





Vuoden 2010 OVA-ohjeiden vaaraetäisyydet

Kirjoittajat: Risto Lautkaski

Luottamuksellisuus: julkinen

Raportin nimi Vuoden 2010 OVA-ohjeiden vaaraetäisyydet	
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Työterveyslaitos, Juha Tuovila, Topeliuksenkatu 41 a A, 00250 HELSINKI	Asiakkaan viite
Projektin nimi OVA-2010 vaaraetäisyydet	Projektin numero/lyhytnimi 74159
Raportin laatija(t) Risto Lautkaski	Sivujen/liitesivujen lukumäärä 9
Avainsanat hazard range, pool evaporation, gas dispersion	Raportin numero VTT-R-10237-10
Tiivistelmä Vaaraetäisyydet laskettiin kahdelle haihtuvalle nesteelle: fluoripiihapon 35-prosenttiselle vesiliuokselle ja pentaanille. Kreosiitti on vaikeasti haihtuva neste, jolle ei tarvinnut laskea vaaraetäisyyksiä. Suuren vuodon oletettiin muodostavan maanpinnalle halkaisijaltaan 20 m:n lammikon. Pentaanipäästö laskettiin lammikon tasapainolämpötilassa. Eristettävän ja varoitettavan alueen pituudet laskettiin kemikaalien PAC-arvoja käyttäen. Tulokseksi saadut etäisyydet muutettiin sanallisiksi ohjeiksi OVA-ohjeiden Käyttäjän oppaassa esitettyjen periaatteiden nojalla.	
Luottamuksellisuus	julkinen
Espoo 17.12.2010	
 Risto Lautkaski erikoistutkija	
 Timo Vanttola teknologiapäällikkö	
VTT:n yhteystiedot PL 1000, 02044 VTT	
Jakelu (asiakkaat ja VTT) Työterveyslaitos, Juha Tuovila, 1 alkuperäinen ja 1 kopia VTT, arkisto, 1 alkuperäinen, Risto Lautkaski, 1 kopia	
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>	

Sisällysluettelo

1 Johdanto.....	<u>3</u>
2 Uudet kemikaalit.....	<u>3</u>
3 Haihtuminen lammikosta	<u>4</u>
4 Lammikon tasapainolämpötila	<u>5</u>
5 Päästön leviäminen	<u>6</u>
6 Haitalliset pitoisuudet.....	<u>7</u>
7 Vaaraetäisyydet.....	<u>8</u>
Lähdeviitteet	<u>9</u>

1 Johdanto

Vuosina 1992 ja 1994 julkaistujen OVA-ohjeiden vaaraetäisyydet laskettiin tutkimuksen (Lautkaski & Pipatti 1992) yhteydessä. Vuosina 1999, 2003, 2007 ja 2009 valmistuneiden OVA-ohjeiden vaaraetäisyydet laskettiin erillisissä tutkimuksissa (Lautkaski 1999, 2003, 2008, 2009). Tähän mennessä vaaraetäisyyksiä on laskettu paineenalaisina ja jäähdyttämällä nesteytettyille kaasuille, haihtuville nesteille sekä yhdelle räjähdysvaaralliselle kemikaalille.

Perustapaukseksi (suuri vuoto) valittiin paineenalaisena nesteytettyjen kaasujen tapauksessa nesteventtiilin katkeaminen, jäähdyttämällä nesteytettyjen kaasujen tapauksessa vuoto, joka muodostaa maanpinnalle halkaisijaltaan 10 m:n lammikon, sekä haihtuvien nesteiden tapauksessa 12,5 m³:n vuoto, joka muodostaa maanpinnalle halkaisijaltaan 20 m:n lammikon. Vuodon oletettiin sattuvan pilvisenä kesäpäivänä, jolloin ilman lämpötila on 20 °C ja tuulen nopeus 5 m/s. Ympäristön oletettiin olevan aukeaa maastoa.

