rubber CR

Fluoro rubber FKM

# Advice on safer handling:

Do not store cylinders at the working area.

Do not force open valve.

When changing bottles, always inspect the leak-proof closure of the filled and empty bottles.

Refilling or transfer in storage rooms is prohibited.

Prevent cylinders from falling over.

Suck back of water into the container must be prevented. Do not allow backfeed into the container.

Prior to filling, ensure that the cylinders are free from contaminants and humidity. The gas has to be dry when filled. That means, the dew-point has to be < -10 °C. Only dry containers are to be filled.

The Gas may only be filled, when free of hydrogen cyanide and kind and quantity of the contained sulfur compounds don't cause stress corrosion cracking.

Purge air from equipment before introducing the gas.

Usually transport occurs in containers with high pressure. Use suitable equipment for the transport.

Tightly screw on the protective caps and blind nuts when transporting. Secure cylinders against falling over, do not throw.

# Cleaning and maintenance:

Regular inspection of leak test required!

# **TECHNICAL MEASURES - STORAGE**

# Storage:

Containers have to be labelled clearly and permanently.

Keep container below 50 °C in a well-ventilated place.

Keep upright, protect against falling over.

Protect from exposure to sunlight.

Do not store in escape routes, work rooms, or in direct proximity to them.

For transporting, storing, preparing, emptying, and maintaining pressurized gas bottles, the detailed rules in TRG 280 must be absolutely adhered to. For pressurised gas packaging, observe the applicable TRG 300.

# Conditions of collocated storage:

# Storage class 2 A (Gases)

Only substances of the same storage class should be stored together.

Collocated storage with the following substances is prohibited:

- Pharmaceuticals, foods, and animal feeds including additives.
- Infectious, radioactive und explosive materials.
- Flammable liquids of storage class 3.
- Other explosive substances of storage class 4.1A.
- Flammable solid substances or desensitized substances of storage class 4.1B.
- Pyrophoric substances.
- Substances liberating flammable gases in contact with water.
- Strongly oxidizing substances of storage class 5.1A.
- Oxidizing substances of storage class 5.1B.
- Organic peroxides and self reactive substances.

- Combustible and non combustible acutely toxic substances of stora-ge classes 6.1A and 6.1B.

- Combustible toxic or chronically acting substances of storage class 6.1C.
- Noncombustible toxic or chronically acting substances of storage class 6.1D.
- Combustible liquids of storage class 10.

Under certain conditions the collocated storage with the following sub-stances is permitted (For more details see <u>TRGS 510</u>):

- Aerosols (spray bottles).
- Ammonium nitrate and preparations containing ammonium nitrate.
- Combustible corrosive substances of storage class 8A.

- Combustible solids of storage class 11.

Consider the regulations of TRG 280 at collocated storage of different compressed gases.

The substance should not be stored with substances with which ha-zardous chemical reactions are possible.

# **TECHNICAL MEASURES - FIRE AND EXPLOSION PROTECTION**

#### Technical, constructive measures:

Substance is combustible.

Fire fighting equipment must be available.

Measures required by the "Explosionsschutz-Richtlinie":

- Preventing the formation of an explosive atmosphere (limiting and monitoring the concentration, making inert, sealing, ventilation, warning systems, etc.)

- Preventing the ignition of an explosive atmosphere (separation into zones, removal of sources of ignition, explosion-proof electrical installation, explosion-protected electrical operating systems, pumps, controls, and valves, grounding, etc.)

- Architectural measures to limit the effects of an explosion (explosive-force-proof construction, release of explosive pressure, explosion suppression, etc.)

Take precautionary measures against static discharges.

Earth all parts which can be electrically charged.

Protect parts of the system from any warming; if necessary, provide cooling with sprayed water.

Suitable measures must be applied to seal off waste-water systems, cable and pipe access ways, etc. (e.g.: immersing and sand beds).

# Precaution on handling:

The gas-air mixture is explosive.

Area with explosion risk.

Keep at a distance from sources of ignition (e.g. electrical devices, open flames, heat sources, sparks).

Observe the smoking prohibition!

Absolutely no welding in the working area.

Only work with vessels and lines after these have been thoroughly rinsed.

Displacement with air is only permissible under strict observance of special protective measures.

Work done with fire or open flame should only be carried out with written permission if the risk of fire or explosion cannot be completely eliminated.

Do not use any tools that cause sparks.

It must be avoided that gases or vapours can escape into other rooms where sources of ignition are present.

# **ORGANISATIONAL MEASURES**
Instruction on the hazards and the protective measures using instruction manual ( $\underline{TRGS 555}$ ) are required with signature if just more than one minor hazard was detected.

Instruction must be provided before employment and then at a minimum of once per annum thereafter.

Instruction should include a hint regarding the danger of suffocation.

An escape and rescue plan must be prepared when the location, scale, and use of the work-site so demand.

Observe the restrictions on juvenile employment as defined in the "Jugendarbeitsschutzgesetz".

Only employees are permitted to enter the work areas. Signposting to this effect must be displayed.

# **PERSONAL PROTECTION**

### **Body protection:**

Wear flameproof, antistatic protective clothing. Use protective boots while handling gas cylinders.

### **Respiratory protection:**

In an emergency (e.g.: unintentional release of the substance) respiratory protection must be worn. Consider the maximum period for wear. Wear self-contained breathing apparatus.

Do not use filter respirator.

### Eye protection:

Sufficient eye protection should be worn.

When handling compressed gas, at least glasses with side protection should be worn. When handling liquid gas, chemical safety goggles must be used as well as a protective shield.

### Hand protection:

Wear leather gloves to prevent frostbite injuries from rapidly expanding gas when handling pressurised gas bottles.

### **Occupational hygiene:**

Avoid skin contact with the liquid phase: risk of frostbite.

Avoid inhalation of gas.

Change clothing that has been in contact with or taken up any of the gas and air the clothing far from any sources of ignition.

# **DISPOSAL CONSIDERATIONS**

Hazardous waste according to Waste Catalogue Ordinance (AVV).

Compressed gas cylinders can normally be returned to the supplier. Pressurised cans are non-returnable and must be disposed of.

Do not empty pressure vessels to the point of pressure compensation. Mark empty vessels to avoid confusion with full ones.

# ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Shut off all sources of ignition. Provide adequate ventilation. Evacuate area. Warn affected surroundings. Wear respiratory protection (see chapter Personal Protection). Attempt to stop the gas from escaping. Otherwise place leaky bottles under a suctioning device or put them outdoors. Use non-sparking tools. Afterwards ventilate area.

Endangerment of watert: No hazards to sources of water are to be feared if released into water, drainage, sewer, or the ground.

# FIRE FIGHTING MEASURES

#### **Classes of fires:**

C gaseous, also compressed substances

#### Suitable extinguishing media:

Water (spray - not splash) Dry extinguishing powder Carbon dioxide extinguisher with gas nozzle

#### Instructions:

In the case of fire advise fire fighters on the presence of gas cylinders. Cool surrounding containers with water spray. If possible, take container out of dangerous zone. Heating causes a rise in pressure, risk of bursting and explosion. Shut off sources of ignition. Only put out fire if the gas flow can be interrupted. Risk of explosion from gas accumulation and backfire. Use only explosion proved equipment.

#### Special protective equipment:

Wear self-contained breathing apparatus.

# REGULATIONS

### **Classification:**

Flammable gases, Category 1; H220 Gases under pressure, compressed gas; H280



### Signal Word: "Danger"

#### Hazard Statement - H-phrases:

H220: Extremely flammable gas. H280: Contains gas under pressure; may explode if heated.

### **Precautionary Statement - P-phrases:**

P210: Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. No smoking.

P377: Leaking gas fire: Do not extinguish, unless leak can be stopped safely.P381: Eliminate all ignition sources if safe to do so.P403: Store in a well-ventilated place.

Manufacturer's specification by Air Liquide

Reference: 01401 State: 2015 Checked: 2015

The substance is listed in appendix VI, table 3.1 of CLP regulation. The given classification can deviate from the listed classification, since this classification is to be complemented concerning missing or divergent danger classes and categories for the respective substance.

Reference: 99999

# **COLOUR CODING OF GAS CYLINDERS**



Shoulder colour: Red (flammable gases)

# WORKPLACE LABELLING ACCORDING TO GERMAN ASR A1.3

### Prohibition label:



No open flame; fire, open ignition sources and smoking prohibited

No admittance for unauthorized persons

Warning label:





Caution - gas cylinder

Caution - explosive atmosphere

**Precept label:** 



Use safety goggles

Wear safety shoes

Wear safety gloves

# **GERMAN WATER HAZARD CLASS**

Substance No: 1343 non-hazardous to waters Classification according to the Administrative Regulation of Substances Hazardous to Water (VwVwS)

# TECHNICAL INSTRUCTIONS ON AIR QUALITY CONTROL (TA LUFT)

Chapter 5.2.5 Organic Substances. The following values, specified as overall carbon, are in all not allowed to be exceeded in exhaust gas:

Mass flow: 0,50 kg/hr

or

Mass conc.: 50 mg/m<sup>3</sup>

At old units with an annual mass flow till 1,5 Mg/a, specified as total carbon, the emissions in exhaust gas are not allowed to exceed 1,5 kg/h.

# **TRANSPORT REGULATIONS**

UN Number: 1971 Shipping name: Methane, compressed or Natural gas, compressed, with a high methane content Hazard Identification Number: 23 Class: 2.1 (Flammable Gases) Packing Group: -Danger Label: 2.1



Tunnel restrictions:

Transports in tanks: passage forbidden through tunnels of category B, C, D and E. Other transports: passage forbidden through tunnels of category D and E.

UN Number: 1972 Shipping name: Methane, refrigerated, liquid Hazard Identification Number: 223 Class: 2.1 (Flammable Gases) Packing Group: -Danger Label: 2.1



Tunnel restrictions: Transports in tanks: passage forbidden through tunnels of category B, C, D and E. Other transports: passage forbidden through tunnels of category D and E.

### **SEVESO III - Directive**

Annex I Part 1 Section:P2Flammable gases, Category 1 or 2Qualifying Quantity10 tColumn 2:Qualifying Quantity50 tColumn 3:

# FURTHER REGULATIONS

#### TRGS 200

Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen; Ausgabe Oktober 2011

#### TRGS 201

Einstufung und Kennzeichnung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen; Ausgabe Oktober 2011

#### **TRGS 400**

Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen; Ausgabe Dezember 2010; geändert und ergänzt September 2012

TRGS 555 Betriebsanweisung und Information der Beschäftigten; Ausgabe Januar 2013

TRGS 600 Substitution; Ausgabe August 2008

TRGS 407 Tätigkeiten mit Gasen - Gefährdungsbeurteilung; Ausgabe Juni 2013, berichtigt Dezember 2013

TRGS 725/TRBS 3145 Ortsbewegliche Druckgasbehälter - Füllen, Bereithalten, innerbetriebliche Beförderung, Entleeren; Ausgabe Juni 2013

TRGS 726/TRBS 3146 Ortsfeste Druckanlagen für Gase; Ausgabe April 2014

#### TRGS 510

Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern; Ausgabe Januar 2013, geändert und ergänzt November 2014

TRGS 500 Schutzmaßnahmen; Ausgabe Januar 2008, ergänzt Mai 2008

TRGS 800 Brandschutzmaßnahmen; Ausgabe Dezember 2010

### LINKS

International Limit Values

Publications of the IGV (Industriegaseverband e.V.) (in german only) Publications of EIGA (European Industrial Gases Association) Documents Download

REFERENCES

Reference: 00001 IFA: Erfassungs- und Pflegehandbuch der GESTIS-Stoffdatenbank (nicht öffentlich) Data acquisition and maintenance manual of the GESTIS substance database (non-public) Reference: 00260 1x1 der Gase. Physikalische Daten für Wissenschaft und Praxis. Herausgeber: AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf, 1. Auflage 2005 Reference: 00419 CHEMINFO-Datenbankrecherche (CHEMpendium) ab 2001 Reference: 00440 Datenbank CHEMSAFE, Version 2.11 (2015), DECHEMA-PTB-BAM Reference: 00448 Datenbank CHEMSAFE, Version 2.7 (2011), DECHEMA-PTB-BAM Reference: 00454 Hazardous Substances Data Bank (HSDB) Reference: 01400 Sicherheitsdatenblatt (Material Safety Data Sheet), Air Liquide Reference: 01401 GHS-Sicherheitsdatenblatt (GHS Material Safety Data Sheet), Air Liquide Reference: 02070 LOG KOW Databank, compiled by Dr. James Sangster, Sangster Research Laboratories, Montreal, Canada, distributed by Technical Database Services (TDS), New York Reference: 05000 Kühn-Birett-Gruppenmerkblätter Reference: 05097 Kühn-Birett-Merkblätter: 97. Ergänzungslieferung; 03/97 Reference: 05240 TRGS 407 "Tätigkeiten mit Gasen - Gefährdungsbeurteilung" Ausgabe Juni 2013, berichtigt Dezember 2013 Reference: 05300 TRGS 510 "Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern" Ausgabe Januar 2013, in der Fassung vom 30.11.2015 Reference: 06002 L. Roth, U. Weller "Gefährliche Chemische Reaktionen" Loseblattsammlung mit Ergänzungslieferungen ("Dangerous chemical reactions" loose-leaf collection with supplement deliveries), ecomed-Verlag Reference: 06501 DIN EN 378-1 "Kälteanlagen und Wärmepumpen" Ausgabe Juni 2008 mit Berichtigung Januar 2010 Reference: 07584 Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe -VwVwS vom 27. Juli 2005; Bundesanzeiger Jahrgang 57, Nr. 142a, vom 30. Juli 2005 Reference: 07635 AUERDATA 98 und BGR/GUV-R 190 "Einsatz von Atemschutzgeräten" Ausgabe 11/2009 Reference: 07748 American Conference of Governmental Industrial Hygienists "Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices Loseblattsammlung mit Ergänzungslieferungen Reference: 07902 ADR 2015 - Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) Reference: 08089 Bingham E., Cohrssen B., Powell C.H. (edts.) "Patty's Toxicology" fith edition, John Wiley & Sons, New York 2001 Reference: 99983 Literaturlisten - Standardwerke, erweitert (Bibliographical reference - standard works, extended) Reference: 99996 Projektgebundene Literaturliste Nr. 2 (Project related bibliographical reference No 2) Reference: 99999 Angabe des Bearbeiters (Indication of the editor) This material data sheet was carefully compiled. However no liability can be

This substance datasheet was created with greatest care. Nevertheless no liability irrespective of legal basis can be accepted.

assumed for the data content, whatever the legal cause may be.

		bladzijde : 1	
		Datum : 1/4/2004	
		Vervangt : 0/0/0	
	Koolmonoxide		
2			
Symbool 2.3 : Giftig gas.	Symbool 2.1 : Brandgevaarlijk gas.	T : Vergiftig F+ : Zeer licht ontvlambaar	
1 IDENTIFICATIE VAN DE ST	OF OF HET PREPARAAT EN DE VENNOOTSCHAP / O	NDERNEMING	
Handelsnaam	: Koolmonoxide		
MSDS Nr	: EIGA019		
Chemische formule	: CO		
Bedrijfsidentificatie	: AIR LIQUIDE BELGE S.A./N.V. Quai des Vennes. 8		
	B-4020 Liège Belgique-Belgie		
Telefoonnr. in noodgeval	:Tel:04 349 89 89		
2 SAMENSTELLING EN INFORMATIE OVER DE BESTANDDELEN			
Stof / Mengsel	: Stof.		
Naam Component Koolmonoxide	Inhoud         CAS-nr.         EG-nr.         Cat           :         100 %         630-08-0         211-128-3         0	alogus-nummer Indeling 006-001-00-2 F+; R12	
T; R23-R48/23 Bevat geen componenten die de rangschikking van het produkt beinvloeden.			
Pisico's	· Samengenerst gas		
	Zeer licht ontvlambaar. Vergiftig bij inademing. Kan het ongeboren kind schaden.		
4 EERSTEHULPMAATREGELEN			
Eerste hulp maatregelen			
- Inademing	: Vergiftig bij inademing. Symptomen zijn duizeligheid, hoofdpijn, misselijkhe Verplaats het slachtoffer naar een onbesmette ruim adembescherming. Houd het slachtoffer warm en ru kunstmatige beademing toe zodra de ademhaling o	id en evenwichtsstoornissen. ite en gebruik ustig. Waarschuw een arts. Pas phoudt.	
- Inslikken	: Inslikken wordt niet waarschijnlijk geacht.		
5 BRANDBESTRIJDINGSMAATREGELEN			
Brandklasse	: Zeer licht ontvlambaar.		
Specifieke risico's	: Blootstelling aan vuur kan de houder doen scheure	n of exploderen.	
Gevaarlijke verbrandingspro	odukten : Geen.		
- Geschikte blusmiddelen	: Alle bekende blusmiddelen kunnen aebruikt worder	٦.	
Specifieke methoden	: Indien mogelijk, stop de produktstroom.		
-	Zich van de houder verwijderen en met water vanui afkoelen. Blus geen lekkende gasvlam tenzij absoluut noodza herontsteking kan optreden. Blus elk ander vuur.	it een beschermde positie akelijk. Spontane,explosieve	
Speciale beschermingsmide de brandweer	lelen voor :Gebruik persluchtapparatuur.		



