

Veiligheidsaspecten bij olieverontreinigingen

In dit deel van de WOCB-wijzer komen de volgende onderwerpen aan de orde:

1. Gevaren voor de gezondheid
2. Brand,- en explosiegevaar
3. Gevaarsaspecten olieproducten
4. Slotopmerkingen



Bij de bestrijding van minerale oliën moet men altijd rekening houden met de veiligheid van het publiek en de bestrijders van de verontreiniging. Minerale oliën kunnen giftig, brandgevaarlijk en explosief zijn

Aardolieproducten kunnen op 3 manieren met het lichaam in contact komen en daarin opgenomen worden, te weten: (1)huid en oogcontact; (2) inademen; (3) inslikken

Indien men minerale olie van het wateroppervlak verwijderd en in een bestrijdingsvaartuig op wil slaan dan moet men tevens rekening houden met de veiligheidseisen, die voor het transport en de overslag van minerale oliën gelden.



Figuur 17.1 **Persoonlijke veiligheidsmiddelen**

Bij incidenten op oppervlaktewateren kan men te maken krijgen met ruwe olie en allerlei producten zoals benzine, kerosine, dieselolie, gasolie smeerolie, stookolie etc.

Met betrekking tot de bestrijding van een verontreiniging kunnen de volgende aspecten een rol spelen.

- Varen door of in de buurt van een (olie)verontreiniging;
- Verwijderen en dus aan boord nemen van de (olie)verontreiniging voor transport; .
- Aspecten van de (olie)verontreiniging die de veiligheid van de gebruikers van het water verstoren.

Een bestrijdingsvaartuig of hulpvaartuig moet soms door de verontreiniging heen of in elk geval zeer dicht in de buurt van de verontreiniging komen om de olie te concentreren en te verwijderen. Hierbij kan men in aanraking komen met de gaswolk die boven een vlek hangt. Afhankelijk van de soort minerale olie en de omstandigheden zoals tijd na de uitstroming, de temperatuur en de windsnelheid moet men rekening houden met giftige concentraties en of explosieve concentraties.

Voor het transport van "gevaarlijke stoffen" over het water heeft men allerlei veiligheidsvoorschriften gemaakt ook een vaartuig dat bij het verwijderen van een verontreiniging wordt ingezet zal zich aan deze veiligheidsvoorschriften moeten houden.

Een verontreiniging kan een negatieve invloed op waterfuncties hebben; de zwemwaterkwaliteit kan dusdanig zijn aangetast dat zwemmen onveilig wordt. Ook kan een explosieve of giftige gaswolk afkomstig van een waterverontreiniging de oever functie aantasten

Dit deeltje van de WOCB-wijzer behandelt de veiligheidsaspecten die bij de bestrijding van (olie)verontreinigingen op of nabij het water een rol spelen.

1 Gevaren voor de gezondheid

De gevaren bij het opruimen van (olie)verontreinigingen van het wateroppervlak zijn enerzijds de gevaren voor de gezondheid en anderzijds het explosie,- en brandgevaar. In dit hoofdstuk wordt op de gevaren voor de gezondheid ingegaan. In hoofdstuk 2 komt het explosie,- en brandgevaar aan de orde.

Minerale olieproducten die over het water worden vervoerd en die bij ongevallen betrokken kunnen raken zijn bijvoorbeeld: vloeibare gassen, condensaat, diesel- gasoliën, benzines, kerosines, smeeroliën, stookoliën, bitumen en ruwe olie. Dit deel van de WOCB-wijzer beperkt zich dan ook tot de gevaarsaspecten van deze stoffen.

Tijdens een bestrijdingsactie kan men als hulpverlener/bestrijder altijd in aanraking komen met eerder genoemde stoffen in vaste, vloeibare of gasvormige toestand.

Huid en oogcontact

Het kortstondig contact van de huid of het oog met minerale olie kan tot een lokale irritatie of intense pijn, maar geen blijvende beschadiging ten gevolge hebben. Bij bestrijdingsacties is de kans op huidcontact met aardolieproducten zeer groot. Nadelige gevolgen kan men vermijden door dit contact zoveel mogelijk te beperken en voorzorgsmaatregelen te nemen (handschoenen of het gebruik van huidbeschermende crème e.d.). Ook het regelmatig met water en zeep reinigen van de huid na contact met olie is belangrijk. Bij olie in het oog moet minstens 10 minuten met stromend water worden gespoeld.

Inademing

Het binnendringen van minerale olie in de luchtwegen en longen kan een lokale irritatie van de luchtwegen en/of andere gevolgen, door opname vanuit de longen in het bloed tot gevolg hebben.

Indien men in contact komt met "olie" dampen of gassen dan dient men er op te letten dat de concentratie van het betreffende product niet boven de MAC-waarde uitkomt. Is dit wel het geval dan dient men een persluchtmasker te gebruiken (zie figuur 17.2).

Inslikken/verslikken

Via de mond en slokdarm bereikt vloeibare of vaste minerale olie het maag-darmstelsel, hetgeen tot lokale irritatie van het maag-darmkanaal tot gevolg kan hebben. Ook kan via het darmkanaal de stof in het bloed terechtkomen.