Vaaraetäisyydet laskettiin vuosien 1992–2003 ohjeissa Työterveyslaitoksen (Vesa Riihimäki) valitsemia kemikaalin eristys- ja varoitusrajoja hyväksikäyttäen. Vuoden 2007 ohjeissa nämä rajat valittiin kemikaalien ERPG-arvojen perusteella. Vuoden 2009 ohjeiden rajojen valinnassa käytettiin kemikaalien PAC-arvoja, jotka olivat joko AEGL-, ERPG- tai TEEL-arvoja. Vaaraetäisyydeksi määriteltiin etäisyys, jolla kemikaalin pitoisuus (10 minuutin keskiarvo) maanpinnan tasolla on yhtä suuri kuin eristys- tai varoitusraja. Saadut etäisyydet muutettiin sanalliseksi ohjeiksi OVA-ohjeiden Käyttäjän oppaassa esitettyjen periaatteiden nojalla.

2 Uudet kemikaalit

Tässä tutkimuksessa vaaraetäisyydet lasketaan kahdelle haihtuvalle nesteelle, pentaanille ja fluoripiihapon 35-prosenttiselle vesiliuokselle, aikaisempia ohjeita laadittaessa käytetyllä menetelmällä. Kreosootti on vaikeasti haihtuva neste, jolle vaaraetäisyyksiä ei tarvitse laskea.

Shramban ym. (1979) ovat mitanneet fluoripiihapon kylläisen höyryn osapaineet kolmella pitoisuuden c arvolla: 30,3, 34,2 ja 42,3 painoprosenttia. Pitoisuudesta riippuen tasapaino neste- ja kaasufaasin välillä saavutettiin 1–3 vuorokaudessa. Esimerkiksi pitoisuudella $c = 30,3$ % ja lämpötilassa 30 °C saatiin seuraavat osapaineet: HF 16 Pa, SiF₄ 1,3 Pa, H₂O 3,27 kPa. Fluorivedyn ja piitetrafluoridin osapaineille johdettiin sovitusekkeit, jotka yksiköille Pa muunnettuna ovat:

$$\log p_{HF} = \frac{1808,5 - 109,89c}{T} - 8,625 + 0,49c \quad (1)$$

$$\log p_{SiF_4} = -\frac{1472,89 + 50,02c}{T} - 1,655 + 0,386c \quad (2)$$

Sovitusekkeitä (1) ja (2) tarkkuudeksi arvioitiin ±10 %.

Pitoisuudella 35 % ja lämpötilassa 20 °C saadaan fluorivedyn osapaineeksi 38 Pa ja piitetrafluoridin 7 Pa. Fluorivedyn tasapainokonsentraatio on 370 ppm (0,31

g/m³) ja piitetrafluoridin 70 ppm (0,31 g/m³). Fluoripiihappo on siten vaikeasti haihtuva. Vaaraetäisyyksiä laskettaessa mallinnetaan vain fluorivedyn haihtuminen ja leviäminen.

3 Haihtuminen lammikosta

Lammikosta haihtuvan höyryn tilavuusvirta V' [m³/s] saadaan kaavasta (CPR 1992)

$$V' = kA \frac{p_v T_a}{p_a T_p} \quad (3)$$

missä

k on aineensiirtokerroin, m/s

A on lammikon ala, m²

p_v on kemikaalin höyrynpaine lammikon lämpötilassa, Pa

p_a on ilmanpaine, Pa

T_a on ilman lämpötila, K

T_p on lammikon lämpötila, K.

Edellisissä tutkimuksissa käytettiin Mackayn ja Matsugun (1973) johtamaa aineensiirtokerroimen lauseketta

$$k = C' D^{-1/9} u^{7/9} Sc^{-2/3} \quad (4)$$

missä

C' on kokeellinen kerroin, $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{3/9} \text{ s}^{-2/9}$

D on lammikon halkaisija, m

u on tuulen nopeus, m/s

Sc on kemikaalin Schmidtin luku, $Sc = v_a/D_m$

v_a on ilman kinemaattinen viskositeetti, $1,53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (20 °C)

D_m on kemikaalin molekylaarinen diffuusiokerroin ilmassa, m²/s.