# **VEILIGHEIDSINFORMATIE BLAD**

bladzijde : 2 Herziene uitgave nr : 1

Datum : 1/4/2004 Vervangt : 0/0/0

# Koolmonoxide

**EIGA019** 

#### 6 MAATREGELEN BIJ ACCIDENTEEL VRIJKOMEN VAN DE STOF OF HET PREPARAAT

Persoonlijke voorzorgsmaatregelen	<ul> <li>Evacueer de omgeving.</li> <li>Schakel ontstekingsbronnen uit.</li> <li>Gebruik persluchtapparatuur en beschermende kleding welke bestand is tegen chemische invloeden.</li> <li>Zorg voor voldoende ventilatie.</li> <li>Draag persluchtapparatuur tenzij aangetoond is dat de atmosfeer veilig is.</li> </ul>
Voorzorgsmaatregelen voor het milieu	: Tracht de uitstroming te stoppen.
Reinigingsmethoden	: De ruimte ventileren.

#### 7 HANTERING EN OPSLAG

Opslag	: Bewaar de houder beneden 50°C in een goed geventileerde ruimte. Gescheiden houden van oxiderende gassen en andere oxiderende stoffen in de opslag.
Behandeling	<ul> <li>Zorg ervoor dat de apparatuur goed geaard is.</li> <li>Binnendringen van vocht in de houder moet worden voorkomen.</li> <li>Spoel de lucht uit het systeem alvorens gas toe te laten.</li> <li>Voorkom terugstroming in de houder.</li> <li>Gebruik slechts degelijk gespecificeerde apparatuur die geschikt is voor dit produkt, druk en temperatuur. Raadpleeg uw leverancier in geval van twijfel.</li> <li>Verwijderd houden van ontstekingsbronnen (inclusief statische ontladingen).</li> <li>Raadpleeg de instrukties van de leverancier, hoe om te gaan met de houder.</li> </ul>

#### 8 MAATREGELEN TER BEHEERSING VAN BLOOTSTELLING / PERSOONLIJKE BESCHERMING

Persoonlijke bescherming	: Zorg voor degelijke ventilatie. Tijdens het gebruik of hanteren van het produkt niet roken. Houd persluchtapparatuur bij de hand voor gebruik in een noodtoestand.
Arbeidshygiënische blootstellingsgrens	: Koolmonoxide : TLV© -TWA [ppm] : 25 Koolmonoxide : OEL (UK)-LTEL [ppm] : 30 Koolmonoxide : OEL (UK)-STEL [ppm] : 200 Koolmonoxide : VME - Frankrijk [ppm] : 50 Koolmonoxide : MAK - Duitsland [ppm] : 30

#### **9 FYSISCHE EN CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN**

Fysische toestand bij 20°C	: Samengeperst gas.
Kleur	: Kleurloos.
Geur	: Geen geurwaarschuwingskenmerken.
Moleculair gewicht	: 28
Smeltpunt [°C]	: -205
Kookpunt [°C]	: -192
Kritieke temperatuur [°C]	: -140
Dampspanning, 20°C	: Niet van toepassing.
Relatieve dichtheid, gas (lucht=1)	: 1
Relatieve dichtheid, vloeistof (water= 1)	= : 0,79
Oplosbaarheid in water [mg/l]	: 30
Brandbaarheidsgebied [vol % in lucht]	: 12,5 tot 74
Zelfontbrandingstemperatuur [°C]	: 620



# VEILIGHEIDSINFORMATIE BLAD

bladzijde : 3 Herziene uitgave nr : 1

Datum : 1/4/2004 Vervangt : 0/0/0

# Koolmonoxide

**EIGA019** 

10 STABILITEIT FN RFACTIVITEIT	
Stabiliteit en reactiviteit	: Kan een explosief mengsel in lucht vormen. Kan heftig reageren met oxidantia.
11 TOXICOLOGISCHE INFORMATIE	
Informatie over toxiciteit LC50 [ppm/1h]	: Schadelijk voor rode bloedcellen (haemolytisch gif). : 3760
12 MILIEU-INFORMATIE	
Informatie betreffende ecologische effecten	: Milieuschade als gevolg van dit produkt is niet bekend.
13 INSTRUCTIES VOOR VERWIJDEF	RING
Algemeen	<ul> <li>Niet in de atmosfeer afblazen. Niet afblazen in rioleringen, kelders, werkputten of plaats waar ophoping gevaarlijk kan zijn.</li> <li>Niet afblazen in een gebied waar het risico bestaat op vorming van een explosief mengsel met lucht. Ongebruikt gas affakkelen met een geschikte brander met vlamdover.</li> <li>Giftige en corrosieve gassen gevormd tijdens verbranding dienen gewassen te worden voor het afblazen in de atmosfeer.</li> <li>Raadpleeg leverancier voor instrukties.</li> </ul>
14 INFORMATIE MET BETREKKING	TOT HET VERVOER
UN Nr G.I. nr ADR/RID	: 1016 : 263
- Juiste vervoersnaam - ADR Klasse - ADR/RID Classificatiecode	: KOOLMONOXIDE, SAMENGEPERST : 2 : 1 TF
- Etikettering ADR	: Symbool 2.3 : Giftig gas. Symbool 2.1 : Brandgevaarlijk gas.
Overige transport informatie	<ul> <li>Vermijd vervoer in wagens waar de laadruimte niet gescheiden is van de bestuurdersruimte.</li> <li>Zorg ervoor dat de bestuurder op de hoogte is van de mogelijke gevaren van de lading en weet hoe te handelen bij ongeval of noodtoestand.</li> <li>Alvorens cilinders te vervoeren :</li> <li>Zorg dat de cylinders goed beveiligd zijn.</li> <li>Controleer of cylinderkraan goed gesloten is en niet lekt.</li> <li>Controleer of de blindmoer - of plug (indien aanwezig) degelijk bevestigd is.</li> <li>Controleer of de kraanbescherming (indien aanwezig) degelijk bevestigd is.</li> <li>Zorg voor voldoende ventilatie.</li> <li>Handel overeenkomstig de geldende reglementering.</li> </ul>
15 WETTELIJK VERPLICHTE INFOR	MATIE
EG Indeling	: Catalogus-nummer : 006-001-00-2 F+; R12

T; R23-R48/23	
EG etikettering	
- Symbo(o)I(en) : F+ : Zeer licht ontvlambaar	
T : Giftig	
- R-Zinnen : R61 - Kan het ongeboren kind schaden.	



# VEILIGHEIDSINFORMATIE BLAD

bladzijde : 4 Herziene uitgave nr : 1

Datum : 1/4/2004 Vervangt : 0/0/0

# Koolmonoxide

**EIGA019** 

### 15 WETTELIJK VERPLICHTE INFORMATIE (vervolg)

R12 - Zeer licht ontvlambaar.
R23 - Vergiftig bij inademing.
R48/23 - Vergiftig : gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling bij inademing.
S45 - Bij een ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen).
S53 - Blootstelling vermijden - vóór gebruik speciale aanwijzingen raadplegen.

#### **16 OVERIGE INFORMATIE**

- S-Zinnen

Zorg ervoor dat alle nationale/lokale wetgevingen nageleefd worden.

Zorg ervoor dat het brandgevaar bekend is.

Gebruikers van ademhalingsapparatuur (perslucht) moeten geoefend zijn.

Zorg ervoor dat de operators het giftigheidsgevaar begrijpen.

Dit veiligheidsinformatieblad is opgesteld volgens de geldende Europese Richtlijnen en is van toepassing in alle landen die deze richtlijnen in eigen wetgeving hebben omgezet.

Voor het gebruik van deze stof in een nieuw proces of experiment dient een zorgvuldige materiaal geschiktheid en veiligheidsstudie uitgevoerd te worden.

Dit blad is met de uiterste zorgvuldigheid samengesteld. De uitgever aanvaardt echter geen enkele aansprakelijkheid voor schade in welke vorm dan ook ontstaan door het gebruik van gegevens uit dit blad.

Einde van document



**GESTIS Substance Database** 

# **Carbon dioxide**



## **IDENTIFICATION**

d d gas hydride	
1120	
124-38-9	carbon dioxide
204-696-9	
	d d gas hydride 1120 124-38-9

**CAS No:** 463-79-6

carbonic acid

# **CHARACTERISATION**

## SUBSTANCE GROUP CODE

125100 Carbon oxides139100 Inorganic gases120510 Acids, inorganic

# STATE OF AGGREGATION

The substance is gaseous.

# PROPERTIES

colourless odourless

# **CHEMICAL CHARACTERISATION**

Non-combustible gas.

Upon cooling of the gas solid carbon dioxide is formed, known as dry ice. In the liquid state carbon dioxide only exists under increased pressure. During expansion the liquid quickly vaporizes under cooling and formation of dry ice. Dry ice sublimates relativ slowly at room temperature.

Compared to oxygen and nitrogen, carbon dioxide is relatively soluble in water and reacts to a small proportion (about 0.2 %, depending on the temperature) to carbon dioxide. Colloquially, often also the gas is inaccurately named carbonic acid. "Free carbonic acid" refers to the sum of the actual acid and the dissolved carbon dioxide. Evaporation of dry ice or expansion of the gas causes formation of cold mist spreading on the ground.

Gas is heavier than air.

Danger of suffocation at high concentrations.

### FORMULA

CO2 (carbon dioxide) H2CO3 (carbonic acid)  $\bigcirc = \bigcirc \bigcirc$ 

**Molar mass:** 44,01 g/mol **Conversion factor** (gaseous phase) at 1013 mbar and 20 °C: 1 ml/m<sup>3</sup> = 1,83 mg/m<sup>3</sup>

### PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

### SUBLIMATION POINT

Sublimation point: -78,5 °C

### **TRIPLE POINT**

Temperature: -56,6 °C Pressure: 5,19 bar

### MELTING POINT

Melting point under pressure see tripel point. Melting point at normal temperature does not exist.

### **BOILING POINT**

Boiling point at normal pressure does not exist.

### **CRITICAL DATA**

Crit. temperature: 31,0 °C Crit. pressure: 73,83 bar Crit. density: 0,468 g/cm<sup>3</sup>

### DENSITY

VAPOUR DENSITY under standard conditions (0 °C, 1013 mbar) Value: 1,9767 kg/m<sup>3</sup>

RELATIVE VAPOUR DENSITY Ratio of the density to dry air at the same temperature and pressure Value: 1,53

VAPOUR DENSITY Value: 1,8474 kg/m<sup>3</sup> Temperature: 15 °C at 1 bar

# VAPOUR PRESSURE

Vapour pressure: 57,3 bar Temperature: 20 °C

Vapour pressure: 72,1 bar Temperature: 30 °C

# SOLUBILITY IN WATER

soluble

### PARTITION COEFFICIENT (octanol/water)

log Kow: 0,83 Recommended value of LOG KOW Databank.

### **HAZARDOUS REACTIONS**

### Hazardous chemical reactions:

Accidents due to electrostatic charging are reported. Risk of explosion in contact with: metal dust / heat aluminium hydride (rare) potassium (solid) sodium peroxide (heat) / metal powder The substance can react dangerously with: amines ammonia sodium strong bases water acetylides acrylaldehyde (polymerization) aziridine (polymerization) barium peroxide (heat) caesium oxide ethylamine lithium aluminium hydrid lithium (heat) methylamine

# **FURTHER INFORMATION**

global warming potential : 1 ozone depletion potential : 0

# **OCCUPATIONAL HEALTH AND FIRST AID**

# **ROUTES OF EXPOSURE**

#### Main Routes of exposure:

The main intake pathway for carbon dioxide (CO2) proceeds via the respiratory tract.[07619]

### **Respiratory tract:**

CO2 diffuses very easily through cell membranes and is hydrated in the blood to form carbonic acid by means of carbonic anhydrase in the erythrocytes.

Absorption is dependent on the concentration of CO2 in the air inhaled: the endogenously formed CO2 which is transported by the blood into the lung normally causes[07900] loading of the expiratory air with about 4 % CO2. If the concentration of CO2 in the inspiration air exceeds the normal value of 0.035 %, the excretion of endogenous CO2 from the lung is initially decreased. If the concentration of CO2 in the air inhaled is further increased, to 4 %, an exchange no longer takes place. If the 4 %-limit is exceeded, additional CO2 is taken in from the air inhaled into the blood.[07830]

#### Skin:

It is assumed that gases pass through the epidermis and follicles by simple diffusion so that absorption is determined by the concentration gradient and temperature. Under these conditions, it was calculated that approximately 2.7 % of the endogenous CO2 is eliminated from the organism by penetration through the skin. From this, it can be derived that a toxicologically relevant dermal intake of CO2 is to be expected only for very high concentrations.[07837]

No sufficient data is available on whether or not workers who stay in an atmosphere

containing only CO2 and use breathing equipment independent of the outside air could be endangered via the skin.[99983]

### **Gastrointestinal tract:**

It is well-known that intake via the gastrointestinal tract is possible and usual if beverages containing CO2 are ingested. Under occupational conditions, no pecularities are noticeable.[99999]

## **TOXIC EFFECTS**

#### Main toxic effects:

Acute: Effects to respiratory center, biotransformation, heart/circulatory system and CNS[07619] Chronic: Effects to the CNS and heart/circulatory system[07866]

### Acute toxicity:

In the organism, CO2 performs important physiological functions, e.g. it centrally regulates respiration. Because of its role in many processes relating to the maintenance of homeostasis, CO2 is not treated by the body as a foreign substance and there are regulatory mechanisms which level out minor to moderate exogenous changes in concentration in the short-term. On the other hand, high concentrations can immediately cause massive unphysiological reactions which are not only to be attributed to the acute oxygen deficiency.[07619]

CO2 should therefore be considered toxicologically by no means only as an asphyxiant (-> asphyxia) as is often the case.

The aqueous solution of CO2 is a very weak acid but it does not cause any corrosion. CO2 in the air, even in high concentrations, only produces a stinging sensation in the eyes, nose and throat.

Following contact with the eyes, small particles of dry ice were reported not to have caused signs of cold damage to the tissue.[07866]

On the other hand, eye contact with splashes of the expanded liquid certainly causes local frostbite.

Similar experience is for skin contact. Frostbite with later blistering has occurred not only on contact with dry ice or expanded liquid but also with containers containing these materials.

Irrespective of the possible consequences of such frostbite, a direct dermal toxicity through contact with CO2 (in every form) is probably to be excluded if normal working conditions are assumed.[00451]

Inhalation of 0.1 vol.% CO2 by sensitive persons who stayed in closed, artificially conditioned rooms already produced pressure sensations in the head and headache.[07900]

However, the critical effect following inhalative short-term exposure consists in acidosis. For volunteers who were physically moderately loaded, it became distinct when they were exposed to 1 vol.% CO2 (10000 ppm) for 30 minutes.

However, if there is no physical load, a healthy adult person is able to compensate for this concentration (i.e.: the pH value decreased only from 7.4 to 7.37).[07619]

2 vol.% CO2 in the inspiratory air increased the respiratory frequency and the tidal volume, at 4 - 6 vol.% CO2 (no information on duration of exposure) the following symptoms were observed: headache, ringing in the ears (tinnitus), palpitations, hypertension, psychic excitation (like the excitation status of narcosis) as well as dizziness and light-headedness.[07900]

In further studies on volunteers which were better documented, only distinct symptoms were observed or parameters determined, of which the following were particularly interesting: 5 vol.%/30 min: strong activation of the blood supply to the kidneys and brain; 6 vol.%/6 - 8 min: changes to the ECG (more distinctly pronounced for older persons; > 60 years old); from 10 vol.% upwards/1.5 up to 7 minutes: strong activation of the cardiac action, headache, vertigo, enlarged pupils, myoclonic jerks; from 10 vol.% upwards/10 - 20 min: loss of consciousness; 20 - 30 vol.% (about 1 min): narcosis, unconsciousness, cramps, changes to the EEG and ECG and serious eye damage (retinal degeneration).[07619]

On the other hand, it was reported that some persons have allegedly tolerated concentrations of 10 vol.% for up to 1 hour without apparent hazard.[07866] Various cases of death have occurred in particular when subjects have entered basins, pits, wells or other rooms in which CO2 has accumulated because of its high specific density (compared with air). The autopsy mainly revealed changes to the eyes (retina) and brain.

As expected, oral poisoning with CO2 had not been reported.[07619]

#### **Chronic toxicity:**

Only a few cases have provided experience from repeated occupationally related inhalative exposure of workers to concentrations of about 1 vol.%. In one epidemiologic study on this subject minor metabolic changes (non-significant increase of the concentration of bicarbonate in the blood of brewers exposed) were determined as the only conspicuous feature.[07619]

Other older studies observed the circumstances of exposure of persons in submarines, for example, who were exposed to > 3 vol.% CO2 with simultaneous decreased concentration of oxygen for days through to weeks (24 h/d). This initially led to a short period of excitation, then to progressive CNS depression. The peripheral blood flow was increased but the core temperature of body was reduced.