Verslikken is in dit verband het binnendringen van vloeibare minerale olie in de longen via de luchtpijp. Het verslikken kan gebeuren tijdens het inslikken van minerale olie of na braken. Het gevaar van verslikken is bij dunne olieproducten (lage viscositeit) het grootst en het gevaarlijkst. Het gevaar bestaat uit het krijgen van een acute chemische longontsteking.

De kans op inslikken en verslikken is bij de calamiteiten bestrijding op het water gering. Het komt zelden voor dat een volwassen persoon dit soort producten op deze manier binnen krijgt. Indien dit wel zou gebeuren dan is het drinken van veel water en het gebruik van norit tabletten een eerste hulp maatregel. Snelle medisch hulp blijft noodzakelijk.

Verstikking/Vergiftiging

Giftigheid is het vermogen van een stof om schade toe te brengen aan levende organismen en het menselijke lichaam.

Alle gassen hebben de eigenschap zuurstof te verdringen. Blootstelling aan hoge concentraties van eerder genoemde olieproducten moet om verstikking te voorkomen dan ook zoveel mogelijk worden vermeden.

Bij het beschrijven van de giftige werking van stoffen in het lichaam zijn de begrippen acute en chronische vergiftiging belangrijk. Beide typen vergiftiging kunnen bij een stof voorkomen en (wel) anders van aard zijn.

Acute vergiftiging

We spreken van acute vergiftiging bij een relatief snel optredend effect als gevolg van een kortdurende blootstelling aan vrij grote hoeveelheden stof, in relatie tot de giftigheid van de stof.

Acute vergiftiging is het type vergiftiging waar we bij een calamiteit mee te maken kunnen krijgen. De gevolgen treden kort na de expositie op. Men denkt hierbij aan een tijdsduur van seconden, minuten of enkele uren

Chronische vergiftiging

Bij een chronische vergiftiging gaat het om kleine hoeveelheden stof die gedurende een (zeer) lange tijd door het lichaam worden opgenomen. Daarbij kan het ook lang duren voordat het tot een meetbaar effect komt. Een dergelijke vergiftiging zou bijvoorbeeld in een arbeidssituatie door het regelmatig (onzorgvuldig) werken met een stof kunnen ontstaan.

Andere typen werking die hier nog als voorbeeld genoemd kunnen worden zijn het verwekken van kanker (bijvoorbeeld aromaten; ruwe olie bevat 20 – 30% aromaten), het veroorzaken van allergische reacties en nadelige invloed van stoffen op de gezondheid van het nageslacht.

In ongevalsituaties zijn de "giftige" stoffen die ons via de ademhalingswegen kunnen bereiken als regel het meest riskant. Deze constatering is voor de persoonlijke veiligheid van iemand die bij de bestrijding is betrokken uiteraard van belang. Het kan bij deze giftige stoffen zowel gaan om gassen en dampen, als om fijn verdeelde op lichaamsfuncties werkende vloeistof of vaste stof. De stoffen die in korte tijd dodelijk kunnen zijn, zijn hiervan het meest gevaarlijk. Vooral de stoffen die sterk op de meest vitale functies, zoals de ademhaling of het zenuwstelsel, inwerken zijn daarbij van belang. Dit is bij olie producten gelukkig niet het geval.

Overige gevaren (mechanisch, thermisch)

Voorbeelden van mechanische gevaren zijn rondvliegende delen als gevolg van een explosie, schokgolven en botsingskrachten.

Thermische gevaren zijn er in situaties met extreme temperaturen. Te denken valt aan brandende vloeistof, gasbranden en uiteraard ook "gewone" branden.



1.1 Bepalende factoren bij de mate van vergiftiging

Als er giftige stoffen, zoals benzeen e.d. vrijkomen is er een bepaalde kans dat dit tot vergiftigingen aanleiding geeft. Dit is afhankelijk van:

- de eigenschappen van de stof
- de hoeveelheid giftige stof die in het lichaam wordt opgenomen
- de blootstellingduur
- de wijze waarop de stof het lichaam binnenkomt
- persoonlijke eigenschappen van de blootgestelde persoon

De genoemde vijf factoren bepalen of een stof in een bepaalde situatie nadelige effecten veroorzaakt of niet.

De eigenschappen van de stof

Op welke wijze een stof op ons inwerkt, hangt af van de fysische (gas, vloeibaar, vast) en chemische eigenschappen. Zo kan een zeer reactieve stof (bijvoorbeeld een zuur) in contact met het lichaam zeer plaatselijk werken, namelijk op de plaats waar hij met het lichaamsweefsel in contact komt. Nauwelijks agressieve stoffen zoals de eerder genoemde olieproducten zullen niet zo snel reageren met weefsel op de plaats van contact doch hooguit enige irritatie veroorzaken

Voor vluchtige stoffen zijn de volgende begrippen erg belangrijk: Onder het begrip dampspanning of dampdruk (verzadigingsdruk) van een stof bij een bepaalde temperatuur wordt verstaan de druk die door de verzadigde damp van deze stof bij de gegeven temperatuur wordt uitgeoefend. Dit is van invloed op de snelheid (de hoeveelheid per tijdseenheid) damp/gas die bij omgevings-temperatuur zal worden gevormd.

