

Explosie door metaalbroei in aluminiumafval

Fluitende containers in de haven

Het meeste lichtmetaalafval - bijvoorbeeld aluminium - is voor vervoer niet als gevaarlijke stof ingedeeld, maar kan in bepaalde gevallen wel explosies in containers veroorzaken. In het bijzonder als de stof in contact komt met water. Af en toe worden zulke 'explosieve' containers aangetroffen in de Rotterdamse haven. Daar deed zich een aantal jaren geleden een incident voor met containers gevuld met 'aluminiumdross' (dat wel is ingedeeld als vervoersklasse 4.3). Wat is er met dit soort transporten aan de hand?

Tekst: Martin Meijer

Containerruim onder water (bron: DHMR)

Nieuwe rubriek: In de praktijk

Gevaarlijke Lading heeft een nieuwe rubriek in het leven geroepen: *In de praktijk*. In deze rubriek worden inspecties, incidenten, casussen en dergelijke beschreven. De rubriek is het vervolg – in de breedte – op de rubriek *Opmerkelijk vervoer opgespoord*, die uitsluitend controles en acties door de KLPD beschreef. Deze KLPD-stukken zullen vanaf nu (ook) een plaats krijgen in de nieuwe rubriek. Met bijdragen en suggesties kunt u contact opnemen met het redactieadres: gevaarlijkelading@sdu.nl.

De prijzen van grondstoffen zijn de laatste decennia fors gestegen. Parallel hieraan werd het steeds aantrekkelijker om relatief 'schone' afvalstoffen in te zamelen en hiervoor een aantrekkelijke prijs te krijgen. Maar het inzamelen van afvalstoffen heeft vaak een negatief imago. Reden temeer om zorg te dragen voor een verantwoord(e) inzameling, transport en verwerking van afvalstoffen.

Oud metaal

Een afvalstof die relatief veel oplevert, is metaalafval. Zelfs het inzamelen van 'oud goud' wordt breed gepromoot. Hiervan zijn echter beperkte hoeveelheden in omloop. Wat wel in grote hoeveelheden wordt ingezameld is oud ijzer, roestvrij staal, aluminium en andere lichtmetaalhoudende afvalstoffen.

Het gros van de soorten metaalafval levert tijdens opslag, transport en verwerking geen enkel probleem

op. Af en toe wil er wel eens een stuk radioactief materiaal opduiken tussen al dit 'metaalscrap', maar de meeste grote metaalafvalinzamelaars hebben detectieapparatuur bij de ingang en hebben speciale containers klaarstaan waar dit materiaal tijdelijk in wordt bewaard; later wordt het afgevoerd naar het COVRA (Centrale Organisatie Voor Radioactief Afval) in Borssele.



Foto 1: Container met lichtmetaalafval na een explosie (bron: Group Photo UK)

Plofje

Wat echter met regelmaat van de klok gebeurt, is dat zich in containers met lichtmetaalafval (zoals aluminium, magnesium en legeringen hiervan) spontaan een explosie voordoet (zie foto 1). Vaak gebeurt dit tijdens het transport van het materiaal naar de eindverwerker. In veel gevallen loopt het goed af en blijft het bij een plofje met een bolstaande container als eindresultaat, maar soms scheurt een container ook open. Nader onderzoek wijst meestal in de richting van het ontstaan van brandbare gassen in de container, met name waterstofgas (zie kader 'Waterstof').

Je zou denken dat deze materialen als klasse 4.3 ADR/VLG getransporteerd zouden moeten worden: vaste stoffen die in contact met water brandbare gassen vormen. Toch gebeurt dit niet, omdat de lading niet aan de criteria van ADR 2.2.43.1 - klasse 4.3 voldoet. Meestal is de afgifte van brandbaar gas per kilogram vaste stof minder dan 1 liter per uur. Maar een container is een zeer beperkt geventileerde ruimte; het gas kan zich daarin ophopen. We moeten ons afvragen of dit soort ladingen geen extra risico vormt voor bijvoorbeeld grote containerschepen. Daar breekt weleens brand uit in een van de ruimen, met enorme gevolgen. Vaak is de oorzaak niet meer te achterhalen, maar dit soort 'ongevaarlijke lading' zou daar best eens mee te maken kunnen hebben. De lezer mag hierbij zijn fantasie de vrije loop laten ...