Kemikaalin molekylaarinen diffuusiokerroin ilmassa D_m arvioidaan Fullerin menetelmällä (Smith 2001)

$$D_m = \frac{1,013 \cdot 10^{-2} T^{7/4}}{p_a M_{am}^{1/2} \left[\left(\sum_a v_i \right)^{1/3} + \left(\sum_m v_i \right)^{1/3} \right]^2} \quad (5)$$

missä M_{am} [g/mol] määritellään kaavalla

$$\frac{1}{M_{am}} = \frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_m} \quad (6)$$

missä M_a on ilman keskimääräinen moolimassa 28,96 g/mol ja M_m kemikaalin moolimassa [g/mol]. Suureet v_i ovat kokeellisesti määritettyjä molekyylin "atomin diffuusiotilavuuksia". Ensimmäisenä on ilman v_i -suureiden summa, jonka arvo on 19,7. Toisena on kemikaalin v_i -suureiden summa, joka fluorivedyllä on 17,01 ja pentaanilla 107,22.

4 Lammikon tasapainolämpötila

Lammikon lämpötilalle T_p käytetään tasapainoarvoa, joka lasketaan Kawamuran ja Mackayn (1987) menetelmällä. Menetelmässä arvioidaan kaikki lammikkoon tulevat ja siitä poistuvat lämpövirrat. Tasapainolämpötilassa lammikkoon tuleva kokonaislämpövirta on yhtä suuri kuin lammikosta poistuva kokonaislämpövirta. Maanpinnan lämpötila on oletettu samaksi kuin ilman lämpötila T_a .

$$q_{so} + q_{lw} + (U_l + U_g)(T_a - T_p) = \frac{kM_m p_v h_{lv}}{RT_p} + \varepsilon \sigma T_p^4 \quad (7)$$

missä

- q_{so} on auringonsäteilystä lammikkoon absorboituva tehotiheys, W/m^2
- q_{lw} on ympäristöstä lammikkoon absorboituvan pitkäaaltoisen lämpösäteilyn tehotiheys, W/m^2
- U_l on ilman ja lammikon rajapinnan lämmönsiirtokerroin, $W m^{-2} K^{-1}$
- U_g on maan ja lammikon rajapinnan lämmönsiirtokerroin, $W m^{-2} K^{-1}$
- h_{lv} on kemikaalin höyrystymislämpö, J/kg
- R on yleinen kaasuvakio, $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$
- ε on lammikon pinnan emissiokerroin, 0,97
- σ on Stefanin-Boltzmannin vakio, $5,67 \cdot 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$.

Pilvisenä kesäpäivänä Suomessa lammikkoon absorboituvaksi tehotiheydeksi $q_{so} + q_{lw}$ arvioitiin $555 W/m^2$. Lämmönsiirtokerroimen U_l arvoksi lämpötilassa $20^\circ C$ saatiin $18,2 W m^{-2} K^{-1}$ (Lautkaski & Pipatti 1992). Lämmönsiirtokerroin U_g saadaan kaavasta

$$\frac{1}{U_g} = \frac{1}{h_g} + \frac{1}{h_l} \quad (8)$$

missä

- h_g on maan lämmönläpäisykerroin, $W m^{-2} K^{-1}$
- h_l on nesteen lämmönläpäisykerroin, $W m^{-2} K^{-1}$.