De absolute dampdichtheid van een damp is de massa, die bij een bepaalde temperatuur en druk in een bepaald volume aanwezig is; dit wordt uitgedrukt in kg/m³. De relatieve dampdichtheid ten opzichte van lucht is de verhouding tussen de massa van een bepaald volume damp en de massa van hetzelfde volume lucht (gemeten bij gelijke temperatuur en druk). Deze informatie vertelt ons of de damp die ontstaat laag bij de grond blijft of, indien deze lichter is dan lucht, snel diffundeert in de omgeving. Beide begrippen vertellen bij juiste interpretatie iets over de mogelijke concentratie stof in de omgeving.

De hoeveelheid giftige stof die in het lichaam wordt opgenomen

De hoeveelheid stof die in het lichaam wordt opgenomen verschilt per persoon. Het is moeilijk te voorspellen of een bepaalde "dosis" giftige stof schadelijk zal zijn voor de gezondheid. Dit is namelijk afhankelijk van de gezondheidstoestand van het slachtoffer, zijn voedingsgewoonten, of hij al eens eerder aan een dergelijke stof is blootgesteld, of hij rookt en of hij regelmatig alcohol gebruikt rookt. Voor een groot aantal stoffen is door ervaring en door dierexperimenten wel ongeveer te voorspellen wat voor effect het op een persoon zal hebben als de blootstellingduur en de wijze van intreden in het lichaam bekend zijn.

De gevolgen kunnen worden ingedeeld in lokale gevolgen die optreden op de plaats van de expositie bijvoorbeeld brandwonden of lichamelijke gevolgen die niet optreden op de plaats van expositie, maar elders in het lichaam bijvoorbeeld flauwvallen tengevolge van blootstelling aan een giftige damp.



Figuur 17.2 Het dragen van persoonlijke beschermingskleding bij de bestrijding van giftige stoffen

De blootstellingsduur

Er bestaat geen duidelijk verband tussen de toegestane expositieduur en de concentratie van een giftige stof in de lucht. Duidelijk is wel dat hoe hoger de concentratie van een giftige stof in de omgeving is, hoe korter men daar kan verblijven zonder schadelijke gevolgen.

De wijze waarop de stof het lichaam binnenkomt

Een vreemde stof kan op de volgende manieren in het lichaam binnenkomen:

- Via de spijsverteringsorganen: vooral vaste stoffen worden zo opgenomen en veelal spelen ongewenste gedragingen hierbij een rol; denk aan eten of roken in verontreinigde ruimten of voordat een eventuele besmetting (aan onder andere de handen) is verwijderd.
- Via de huid: dit is niet alleen bij een beschadigde huid (wond) het geval; veel stoffen dringen ook door de intacte huid. Bekend is het voorbeeld van het wassen van de handen met organische oplosmiddelen.
- Via de ademhalingswegen: dit is de meest bekende wijze waarop een giftige stof wordt opgenomen. Gassen, nevels en stof kunnen in het lichaam doordringen door het inademen van verontreinigde lucht

Persoonlijke eigenschappen van de blootgestelde persoon

De gezondheidstoestand van de blootgestelde persoon is bepalend voor de mate waarin die persoon schade ondervindt van een bepaalde hoeveelheid giftige stof. In aanvulling hierop kan opgemerkt worden dat mensen die al eerder aan een bepaalde schadelijke stof werden blootgesteld in de regel meer last van een volgende blootstelling zullen ondervinden dan personen die voor de eerste keer met die betreffende stof in aanraking komen.



2. Brand, - en explosiegevaar

Ruwe olie bestaat uit een complex mengsel koolwaterstoffen variërend van vluchtige componenten tot teerachtige verbindingen. Met name de vluchtige verbindingen maken ruwe olie zeer brand,- en explosiegevaarlijk. Uit fracties van ruwe olie worden weer diverse producten gemaakt die afhankelijk van hun samenstelling in meer of mindere mate brand en explosie gevaarlijk zijn.

Veel van de koolwaterstofverbindingen zijn brandbaar en de damp van de vloeistof kan, in fijn verdeelde toestand, vermengd met de zuurstof uit de lucht een explosief mengsel vormen. Om echter een explosie te krijgen moet voldaan zijn aan de volgende drie voorwaarden:

- Voldoende brandbaar materiaal;
- Voldoende zuurstof;
- Ontstekingsbron ten behoeve van het inleiden van de reactie.

De bepaling van brand- en/of explosiegevaar gebeurt over het algemeen door het vastleggen van het vlampunt en/of de explosiegrenzen.

2.1 Wettelijke criteria brand,- en explosiegevaar

Het vlampunt is de laagste temperatuur van een vloeistof waarbij deze nog genoeg damp afgeeft om tot ontsteking gebracht te kunnen worden.

Onder explosiegrenzen verstaat men de grenzen van het concentratiegebied waarbinnen een bepaald gas of bepaalde vloeistofdamp gemengd met lucht een explosief mengsel vormt.