Further functions of the heart/circulatory system were changed, the respiratory frequency decreased and the mental function was partially disturbed.

Following a stay in 0.8 - 1.2 vol.% CO2 for up to 27 days, acidosis in the blood and an increased metabolically related incorporation of calcium carbonate in the bone was demonstrated.[07866]

### Reproductive toxicity, Mutagenicity, Carcinogenicity:

Reproductive toxicity:

No negative experience appears to be available concerning exposure of pregnant women to moderately increased concentrations of CO2. This is also plausibly explained by a metabolically favorable physiological situation of pregnant women. In order to hold the pCO2 pressure in the fetus at a level which is not dangerous for it, it was recommended to keep the maximum exposure of pregnant women at below 0.5 vol.% under all circumstances.[07866]

In the few reproductive-toxicological experiments available on rats, reversible influence

to male fertility and an increased incidence of teratogenic effects, compared with a control group were found only in concentrations which would be unrealistically high for humans.[07619] Mutagenicity: No data is available. Carcinogenicity: No data is available.[99983]

### **Biotransformation and Excretion:**

Dependent on his level of physical exertion, a healthy adult person produces between about 200 ml and 2 l CO2 per minute.

It diffuses from the cells into the blood. Here, it is reversibly fixed partially as a hydrogen carbonate ion (see "Respiratory tract") and partially through chemical bond to hemoglobin and plasma proteins. A further part is dissolved physically (at a partial pressure in venous blood of 46 mm Hg). It is transported into the lung and usually exhaled to the same degree as it is produced endogenously.[00451]

If CO2 is inhaled at increased concentrations for a long time period, a respiratory acidosis is formed and this stimulates respiration (see "Acute toxicity"). This causes a quickening of the CO2 intake which can lead to lethal acidosis under certain conditions when the exogenous CO2 supply is sufficiently high.[07900]

If only a moderately increased concentration of CO2 (about 1 vol.%) is inhaled for several weeks, it can be partially deposited in the bone as CaCO3. As a result, changes to the physiological concentrations of calcium and phosphate in the blood plasma can occur.[07619]

### Annotation:

This occupational health information was compiled on 03.11.2006. It will be updated if necessary.

# **FIRST AID**

### Eyes:

Following contact of the eyes with the gas at concentrations causing irritation or with dry ice:

Rinse the affected eye with widely spread lids for 10 minutes under running water whilst protecting the unimpaired eye.

For persistent irritation or contact with splashes of the undercooled liquid:

Then, immediately transport the casualty to an eye doctor / to hospital.

### Skin:

Following contact of the skin with concentrated gas of normal temperature, short-term rinsing with water is sufficient.

Very short contact with dry ice is generally not a problem. For undercooling/frostbite due to prolonged contact with dry ice (possibly under pressure) or wettening of the skin with the expanded liquid from compressed gas cylinders: Clothing frozen to the skin should initially be left; remove damp clothing, carefully wrap the frostbitten region loosely in dry clothes and protect the whole of the patient's body against further cooling. Do not rub and/or further undercool frozen areas (as has been previonsly recommended: "scrape off with snow").

Immediately transport the casualty to hospital! Only if the arrival at hospital will probably be delayed by at least 1 - 2 hours should the first aid operator start the reheating of the frozen part of the body: dipping into water of 38 - 43 degrees C for 30 - 40 minutes (take care to adhere precisely to this given temperature through adding of hot water). In the area of the head, wet compresses which have the corresponding temperature must be used. Then, carefully dry the part of body, cover it with sterile material and finally with heat insulating material and place in a raised position. Transport the patient to hospital.

Under no circumstances should the reheating be carried out be means of an open flame or radiant heat. The application of alcohol must be avoided. Do not open any blisters!

[99997, 99999]

### **Respiratory tract:**

Whilst protecting yourself remove the casualty from the hazardous area and take him to the fresh air.

In the case of breathing difficulties have the casualty inhale oxygen.

If the casualty is unconscious but breathing lay him in a stable manner on his side. If the casualty has stopped breathing give mouth to nose resuscitation. If this is not possible use mouth to mouth resuscitation. Keep his respiratory tract clear. Arrange medical treatment.

[99997]

### Swallowing:

Under occupational conditions, this intake pathway is toxicologically irrelevant. [99997]

### Information for physicians:

In its liquified or solid status (if the contact is not of only very short duration), CO2 can cause mainly superficial frostbite.[08013]

In the organism, the gas performs important functions. Moderate up to very increased concentrations in the inspiratory air can cause massive short-term reactions which cannot only be attributed to hypoxemia.[07619]

- Symptoms of acute poisoning:

Eyes: irritation due to high concentrations in the ambient air or aqueous solutions (extremely short-term); frostbite through contact with splashes from the undercooled liquid[07979]

Skin: frostbite through prolonged (pressure-)contact with dry ice (at least several seconds) or in particular through contact with the expanded liquid from compressed gas cylinders: waxen or porcelain like pallor, swelling, sensation of coldness, numbness, pruritus, burning and stinging pain; reddening after reheating, formation of edema and blisters;[99997] systemic effects due to dermal absorption of the gas unlikely or to be expected only in extreme cases[99999]

Inhalation: only slight irritation to the airways at high concentrations; rapid onset of systemic effects

Ingestion: under conditions encountered in practice no poisoning possible (only bloated feeling, eructation)

Absorption (dependent on the concentration of CO2 in the inspiratory air, physical

exertion and duration of exposure): increase of the respiratory frequency and minute volume, tachypnoea, hypertension, increased circulation in the kidneys and brain, headache, tinnitus, palpitations, changes to ECG, psychic excitation, vertigo, mydriasis, narcosis, cramps, changes to the EEG; death mostly caused by respiratory paralysis but possibly also occurring after a delay.[07900]

Following serious poisoning which is survived, in particular eye damage can persist (mainly retinal degeneration).[07866]

- Medical advice:

Frostbite to the eyes should be further treated only by an ophthalmologist.[99999] Frostbite to the skin possibly require first aid (see above) and prior to arrival at hospital probably only protection of the vital functions, analgesia and possibly systemic application of substances promoting blood circulation (e.g. low molecular dextran). Following inhalative poisoning, forced pulmonary excretion through optimization of ventilation is the main issue. Initial application of oxygen, preferably by artificial ventilation, is the main requirement for this. Where there is danger of vomiting, intubation is absolutely necessary.[99997]

Raised upper body and hyperventilation are indicated.[08004]

In case of cardiac/pulmonary arrest, immediately use all further measures of the cardiopulmonary resuscitation.[07637]

Simultaneously/subsequently, respiratory acidosis requires immediate correction (extraclinical diagnosis on the basis of the following symptoms: headache, confusion, hypertension, disturbance of consciousness; signs of hypoxia). Only then, further drugs which can be symptomatically applied to support the functions of the respiratory and heart/circulatory systems will reach their full efficiency. Rapid hospitalization is therefore necessary.[99983]

This is also a requirement for further measures to decrease the brain pressure in order to avoid a hypoxidosis-related brain edema.[08004]

### **Recommendations:**

Provide the physician information about the substance/product and treatment already administered.

Irrespective of the low toxicity of CO2, massive poisoning mainly requires rapid hospitalization alongside immediate measures for protection of the vital functions.[99999]

### Annotation:

This first aid information was compiled on 03.11.2006. It will be updated if necessary.

# SAFE HANDLING

# **TECHNICAL MEASURES - HANDLING**

### Workplace:

Provision of good ventilation in the working area.

The gas is heavier than air. Adequate ventilation of the floor area must be ensured as well.

Protect ducts and sewers against penetration by the gas.

### Equipment:

If dangerous pressure can arise from contact with heat, suitable safety measures and equipment should be provided.

If release of the substance cannot be prevented, then it should be suctioned off at the point of exit.

Label containers and pipelines clearly.

Suitable materials:

For cylinders and valves:

All usual materials.

Steels can be corroded if moisture is present.

For seals:

Polytetrafluoro ethylene PTFE (Teflon)

Polychloro trifluoro ethylene PCTFE

Polyvinylidene fluoride

Polyamide PA

Polypropylene PP

### Advice on safer handling:

Do not store cylinders at the working area.

Do not force open valve.

When changing bottles, always inspect the leak-proof closure of the filled and empty bottles.

Withdraw the gas slowly. Quick relaxation can generate dry ice pieces which may be ejected forcefully.

Filling quantity has to be controlled by weighing.

Prior to filling, ensure that the cylinders are free from contaminants and humidity.

The gas has to be dry when filled. That means, the dew-point has to be < -10  $^{\circ}$ C.

Refilling or transfer in storage rooms is prohibited.

Prevent cylinders from falling over.

Suck back of water into the container must be prevented. Do not allow backfeed into the container.

Use leak-proof equipment with exhaust for refilling or transfer.

Only instructed personal should remove dry ice from storage vessels. Crush dry ice in a way that eliminates the danger of frostburn.

Usually transport occurs in containers with high pressure. Use suitable equipment for the transport.

Tightly screw on the protective caps and blind nuts when transporting. Secure cylinders against falling over, do not throw.

Use a suitable container to carry solid carbon dioxide (dry ice).

### Cleaning and maintenance:

Regular inspection of leak test required!

# **TECHNICAL MEASURES - STORAGE**

### Storage:

Containers have to be labelled clearly and permanently.

Keep container tightly closed.

Keep container in a well-ventilated place.

Recommended storage at room temperature.

Protect from exposure to sunlight.

Protect from overheating/heating up.

Keep upright, protect against falling over.

Do not store in escape routes, work rooms, or in direct proximity to them.

For transporting, storing, preparing, emptying, and maintaining pressurized gas bottles, the detailed rules in TRG 280 must be absolutely adhered to. For pressurised gas packaging, observe the applicable TRG 300.

### Conditions of collocated storage:

Storage class 2 A (Gases)

Only substances of the same storage class should be stored together.

Collocated storage with the following substances is prohibited:

- Pharmaceuticals, foods, and animal feeds including additives.
- Infectious, radioactive und explosive materials.
- Flammable liquids of storage class 3.
- Other explosive substances of storage class 4.1A.
- Flammable solid substances or desensitized substances of storage class 4.1B.
- Pyrophoric substances.
- Substances liberating flammable gases in contact with water.
- Strongly oxidizing substances of storage class 5.1A.
- Oxidizing substances of storage class 5.1B.
- Organic peroxides and self reactive substances.

- Combustible and non combustible acutely toxic substances of stora-ge classes 6.1A and 6.1B.

- Combustible toxic or chronically acting substances of storage class 6.1C.
- Noncombustible toxic or chronically acting substances of storage class 6.1D.
- Combustible liquids of storage class 10.

Under certain conditions the collocated storage with the following sub-stances is permitted (For more details see <u>TRGS 510</u>):

- Aerosols (spray bottles).
- Ammonium nitrate and preparations containing ammonium nitrate.
- Combustible corrosive substances of storage class 8A.
- Combustible solids of storage class 11.

Consider the regulations of TRG 280 at collocated storage of different compressed gases.

The substance should not be stored with substances with which ha-zardous chemical reactions are possible.

# **TECHNICAL MEASURES - FIRE AND EXPLOSION PROTECTION**

### Technical, constructive measures:

Substance is non-combustible. Select fire and explosion prevention measures according to the other used substances.

Protect parts of the system from any warming; if necessary, provide cooling with sprayed water.

# **ORGANISATIONAL MEASURES**

Instruction on the hazards and the protective measures using instruction manual ( $\underline{TRGS 555}$ ) are required with signature if just more than one minor hazard was detected.

Instruction must be provided before employment and then at a minimum of once per annum thereafter.

An escape and rescue plan must be prepared when the location, scale, and use of the work-site so demand.

It must be assured that the workplace limit values are being maintained. If the limit values are exceeded, additional protection measures are necessary.

The measurements must be recorded and kept on file.

Observe the restrictions on juvenile employment as defined in the "Jugendarbeitsschutzgesetz".

# **PERSONAL PROTECTION**

### **Body protection:**

Use protective boots while handling gas cylinders.

### **Respiratory protection:**

In an emergency (e.g.: unintentional release of the substance, exceeding the occupational exposure limit value) respiratory protection must be worn. Consider the maximum period for wear.

Wear self-contained breathing apparatus.

Do not use filter respirator.

### Eye protection:

Sufficient eye protection should be worn. When handling compressed gas, at least glasses with side protection should be worn.

### Hand protection:

Wear leather gloves to prevent frostbite injuries from rapidly expanding gas when handling pressurised gas bottles. Also when handling dry ice.

### **Occupational hygiene:**

Avoid skin contact with solid carbon dioxide (dry ice), danger of frostburn. Avoid inhalation of gas.

# **DISPOSAL CONSIDERATIONS**

Compressed gas cylinders can normally be returned to the supplier. Pressurised cans are non-returnable and must be disposed of.

Do not empty pressure vessels to the point of pressure compensation. Mark empty vessels to avoid confusion with full ones.

# ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Provide adequate ventilation. Wear respiratory protection (see chapter Personal Protection). Attempt to stop the gas from escaping. Otherwise place leaky bottles under a suctioning device or put them outdoors. Gas is moving on the ground. Get damaged containers for cryogenic liquid into safety and evaporate content outdoors without personal risk. Afterwards ventilate area.

Endangerment of watert:

No hazards to sources of water are to be feared if released into water, drainage, sewer, or the ground.

## FIRE FIGHTING MEASURES

#### Instructions:

Substance is incombustible. Select fire fighting measures according to the surrounding conditions.

In the case of fire advise fire fighters on the presence of gas cylinders.

Cool surrounding containers with water spray.

If possible, take container out of dangerous zone.

Rise in pressure and risk of bursting when heating.

#### Special protective equipment:

Wear self-contained breathing apparatus.

REGULATIONS

**Classification:** 

Gases under pressure, compressed gas; H280



Signal Word: "Warning"

Hazard Statement - H-phrases: H280: Contains gas under pressure; may explode if heated.

Precautionary Statement - P-phrases:

P403: Store in a well-ventilated place.

Manufacturer's specification by Air Liquide

Reference: 01401 State: 2015 Checked: 2015

# **COLOUR CODING OF GAS CYLINDERS**



# WORKPLACE LABELLING ACCORDING TO GERMAN ASR A1.3



Caution - gas cylinder

Use safety goggles

Wear safety shoes



Wear safety gloves

# **GERMAN WATER HAZARD CLASS**

Substance No: 256 non-hazardous to waters Classification according to the Administrative Regulation of Substances Hazardous to Water (VwVwS) carbon dioxide

Substance No: 354 non-hazardous to waters Classification according to the Administrative Regulation of Substances Hazardous to Water (VwVwS) carbonic acid

# **TRANSPORT REGULATIONS**

UN Number: 1013 Shipping name: Carbon dioxide Hazard Identification Number: 20 Class: 2.2 (Non-flammable, non-toxic gases) Packing Group: -Danger Label: 2.2



Tunnel restrictions: Transports in tanks: passage forbidden through tunnels of category C, D and E. Other transports: passage forbidden through tunnels of category E.

UN Number: 2187 Shipping name: Carbon dioxide, refrigerated, liquid Hazard Identification Number: 22 Class: 2.2 (Non-flammable, non-toxic gases) Packing Group: -Danger Label: 2.2



Tunnel restrictions:

Transports in tanks: passage forbidden through tunnels of category C, D and E. Other transports: passage forbidden through tunnels of category E.

UN Number: 1845 Shipping name: Carbon dioxide, solid Hazard Identification Number: \* Class: 9 (Miscellaneous items and materials) Packing Group: III (low danger) \* is not subject to the regulations of the ADR/RID - when used as a coolant, see 5.5.3 (ADR)

Tunnel restrictions: Passage allowed through all tunnels.

# **TRGS 900** - GERMAN OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMIT VALUES

5000 ml/m<sup>3</sup> 9100 mg/m<sup>3</sup>

Peak limitation: Excursion factor 2 Duration 15 min, mean; 4 times per shift; interval 1 hour Category II - Substances with systemic effects

Source: DFG, EU

# EC OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMIT VALUES

Commission Directive 2006/15/EC Recommended indicative occupational exposure limit value for the European Community A national occupational exposure limit value has to be set. 8 hours limit value: 9000 mg/m<sup>3</sup> (5000 ppm)

# **RECOMMENDATIONS OF MAK-COMMISSION**

This data is recommended by scientific experience and is not established law.