Maan lämmönläpäisykerroin h_g riippuu jonkin verran maan lämpöteknisistä ominaisuuksista. Sille käytettiin arvoa $65 W m^{-2} K^{-1}$. Nesteen lämmönläpäisykerroin h_l riippuu nesteen lämmönjohtavuuden $\lambda_l [W m^{-1} K^{-1}]$ ja kiehumislämpötilan $T_b [K]$ ohella lammikon syvyydestä $d_p [m]$

$$h_l = \frac{2\lambda_l}{\phi d_p} \quad (9)$$

Kawamura ja Mackay (1987) ehdottavat kertoimelle ϕ kaavaa

$$\frac{1}{\phi} = 1 + \exp[-0,06(T_b - 343K)] \quad (10)$$

Kun kemikaalin kiehumislämpötila on korkeampi kuin noin $110^\circ C$, lammikon tasapainolämpötila on suunnilleen sama kuin ympäristön lämpötila. Tällaisilla kemikaaleilla voidaan yleensä olettaa, että lammikko on ympäristön lämpötilassa. Mitä alempi kiehumislämpötila on, sitä alempi on myös tasapainolämpötila. Tässä tutkimuksessa tarkasteltavista kemikaaleista alhaisin kiehumislämpötila $36^\circ C$ on pentaanilla.

Pentaanin ominaisuudet saatiin NIST Chemistry WebBookista (NIST).

5 Päästön leviäminen

Lammikosta haihtuva höyry leviää passiivisesti osana tuulen virtausta. Asetetaan koordinaatiston origo lammikon keskipisteeseen ja x-akseli osoittamaan myötä-tuuleen. Kaasun pitoisuus x-akselilla lasketaan tavanomaisella passiivisen leviä-misen mallilla (CPR 1992)

$$C(x,0,0) = \frac{V'}{\pi \sigma_y (x + x_v) \sigma_z(x) u} \quad (11)$$

missä

$\sigma_y(x)$ on vaakasuunnan leviämisparametri, m

x_v on näennäislähteen etäisyys, m

$\sigma_z(x)$ on pystysuunnan leviämisparametri, m

u on tuulen nopeus, m/s.

Valitulla säätilanteella (pilvinen sää, $u = 5$ m/s) ilmakehän tasapainotila on neut-raali. Parametrit σ_y ja σ_z lasketaan maanpinnan rosoisuusparametrin z_0 arvoa 0,3 m ja tarkastelu-aikaa 10 min vastaavista sovitusekseistä, jotka ovat voimassa kun $x \geq 100$ m (CPR 1992)

$$\sigma_y(x) = 0,128x^{0,905}; \quad \sigma_z(x) = 0,276x^{0,732} \quad (12)$$

Näennäislähteen etäisyys x_v saadaan ehdosta, että pistemäisestä näennäislähteestä lähtevän kaasuvan tulee lammikon kohdalla olla suunnilleen 20 m leveä. Tässä tapauksessa

$$x_v = \left(\frac{20}{4,3 \times 0,128} \right)^{\frac{1}{0,905}} = 53 \text{ m} \quad (13)$$

Kun parametrien σ_y ja σ_z lausekkeet (12) sekä $u = 5$ m/s ja $x_x = 53$ m sijoitetaan kaavaan (11), saadaan yhtälö pitoisuutta C vastaavalle etäisyydelle x

$$(x + 53 \text{ m})^{0,905} x^{0,732} = 1,80 \frac{V'}{C} \quad (14)$$

Sijoitetaan aineensiirtokertoimen k kaava (4) kaavaan (3) ja tulos yhtälöön (14)

$$(x + 53 \text{ m})^{0,905} x^{0,732} = \frac{6,81 P_v T_a}{S c^{2/3} P_a T_p C} \quad (15)$$

Kun etäisyys x on pienempi kuin 100 m, parametrit σ_y ja σ_z interpoloidaan suora-viivaisesti nollan ja 100 m:n etäisyyttä vastaavien arvojen välillä

$$\sigma_y = 0,0826x; \quad \sigma_z = 0,0803x \quad (16)$$

Näennäislähteen etäisyys x_v on nyt 56 m ja yhtälön (15) sijasta etäisyys x ratkais-taan yhtälöstä