In het algemeen geldt het vlampunt als waarde voor de wettelijke eisen bij vervoer, overslag en opslag. In Nederland gelden op het ogenblik de volgende richtlijnen voor het vervoer van brand,- en explosiegevaarlijke stoffen:

- De **VBG** (bepalingen betreffende het vervoer over binnenwateren van gevaarlijke stoffen 1972) die gebaseerd zijn op de regels van de **ADNR** (Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par navire sur le Rhin) voor het vervoer over de Rijn.
- De **IMO** (International Maritime Organization) geeft de bepalingen voor het vervoer door zeeschepen.

Van belang voor vervoer van brandgevaarlijke stoffen is de klasse (zie tabellen 17.1 en 17.2) van de bepalingen welke handelt over deze stoffen en ze groepeerd.

Ook wordt binnen het ADNR een onderscheid gemaakt tussen vloeistoffen die niet of niet in elke verhouding met water mengbaar zijn (A) en vloeistoffen die in elke verhouding met water mengbaar zijn (B).



Figuur 17.3 Brand aan boord van een zeeschip

Subklasse	Vlampunt (met gesloten kroes)	Groepering
3.1	< -18°C	laag vlampunt
3.2	-18°C - 23°C	tussen vlampunt
3.3	-23°C - 61°C	hoog vlampunt

Tabel 17.1 De drie subklassen voor brand en explosie gevaarlijke vloeistoffen die de IMO onderscheidt.

De ADNR kent klasse 3a (de brandbare vloeistoffen), onderverdeeld in subklassen (zie tabel 17.2), waarbij het onderste vlampunt als maatstaf is genomen.

Subklasse	Vlampunt (met gesloten kroes)	Groepering
K*	< 21°C	giftig en licht ontvlambaar
K1	< 21°C	licht ontvlambaar
K2	21°C - 55°C	brandgevaarlijk
K3	55°C - 100°C	brandbaar
*	> 100°C	nauwelijks brandbaar

Tabel 17.2 Klasse indeling brandbare vloeistoffen volgens ADNR.

Voorbeelden:

K*	A benzeen
K1,	A ether, benzine B spiritus, aceton, methanol
K2	A.. terpentine, kerosine B ethanol
K3	A...gasolie, dieselolie, stookolie
*	A plantaardige olie.

Producten met een vlampunt hoger dan 61°C worden als niet brandgevaarlijk beschouwd.



2.2. Relevante eigenschappen m.b.t. het brand,- en explosiegevaar

Veel van de koolwaterstofverbindingen zijn brandbaar en de damp van de vloeistof kan vermengd met zuurstof uit de lucht een explosief mengsel vormen. Bij het bepalen van het brand- en of explosiegevaar spelen de explosiegrenzen en het vlampunt een belangrijke rol. Op de betekenis van de explosiegrenzen en het vlampunt in het kader van de oliebestrijding wordt in deze paragraaf nader ingegaan.

De betekenis van de Explosie Grenzen

Vluchtige componenten kunnen een explosief mengsel vormen met lucht. Bij een omgevingstemperatuur tot 30 °C kunnen de componenten tot koolstofketenlengte C₉ als vluchtige componenten worden beschouwd.

Een explosief mengsel is een bepaalde hoeveelheid gas (de vluchtige componenten) vermengd met een bepaalde hoeveelheid zuurstof uit de lucht. Te weinig vluchtige componenten (gas) vermengd met zuurstof uit lucht vormt geen explosief mengsel (te arm mengsel) en teveel vluchtige componenten (gas) vermengd met de zuurstof uit de lucht vormt ook geen explosief mengsel (te rijk mengsel). Het gebied ertussen wordt aangegeven met explosie grenzen die per stof kunnen verschillen.

Onder de explosiegrenzen verstaat men de grenzen van het concentratiegebied waarbinnen een bepaald gas of bepaalde vloeistofdamp vermengd met lucht een explosief mengsel vormt. De onderste explosiegrens wordt bepaald door het laagste percentage damp(gas) waarbij een damp(gas) mengsel nog tot ontploffing kan worden gebracht. De bovenste explosiegrens wordt bepaald door het hoogste percentage damp(gas) waarbij een damp(gas)mengsel nog tot ontploffing kan worden gebracht. Tussen de onderste en bovenste explosiegrens verloopt de verbranding explosief. Beneden de onderste explosiegrens heeft alleen een reactie plaats wanneer voortdurend warmte van buitenaf wordt toegevoegd; boven de bovenste explosiegrens ontstaat eventueel brand. Het zijn met name de lichtere componenten in ruwe olie die een explosief mengsel veroorzaken.

Om een indicatie van het explosiegevaar te krijgen kan men eenvoudig continu de concentratie van explosieve gassen in de lucht meten m.b.v. een explosiemeter.

De Onderste Explosie Grens wordt hierbij als maatstaf genomen. De gemeten concentratie wordt uitgedrukt in procenten van de Onderste Explosie Grens (OEG), of Lower Explosion Level (LEL) Zolang men onder de concentratie van de Onderste Explosie Grens zit is de situatie veilig.