In de haven van Rotterdam worden containers met zowel gevaarlijke lading als ongevaarlijke lading steekproefsgewijs gecontroleerd bij containerterminals zoals ECT. Controles worden uitgevoerd door de Douane, de Inspectie Leefomgeving en Transport of door een inspectiebedrijf op verzoek van de rederij. Regelmatig komt het voor dat in een container met metaalafval verhoogde LEL-waarden (Lowest Explosion Limit) worden gemeten, tot wel 100 procent LEL aan toe. Een dergelijke container met 'ongevaarlijke lading' moet vervolgens wel met beleid worden behandeld, gezien de explosiviteit van waterstofgas.

Reactie met water

De vraag rijst vervolgens hoe waterstofgas kan ontstaan in een container met lichtmetaalafval. Chemici onder ons hebben het al geraden: door water. Water kan in de container komen tijdens het laden van het product en door het beladen van containers met een nat product. Tevens is het gebruikelijk om dit soort containers 'op z'n kop' te beladen, dat wil zeggen met de open deuren naar boven gericht. Hierdoor kan er bij regen ook nog meer water bij de lading komen. Ook komt water met het scrap mee in de container, doordat het wordt opgescheept met de poliepgrijpers. Schrootbedrijven hebben vaak geen mooi verhard en goed afwaterend

terrein. Het schroot ligt vaak in het water.

Aluminiummetaal vormt aan zijn oppervlak snel een micrometerdikke laag aluminiumoxide die beschermt tegen de reactie met water. Is deze laag aangetast, dan reageert het aanwezige water langzaam met het aanwezige aluminium(stof) tot aluminiumhydroxide en waterstof. Omdat de container een afgesloten geheel is, kan de ontstane waterstof niet ontsnappen en zal de waterstof betrekkelijk snel (na enige uren) in aantoonbare hoeveelheden in de container kunnen worden aangetoond.

Overigens is waterstof niet de enige gevaarlijke stof die een probleem kan geven bij broei van lichtmetaalafval. Ook stoffen als ammoniak en fosfine kunnen ontstaan als het materiaal in een staat van metaalbroei raakt. Ander incidentonderzoek heeft inmiddels uitgewezen dat ook oude accu's weleens verzeild raken tussen de lading. Accuzuur en lichtmetaal is een slechte combinatie die snel behoorlijke hoeveelheden waterstofgas vormt.

Incident met aluminiumdross

Veruit de gevaarlijkste variant van aluminiumafval is 'aluminiumdross'. Dit materiaal, waarvan de proper shippingname luidt "BIJPRODUCTEN VAN DE ALUMINIUMFABRICAGE" of "BIJPRODUCTEN VAN HET OMSMELTEN VAN ALUMINIUM", is wel degelijk ingedeeld als gevaarlijke stof: UN 3170, IMO 4.3. Dit betekent dat de container voorzien moet zijn van een CSC-plaat en (juist) geëtiketteerd moet zijn.



Foto 2: Dampwolken uit het schip door reagerende lading (bron: DCMR)

Een bijzonder incident met deze stof vond enige jaren geleden plaats in de haven van Rotterdam. Door een scheur in de ballastleiding in het ruim van een zeeschip kwam water in een van de ruimen. Onder in het ruim stonden vier containers met aluminiumdross. Na korte tijd kwam er wat damp uit het ruim (foto 2) en werden de hulpverlenende diensten gealarmeerd. Na een eerste verkenning en metingen werd besloten de containers zo snel mogelijk uit het schip te halen. Er werd 10-15 procent LEL en 20 ppm CO (koolmonoxide) gemeten op de boeg van het schip. Nadat de eerste container was

gelost en op een lekbak op de kade was gezet, werd duidelijk dat de reactiesnelheid van zowel de containers in het schip als de container op de kade exponentieel aan het toenemen was. Zo erg zelfs dat er bijna geen zicht meer was in het ruim om nog meer containers te pakken te krijgen. Eigenlijk restte nog maar één (weloverwogen) oplossing: het betrokken ruim verder onder water zetten, zodat de reagerende containers onder het waterniveau zouden verdwijnen. De hoeveelheid water zou een zodanig koelend effect moeten hebben dat de reactiesnelheid zich tot een minimum zou beperken.

Andere opties zoals de containers onderdompelen in water waren praktisch niet uitvoerbaar. De Divisie Havenmeester Rotterdam (DHMR) zorgde ervoor dat het ruim met gepast beleid werd gevuld met havenwater (zie openingsfoto). Hierdoor koelde de lading snel af, met als gevolg dat er steeds minder stoom, waterstof en andere gevaarlijke stoffen vrijkwamen.