$$(x + 56 \text{ m})x = \frac{46,9 P_v T_a}{S c^{2/3} P_a T_p C} \quad (17)$$

6 Haitalliset pitoisuudet

Vaaraetäisyydet laskettiin vuosien 1992–2003 ohjeissa Työterveyslaitoksen (Vesa Riihimäki) valitsemien kemikaalin eristys- ja varoitusrajojen perusteella. Lähtökohtana olivat tällöin kemikaalien terveysvaikutukset ja työhygieeniset raja-arvot. Työhygieenisten raja-arvojen käyttö vuotojen vaaraetäisyyksien arviointiin on ongelmallista ennen muuta siksi, että niiden sisältämä varmuuskerroin johtaa vaaraetäisyyksien yliarviointiin. Vuoden 1999 ohjeita laadittaessa voitiin käyttää hyväksi myös ERPG (Emergency Response Planning Guidelines) -arvoja.

Vuoden 2007 ohjeissa eristys- ja varoitusrajat valittiin kemikaalien ERPG-arvojen perusteella. ERPG-arvot määrittää American Industrial Hygiene Associationin (AIHA) työryhmä nimenomaan vaaraetäisyyksien arviointia varten. ERPG-arvot on valittu oletetun 60 minuutin altistuksen perusteella. Viimeisimmässä, vuoden 2010 luettelossa näitä arvoja on 144 kemikaalille.

USA:n ympäristönsuojeluvirasto Environmental Protection Agency (EPA) määrittää puolestaan Acute Exposure Guideline Levels (AEGL) -arvoja. Määrittelyltään nämä vastaavat läheisesti ERPG-arvoja ja olennaisin ero on siinä, että AEGL-arvot on määritelty usealle altistusajalle: 10 min, 30 min, 1 h, 4 h ja 8 h. Uusimassa, lokakuun 2010 luettelossa on lopulliset AEGL-arvot 66, väliaikaiset AEGL-arvot 164 sekä ehdotetut AEGL-arvot 12 kemikaalille. Lisäksi AEGL-arvot ovat valmisteilla 46 kemikaalille.

Koska ERPG- ja AEGL-arvojen valmistelu on hidasta, USA:n energiaministeriön Department of Energy (DOE) alainen Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions (SCAPA) on määritellyt Temporary Emergency Exposure Limit (TEEL) -arvot yli 3000 kemikaalille. TEEL-arvot on määritelty 15 minuutin altistusajan pitoisuuskeskiarvoina.

Yläkäsitteenä on nykyään Protective Action Criteria (PAC), jotka siis käsittävät ERPG-, AEGL- ja TEEL-arvot. Näiden arvojen valintakriteeri on (SCAPA 2010):

1. Ensisijaisesti on käytetty AEGL-arvoja.
2. Jos kemikaalilla ei ole AEGL-arvoja, on käytetty ERPG-arvoja.
3. Jos kemikaalilla ei ole AEGL- eikä ERPG-arvoja, on käytetty TEEL-arvoja.

Fluoripiihapon lammikosta haihtuu fluorivetyä, jolle aikaisemmin on valittu eristysrajaksi 20 ppm ja varoitusrajaksi 5 ppm. Pentaanilla valitaan eristysrajaksi PAC3 (TEEL3) -arvo 1500 ppm ja varoitusrajaksi HTP-arvo 630 ppm, joka on lähes sama kuin PAC2 (TEEL2) -arvo 610 ppm. Taulukossa 1 on vertailtu eristys- ja varoitusrajoja työhygieenisiin raja-arvoihin sekä PAC-arvoihin. PAC-arvon alkuperä on ilmaistu kirjaimin A = AEGL ja T = TEEL.

Taulukko 1. Eristys- ja varoitusrajojen vertailu raja-arvoihin, ppm

kemikaali	HTP, 15 min	IDLH	PAC1	PAC2	PAC3	varoita	eristä
fluorivety	3	30	1 ^A	24 ^A	44 ^A	5	20
pentaani	630	1500	120 ^T	610 ^T	1500 ^T	630	1500

7 Vaaraetäisyydet

Valittuja varoitus- ja eristysrajoja vastaavia vaaraetäisyyksiä laskettaessa tarvittavat välitulokset ja etäisyydet ovat taulukossa 2.