Als extra veiligheidsnorm kan men het beste hanteren; zolang de gasconcentratie beneden de 10 % van de Onderste Explosie Grens ligt is de situatie veilig voor de vaartuigen die door of in de buurt van een olievlek varen. Zodra de concentratie boven de 10 % van de OEG komt moeten alle vaartuigen het "gevaar gebied" verlaten totdat de situatie weer veilig is. Door deze veiligheidsnorm (10% van de concentratie die net explosief is) te hanteren heeft men voldoende gelegenheid om bijtijds uit het "gevaar gebied" weg te varen.

Alle bestrijdingsvaartuigen die bij een oliebestrijdingsactie worden ingezet moeten dan ook voorzien zijn van een explosiemeter en mensen die hier goed mee om kunnen gaan. Dit geldt in nog sterkere mate voor vaartuigen die als eerste in een olieverontreiniging opereren. Met name bij continue olie lekkages van de bron en zeer grote olievlekken moet men terdege rekening houden met sterke verdamping die kan leiden tot vorming van explosieve gasmengsels.

De betekenis van het vlampunt

Om de brandgevaarlijkheid van een bepaalde olieverontreiniging aan te tonen is de bepaling van het vlampunt de eenvoudigste, snelste en meest gebruikte methode. Het vlampunt is een goede maatstaf voor het gevaar van de vorming van ontplofbare of ontvlambare mengsels.

Het vlampunt is de laagste temperatuur van een vloeistof waarbij deze nog genoeg damp afgeeft om tot ontsteking gebracht te worden.

Zolang het vlampunt (°C) van een olieverontreiniging maar boven de omgevingstemperatuur zit is de situatie relatief veilig, omdat dan nooit voldoende damp (>OEG concentratie) boven de verontreiniging kan ontstaan om een explosief mengsel te krijgen

Het vlampunt van de olie bepaald tevens aan welke veiligheidseisen het vaartuig die deze olie verwijdert, opslaat c.q. transporteert moet voldoen. In het algemeen geldt het vlampunt als waarde voor de wettelijke eisen bij vervoer, overslag en opslag. De IMO (International Maritime Organization) geeft de bepalingen voor het vervoer door zeeschepen. Vaartuigen die, de tijdens een oliebestrijdingsactie, verzamelde olie vervoeren moeten aan wettelijke veiligheidseisen voldoen afhankelijk van het vlampunt van de verzamelde olie. Het transport van olie en olieproducten over zee onderscheidt drie categorieën veiligheidseisen afhankelijk van het vlampunt van de te vervoeren producten. Dit zijn de zgn. tankereisen. Van belang voor vervoer van brandgevaarlijke stoffen is de klasse (Klasse 3.1, 3.2, 3.3 respectievelijk: vlampunt lager dan -18°C, vlampunt vanaf -18°C tot +23°C en vlampunt vanaf 23° tot en met 60°C).

Het vlampunt van de olie kan eenvoudig worden gemeten met een vlampuntmeter (bijvoorbeeld de Setaflashtester). Indien het vlampunt hoger dan 60 °C is worden in principe geen bijzondere tankereisen meer gesteld aan de vaartuigen die deze olie verwijderen. Wel gelden andere eisen, die gesteld worden voor vervoer en opslag van brandbare stoffen, zoals de brandstof voor de voortstuwing. Het vlampunt van de meeste olieproducten (diesel, stookolie, e.d.) voor de voortstuwing heeft een vlampunt > 60 °C. op zee en > 55 °C op binnenwateren

Als criterium voor een vlampunt groter dan 60 °C kan de component C₁₀ gelden (vlampunt C₁₀ = 47 °C en vlampunt C₁₁ = 65 °C). Voor de diverse ruwe oliesoorten kan de verdampingssnelheid afhankelijk van de hoeveelheid, de windsnelheid en de temperatuur en de partiële dampspanningen van de componenten in de olie met behulp van een computer eenvoudig worden berekend. Onder, voor de Zuidelijke Noordzee, meest ongunstige omstandigheden (temperatuur 5 °C en een zeer lage windsnelheid van 1,5 m/s) gelden de volgende tijden waarbinnen de olieverontreiniging een vlampunt boven de 60 °C heeft:



VOLUME VERONTREINIGING	TIJDSDUUR VLAMPUNT > 60 °C
1000 m ³	4 uur na lozing
10000 m ³	10 uur na lozing
20000 m ³	13 uur na lozing
30000 m ³	16 uur na lozing

Tabel 17.3 Tijdsduur vlampunt >60°C

Bij een hogere windsnelheid en of een hogere temperatuur wordt de tijdsduur dat het vlampunt > 60 °C aanzienlijk korter. Bijvoorbeeld bij een temperatuur van 10 °C en een windsnelheid van 8 m/s wordt deze tijd voor een verontreiniging van 1000 m³ ongeveer 1 uur en voor een verontreiniging van 30000 m³ wordt deze tijd ca. 5 uur.

Uit deze tabel blijkt reeds dat de kans dat een olieverontreiniging met een vlampunt < 60 °C moet worden verwijderd klein is, omdat de meeste olieverontreinigingen veel kleiner zijn (gem. 23 m³ op zee en enkele honderden liters op binnen wateren). Daarbij moet men bedenken dat het in de meeste gevallen minstens enkele uren duurt voordat een bestrijdingsvaartuig ter plaatse van een verontreiniging is.