5000 ml/m<sup>3</sup> 9100 mg/m<sup>3</sup>

Peak limitation: Excursion factor 2 Duration 15 min, mean; 4 times per shift; interval 1 hour Category II - Substances with systemic effects

### FURTHER REGULATIONS

#### TRGS 402

Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition; Ausgabe Januar 2010, zuletzt geändert und ergänzt April 2014

TRGS 407 Tätigkeiten mit Gasen - Gefährdungsbeurteilung; Ausgabe Juni 2013, berichtigt Dezember 2013

TRGS 725/TRBS 3145 Ortsbewegliche Druckgasbehälter - Füllen, Bereithalten, innerbetriebliche Beförderung, Entleeren; Ausgabe Juni 2013

TRGS 726/TRBS 3146 Ortsfeste Druckanlagen für Gase; Ausgabe April 2014

#### TRGS 510

Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern; Ausgabe Januar 2013, geändert und ergänzt November 2014

#### TRGS 500

Schutzmaßnahmen; Ausgabe Januar 2008, ergänzt Mai 2008

### LINKS

International Limit Values

Suitable analytical methods

The MAK Collection for Occupational Health and Safety

Oxygen depletion – Hazard of asphyxia (in german only) Oxygen depletion (in german only) Hazards of inert gases and oxygen depletion(Doc 44/09) Safety instructions - safeness handling dry ice (in german only) Publications of the IGV (Industriegaseverband e.V.) (in german only) Recommendations for safe filling of CO2 cylinders and bundles (Doc 83/08) Safe handling of liquid carbon dioxide containers that have lost pressure (Doc 164/10) Code of Practice - Dry ice (Doc 150/08) Publications of EIGA (European Industrial Gases Association) Documents Download

## REFERENCES

Reference: 00001 IFA: Erfassungs- und Pflegehandbuch der GESTIS-Stoffdatenbank (nicht öffentlich) Data acquisition and maintenance manual of the GESTIS substance database (non-public) Reference: 00105 Sorbe "Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe" ("Safety-related characteristics of chemical substances"), sicherheitsNet.de, Landsberg Reference: 00260 1x1 der Gase. Physikalische Daten für Wissenschaft und Praxis. Herausgeber: AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf, 1. Auflage 2005 Reference: 00336 Schriftreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz Gefährliche Arbeitsstoffe - (GA 32) GAS-ATLAS, 2. Auflage, Dortmund 1992 Reference: 00440 Datenbank CHEMSAFE, Version 2.11 (2015), DECHEMA-PTB-BAM Reference: 00451 HSDB-Datenbankrecherche 2004 Reference: 01401 GHS-Sicherheitsdatenblatt (GHS Material Safety Data Sheet), Air Liquide Reference: 02000 Internet-Quelle, nicht spezifiziert Reference: 02070 LOG KOW Databank, compiled by Dr. James Sangster, Sangster Research Laboratories, Montreal, Canada, distributed by Technical Database Services (TDS), New York Reference: 05116 Kühn-Birett-Merkblätter: 116. Ergänzungslieferung; 04/99 Reference: 05240 TRGS 407 "Tätigkeiten mit Gasen - Gefährdungsbeurteilung" Ausgabe Juni 2013, berichtigt Dezember 2013 Reference: 05300 TRGS 510 "Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern" Ausgabe Januar 2013, in der Fassung vom 30.11.2015 Reference: 05350 TRGS 900 "Arbeitsplatzgrenzwerte" Ausgabe Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt April 2016 Reference: 06002 L. Roth, U. Weller "Gefährliche Chemische Reaktionen" Loseblattsammlung mit Ergänzungslieferungen ("Dangerous chemical reactions" loose-leaf collection with supplement deliveries), ecomed-Verlag Reference: 06501 DIN EN 378-1 "Kälteanlagen und Wärmepumpen" Ausgabe Juni 2008 mit Berichtigung Januar 2010 Reference: 07584 Allaemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS vom 27. Juli 2005: Bundesanzeiger Jahrgang 57, Nr. 142a, vom 30. Juli 2005 Reference: 07619 DFG: Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten; Verlag Chemie Reference: 07635 AUERDATA 98 und BGR/GUV-R 190 "Einsatz von Atemschutzgeräten" Ausgabe 11/2009 Reference: 07637 S. Moeschlin "Klinik und Therapie der Vergiftungen" 7. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart 1986 Reference: 07796 L. Roth "Wassergefährdende Stoffe" Loseblattsammlung mit Ergänzungslieferungen, ecomed-Verlag Reference: 07830 M. Kühnert (Hrsg.): Veterinärmedizinische Toxikologie: Allgemeine und klinische Toxikologie, Grundlagen der Ökotoxikologie; 1. Auflage, Gustav Fischer Verlag, Jena 1991 Reference: 07837 W.J. Hayes, E.R. Laws (edit.) "Handbook of Pesticide Toxicology" Vol. 1 bis 3. Academic Press, Inc., San Diego California 1991 Reference: 07866 G.D. Clayton, F.E. Clayton (edt.) "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology" Volume II "Toxicology", 4. Auflage, John Wiley & Sons, New York 1993 Reference: 07900 H. Marquardt, S.G. Schäfer (Hrsg.): Lehrbuch der Toxikologie; BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim 1994 Reference: 07902 ADR 2015 - Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) Reference: 07979 W.M. Grant, J.S. Schuman: Toxicology of the eves: 4th Edition, Charles C Thomas Publisher, Springfield, Illinois: 1993 Reference: 08004 H.P. Schuster "Notfallmedizin" 5. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1996 Reference: 08013 Ludewig "Akute Vergiftungen" 9. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1999 Reference: 08104 DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- und BAT-Werte-Liste 2016, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 52; VCH Reference: 99983 Literaturlisten - Standardwerke, erweitert (Bibliographical reference - standard works, extended) Reference: 99997 Projektgebundene Literaturliste Nr. 1 (Project related bibliographical reference No 1) Reference: 99999 Angabe des Bearbeiters (Indication of the editor) This material data sheet was carefully compiled. However no liability can be

This substance datasheet was created with greatest care. Nevertheless no liability irrespective of legal basis can be accepted.

assumed for the data content, whatever the legal cause may be.



#### **GESTIS Substance Database**

# Hydrogen sulfide



# **IDENTIFICATION**

### Hydrogen sulfide Sulfur hydride Hydrogen sulfuric acid

ZVG No:	1130
CAS No:	7783-06-4
EC No:	231-977-3
INDEX No:	016-001-00-4

### **CHARACTERISATION**

## SUBSTANCE GROUP CODE

131000 Sulfur compounds, inorganic 139100 Inorganic gases

### STATE OF AGGREGATION

The substance is gaseous.

### **PROPERTIES**

colourless odour like rotten eggs, smell warning suspends with higher concentrations

## **CHEMICAL CHARACTERISATION**

Extremely flammable gas. Forms explosive mixtures with air. Gas is heavier than air. In gas cylinders it is present as a liquified gas. Acute or chronic health hazards result from the substance. The substance is hazardous to the aquatic environment. (see: chapter REGULATIONS).

# FORMULA

H2S

н∕ऽ~н

**Molar mass:** 34,08 g/mol **Conversion factor** (gaseous phase) at 1013 mbar and 20 °C: 1 ml/m<sup>3</sup> = 1,42 mg/m<sup>3</sup>

# TOXICOLOGY / ECOTOXICOLOGY

## **ECOTOXICOLOGICAL DATA**

#### LC50 Fish (96 hours)

Minimum:	0,002 mg/l
Maximum:	0,776 mg/l
Median:	0,025 mg/l
Study number:	73

Reference for median:

Smith, L.L.J., and D.M. Oseid 1975. Chronic Effects of Low Levels of Hydrogen Sulfide on Freshwater Fish. Prog.Water Technol. 7(3/4):599-605

### EC50 Crustaceans (48 hours)

Minimum:	0,06 mg/l
Maximum:	0,77 mg/l
Median:	0,09 mg/l

Study number: 5

Reference for median:

Oseid, D.M.Jr. 1974. Factors Influencing Acute Toxicity Estimates of Hydrogen Sulfide to Freshwater Invertebrates. Water Res. 8(10):739-746

Reference: 02072

### PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

### **TRIPLE POINT**

Temperature: -85,7 °C Pressure: 0,23 bar

### **MELTING POINT**

Melting point: -85,7 °C

### **BOILING POINT**

Boiling Point: -60,2 °C

## **CRITICAL DATA**

Crit. temperature: 100,1 °C Crit. pressure: 89,37 bar Crit. density: 0,346 g/cm<sup>3</sup>

### DENSITY

VAPOUR DENSITY under standard conditions (0 °C, 1013 mbar) Value: 1,5359 kg/m<sup>3</sup>

DENSITY OF LIQUID PHASE AT BOILING POINT Value: 0,9149 kg/l

RELATIVE VAPOUR DENSITY Ratio of the density to dry air at the same temperature and pressure Value: 1,19

VAPOUR DENSITY Value: 1,435 kg/m<sup>3</sup> Temperature: 15 °C at 1 bar

### VAPOUR PRESSURE

Vapour pressure: 18,190 bar Temperature: 20 °C

Vapour pressure: 23,1 bar Temperature: 30 °C

Vapour pressure: 36,5 bar Temperature: 50 °C

# **IGNITION TEMPERATURE**

Ignition temperature: 270 °C Temperature class: T3 Max. exper. safe gap (MESG): 0,83 mm Explosion group: IIB

## **EXPLOSION LIMITS**

Lower explosion limit: 4,3 vol. % 60 g/m<sup>3</sup> Upper explosion limit: 45,5 vol. % 650 g/m<sup>3</sup> Maximum explosion pressure: 5,9 bar

# SOLUBILITY IN WATER

Concentration: 3,44 I/I Temperature: 0 °C Concentration: 3,44 I/I Temperature: 10 °C Concentration: 2,75 I/I Temperature: 18 °C

Concentration: 2,61 I/I Temperature: 20 °C

# **HAZARDOUS REACTIONS**

**Decompositon products:** Sulfur oxides

### Hazardous chemical reactions:

Powerful reducing agent. Risk of explosion during chemical reactions. Hydrogensulfide arise from sulfides in contact with acids. Risk of explosion in contact with: benzenediazonium chloride and sulphate p-bromineaniline diazonium chloride bromine pentafluoride calcium oxide + air chlorine oxide dichlorine oxide difluorine oxide iron(III)-oxide iodates copper (oxygen) perchloryl fluoride mercury(II)-oxide / air rust

silver bromate silver fulminate nitrogen dioxide nitrogen trichloride and triiodide bismuth chromate The substance can react dangerously with: ammonia halogens potassium potassium hydroxide sodium sodium hydroxide oxidizing agents nitric acid oxygen barium hydroxide lead hypochlorite calcium hydroxide chlorine(III) chloride chromyl chloride dimethylamine ethylamine ethylene oxide fulminates oxidizing gases halogen oxides halogen nitrogen compounds copper (powder) copper chromate metal oxides methylamine (rare) peroxides mercury bromate sulfur dioxide conc. sulphuric acid trimethylamine (rare) tungsten

### **OCCUPATIONAL HEALTH AND FIRST AID**

### **ROUTES OF EXPOSURE**

#### Main Routes of exposure:

The main intake pathway for hydrogen sulfide (H2S) is via the airways. [7619]

#### **Respiratory tract:**

H2S is absorbed rapidly and probably to a high extent via the respiratory tract. This fact

is substantiated by the observation that high H2S concentrations have immediate systemic effects and by animal experimental findings. [7985] No quantitative data from kinetic studies is available. [99983]

### Skin:

On the basis of physicochemical parameters and two different models, it has been concluded that following skin contact with a saturated aqueous H2S solution a dermal flux of 0.009 or 0.03 mg/cm2 x h is to be expected. The absorption of H2S via the skin is therefore considered negligible in comparison to inhalation. [7619]

### **Gastrointestinal tract:**

On account of its unpleasant smell, oral intake of H2S is conceivable only in the form of aqueous solution, and is unlikely to occur accidentally. [99999] Absorption via the digestive tract has been demonstrated but not quantified in animal studies. [99996]

# **TOXIC EFFECTS**

### Main toxic effects:

Acute:

At low levels of concentration unpleasant smell and irritation to the eyes; at high concentrations, loss of sense of smell, life-threatening effects to the nervous system, cardiovascular system, damage to the airways

Chronic:

Potential to damage the respiratory tract, central nervous system and cardiovascular system [7619]

### Acute toxicity:

As far as both irritative and systemic effects are concerned, the primary exposure route is via inhalation.

At lower concentrations the unpleasant smell (bad eggs), which on average is noticeable from 0.02 ppm H2S, is an effective warning signal. However, adaptation to the smell can occur in cases of longer-term exposure. The increasingly pungent smell, which increases along with higher concentrations, leads to an annoyance which is identified from 0.15 ppm as significant and from 5 – 10 ppm as considerable. However, at concentrations of 5 – 10 ppm H2S, healthy volunteers who took part in a short-term study (15 – 30 min., concurrent physical activity) experienced no irritation and breathing and cardiovascular functions were not affected. On the other hand, 2 out of 10 asthmatics tested reacted at a level of only 2 ppm H2S with increased bronchoconstriction (respiratory resistance increased by approx. 30%). [7619] A threshold for eye irritation (no valid data) was estimated at approx. 10 ppm. [99996] At concentrations of 20 – 30 ppm the smell of H2S is repellent. At higher concentrations the irritative effects are increased and serious disturbances to the CNS and cardiovascular systems present themselves. Since the warning effect of the odor is absent at these levels there is considerable risk of intoxication: - from approx. 100 ppm: failure of olfactory warning as a result of exaustion or paralysis of the sense of smell; irritation to the eyes (lacrimation, reddening, sensitization to light) and the nose and throat membranes. [7619]

- from approx. 150 ppm (30 minutes): headache, dizziness, diarrhea [7978]

- 300 – 500 ppm: danger of lung damage, [99996] in addition severe systemic effects (possible symptoms: headache, dizziness, ataxia, shortness of breath, stimulation of breathing, tachycardia, reduced blood pressure, unconsciousness) [99983]

- 500 ppm: rapid life-threatening effects on the CNS and heart (CNS stimulation, hyperpnea, arrhythmia, danger of apnea); [99996] lethal after inhalation for longer than approx. 30 minutes

- from approx. 1000 ppm: immediate collapse and respiratory paralysis [8013]

The most frequent symptom occuring at non-lethal H2S intoxication is loss of consciousness ("knock-down"), followed by apparently fast recovery. Subsequently, however, further neurotoxic effects present themselves: nausea, headache, disturbances to equilibrium and memory loss, drowsiness, irritability, also abnormal perspiration, neuropsychological symptoms, seizures, tremor, delirium. Cardiac arrhythmia, bradycardia and increased blood pressure have been cited as effects on the cardiovascular system. [7619]

Lung damage (pulmonary edema or pneumonia) developed in approx. 15% of reported cases of poisoning. [83]

Isolated cases of eye damage have been reported (keratoconjunctivitis, subsequently possible infection). Survivors of severe poisoning may suffer long-term or permanent neurological effects: e.g. poor concentration, attention deficits, poor short-term memory, changes in reaction times and field of vision, disturbances to sense of balance. These effects may be caused directly by H2S or may be the consequence of hypoxia suffered during poisoning.

In isolated cases, long-term loss of sense of smell (> 2 years) have been reported. [7619]

### **Chronic toxicity:**

Reports exist of irritation to mucous membranes and disturbances to the nervous and cardiovascular systems in conjunction with longer-term exposure to H2S (e.g. irritation to the eyes and respiratory tract, hyposmia, loss of appetite, memory deficits, irritability, disturbances to sense of balance). The available epidemiological studies relating to these do not permit definite conclusions to be drawn on the dose-effect relationship on account of mixed exposures and/or insufficient documentation of the exposure. This also applies to older studies on workers in the viscose fiber industry, who were reported to suffer from eye irritation ("spinner eye") after exposure to approx. 10 ppm H2S for 6 - 7 hours per day, whereby exposure to carbon disulfide occurred simultaneously. [7619]

In a study from the 1980s, workers who were exposed to 20 ppm H2S were reported to have shown only diffuse neurological and mental symptoms; a significant difference from the control group was not demonstrable. [99996]

In subchronic inhalation studies on rats and mice exposed to 10, 30 or 80 ppm H2S (mostly 6 h/d, 5 d/w), neurotoxic damage to the olfactory epithelium (loss of olfactory neurons in the nose) was observed from 30 ppm upwards . In one of the experiments, rats exposed to this level of concentration also showed changes to the lung tissue. In
these studies 10 ppm H2S was consistently tolerated without effects (NOAEL). Indications of general neurotoxic effects were found in some subacute tests on rodents at concentrations from approximately 80 ppm H2S upwards. It is assumed that rodents are less sensitive to H2S than humans.

The setting of workplace threshold values proceeded under consideration of NOAELs determined in animal experiments and of the concentration at which the smell causes annoyance to humans (see "Acute toxicity").

However, the data base is for the time being insufficient to exclude the possibility that minor neurologic disturbances such as impairment of cognitive performance may occur below 5 ppm. [7619]

### Reproductive toxicity, Mutagenicity, Carcinogenicity:

For classifying the reproductive toxicity and mutagenic and carcinogenic potential see list in Annex VI of the CLP regulation or TRGS 905 or List of MAK values.

(see section REGULATIONS).

[99983]

Reproductive toxicity:

There is no reason to fear a risk of damage to the developing embryo or foetus when MAK and BAT values are observed.