Lekbak

Maar ons restte nog een andere uitdaging: de temperatuur van container die op de lekbak stond was inmiddels tot dicht bij het kookpunt gestegen. De container was er zelfs van gaan fluiten op alle aanwezige openingen (foto 3). Daarbij zouden ook - een bekend fenomeen bij aluminiumdross - gevaarlijke stoffen als waterstof, ammoniak en fosfine vrij kunnen komen. De weergoden waren ons gelukkig gunstig gezind (buitentemperatuur -5 °C en een strakke wind uit het oosten). Daardoor, en ook doordat de DHMR een waterscherm had geplaatst (met behulp van een DHMR-incidentbestrijdingsvaartuig) en er geen fosfine in meetbare concentraties vrijkwam, bleef het uiteindelijke effectgebied beperkt tot een afstand van circa 250 meter, inclusief het schip.

De temperatuur van de zich almaar verder opwarmende container kon niet naar beneden worden gebracht door alleen koelen aan de buitenzijde. Dit koelen was echter wel noodzakelijk, omdat metaalbroei overgaat in metaalbrand, met alle gevolgen van dien. Door veel water toe te voeren via



Foto 3: Fluitende container met aluminiumdross (bron: DCMR)

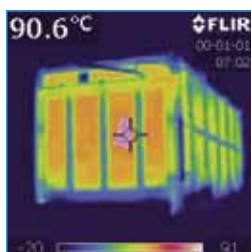


Foto 4: Warmtebeeldopname van de container (bron: DCMR)


Waterstof

Waterstof (H) is het eerste element van het periodiek systeem. Onder normale omstandigheden is het een kleurloos, geurloos en smaakloos gas, gevormd door moleculen H₂. Waterstof is het meest voorkomende element in het heelal en een van de twee belangrijkste onderdelen van water. Van alle stoffen die wij kennen is het de meest licht ontvlambare stof. De belangrijkste toepassing van waterstof is bij de productie van ammoniak. Bij kamertemperatuur is waterstof niet erg reactief, maar het kan in combinatie met zuurstof water vormen. Bij die reactie komt veel energie vrij. Een mengsel van waterstofgas en zuurstofgas noemen we ook wel knalgas, dat met een minimale energie al tot explosie kan worden gebracht. Dit kan dus - zoals in dit artikel beschreven - gebeuren in combinatie met lichtmetaalafval.

speciale ventilatieroosters aan de bovenzijde van de container is deze uiteindelijk afgevuld met water. Helaas is een container niet waterdicht, zodat het proces zich na een uur weer herhaalde (foto 4). In goed overleg met de kapitein is besloten om de container na een laatste afvulsessie snel aan boord terug te plaatsen op de lege plaats in het ruim, dat inmiddels onder water stond. Door het nemen van deze maatregelen werd verdere escalatie (mogelijke explosies en/of metaalbrand) voorkomen.

Na deze acties, die in totaal ruim twaalf uur in beslag namen, was het probleem voorlopig beheersbaar gemaakt. Wat restte waren vier 'verzopen' containers met aluminiumdross die niet mochten worden getransporteerd, en een ruim vol met afvalwater dat verontreinigd was door aluminium en andere stoffen. In gezamenlijk overleg met ladingeigenaar, kapitein, hulpverlenende diensten, IVW (nu IL&T) en een salvagebedrijf werd een plan van aanpak gemaakt voor de verdere afhandeling van dit incident.

Beladingsvoorschrift

Hoewel er met de meeste transporten van lichtmetaalafval weinig tot niets aan de hand is, worden op dit moment bij controles te vaak te hoge LEL-waarden gemeten bij containers met dit materiaal. Om dit probleem een halt toe te roepen zou een beladingsvoorschrift (droog beladen?), of transport in hiervoor speciaal geprepareerde transporteenheden (= met voldoende ventilatie) geen overbodige maatregel zijn. Mogelijk moeten we dit aan de branche overlaten, want incidenten kunnen flink in de papieren lopen, en dan heb ik het nog niet over ongevallen met persoonlijk letsel. Als dit op termijn niet tot een oplossing leidt, zal de wetgever hier mogelijk een uitspraak over moeten doen. 

Martin Meijer is werkzaam als coördinator Chemisch Advies bij het bureau Operationele Taken van DCMR Milieudienst Rijnmond. Hij vervult hier de functies van Adviseur Gevaarlijke Stoffen en Meetplanleider.