De huidige situatie is, dat in geval van de maatgevende olieverontreiniging op zee van 30000 m³, door een 2^e-lijns olieverwijderingsvaartuig, maximaal de eerste 16 uur (meest ongunstige situatie) niet bestreden zou kunnen worden. Bij de kleinere, veel vaker voorkomende, verontreinigingen (<100 m³ ligt deze tijd veel korter (< 1 uur), omdat de verdamping van lichtere componenten veel sneller gaat. Bij een continue uitstroom van ruwe olie zal door 2^e-lijns olieverwijderingsvaartuigen de bestrijding niet ter hand kunnen worden genomen zolang het vlampunt beneden de 60 °C zit.

Een bestrijdingsactie op zee of op binnenwateren waarbij het vlampunt beneden de 60 °C was en men moest wachten voordat men met de bestrijding kon aanvangen heeft zich in de praktijk echter nog niet voorgedaan omdat het kleine verontreinigingen betrof en het vaak ook nog om stookolie ging. In de haven van Rotterdam, waar men over het algemeen veel sneller ter plaatse is, heeft men wel degelijk met gevaarlijke situaties te maken gehad.

Een vlampuntnorm van 60°C is in de Nederlandse situatie reeds extra veilig omdat de kans dat de temperatuur in een tank boven 60 °C komt te verwaarlozen is, voor de Nederlandse binnenwateren heeft men in verband met ons koudere klimaat deze vlampuntnorm dan ook naar 55 °C gebracht (ADNR-eisen).

Bepaling van het vlampunt

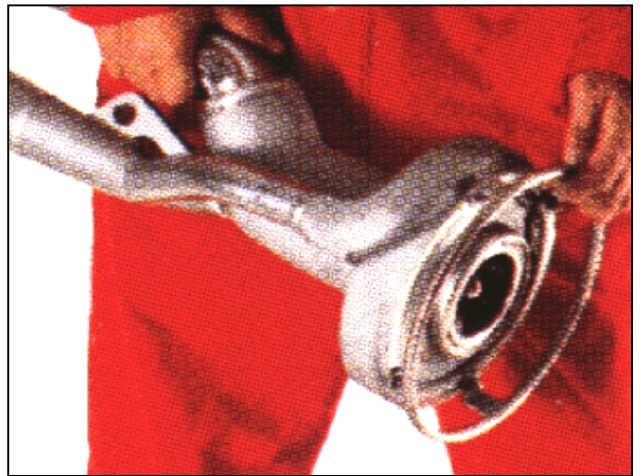
Het vlampunt is geen vaststaand natuurkundig gegeven voor een bepaalde vloeistof. Het is enigermate afhankelijk van de constructie van de beproevingsapparatuur en van de beproevingsmethode. Bij de vlampunt gegevens moet dan ook het type van de beproevingsapparatuur worden aangegeven. Doordat er lange tijd internationale standaardisatie heeft ontbroken zijn er

door verschillende landen verschillende apparatuur en meetprocedures ontwikkeld.

Momenteel zijn er verscheidene standaardapparaten in gebruik die alle op hetzelfde principe gebaseerd zijn: een bepaalde hoeveelheid vloeistof wordt verwarmd, terwijl er met tussenpozen een vlammetje dicht bij het vloeistofoppervlak wordt gebracht. Het vlampunt is de laagste temperatuur waarbij een vlam wordt geconstateerd.

De beproevingsmethoden kunnen in twee hoofdgroepen worden verdeeld het geen afhankelijk is van de gebruikte kroesmethode, open of gesloten.

Bij de open kroesmethode wordt het monster verwarmd in een open kroes tot een bepaalde temperatuur is bereikt. Vervolgens wordt een testvlam aan het oppervlak blootgesteld en wordt er gekeken of er ontsteking plaatsvindt. Indien dit niet gebeurt wordt de temperatuur verhoogd en de procedure herhaald tot er ontvlaming plaatsvindt.



Figuur 17.4 Een hydraulische pomp is in verband met het explosiegevaar het meest geschikt voor het verpompen van minerale olie

De Setaflash-tester

Een snelle methode om het vlampunt te bepalen, is de "flash-no flash"-methode m.b.v. de Setaflash-tester. Hierop wordt de kritische temperatuur (bijvoorbeeld 60°C) ingesteld. Wanneer de kroes op temperatuur is, wordt een oliemonster via een kleine opening in een verder gesloten kroes gedaan. Vervolgens wordt de tijd klok ingesteld, welke na 1 minuut een belsein geeft. In de tussentijd wordt het testvlammetje aangestoken en na de bel wordt dit voorzichtig boven het vloeistofoppervlak gebracht. Als de damp ontvlamt, is het vlampunt lager dan of gelijk aan de kritische temperatuur; zo niet dan ligt het vlampunt boven de kritische temperatuur.

Het vlampunt kan nader bepaald worden door de temperatuur 5°C hoger in te stellen dan de temperatuur waarbij de damp ontvlamde. Was dat niet het geval, dan wordt de temperatuur 5°C lager ingesteld. Vervolgens wordt de beschreven procedure herhaald en wordt weer gekeken of de damp ontvlamt.