In animal experiments, no developmental toxic effects were found at concentrations up to those at which maternal toxic effects are expected.

In a study on rats (exposure up to 80 ppm H2S), no indications of fertility impairment were found. [7619]

Mutagenicity:

Insufficient data is available. [99983]

In tests on bacteria (Ames test), H2S had no effect. No further tests have been conducted. [7619]

Carcinogenicity:

Insufficient data is available. [99983]

Studies carried out on persons occupationally exposed do not allow definite conclusions to be drawn on the effects of H2S because of mixed exposures. [7619] No animal experimental studies have been conducted. [99983]

## **Biotransformation and Excretion:**

Animal experiments have shown that inhaled H2S is rapidly distributed throughout the organism. The highest concentrations in rodents were measured in the brain, liver, pancreas, kidneys and small intestine.

The metabolization is rapid, primarily via oxidation via thiosulfate to sulfate in the liver. Both metabolites are excreted via the kidneys. In rats and dogs, elimination with the urine takes place to the extent of approx. 70 to 90% within 24 hours. [7619] The enzymatic catalyzed methylization of H2S to methanethiol and dimethylsulfide, which has often been mentioned as a secondary route of metabolization, appears in newer studies to take place only to a very limited extent. [99996]

The toxic effect of H2S is developed mainly via the suppression of important enzymes, in particular cytochromoxidase, the final enzyme in the respiratory chain. This leads to aerobic metabolism with significantly reduced oxidative phosphorylization, which explains why predominantly tissue with high oxygen requirements (nerves, heart) is damaged.

Damage to the olfactory epithelium has also been linked to the suppression of cytochromoxidase. Other mechanisms (e.g. the suppression of monoaminoxidase and direct effects on the respiratory centre) appear to be significant in effects of the sulfides on the respiratory drive.

It should be borne in mind that H2S is also formed endogenously (primarily in the gastrointestinal tract) and is to a certain extent exhaled or eliminated via the intestines in unchanged form. [7619]

### Annotation:

This occupational health information was compiled on 06.05.2008. It will be updated if necessary.

## **FIRST AID**

## Eyes:

Measures to rescue the victim from the gas atmosphere and treatment for inhalative poisoning (see "Respiratory tract") are of primary importance.

Rinse the affected eye with widely spread lids for 10 minutes under running water whilst protecting the unimpaired eye.

Arrange medical treatment.

[00022, 99999]

### Skin:

Whilst protecting yourself, relocate the casualty away from the source of danger. Remove contaminated clothing while protecting yourself.

Give urgent priority to the treatment of inhalative poisoning (see below). Skin areas contaminated with H2S solution should be rinsed with water. [00160]

## **Respiratory tract:**

Whilst protecting yourself remove the casualty from the hazardous area and take him to the fresh air.

First aid personnel musts wear respiratory protection.

Lay the casualty down in a quiet place and protect him against hypothermia.

Allow the patient to breathe fresh air or preferably oxygen.

If the patient retains consciousness:

As soon as possible repeatedly have the casualty deeply breath a glucocorticoid inhalation spray in.

If the patient has difficulty in breathing, seat him or her in a semi-upright position. If the casualty is unconscious but breathing lay him in a stable manner on his side. Keep the airways clear. In cases of respiratory arrest, initiate artificial ventilation. In the case of cardiac arrest (lack of heart beat or pulse) immediately apply heart lung resuscitation. The protection of the vital functions (heartbeat and respiration without assistance) takes priority over every other activity.

In all cases, immediately call a physician to the site of the accident. [00022, 00330]

## Swallowing:

This is conceivable only for H2S solutions/materials containing H2S: In cases of spontaneous vomiting hold the head of the patient low to prevent aspiration of vomit.

Lay the casualty down in a quiet place and protect him against hypothermia. Have the patient slowly drink 1 - 2 glasses of water. Conduct further measures as for inhalation (see above). Immediately call a physician to the site of the accident.

### Information for physicians:

H2S in high concentrations (from 1000 ppm upwards) can within minutes lead to collapse, unconsciousness, respiratory paralysis and heart failure. At lower concentrations a variety of symptoms may present themselves. Approx. 5% of fatalities occur during transport to hospital.

- Symptoms of acute poisoning:

Eyes: lacrimation, burning sensation, reddening, sensitivity to light, lid cramping, later possible keratokonjunctivitis

Skin: possible burning sensation/pain on contact with concentrated solution Inhalation: irritation to the nose and throat, loss of sense of smell, cough, later also pulmonary edema (cyanosis), bronchopneumonia, tracheobronchitis; at high concentrations more rapid onset of systemic effects (see below).

Ingestion: vomiting, nausea, hypersalivation, diarrhea, abdominal cramps, systemic effects

Resorption: headache, dizziness, gastrointestinal symptoms (see above); increased heart rate and respiratory rate, arrhythmia, muscle cramps, often sudden loss of consciousness (knock-down effect); [160]

at high levels of exposure apoplectiform progression (reflexive or direct respiratory paralysis); in cases of survival, mostly rapid recovery, which however, is followed shortly by respiratory, cardiac and CNS complications, possibly persistent. [8013]

## - Medical advice:

Urgent priority should be given to the first aid treatment of inhalative poisoning. [160] In cases of severe intoxication, immediate measures for cardiopulmonary cerebral reanimation are necessary. [7978]

Administration of oxygen is the most important measure in all cases, even when there is only a suspicion of poisoning. [160]

Prompt intubation and artificial ventilation, initially with increased inspiratory oxygen concentration.

As soon as possible administer glucocorticoids (i.v./inhalative) and conduct all further prophylactic measures for pulmonary edema and pneumonia. [22]

Because of the expected systemic effects, intensive monitoring of lung, cardiovascular and CNS functions is essential in every suspected case of poisoning.

In cases of hypotonia, place patient in the anti-shock position and start an i.v. infusion with full electrolyte and/or glucose solution, if at all possible while monitoring central venous pressure. If hypotonia persists, administration of dopamine and noradrenaline is recommended.

Cramps should be treated with diazepam (10 - 20 mg i.v.). For comatose patients an attempt at therapy with 4-DMAP may be undertaken if this is available within 30 minutes of poisoning (for further details see "Recommendations"). [7978] Following ingestion of solutions/material containing H2S, gastrolavage and endoscopic monitoring are recommended. Further treatment as for inhalation. [160]

In all cases where H2S poisoning is suspected, hospitalize the patient as soon as cardiopulmonary functions have been stabilized. The following functions should be monitored: ECG, blood pressure, respiratory frequency, pulse oxymetry, electrolyte balance, arterial blood gas analysis, blood glucose level, thorax x-ray. Also arrange for an ophthalmological consultation as soon as possible. [7978]

### **Recommendations:**

Provide the physician information about the substance/product and treatment already administered.

[99999]

4-DMAP is utilized as an antidote in order that the sulfhydrylanion combines with MetHb to form sulfmethemoglobin and thus reactivate cytochromoxidase. [7978] The success of the therapy has not been conclusively demonstrated. [8057] A disadvantage is the risk of hypoxia and hypotension, which increases with the formation of MetHb. Treatment with 4-DMAP is therefore somewhat controversial. It should be used, if at all, in the early phase of poisoning (within 1 to 4 hours) if the patient is comatose or suffering from circulatory insufficiency, but no pulmonary symptoms are present (no bronchospasm, no rattling sounds): 3 mg/ kg bw, slowly i.v. [160]

Do not administer sodium thiosulfate when 4-DMAP therapy is conducted! [22]

### Annotation:

This first aid information was compiled on 06.05.2008. It will be updated if necessary.

## **OCCUPATIONAL HEALTH CHECK**

**Prophylaxis offer:** Occupational medical prevention has to be offered when, conducting activities with this substance, an exposure cannot be excluded. **Obligatory prophylaxis:** The employer shall arrange occupational medical prophylaxis if, exerting activities with this substance, the occupational exposure limit value is exceeded.

**Deadlines:** Employees may exert activities with this substance only after participation in obligatory prophylaxis. Prophylaxis offer has to be made prior to taking up work. Deadlines for the inducement or proposal of regularly recurrent occupational medical prevention are to gather from the Occupational Health Rule (Arbeitsmedizinische Regel) "AMR Nummer 2.1".

## SAFE HANDLING

## **TECHNICAL MEASURES - HANDLING**

### Workplace:

Provision of very good ventilation in the working area.

The gas is heavier than air. Adequate ventilation of the floor area must be ensured as well.

Devices for detecting and reporting the presence of hazardous gases should be

present.

Eye bath required. These locations must be signposted clearly.

When handling large amounts of hydrogen sulfide solutions emergency showers are required.

## Equipment:

Use only closed apparatus.

Use small cylinders and place them away from working area or in an exhausting hood. If dangerous pressure can arise from contact with heat, suitable safety measures and equipment should be provided.

If release of the substance cannot be prevented, then it should be suctioned off at the point of exit.

Consider emission limit values, a purification of waste gases if necessary.

Label containers and pipelines clearly.

There should be a shutoff for the lines at a safe distance.

Suitable materials:

For cylinders and valves:

All usual materials.

Materials have to be resistant against hydrogen embrittlement.

Heed the maximum strength number that is required for normalised/heat-treated steels; risk of hydrogen embrittlement.

For seals:

Polytetrafluoro ethylene PTFE (Teflon)

Polychloro trifluoro ethylene PCTFE

Polyvinylidene fluoride

Polyamide PA

Polyethylene PE

Ethylene/Propylene-Diene-Terpolymers EPDM

## Advice on safer handling:

Do not store cylinders at the working area.

Do not force open valve.

When changing bottles, always inspect the leak-proof closure of the filled and empty bottles.

Prevent cylinders from falling over.

Suck back of water into the container must be prevented. Do not allow backfeed into the container.

Use leak-proof equipment with exhaust for refilling or transfer.

Prior to filling, ensure that cylinders are free from contaminants and humidity.

Before filling ensure, that in containers no stress corrosion occured.

Don't empty cylinders completely! Before filling, the interior of fully depleted containers, has to be treated in a suitable way.

The gas has to be dry when filled. That means, the dew-point has to be < -10  $^{\circ}$ C.

Refilling or transfer in storage rooms is prohibited.

Purge air from equipment before introducing the gas.

Usually transport occurs in containers with high pressure. Use suitable equipment for the transport.

Tightly screw on the protective caps and blind nuts when transporting. Secure cylinders against falling over, do not throw.

### Cleaning and maintenance:

Regular inspection of leak test required!

Only conduct maintenance and other work on or in the vessel or closed spaces after obtaining written permission.

Only work with vessels and lines after they have been thoroughly rinsed.

## **TECHNICAL MEASURES - STORAGE**

#### Storage:

Keep in locked storage or only make accessible to specialists or their authorised assistants.

Containers have to be labelled clearly and permanently.

Keep container in a well-ventilated place.

Keep upright, protect against falling over.

Any gases that escape from storage rooms for toxic gases must be capable of being safely drawn off or collected and then disposed of. The facilities must be capable of being operated from a safe location.

Protect from exposure to sunlight.

Do not store in escape routes, work rooms, or in direct proximity to them.

For transporting, storing, preparing, emptying, and maintaining pressurized gas bottles, the detailed rules in TRG 280 must be absolutely adhered to. For pressurised gas packaging, observe the applicable TRG 300.

### Conditions of collocated storage:

Storage class 2 A (Gases)

Only substances of the same storage class should be stored together.

Collocated storage with the following substances is prohibited:

- Pharmaceuticals, foods, and animal feeds including additives.
- Infectious, radioactive und explosive materials.
- Flammable liquids of storage class 3.
- Other explosive substances of storage class 4.1A.
- Flammable solid substances or desensitized substances of storage class 4.1B.
- Pyrophoric substances.
- Substances liberating flammable gases in contact with water.
- Strongly oxidizing substances of storage class 5.1A.
- Oxidizing substances of storage class 5.1B.
- Organic peroxides and self reactive substances.

- Combustible and non combustible acutely toxic substances of stora-ge classes 6.1A and 6.1B.

- Combustible toxic or chronically acting substances of storage class 6.1C.
- Noncombustible toxic or chronically acting substances of storage class 6.1D.
- Combustible liquids of storage class 10.

Under certain conditions the collocated storage with the following sub-stances is permitted (For more details see <u>TRGS 510</u>):

- Aerosols (spray bottles).

- Ammonium nitrate and preparations containing ammonium nitrate.

- Combustible corrosive substances of storage class 8A.

- Combustible solids of storage class 11.

Consider the regulations of TRG 280 at collocated storage of different compressed gases.

The substance should not be stored with substances with which ha-zardous chemical reactions are possible.

## **TECHNICAL MEASURES - FIRE AND EXPLOSION PROTECTION**

#### Technical, constructive measures:

Substance is combustible.

Fire fighting equipment must be available.

Measures required by the "Explosionsschutz-Richtlinie":

- Preventing the formation of an explosive atmosphere (limiting and monitoring the concentration, making inert, sealing, ventilation, warning systems, etc.)

- Preventing the ignition of an explosive atmosphere (separation into zones, removal of sources of ignition, explosion-proof electrical installation, explosion-protected electrical operating systems, pumps, controls, and valves, grounding, etc.)

- Architectural measures to limit the effects of an explosion (explosive-force-proof construction, release of explosive pressure, explosion suppression, etc.)

Take precautionary measures against static discharges.

Earth all parts which can be electrically charged.

Protect parts of the system from any warming; if necessary, provide cooling with sprayed water.

Suitable measures must be applied to seal off waste-water systems, cable and pipe access ways, etc. (e.g.: immersing and sand beds).

### Precaution on handling:

The gas-air mixture is explosive.

Area with explosion risk.

Keep at a distance from sources of ignition (e.g. electrical devices, open flames, heat sources, sparks).

Observe the smoking prohibition!

Absolutely no welding in the working area.

Only work with vessels and lines after these have been thoroughly rinsed.

Displacement with air is only permissible under strict observance of special protective measures.

Work done with fire or open flame should only be carried out with written permission if the risk of fire or explosion cannot be completely eliminated.

Do not use any tools that cause sparks.

It must be avoided that gases or vapours can escape into other rooms where sources of ignition are present.

## **ORGANISATIONAL MEASURES**

Instruction on the hazards and the protective measures using instruction manual ( $\underline{TRGS 555}$ ) are required with signature if just more than one minor hazard was detected.

Instruction must be provided before employment and then at a minimum of once per annum thereafter.

An escape and rescue plan must be prepared when the location, scale, and use of the work-site so demand.

It must be assured that the workplace limit values are being maintained. If the limit values are exceeded, additional protection measures are necessary.

The measurements must be recorded and kept on file.

The number of employees who work with the hazardous substance must be kept to a minimum.

Observe the restrictions on juvenile employment as defined in the "Jugendarbeitsschutzgesetz".

Observe the restrictions on the employment of expectant and nursing mothers as defined in the "Mutterschutzverordnung".

Only employees are permitted to enter the work areas. Signposting to this effect must be displayed.

## **PERSONAL PROTECTION**

#### **Body protection:**

Depending on the risk, wear gas-tight protective clothing. Wear flameproof, antistatic protective clothing.

Use protective boots while handling gas cylinders.

### **Respiratory protection:**

In an emergency (e.g.: unintentional release of the substance, exceeding the occupational exposure limit value) respiratory protection must be worn. Consider the maximum period for wear.

It is recommended always to take along respiratory protection devices to enable escape from danger area (escape filters).

Respiratory protection: Gas filter B, colour code grey.

Use insulating device for concentrations above the usage limits for filter devices, for oxygen concentrations below 17% volume, or in circumstances which are unclear.

### Eye protection:

Sufficient eye protection should be worn.

When handling compressed gas, at least glasses with side protection should be worn. When handling liquid gas, chemical safety goggles must be used as well as a protective shield.

### Hand protection:

Wear leather gloves to prevent frostbite injuries from rapidly expanding gas when handling pressurised gas bottles.

Aqueous solution of the gas:

The use of resistant protective gloves is recommended.

Skin protection cremes do not protect as effectively against the substance as protective gloves. Therefore suitable protective gloves should be preferred as far as possible. The following materials are suitable for protective gloves:

Polychloroprene - CR

#### **Occupational hygiene:**

Avoid skin contact with the liquid phase: risk of frostbite.

Avoid inhalation of gas.

Change clothing that has been in contact with or taken up any of the gas and air the clothing far from any sources of ignition.

## **DISPOSAL CONSIDERATIONS**

Hazardous waste according to Waste Catalogue Ordinance (AVV).

Compressed gas cylinders can normally be returned to the supplier. Pressurised cans are non-returnable and must be disposed of.

Do not empty pressure vessels to the point of pressure compensation. Mark empty vessels to avoid confusion with full ones.

## ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Shut off all sources of ignition. Provide adequate ventilation. Evacuate area. Warn affected surroundings. The hazardous area may only be entered once suitable protective measures are implemented. Only then can the hazardous situation be removed. Wear respiratory protection, eye protection, hand protection and body protection (see chapter Personal Protection). Attempt to stop the gas from escaping. Otherwise place leaky bottles under a suctioning device or put them outdoors. Use non-sparking tools. Afterwards ventilate area.