Taulukko 2. Suuren vuodon vaaraetäisyydet

kemikaali	Sc	T _b °C	T _p °C	p _v kPa	varoita m	eristä m
fluoripiihappo, 35 %	0,70	–	20	0,04	45	15
pentaani	1,86	36	–9	17,3	65	35

Etäisyydet muutetaan toimenpideohjeiksi OVA-ohjeiden Käyttäjän oppaassa olevia periaatteita noudattaen.

FLUORIPIIHAPPO, 35 % [TOKEVA T8a, VA2]

pieni vuoto (noin 100 l). Välitön eristys 25 m kaikkiin suuntiin.

suuri vuoto (noin 10 m³) Välitön eristys 50 m kaikkiin suuntiin.

KREOSIITTI [TOKEVA T6a, VA1]

pieni vuoto (noin 100 l) Eristä lammikon välitön ympäristö.

suuri vuoto (noin 10 m³) Eristä lammikon välitön ympäristö.

PENTAANI [TOKEVA T3b, VA3(100 m)]

pieni vuoto (noin 100 l) Välitön eristys 25 m kaikkiin suuntiin.

suuri vuoto (noin 10 m³) Välitön eristys 50 m kaikkiin suuntiin sekä 100 m tuulen alapuolella.

Lähdeviitteet

- CPR 1992. Methods for the calculation of physical effects. Second edition. Voorburg: The Directorate-General of Labour, Committee for the Prevention of Disasters. 390 s. (CPR 14E.) ISSN 0921-9633.
- Kawamura, P. I. & Mackay, D. 1987. The evaporation of volatile liquids. Journal of Hazardous Materials, vol. 15, s. 343–364. ISSN 0304-3894.
- Lautkaski, R. & Pipatti, R. 1992. Vaarallisia kemikaaleja käsittelevien prosessilaitosten suojaetäisyydet. Jatkotutkimuksen loppuraportti. Osa I. Kemikaalien vaara- ja suojaetäisyydet. Espoo: VTT ydinvoimatekniikan laboratorio. (Tutkimusselostus YDI 44/92.) 97 s. + liitteitä 35 s.
- Lautkaski, R. 1999. Vuoden 1999 OVA-ohjeiden kemikaalien vaaraetäisyydet. Espoo: VTT Energia. (Tutkimusselostus ENE6/34/98.) 12 s.
- Lautkaski, R. 2003. Vuoden 2003 OVA-ohjeiden vaaraetäisyydet. Espoo: VTT Prosessit. (Tutkimusselostus PRO4/7803/03.) 17 s.
- Lautkaski, R. 2008. Vuoden 2007 OVA-ohjeiden vaaraetäisyydet. Espoo: VTT. (Tutkimusraportti VTT-R-05459-08.) 11 s.
- Lautkaski, R. 2009. Vuoden 2009 OVA-ohjeiden vaaraetäisyydet. Espoo: VTT. (Tutkimusraportti VTT-R-03793-09.) 10 s.
- Mackay, D. & Matsugu, R. S. 1973. Evaporation rate of hydrocarbon spills on water and land. Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 51, August, s. 434–439. ISSN 0008-4034.
- NIST. NIST chemistry webbook. NIST Standard reference database number 69. Thermophysical properties of fluid systems. National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- Smith, R. L. 2001. Predicting evaporation rates and times for spills of chemical mixtures. Annals of Occupational Hygiene, vol. 45, no. 6, s. 437–445. ISSN 0003-4878.
- SCAPA 2010. Protective action criteria for chemicals - Including AEGLs, ERPGs, & TEELs. <http://orise.orau.gov/emi/scapa/teels.htm>
- Shramban, B. I., Pavlukhina, L. D., Afonina, N. D. & Gorskaya, A. P. 1979. Liquid–vapor equilibrium in the system H₂SiF₆–H₂O. Journal of Applied Chemistry (USSR), vol. 52, no. 10, s. 2220–2222. ISSN 0021-888X.