Dit verhogen, respectievelijk verlagen van de temperatuur wordt net zo lang herhaald, totdat een interval van 5°C bepaald is waartussen het vlampunt van de olie ligt. Met behulp van



stappen van 1°C kan binnen dit interval het vlampunt nauwkeurig bepaald worden. Het is belangrijk dat voor iedere test een nieuw oliemonster genomen wordt, omdat na een test de vluchtige componenten zijn verdwenen. Deze zijn namelijk of verbrand of in de omgeving verdampd.

De dampspanning

De dampspanning is de druk die optreedt wanneer een vaste of vloeistof in evenwichtstoestand is met zijn eigen damp. Deze dampspanning hangt af van de samenstelling en de temperatuur. Verdamping in een gesloten vat levert een druk op de wand op, die een bepaald maximum bij een bepaalde temperatuur zal bereiken. Dit is de verzadigde dampspanning van de vloeistof bij een bepaalde temperatuur. Omdat de dampspanning stijgt bij verhoging van de temperatuur wordt de vluchtigheid van een stof gemeten door de dampspanning te bepalen bij een vastgestelde temperatuur in een gesloten vat waarin de verhouding vloeistofmonster: vrije ruimte = 1:4. De op deze manier bepaalde dampspanning is bekend als de Reid Vapour Pressure (RVP) beschreven in de Britse norm IP69. De vrije ruimte is bepalend voor de RVP.

Wanneer de vrije ruimte erg klein is zal de dampspanning stijgen en een maximum bereiken. Deze dampspanning wordt True Vapour Pressure (TVP) genoemd. De TVP wordt niet bepaald maar berekend uit een analyse van vloeistofsamenstelling bij een bepaalde temperatuur. Een erg vluchtige vloeistof zal een relatief grote hoeveelheid damp produceren bij lage temperatuur en het vlampunt van zulke vloeistoffen is vergelijkbaar laag. Er bestaat een omgekeerde relatie tussen het vlampunt en de RVP.

De dampspanning geeft naast de verdampbaarheid van de stof ook een indicatie van de druk die kan ontstaan in een scheepstank, vat of andere container waar de stof in wordt opgeslagen.

De ontstekingstemperatuur

Onder de ontstekingstemperatuur verstaat men de temperatuur, waartoe een brandbaar mengsel plaatselijk moet worden verhit om tot ontploffing of verbranding te komen.

De ontstekingstemperatuur is afhankelijk van diverse factoren zoals:

- de zuurstofconcentratie;
- tijd van blootstelling;
- de druk;
- eventueel aanwezige katalysatoren;
- concentratie aan koolwaterstoffen.

De ontstekingstemperatuur behoeft niet alleen veroorzaakt te worden door open vuur (vlammen, e.d.) maar kan ook door vonkvorming, statische elektriciteit of hete oppervlakken zoals bijvoorbeeld kookplaten, stoomleidingen e.d. worden veroorzaakt.

2.3 Explosie-en brandgevaar oliebestrijdingsvaartuigen

In het kader van oliebestrijding zijn twee gevaarsaspecten belangrijk, namelijk:

- het explosie- en brandgevaar t.g.v. het varen door een olieverontreiniging;
- het explosie- en brandgevaar t.g.v. het vervoeren, de opslag en overslag van de opgeveegde olie.



Figuur 17.5 Bij het varen door een olieverontreiniging moet men altijd een explosiemeter gebruiken om te meten of de situatie nog veilig is.

Bij het varen door of in de buurt van een olieplas moet men rekening houden met mogelijke gasvorming boven- of benedenwinds van de olieplas. Deze gasvorming is afhankelijk van:

- de samenstelling van de olie(dampspanning);
- de temperatuur;
- de windkracht;
- de afmetingen van de olieplas (laagdikte en oppervlak).

Voor de meeste olieverontreinigingsituaties de tijdsduur waarna de situatie "veilig" is om met een oliebestrijdingsvaartuig door de olievlek heen te varen zeer kort is. Het vlampunt van de olie moet groter zijn dan de omgevingstemperatuur. Schepen die worden ingezet bij de bestrijding van minerale olie moeten altijd voorzien zijn van een explosiemeter en een vlampuntmeter.



Figuur 17.6 Brandende olieverontreiniging



3. Gevaarsaspecten olieproducten

Minerale olieproducten die over het water worden vervoerd en die bij ongevallen betrokken kunnen raken zijn: vloeibare gassen, condensaat, diesel/gasoliën), benzines, kerosines, smeeroliën, stookoliën, bitumen en ruwe oliën. Veiligheidsaspecten van deze stoffen zijn:

Vloeibare gassen

De gassen die gekoeld of onder druk in vloeibare toestand worden vervoerd zoals methaan-, ethaan- propaan en butaangas worden afhankelijk van hun samenstelling weergasvormig tussen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bij atmosferische druk. Met lucht vormen deze stoffen, zeer brandbare en explosieve mengsels. In hoge concentraties hebben vloeibare gassen een verdovende werking. Een concentratie van 1 volume % van bijvoorbeeld butaan gedurende 10 minuten heeft een slaapverwekkende invloed, maar verder geen lichamelijke gevolgen. Propaan is veel minder verdovend. Dampconcentraties tot 10 volume % zijn niet irriterend voor neus en longen.