Endangerment of watert:

Severe hazard to waters. Avoid penetration into water, drainage, sewer, or the ground. Inform the responsible authorities about penetration of even small quantities.

## FIRE FIGHTING MEASURES

#### **Classes of fires:**

C gaseous, also compressed substances

### Suitable extinguishing media:

Carbon dioxide extinguisher with gas nozzle Dry extinguishing powder Fight large fire with water spray.

#### Instructions:

In the case of fire advise fire fighters on the presence of gas cylinders. Cool surrounding containers with water spray. If possible, take container out of dangerous zone. Heating causes a rise in pressure, risk of bursting and explosion. Shut off sources of ignition. Only put out fire if the gas flow can be interrupted. Risk of explosion from gas accumulation and backfire. Possibly allow to burn out in controlled manner. Contain escaping gases with water spray. Be watchful for frostbite in case of contact with fluid. Use only explosion proved equipment. Do not allow runoff to get into the sewage system.

### Special protective equipment:

In the case of a fire hazardous substances can be released. Sulphuric oxides Wear self-contained breathing apparatus and special tightly sealed suit.

## REGULATIONS

### **Classification:**

Flammable gases, Category 1; H220 Gases under pressure, liquefied gas; H280 Acute toxicity, Category 2, inhalation; H330 Specific Target Organ Toxicity (single exposure), Category 3; H335 Hazardous to the aquatic environment, Acute Category 1; H400



Signal Word: "Danger"

## Hazard Statement - H-phrases:

H220: Extremely flammable gas.

H280: Contains gas under pressure; may explode if heated.

- H330: Fatal if inhaled.
- H335: May cause respiratory irritation.
- H400: Very toxic to aquatic life.

## **Precautionary Statement - P-phrases:**

P260: Do not breathe gas/vapours.

P210: Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. No smoking.

P273: Avoid release to the environment.

P304+P340: IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing.

P315: Get immediate medical advice/attention.

- P377: Leaking gas fire: Do not extinguish, unless leak can be stopped safely.
- P381: Eliminate all ignition sources if safe to do so.
- P405: Store locked up.

P403: Store in a well-ventilated place.

Manufacturer's specification by Air Liquide

Reference: 01401 State: 2014 Checked: 2015

The substance is listed in appendix VI, table 3.1 of CLP regulation. The given classification can deviate from the listed classification, since this classification is to be complemented concerning missing or divergent danger classes and categories for the respective substance.

Reference: 99999

## **GHS-CLASSIFICATION OF MIXTURES**

The classification of mixtures containing this substance results from Annex 1 of Regulation (EC) 1272/2008.

Reference: 07500

## **COLOUR CODING OF GAS CYLINDERS**



Cylinder shoulder colour: Yellow (toxic and/or corrosive gases)

Also permissible: Cylinder shoulder colour: Yellow and red (toxic and/or corrosive, flammable gases)

## WORKPLACE LABELLING ACCORDING TO GERMAN ASR A1.3

### Prohibition label:



No open flame; fire, open ignition sources and smoking prohibited



No admittance for unauthorized persons

No eating and drinking

Warning label:





Precept label:



Caution - toxic material

Caution - gas cylinder

Caution - explosive atmosphere

Use safety goggles

Wear safety shoes

Wear safety gloves

## **GERMAN WATER HAZARD CLASS**

Substance No: 283 WGK 2 - hazard to waters Classification according to the Administrative Regulation of Substances Hazardous to Water (VwVwS)

## **TECHNICAL INSTRUCTIONS ON AIR QUALITY CONTROL (TA LUFT)**

Kapitel 5.2.4 Gasförmige anorganische Stoffe Klasse II Folgende Werte dürfen im Abgas nicht überschritten werden. Mass flow: 15 g/hr or Mass conc.: 3 mg/m<sup>3</sup>

## **TRANSPORT REGULATIONS**

UN Number: 1053 Shipping name: Hydrogen sulphide Hazard Identification Number: 263 Class: 2.3 (Toxic gases) Packing Group: -Danger Label: 2.3/2.1



Special labelling: Symbol (fish and tree)



**Tunnel restrictions:** 

Transports in tanks: passage forbidden through tunnels of category B, C, D and E. Other transports: passage forbidden through tunnels of category D and E.

## **TRGS 900** - GERMAN OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMIT VALUES

5 ml/m<sup>3</sup> 7,1 mg/m<sup>3</sup>

Peak limitation: Excursion factor 2

Duration 15 min, mean; 4 times per shift; interval 1 hour Category I - Substances for which local irritant effects determine the exposure limit value, also respiratory allegens

There is no reason to fear a risk of damage to the developing embryo or foetus when AGW and BGW are adhered to.

Source: EU, DFG, AGS

### EC OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMIT VALUES

Commission Directive 2009/161/EU Recommended indicative occupational exposure limit value for the European Community A national occupational exposure limit value has to be set. 8 hours limit value: 7 mg/m<sup>3</sup> (5 ppm) Short term limit value: 14 mg/m<sup>3</sup> (10 ppm)

### **RECOMMENDATIONS OF MAK-COMMISSION**

This data is recommended by scientific experience and is not established law.

5 ml/m<sup>3</sup> 7.1 mg/m<sup>3</sup>

Peak limitation: Excursion factor 2 Duration 15 min, mean; 4 times per shift; interval 1 hour Category I - Substances for which local irritant effects determine the exposure limit value, also respiratory allegens

Pregnancy: Group C There is no reason to fear a risk of damage to the developing embryo or foetus when MAK and BAT values are adhered to.

### **SEVESO III - Directive**

Annex I Part 2 Number:	37
Hydrogen sulphide	
Qualifying Quantity	5 t
Column 2:	
Qualifying Quantity	20 t
Column 3:	

## FURTHER REGULATIONS

#### TRGS 200

Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen; Ausgabe Oktober 2011

#### TRGS 201

Einstufung und Kennzeichnung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen; Ausgabe Oktober 2011

#### TRGS 400

Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen; Ausgabe Dezember 2010; geändert und ergänzt September 2012

TRGS 555 Betriebsanweisung und Information der Beschäftigten; Ausgabe Januar 2013

TRGS 600 Substitution; Ausgabe August 2008

#### TRGS 402

Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition; Ausgabe Januar 2010, zuletzt geändert und ergänzt April 2014

TRGS 407 Tätigkeiten mit Gasen - Gefährdungsbeurteilung; Ausgabe Juni 2013, berichtigt Dezember 2013

TRGS 725/TRBS 3145 Ortsbewegliche Druckgasbehälter - Füllen, Bereithalten, innerbetriebliche Beförderung, Entleeren; Ausgabe Juni 2013

TRGS 726/TRBS 3146 Ortsfeste Druckanlagen für Gase; Ausgabe April 2014

#### <u>TRGS 510</u>

Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern; Ausgabe Januar 2013, geändert und ergänzt November 2014

TRGS 500 Schutzmaßnahmen; Ausgabe Januar 2008, ergänzt Mai 2008

TRGS 800 Brandschutzmaßnahmen; Ausgabe Dezember 2010

DGUV Guideline 350-001 (BGG 904): Guidelines for occupational medical examinations G 11 : Hydrogen sulfide

#### LINKS

<u>Statement concerning the Occupational Exposure Limit Value (in german only, source BAuA)</u>

International Limit Values

Principles for the Safe Handling and Distribution of Highly Toxic Gases and Mixtures (IGC Doc 130/11/E) Safe Transfer of Toxic Liquefied Gases (IGC Doc 188/14/E) Publications of the IGV (Industriegaseverband e.V.) (in german only) Publications of EIGA (European Industrial Gases Association) Documents Download

## REFERENCES

Reference: 00001 IFA: Erfassungs- und Pflegehandbuch der GESTIS-Stoffdatenbank (nicht öffentlich) Data acquisition and maintenance manual of the GESTIS substance database (non-public) Reference: 00022 G. Hommel "Handbuch der gefährlichen Güter" Loseblattsammlung mit Ergänzungslieferungen ("Handbook of dangerous goods " loose-leaf collection with supplement deliveries), Springer-Verlag, Heidelberg Reference: 00083 Environmental Health Criteria (Serie), WHO, Genf Reference: 00105 Sorbe "Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe" ("Safety-related characteristics of chemical substances"), sicherheitsNet.de, Landsberg Reference: 00160 Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV): Informationskartei für die Erkennung und Behandlung von Veraiftungen (Federal Institute for Health Protection of Consumers and Veterinary Medicine: Information index for the detection and treatment of poisoning) Reference: 00240 E. Brandes, W. Möller "Sicherheitstechnische Kenngrößen" Band 1 "Brennbare Flüssigkeiten und Gase" ("Safety-related characteristics" Vol. 1 "Combustible liquids and gases"), Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven, 2003 Reference: 00260 1x1 der Gase. Physikalische Daten für Wissenschaft und Praxis. Herausgeber: AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf, 1. Auflage 2005 Reference: 00330 U. Welzbacher "Neue Datenblätter für gefährliche Arbeitsstoffe nach Gefahrstoffverordnung" Loseblattsammlung mit Ergänzungslieferungen, WEKA-Verlag, Augsburg Reference: 00440 Datenbank CHEMSAFE, Version 2.11 (2015), DECHEMA-PTB-BAM Reference: 00454 Hazardous Substances Data Bank (HSDB) Reference: 00500 **RÖMPP** Online ab 2003 Reference: 01400 Sicherheitsdatenblatt (Material Safety Data Sheet), Air Liquide Reference: 01401 GHS-Sicherheitsdatenblatt (GHS Material Safety Data Sheet), Air Liquide Reference: 02072 Ecotoxicological Data, compiled by the US Environmental Protection Agency (EPA), selected and distributed by Technical Database Services (TDS), New York, 2009 Reference: 05200 Kühn-Birett "Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe" Loseblattsammlung mit Ergänzungslieferungen, ecomed Sicherheit, Landsberg Reference: 05240 TRGS 407 "Tätigkeiten mit Gasen - Gefährdungsbeurteilung" Ausgabe Juni 2013, berichtigt Dezember 2013 Reference: 05299 TRG 280 "Allgemeine Anforderungen an Druckgasbehälter, Betreiben von Druckgasbehältern" Ausgabe September 1989, zuletzt geändert Oktober 1995 Reference: 05300 TRGS 510 "Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern" Ausgabe Januar 2013, in der Fassung vom 30.11.2015 Reference: 05350 TRGS 900 "Arbeitsplatzgrenzwerte" Ausgabe Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt April 2016 Reference: 06002 L. Roth, U. Weller "Gefährliche Chemische Reaktionen" Loseblattsammlung mit Ergänzungslieferungen ("Dangerous chemical reactions" loose-leaf collection with supplement deliveries), ecomed-Verlag Reference: 07500 Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr.1907/2006 (EG-GHS-Verordnung) Reference: 07584 Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS vom 27. Juli 2005; Bundesanzeiger Jahrgang 57, Nr. 142a, vom 30, Juli 2005 Reference: 07619 DFG: Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten; Verlag Chemie Reference: 07635 AUERDATA 98 und BGR/GUV-R 190 "Einsatz von Atemschutzgeräten" Ausgabe 11/2009 Reference: 07902 ADR 2015 - Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) Reference: 07978 Klaus Albrecht: Intensivtherapie akuter Vergiftungen; Verlag Ullstein-Mosby; Berlin 1997 Reference: 07985 IPCS: CICADs - Concise International Chemical Assessment Documents. WHO, Genf, Serie ab 1998 Reference: 08013 Ludewig "Akute Vergiftungen" 9. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1999 Reference: 08057 H. Marquardt, S. Schäfer (Herausgeber) "Lehrbuch der Toxikologie" 2. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 2004 Reference: 08104 DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft; MAK- und BAT-Werte-Liste 2016. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 52; VCH Reference: 80141 BG-Chemie-Merkblatt M 041 Ausgabe 4/90 (BGI 565) Schwefelwasserstoff Reference: 99983 Literaturlisten - Standardwerke, erweitert (Bibliographical reference - standard works, extended) Reference: 99996 Projektgebundene Literaturliste Nr. 2 (Project related bibliographical reference No 2) Reference: 99999 Angabe des Bearbeiters (Indication of the editor)

This material data sheet was carefully compiled. However no liability can be assumed for the data content, whatever the legal cause may be.

This substance datasheet was created with greatest care. Nevertheless no liability irrespective of legal basis can be accepted.



Veiligheidsonderzoek mestvergistingsinstallatie

## Bijlage 5

Titel

Modelleringsgegevens Safeti-NL

R
÷
ς.
ø
Ξ
2
2
~

				Matei	'ial		Risk D	Data	Scenario	Location	Geon	netry	Indoor/Outdoor
				Volume		Pressure		Type of risk effects to					
Use	Study	Name	<b>Discharge Material</b>	Inventory	Temperature	(gauge)	Event Frequency	model	Scenario Type	Elevation	East	North	<b>Outdoor Release Direction</b>
				m3	degC	bar	'AvgeYear			E	E	E	
Yes	vergistingstank1	instantaan	biogas_gemiddeld	1250	40	0,005	5,00E-06	0 Both	0 Catastrophic rupt	-	110200	526459	0 Horizontal
Yes	vergistingstank1	10 minuten uitstroo	biogas gemiddeld	1250	40	0,005	5,00E-06	0 Both	5 Fixed duration rel	-	110200	526459	0 Horizontal
Yes	vergistingstank1	lek 10 mm	biogas_gemiddeld	1250	40	0,005	1,00E-04	0 Both	4 Leak	-	110200	526459	0 Horizontal
Yes	leiding	leidingbreuk	biogas gemiddeld	4500	40	0,005	5,00E-07	0 Both	1 Line rupture	0	110200	526480	2 Vertical
Yes	leiding	lek leiding	biogas_gemiddeld	4500	40	0,005	1,50E-06	0 Both	4 Leak	0	110200	526480	2 Vertical
Yes	Navergister	instantaan	biogas gemiddeld	4500	40	0,005	0,000005	0 Both	0 Catastrophic rupt	-	110173	526459	0 Horizontal
Yes	Navergister	10min uitstroom	biogas gemiddeld	4500	40	0,005	0,000005	0 Both	5 Fixed duration rel	-	110173	526459	0 Horizontal
Yes	Navergister	lek_10mm	biogas_gemiddeld	4500	40	0,005	0,0001	0 Both	4 Leak	-	110173	526459	0 Horizontal
Yes	vergistingstank2	instantaan	biogas_gemiddeld	1250	40	0,005	0,000005	0 Both	0 Catastrophic rupt	-	110190	526481	0 Horizontal
Yes	vergistingstank2	10 minuten uitstroo	biogas_gemiddeld	1250	40	0,005	0,000005	0 Both	5 Fixed duration rel	-	110190	526481	0 Horizontal
Yes	vergistingstank2	lek 10 mm	biogas_gemiddeld	1250	40	0,005	0,0001	0 Both	4 Leak	-	110190	526481	0 Horizontal

c
0
ю.
0
2
5
~

			Mate	rial		Risk	Data	Scenario	Location	Geor	netry	Indoor/Outdoor
		Discharge	Volume		Pressure	Event	Type of risk effects to					
Study	Name	Material	Inventory	Temperature	(gauge)	Frequency	model	Scenario Type	Elevation	East	North	<b>Outdoor Release Direction</b>
			m3	degC	bar	/AvgeYear			E	٤	E	
vergistingstank1	instantaan	biogas_vergund	1250	40	0,005	5,00E-06	0 Both	0 Catastrophic rupt		110200	526459	0 Horizontal
vergistingstank1	10 minuten uitstroom	biogas_vergund	1250	40	0,005	5,00E-06	0 Both	5 Fixed duration rel		110200	526459	0 Horizontal
vergistingstank1	lek 10 mm	biogas_vergund	1250	40	0,005	1,00E-04	0 Both	4 Leak	-	110200	526459	0 Horizontal
leiding	leidingbreuk	biogas_vergund	4500	40	0,005	5,00E-07	0 Both	1 Line rupture	0	110200	526480	2 Vertical
leiding	lek leiding	biogas_vergund	4500	40	0,005	1,50E-06	0 Both	4 Leak	0	110200	526480	2 Vertical
Navergister	instantaan	biogas_vergund	4500	40	0,005	0,000005	0 Both	0 Catastrophic rupt		110173	526459	0 Horizontal
Navergister	10min uitstroom	biogas_vergund	4500	40	0,005	0,000005	0 Both	5 Fixed duration rel	-	110173	526459	0 Horizontal
Navergister	lek_10mm	biogas_vergund	4500	40	0,005	0,0001	0 Both	4 Leak		110173	526459	0 Horizontal
vergistingstank2	instantaan	biogas_vergund	1250	40	0,005	0,000005	0 Both	0 Catastrophic rupt	-	110190	526481	0 Horizontal
vergistingstank2	10 minuten uitstroom	biogas_vergund	1250	40	0,005	0,000005	0 Both	5 Fixed duration rel	-	110190	526481	0 Horizontal
vergistingstank2	lek 10 mm	biogas_vergund	1250	40	0,005	0,0001	0 Both	4 Leak		110190	526481	0 Horizontal

က
0
ø
0
Ň
-
~

			Mate	rial		Risk	Data	Scenario	Location	Geor	netry	Indoor/Outdoor
			Volume		Pressure	Event	Type of risk effects to					
Study	Name	<b>Discharge Material</b>	Inventory	Temperature	(gauge)	Frequency	model	Scenario Type	Elevation	East	North	<b>Outdoor Release Direction</b>
			m3	degC	bar	/AvgeYear			E	E	E	
vergistingstank1	instantaan	biogas_ongunstig	1250	40	0,005	5,00E-06	0 Both	0 Catastrophic rupt	-	110200	526459	0 Horizontal
vergistingstank1	10 minuten uitstroom	biogas_ongunstig	1250	40	0,005	5,00E-06	0 Both	5 Fixed duration re-	-	110200	526459	0 Horizontal
vergistingstank1	lek 10 mm	biogas_ongunstig	1250	40	0,005	1,00E-04	0 Both	4 Leak	-	110200	526459	0 Horizontal
leiding	leidingbreuk	biogas_ongunstig	4500	40	0,005	5,00E-07	0 Both	1 Line rupture	0	110200	526480	2 Vertical
leiding	lek leiding	biogas_ongunstig	4500	40	0,005	1,50E-06	0 Both	4 Leak	0	110200	526480	2 Vertical
Navergister	instantaan	biogas_ongunstig	4500	40	0,005	0,000005	0 Both	0 Catastrophic rupt	-	110173	526459	0 Horizontal
Navergister	10min uitstroom	biogas_ongunstig	4500	40	0,005	0,000005	0 Both	5 Fixed duration re-	-	110173	526459	0 Horizontal
Navergister	lek_10mm	biogas_ongunstig	4500	40	0,005	0,0001	0 Both	4 Leak	-	110173	526459	0 Horizontal
vergistingstank2	instantaan	biogas_ongunstig	1250	40	0,005	0,000005	0 Both	0 Catastrophic rupt	-	110190	526481	0 Horizontal
vergistingstank2	10 minuten uitstroom	biogas_ongunstig	1250	40	0,005	0,000005	0 Both	5 Fixed duration re-	-	110190	526481	0 Horizontal
vergistingstank2	lek 10 mm	biogas_ongunstig	1250	40	0,005	0,0001	0 Both	4 Leak	-	110190	526481	0 Horizontal



Veiligheidsonderzoek mestvergistingsinstallatie

## Bijlage 6

Titel

Maximale effectafstanden

03
ف
0
$\sim$
5
~

Scenario Input Desci	ription		Discharge	Results	<b>Toxic Results</b>	Flammable	e Results						
									Radiation re	sults		Explosion	Results
					araet		-argest	Correspon	proet	ardet	ardect	ardect	ardeet
			Release	Release	Largest Distance to 1%	Distance t	0 1%	ung Event (1%	Distance D	Jistance	Distance	Jistance [	Jistance
Ir Scenario Name	Scenario Type	Weather	Rate (kg or	Duration	lethality	to LFL	ethality	lethality)	(m) to (1	n) to	(m) to (	(m) to (	m) to
			kg/s)	(s)	(m)	(m) (	(m)		35 kW/m2 k	W/m2	3 kW/m2 0	).3 bar C	.1 bar
1 instantaan	Catastrophic rupture	9 B3 D15	1447,443 1447,443	0,001		11,4532 11 4903	38,11479 38,11479				67,8015 68 4849	38,1148 38,1148	76,2296 76,2296
		D 5	1447,443	0.001		11.4903	38.11479				68.4849	38.1148	76.2296
		6 D	1447,443	0,001		11,4903	38,11479	NIXO			68,4849	38,1148	76,2296
		E 5	1447,443	0,001		11,4888	38,11479	INIXO			68,4849	38,1148	76,2296
		F 1.5	1447,443	0,001		11,4926	38,11479	INIXO			68,4849	38,1148	76,2296
2 10 minuten uitstroom	10 minute release	В 3	2,412405	600						32,7068	33,9044		
		D 1.5	2,412405	600			26,5714		26,21784	26,5581	27,8744		
		ი ი ე ე	2,412405	600 600			32,53051		32,30UZZ 32 36022	32,7068	33,9044 33 0044		
		л п Г	2,412405	900			32 53651		32,30022	32,7000 32,5261	33,7365		
		Е Ј. F 1.5	2.412405	600			26,44165	CNIHJO	26,07331	26,4283	27,7577		
3 lek 10 mm	Leak	В3	0.001601	1800	2.156436024		2.435754	CNIHJO					
		D 1.5	0,001601	1800	2,156436024		2,383929	CNIHJO					
		D 5	0,001601	1800	2,156436024		2,435754	CNIHJO					
		D 9	0,001601	1800	2,156436024		2,435754	CNIHJO					
		E 5	0,001601	1800	2,156436024		2,426755	CNIHJO					
		F 1.5	0,001601	1800	2,156436024		2,375839	CNIHJO					
4 leidingbreuk	Line leak	B3	0,409976	1800			3,156024	CNIVJO		3,1038	9,73511		
		D 1.5	0,409976	1800			2,004945	CNIVJO		2,00495	5,71001		
		D 5	0,409976	1800			7,615674	CNIVJO		7,54642	10,8174		
		6 I О I	0,409976	1800			9,716399 - 2,152-1		8,846352	9,70821 	12,1811		
		с П	0,409976	1800			1,0150/4	CNIVJO		1,54642	10,81/4		
		F 1.5	0,409976	1800			2,003932	CNIVJO		2,00393	5,71001		
5 leidingbreuk	Line leak	B3	0,409976	1800			3,156024	CNIVJO		3,1038	9,73511		
		D 1.5	0,409976	1800			2,004945	CNIVJO		2,00495	5,71001		
		D 5	0,409976	1800			7,615674	CNIVJO		7,54642	10,8174		
		D 9	0,409976	1800			9,716399	CNIVJO	8,846352	9,70821	12,1811		
		E 5	0,409976	1800			7,615674	CNIVJO		7,54642	10,8174		
		F 1.5	0,409976	1800			2,003932	CNIVJO		2,00393	5,71001		
6 leidingbreuk	Line leak	ВЗ	0,409976	1800			3,156024	CNIVJO		3,1038	9,73511		
		D 1.5	0,409976	1800			2,004945	CNIVJO		2,00495	5,71001		

Maximale effectafstanden

																						116,831	116,831	116,831	116,831	116,831	116,831													76,2296
																						58,4154	58,4154	58,4154	58,4154	58,4154	58,4154													38,1148
10,8174	12,1811	10,8174	5,71001	2,36647	2,19948				2,19948	2,36647	2,19948				2,19948	2,36647	2,19948				2,19948	109,201	110,363	110,363	110,363	110,363	110,363	59,9761	48,8153	60,0645	60,0645	59,8033	48,6516							67,8015
7,54642	9,70821	7,54642	2,00393	2,36647						2,36647						2,36647												56,934	45,412	57,0247	57,0247	56,7322	45,213							
	8,846352																											54,85466	43,19605	54,9459	54,9459	54,63639	42,97723							
7,615674 CNIVJO	9,716399 CNIVJO	7,615674 CNIVJO	2,003932 CNIVJO	2,366469 CNIVJO	2,199476 CNIVJO				2,199476 CNIVJO	2,366469 CNIVJO	2,199476 CNIVJO				2,199476 CNIVJO	2,366469 CNIVJO	2,199476 CNIVJO				2,199476 CNIVJO	5 58,41545 INIXO	7 58,41545 INIXO	7 58,41545 INIXO	7 58,41545 INIXO	I 58,41545 INIXO	9 58,41545 INIXO	56,96416 CNIHJO	45,44558 CNIHJO	57,05481 CNIHJO	57,05481 CNIHJO	56,7626 CNIHJO	45,24685 CNIHJO	2,435754 CNIHJO	2,383929 CNIHJO	2,435754 CNIHJO	2,435754 CNIHJO	2,426755 CNIHJO	2,375839 CNIHJO	2 38,11479 INIXO
																						17,8285	17,897	17,897	17,897	17,8904	17,8999													11,4532
																																		2,156436024	2,156436024	2,156436024	2,156436024	2,156436024	2,156436024	
1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	600	600	600	600	600	600	1800	1800	1800	1800	1800	1800	0,001
0,409976	0,409976	0,409976	0,409976	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	0,006406	5210,796	5210,796	5210,796	5210,796	5210,796	5210,796	8,68466	8,68466	8,68466	8,68466	8,68466	8,68466	0,001601	0,001601	0,001601	0,001601	0,001601	0,001601	1447,443
D 5	D 9	E 5	F 1.5	В3	D 1.5	D 5	6 Q	E 5	F 1.5	В3	D 1.5	D 5	D 9	E 5	F 1.5	В3	D 1.5	D 5	D 9	E 5	F 1.5	upture B 3	D 1.5	D 5	D 9	E 5	F 1.5	ase B3	D 1.5	D 5	6 D	E 5	F 1.5	В3	D 1.5	D 5	D 9	E 5	F 1.5	upture B3
				Leak						Leak						Leak						Catastrophic ru						10 minute relea						Leak						Catastrophic ru
				7 lek leiding						8 lek leiding						9 lek leiding	•					10 instantaan						11 10min uitstroom						12 lek_10mm						13 instantaan

M2016.1103

		D 1.5	1447,443	0,001		11,4903	38,11479 INIXO			68,4849	38,1148	76,2296
		D 5	1447,443	0,001		11,4903	38,11479 INIXO			68,4849	38,1148	76,2296
		D 9	1447,443	0,001		11,4903	38,11479 INIXO			68,4849	38,1148	76,2296
		E 5	1447,443	0,001		11,4888	38,11479 INIXO			68,4849	38,1148	76,2296
		F 1.5	1447,443	0,001		11,4926	38,11479 INIXO			68,4849	38,1148	76,2296
14 10 minuten uitstroom	10 minute release	B3	2,412405	600					32,7068	33,9044		
		D 1.5	2,412405	600			26,5714 CNIHJO	26,21784	26,5581	27,8744		
		D 5	2,412405	600			32,53651 CNIHJO	32,36022	32,7068	33,9044		
		D 9	2,412405	600			32,53651 CNIHJO	32,36022	32,7068	33,9044		
		E 5	2,412405	600			32,53651 CNIHJO	32,36022	32,5261	33,7365		
		F 1.5	2,412405	600			26,44165 CNIHJO	26,07331	26,4283	27,7577		
15 lek 10 mm	Leak	B3	0,001601	1800	2,156436024		2,435754 CNIHJO					
		D 1.5	0,001601	1800	2,156436024		2,383929 CNIHJO					
		D 5	0,001601	1800	2,156436024		2,435754 CNIHJO					
		D 9	0,001601	1800	2,156436024		2,435754 CNIHJO					
		E 5	0,001601	1800	2,156436024		2,426755 CNIHJO					
		F 1.5	0,001601	1800	2,156436024		2,375839 CNIHJO					

Bijlage 6

c
ö
Σ
$\sum$
0
ò
3
Σ

	Scenario Input Descri	iption		<b>Discharge</b> I	Results	Toxic Results	Flammable	Results						
										Radiation r	esults		Explosion	Results
								Largest	Correspon					
				Releace	Zalasca	Largest Distance to 1%	Largest	Distance	ding Event	Largest I Distance I	_argest Dictance	Largest Distance	Largest Distance	Largest Distance
z	Scenario Name	Scenario Type	Weather	Rate	Duration	lethality	to LFL	lethality	lethality)	(m) to (	m) to	(m) to	(m) to	(m) to
				(kg or kg/s) (	(s)	(m)	(m)	(E		35 kW/m2	10 kW/m2	3 kW/m2	0.3 bar	0.1 bar
	1 instantaan	Catastrophic rupture	è B3	1332,477	0,001	24,04260357	11,81742	40,11366	INIXO			80,42119	40,11366	80,22731
			D 1,5	1332,477	0,001	24,44915495	11,85572	40,11366	INIXO			81,12057	40,11366	80,22731
			D5	1332,477	0,001	23,32089306	11,85572	40,11366	INIXO			81,12057	40,11366	80,22731
			D 9	1332,477	0,001	21,43991812	11,85572	40,11366	INIXO			81,12057	40,11366	80,22731
			E5	1332,477	0,001	23,14860713	11,85416	40,11366	INIXO			81,12057	40,11366	80,22731
			F 1,5	1332,477	0,001	24,2999956	11,85809	40,11366	INIXO			81,12057	40,11366	80,22731
	2 10 minuten uitstroom	10 minute release	B3	2,220796	600	24,77999089		31,74613	CNIHJO	31,47583	31,73353	32,97847		
			D 1,5	2,220796	600	24,83267906		25,72002	CNIHJO	25,24897	25,70652	27,07632		
			D 5	2,220796	600	24,81840823		31,74613	CNIHJO	31,47583	31,73353	32,97847		
			0 0	2,220796	600	24,75767896		31,74613	CNIHJO	31,47583	31,73353	32,97847		
			E5	2,220796	600	24,79097956		31,5742	CNIHJO	31,28969	31,56148	32,81889		
			F 1,5	2,220796	600	24,80032992		25,59648	CNIHJO	25,10975	25,58286	26,96665		
	3 lek 10 mm	Leak	В3	0,001537	1800			2,407594	CNIHJO					
			D 1,5	0,001537	1800			2,345474	CNIHJO					
			D 5	0,001537	1800			2,407594	CNIHJO					
			D 9	0,001537	1800			2,407594	CNIHJO					
			E5	0,001537	1800			2,398764	CNIHJO					
			F 1,5	0,001537	1800			2,337653	CNIHJO					
	4 leidingbreuk	Line leak	ВЗ	0,393362	1800			4,063841	CNIVJO		3,984371	10,392		
			D 1,5	0,393362	1800			1,968154	CNIVJO		1,968154	7,480202		
			D 5	0,393362	1800			8,085532	CNIVJO		8,050812	11,53485		
			6 Q	0,393362	1800			9,922868	CNIVJO	8,760398	9,897153	12,59419		
			E 5	0,393362	1800			8,085532	CNIVJO		8,050812	11,53485		
			F 1,5	0,393362	1800			1,96733	CNIVJO		1,96733	7,480202		
	5 leidingbreuk	Line leak	B3	0,393362	1800			4,063841	CNIVJO		3,984371	10,392		
			D 1,5	0,393362	1800			1,968154	CNIVJO		1,968154	7,480202		
			D 5	0,393362	1800			8,085532	CNIVJO		8,050812	11,53485		
			D 9	0,393362	1800			9,922868	CNIVJO	8,760398	9,897153	12,59419		
			E 5	0,393362	1800			8,085532	CNIVJO		8,050812	11,53485		
			F 1,5	0,393362	1800			1,96733	CNIVJO		1,96733	7,480202		
	6 leidingbreuk	Line leak	B3	0,393362	1800			4,063841	CNIVJO		3,984371	10,392		
			D 1,5	0,393362	1800			1,968154	CNIVJO		1,968154	7,480202		
			D 5	0,393362	1800			8,085532	CNIVJO		8,050812	11,53485		

Bijlage 6

Maximale effectafstanden

Vergund biogas

																					895 122,9579	895 122,9579	895 122,9579	895 122,9579	895 122,9579	895 122,9579													366 80,22731	366 80.22731
																					61,47	61,47	61,47	61,47	61,47	61,47													40,11	4011
12,59419	11,53485	7,480202	2,329794	2,159731	1,251315		1,247494	2,159731	2,329794	2,159731	1,251315		1,247494	2,159731	2,329794	2,159731	1,251315		1,247494	2,159731	128,2959	129,4965	129,4965	129,4965	129,4965	129,4965	58,28123	47,73182	58,66398	58,66398	58,41852	47,58178							80,42119	81 12057
9,897153	8,050812	1,96733	2,329794	2,159731				2,159731	2,329794	2,159731				2,159731	2,329794	2,159731				2,159731							55,08304	44,14822	55,47691	55,47691	55,19809	43,96076								
8,760398																											52,98692	41,88252	53,38539	53,38539	53,08784	41,67389								
9,922868 CNIVJO	8,085532 CNIVJO	1,96733 CNIVJO	2,329794 CNIVJO	2,159731 CNIVJO				2,159731 CNIVJO	2,329794 CNIVJO	2,159731 CNIVJO				2,159731 CNIVJO	2,329794 CNIVJO	2,159731 CNIVJO				2,159731 CNIVJO	61,47895 INIXO	61,47895 INIXO	61,47895 INIXO	61,47895 INIXO	61,47895 INIXO	61,47895 INIXO	55,11471 CNIHJO	44,18313 CNIHJO	55,50849 CNIHJO	55,50849 CNIHJO	55,22997 CNIHJO	43,99602 CNIHJO	2,407594 CNIHJO	2,345474 CNIHJO	2,407594 CNIHJO	2,407594 CNIHJO	2,398764 CNIHJO	2,337653 CNIHJO	40,11366 INIXO	OVIN SACE
																					18,39547 (	18,46619 (	18,46619 (	18,46619 (	18,45939 (	18,46913 (						,							11,81742	
																					24,08943387	24,44710459	23,37158497	21,55232124	23,03957364	24,25612159	46,786484	47,72950987	48,06211271	47,89249615	47,35976187	46,21640023							24,04260357	
1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	600	600	600	600	600	600	1800	1800	1800	1800	1800	1800	0,001	100 0
0,393362	0,393362	0,393362	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	0,006146	4796,919	4796,919	4796,919	4796,919	4796,919	4796,919	7,994865	7,994865	7,994865	7,994865	7,994865	7,994865	0,001537	0,001537	0,001537	0,001537	0,001537	0,001537	1332,477	
D 9	E 5	F 1,5	В3	D 1,5	D 5	6 Q	E 5	F 1,5	В 3	D 1,5	D 5	6 D	E 5	F 1,5	ВЗ	D 1,5	D 5	0 0	E 5	F 1,5	Β3	D 1,5	D 5	6 Q	E 5	F 1,5	ВЗ	D 1,5	D 5	6 Q	E 5	F 1,5	ВЗ	D 1,5	D 5	D 9	E 5	F 1,5	В3	ľ
			Leak						Leak						Leak						Catastrophic rupture						10 minute release						Leak						Catastrophic rupture	
			7 lek leiding						8 lek leiding	)					9 lek leiding						10 instantaan						11 10min uitstroom						12 lek_10mm						13 instantaan	

Maximale effectafstanden

Bijlage 6

M2016.1103

		D 9	1332,477	0,001	21,43991812 1	1,85572	40,11366 INIXO			81,12057	40,11366	80,22731
		E5	1332,477	0,001	23,14860713 1	1,85416	40,11366 INIXO			81,12057	40,11366	80,22731
		F 1,5	1332,477	0,001	24,2999956 1	1,85809	40,11366 INIXO			81,12057	40,11366	80,22731
14 10 minuten uitstroom	10 minute release	В3	2,220796	600	24,77999089		31,74613 CNIHJO	31,47583	31,73353	32,97847		
		D 1,5	2,220796	600	24,83267906		25,72002 CNIHJO	25,24897	25,70652	27,07632		
		D 5	2,220796	600	24,81840823		31,74613 CNIHJO	31,47583	31,73353	32,97847		
		D 9	2,220796	600	24,75767896		31,74613 CNIHJO	31,47583	31,73353	32,97847		
		E5	2,220796	600	24,79097956		31,5742 CNIHJO	31,28969	31,56148	32,81889		
		F 1,5	2,220796	600	24,80032992		25,59648 CNIHJO	25,10975	25,58286	26,96665		
15 lek 10 mm	Leak	В3	0,001537	1800			2,407594 CNIHJO					
		D 1,5	0,001537	1800			2,345474 CNIHJO					
		D 5	0,001537	1800			2,407594 CNIHJO					
		D 9	0,001537	1800			2,407594 CNIHJO					
		E5	0,001537	1800			2,398764 CNIHJO					
		F 1,5	0,001537	1800			2,337653 CNIHJO					

Bijlage 6

с
0
•
ဖ
0
Ñ
~
2

9	
age	
Bijle	

	Scenario input Descri	ption		Discharge	Kesuits	I OXIC Kesuits	Flammaple	Kesuits						
										Radiation r	esults		Explosion	Results
								-argest	Correspon					
				Release	Release	Largest Distance to 1%	Largest I Distance t	Distance to 1%	ding Event	Largest I Distance I	Largest Distance	Largest I Distance I	Largest Distance	Largest Distance
ž	Scenario Name	Scenario Type	Weather	Rate /kg.or	Duration	lethality	to LFL I	ethality	lethality)	(m) to	(m) to	(m) to (	(m) to	(m) to
				kg/s)	(s)	(m)	(m) (m	(m)		35 kW/m2	10 kW/m2	3 kW/m2	0.3 bar	0.1 bar
	1 instantaan	Catastrophic rupture	è B3	1116,274	0,001	24,72658219	12,35852	43,41927	INIXO		26,27815	101,101	43,41927	86,83855
			D 1,5	1116,274	0,001	24,74212207	12,39857	43,41927	INIXO		27,04088	101,8622	43,41927	86,83855
			D 5	1116,274	0,001	24,69714787	12,39857	43,41927	INIXO		27,04088	101,8622	43,41927	86,83855
			D 9	1116,274	0,001	24,63799318	12,39857	43,41927	INIXO		27,04088	101,8622	43,41927	86,83855
			E 5	1116,274	0,001	24,69027336	12,39694	43,41927	NIXO		27,04088	101,8622	43,41927	86,83855
	0 10 minitor uttoin	10 minuto rolocoo	F1,5 P2	1116,274	0,001	24,73513689 47 00262225	12,40105	43,41927 20,72205		2001000	27,04088	101,8622 24 00226	43,41927	86,83855
			0 C	1,000437	600 600	41,U3000500		23,13303		2871282	23,12U20	01,02320		
			ר - יג ער - יג	1 860457	000 600	23 47 67564383		29,73305		29,31295	20,34023	31 02326		
			0 0 0	1.860457	600	44.79238468		29,73305	CNIHJO	29.31295	29,72028	31,02326		
			E 5	1,860457	600	46,80594034		29,57519	CNIHJO	29,13975	29,56229	30,87502		
			F 1,5	1,860457	600	24,79662197		23,84421	CNIHJO	23,19308	23,82924	25,29352		
	3 lek 10 mm	Leak	B3	0,001406	1800	24,75		2,3502	CNIHJO					
			D 1,5	0,001406	1800	24,75		2,272035	CNIHJO					
			D 5	0,001406	1800	24,75		2,3502	CNIHJO					
			D 9	0,001406	1800	24,75		2,3502	CNIHJO					
			E 5	0,001406	1800	24,75		2,341713	CNIHJO					
			F 1,5	0,001406	1800	24,75000409		2,264774	CNIHJO					
	4 leidingbreuk	Line leak	B3	0,360019	1800			6,488166	CNIVJO		6,385396	11,37063		
			D 1,5	0,360019	1800			2,371188	CNIVJO		2,325988	9,917481		
			D 5	0,360019	1800			8,51897	CNIVJO	3,876989	8,493885	12,70558		
			D 9	0,360019	1800			10,24894	CNIVJO	8,481942	10,21656	13,34531		
			E 5	0,360019	1800			8,500038	CNIVJO	3,876989	8,47549	12,70558		
			F 1,5	0,360019	1800			2,371188	CNIVJO		2,325988	9,917481		
	5 leidingbreuk	Line leak	ВЗ	0,360019	1800			6,488166	CNIVJO		6,385396	11,37063		
			D 1,5	0,360019	1800			2,371188	CNIVJO		2,325988	9,917481		
			D 5	0,360019	1800			8,51897	CNIVJO	3,876989	8,493885	12,70558		
			D 9	0,360019	1800			10,24894	CNIVJO	8,481942	10,21656	13,34531		
			E5	0,360019	1800			8,500038	CNIVJO	3,876989	8,47549	12,70558		
			F 1,5	0,360019	1800			2,371188	CNIVJO		2,325988	9,917481		
	6 leidingbreuk	Line leak	В3	0,360019	1800			6,488166	CNIVJO		6,385396	11,37063		
			D 1,5	0,360019	1800			2,371188	CNIVJO		2,325988	9,917481		
_			D 5	0,360019	1800			8,51897		3,876989	8,493885	12,70558		

Maximale effectafstanden

		6 Q	0,360019	1800			10,24894 CNIVJO	8,481942	10,21656	13,34531		
		E 5	0,360019	1800			8,500038 CNIVJO	3,876989	8,47549	12,70558		
		F 1,5	0,360019	1800			2,371188 CNIVJO		2,325988	9,917481		
7 lek leiding	Leak	B3	0,005625	1800			2,254045 CNIVJO		2,254045	2,254045		
		D 1,5	0,005625	1800			2,072857 CNIVJO		2,072857	2,072857		
		D 5	0,005625	1800						1,649904		
		D 9	0,005625	1800						1,180055		
		E 5	0,005625	1800						1,641631		
		F 1,5	0,005625	1800			2,072857 CNIVJO		2,072857	2,072857		
8 lek leiding	Leak	ВЗ	0,005625	1800			2,254045 CNIVJO		2,254045	2,254045		
,		D 1,5	0,005625	1800			2,072857 CNIVJO		2,072857	2,072857		
		D 5	0.005625	1800						1.649904		
		D 9	0,005625	1800						1,180055		
		E 5	0,005625	1800						1,641631		
		F 1,5	0,005625	1800			2,072857 CNIVJO		2,072857	2,072857		
9 lek leiding	Leak	B 3	0,005625	1800			2,254045 CNIVJO		2,254045	2,254045		
1		D 1,5	0,005625	1800			2,072857 CNIVJO		2,072857	2,072857		
		D 5	0,005625	1800						1,649904		
		0 O	0,005625	1800						1,180055		
		E 5	0,005625	1800						1,641631		
		F 1.5	0.005625	1800			2.072857 CNIVJO		2.072857	2.072857		
10 instantaan	Catastrophic rupture	6 B 3	4018,587	0,001	24,72771785	19,23776	66,5452 INIXO		48,34044	159,8412	66,5452	133,0904
		D 1,5	4018,587	0,001	24,74197178	19,31173	66,5452 INIXO		49,49053	161,1564	66,5452	133,0904
		D 5	4018,587	0,001	24,69794194	19,31173	66,5452 INIXO		49,49053	161,1564	66,5452	133,0904
		D 9	4018,587	0,001	24,6651202	19,31173	66,5452 INIXO		49,49053	161,1564	66,5452	133,0904
		E 5	4018,587	0,001	24,68589602	19,30462	66,5452 INIXO		49,49053	161,1564	66,5452	133,0904
		F 1,5	4018,587	0,001	24,73279051	19,3148	66,5452 INIXO		49,49053	161,1564	66,5452	133,0904
11 10min uitstroom	10 minute release	В3	6,697645	600	49,48854694		51,30794 CNIHJO	49,13201	51,27515	54,70866		
		D 1,5	6,697645	600	49,34214432		41,5165 CNIHJO	39,11797	41,48002	45,3277		
		D 5	6,697645	600	49,63461012		52,25298 CNIHJO	50,09254	52,22061	55,62086		
		0 O	6,697645	600	65,17812068		52,25298 CNIHJO	50,09254	52,22061	55,62086		
		E 5	6,697645	600	49,55719684		51,99974 CNIHJO	49,81892	51,96696	55,40429		
		F 1,5	6,697645	600	46,00872981		41,35099 CNIHJO	38,92899	41,31402	45,204		
12 lek_10mm	Leak	В3	0,001406	1800	24,75		2,3502 CNIHJO					
		D 1,5	0,001406	1800	24,75		2,272035 CNIHJO					
		D 5	0,001406	1800	24,75		2,3502 CNIHJO					
		0 O	0,001406	1800	24,75		2,3502 CNIHJO					
		E 5	0,001406	1800	24,75		2,341713 CNIHJO					
		F 1,5	0,001406	1800	24,75000409		2,264774 CNIHJO					
13 instantaan	Catastrophic rupture	e B3	1116,274	0,001	24,72658219	12,35852	43,41927 INIXO		26,27815	101,101	43,41927	86,83855
		D 1,5	1116,274	0,001	24,74212207	12,39857	43,41927 INIXO		27,04088	101,8622	43,41927	86,83855
		D 5	1116,274	0,001	24,69714787	12,39857	43,41927 INIXO		27,04088	101,8622	43,41927	86,83855

Bijlage 6

M2016.1103

Maximale effectafstanden

M2016.1103

inuten uitstroom 10 minute release 83 D1,5 D5 D9 E5 F1,5 C mm Leak 83 D9 D1,5 D9		0,001	24,63799318 12,398	57 43,41927 INIXO		27,04088	101,8622	43,41927	86,83855
F 1,5 1,5 01,5 05 09 F 1,5 Leak D9 01,5 09 09	1116,274	0,001	24,69027336 12,396	94 43,41927 INIXO		27,04088	101,8622	43,41927	86,83855
n uitstroom 10 minute release 83 D1,5 D5 D9 E5 F1,5 D1,5 D1,5 D9	1116,274	0,001	24,73513689 12,401	05 43,41927 INIXO		27,04088	101,8622	43,41927	86,83855
ے 10 10 10 10 10 10 10 10 10	1,860457	600	47,09363235	29,73305 CNIHJO	29,31295	29,72028	31,02326		
С 00 109 01,5 00 01 00 00 00 00	1,860457	600	25	23,95498 CNIHJO	23,32173	23,94023	25,38981		
09 E5 F15 B3 01,5 D5 D9	1,860457	600	47,67564383	29,73305 CNIHJO	29,31295	29,72028	31,02326		
п Leak D1,5 D3 D9 D9	1,860457	600	44,79238468	29,73305 CNIHJO	29,31295	29,72028	31,02326		
n Leak F1,5 D1,5 D5 D9	1,860457	600	46,80594034	29,57519 CNIHJO	29,13975	29,56229	30,87502		
n Leak B3 D1,5 D5 D9	1,860457	600	24,79662197	23,84421 CNIHJO	23,19308	23,82924	25,29352		
01,5 05 09	0,001406	1800	24,75	2,3502 CNIHJO					
D 5 D 9	0,001406	1800	24,75	2,272035 CNIHJO					
D9	0,001406	1800	24,75	2,3502 CNIHJO					
	0,001406	1800	24,75	2,3502 CNIHJO					
E5	0,001406	1800	24,75	2,341713 CNIHJO					
F 1,5	0,001406	1800	24,75000409	2,264774 CNIHJO					

Bijlage 6

Ongunstig biogas

Bijlage 6b: wolkhoogte bij instantaan falen en continue uitstroom

Hoe meer methaan het gas bevat, des te lichter het gas. Daardoor zal een wolk van biogas sneller stijgen wanneer het de vergistingsinstallatie verlaat. De figuren in deze bijlage tonen de hoogte van de wolk met de afstand vanaf de installatie. Het biogas komt daarbij standaard vrij op een hoogte van 1m.

Omdat een biogas met minder methaan lager bij de grond blijft, kan het effect toch verder reiken.

#### Hoogte wolk bij instantaan falen



Hoogte gaswolk horizontale uitstroom, weertype D9,0





#### Hoogte wolk bij continue uitstroom



Wolkhoogte Instantaan, D9,0

# Wolkhoogte Instantaan, F1,5





Veiligheidsonderzoek mestvergistingsinstallatie

## Bijlage 7

Titel

Ongevalsscenario's



De HRB beschrijft de mogelijke ongevalsscenario's als een gevaarlijke stof vrijkomt. Daarbij zijn twee ongevalsbomen van belang. Deze staan in figuur B7.1 en zijn overgenomen uit de HRB.

- Als een brandbaar gas instantaan vrijkomt, kan een vuurbal, een explosie of een wolkbrand ontstaan.
- Als een brandbaar gas continu vrijkomt, kan een fakkel, een explosie of een wolkbrand ontstaan.






figuur B7.2: ongevalsscenario's bij continue uitstroom van een insluitsysteem met een ontvlambaar gas (figuur 4 uit HRB)

Welke van de scenario's gebeurt, hangt af of een gas direct ontsteekt, vertraagd ontsteekt of niet ontsteekt. Hiervoor zijn vaste ongevalskansen voorgeschreven, die ook in Safeti-NL zijn opgenomen. Omdat biogas ook toxisch is, bestaat er ook de mogelijkheid dat het gas niet ontsteekt, maar zich als een gifwolk verspreidt.

### Vuurbal

Bij een vuurbal verbrandt het gas direct als het vrijkomt. Door de warmtestraling kunnen dodelijke effecten ontstaan.

# Explosie

Bij een explosie verbrandt het gas direct als het vrijkomt en zet het bovendien uit. Door zowel de warmtestraling als de drukgolf kunnen dodelijke effecten ontstaan. Bij een mestvergister wordt het gas opgeslagen onder atmosferische druk en bij een temperatuur rond de 40°C. Daardoor zijn de effecten beperkt ten opzichte van explosies van gassen onder druk of van vaste stoffen.

# Fakkel

Bij een fakkel wordt het gas uit de installatie geblazen en ontsteekt direct. Hierdoor ontstaat een vlam die in de directe omgeving als gevolg van warmtestraling dodelijke effecten kan veroorzaken.

### Wolkbrand

Tijdens een wolkbrand ontsteekt het gas niet direct, maar zodra het gas bij een ontstekingsbron komt. Het gas kan alleen ontsteken als de concentratie in dat geval tussen de UEL en LEL (upper explosion level en lower explosion level) waarde is. Als de concentratie lager wordt dan de LEL, is er geen gevaar meer voor ontsteking.



# Gifwolk

Als de gaswolk niet ontbrandt, verspreidt hij zich met de wind mee. Als gevolg van verdunning, zullen de effecten steeds minder ernstig worden.