Condensaat

Met lucht vormt condensaat, zeer brandbare en explosieve mengsels. Condensaat komt vaak bij de productie van aardgas vrij als bijproduct.

Benzines

Deze producten zijn zeer brandbare mengsels van koolwaterstoffen met een ketenlengte van C_4 tot C_{11} een kooktraject van $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ tot $205\text{ }^{\circ}\text{C}$

Het gevaar van benzines zit met name in de toevoegingen en de hoeveelheid aromaten die het bevat

Kerosines

Deze producten zoals kerosine, petroleum, en vliegtuigbrandstoffen zijn licht brandbare koolwaterstoffen met een ketenlengten van C_{10} tot C_{16} en een kooktraject van $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ tot $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Het vlampunt van deze producten ligt tussen $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $54\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tengevolge van de lage vluchtigheid zullen normaal gesproken geen gevaarlijke situaties ontstaan van giftige concentraties. Alleen in afgesloten ruimten en bij hoge temperaturen kan gevaar bestaan voor ontwikkeling van hoge concentraties, met als gevolg duizeligheid en hoofdpijn.

Gasoliën

Deze producten, zoals dieselolie, huisbrandolie en gasolie, zijn brandbare koolwaterstofmengsels met een ketenlengte van C_{12} tot C_{22} en een kooktraject van $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ tot $370\text{ }^{\circ}\text{C}$. Het vlampunt van deze producten ligt tussen $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Het inademen van hoge concentraties gasolie kan aanleiding geven tot hoofdpijn, misselijkheid en duizeligheid hier geldt weer dat de giftigheid met name door het gehalte aromaten en de toevoegingen wordt bepaald. De vluchtigheid van gasolie is zo laag dat hoge concentraties alleen in afgesloten ruimtes of bij hoge temperaturen zijn te verwachten.

Stookoliën

Deze producten, die residuen van het destillatie of kraakproces zijn hebben een vlampunt tussen de $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Er zijn verschillende soorten stookoliën afhankelijk van de viscositeit Als gevolg van de zeer lage vluchtigheid van stookoliën bestaat er weinig kans op situaties die gevaar voor inademen van giftige concentraties veroorzaken.

Door het hoge aromaat gehalte van de meeste stookoliën zit het gevaar met name in huid contact. Denk bijvoorbeeld aan de Bunker C stookolie van de Erika (1999) waarmee de mensen betrokken bij de vogelslachtofferopvang in aanraking kwamen.

Smeeroliën

Smeeroliën zijn producten met meestal een hoog vlampunt (boven de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) het merendeel van deze producten bevat speciale toevoegingen.

Bitumen

Bitumen zijn mengsels van koolwaterstoffen die vrijkomen als zwaarste product bij de vacuümdestillatie van bepaalde ruwe olie soorten. Bitumen zijn niet brandgevaarlijk

Ruwe olie

Ruwe olie is een complex mengsel van koolwaterstoffen variërend van zeer vluchtige componenten tot teerachtige verbindingen en niet-koolwaterstoffen. Met name de vluchtige componenten (de componenten met een relatieve hoge dampspanning) kunnen een gasconcentratie veroorzaken waarbij de onderste explosiegrens overschreden wordt.

Zoals uit het voorgaande blijkt zullen de vluchtige componenten uit ruwe olie snel verdampt zijn. Als criterium voor een vlampunt groter dan $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ kan de component C_{10} gelden. Voor de diverse ruwe oliemengsels kan de verdampingssnelheid worden berekend op basis van de partiële dampspanningen, berekend uit de samenstelling Het is dus niet mogelijk eenduidig aan te geven na hoeveel tijd het vlampunt van ruwe olie boven de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ is. Dit is blijkt afhankelijk van de windkracht, de hoeveelheid vrijgekomen olie en de temperatuur. Ruwe olie bevat 20 tot 30% aromaten en men moet dan ook de nodige voorzichtigheid inacht nemen.



Figuur 17.7 Explosiegevaar bij een ongecontroleerde spuitsprayer op een platform

4. Slotopmerkingen

Minerale olieproducten die over het water worden vervoerd en die bij ongevallen betrokken kunnen raken zijn: vloeibare gassen, condensaat, diesel/gasoliën, benzines, kerosines, smeeroliën, stookoliën, bitumen en ruwe oliën. Aanraking met deze producten moet altijd zoveel mogelijk worden vermeden.

Alle bestrijdingsvaartuigen die bij een oliebestrijdingsactie kunnen worden ingezet moeten voorzien zijn van een explosiemeter en een vlampuntmeter. De mensen aan boord moeten hier goed mee om kunnen gaan (training). Dit geldt vooral voor vaartuigen die als eerste in een olieverontreiniging opereren.

De meeste lichte producten verdampen zo snel dat verwijderen met mechanische middelen vaak niet meer zinvol is. Gecontroleerd laten verdampen bijvoorbeeld nadat de verontreiniging met een oliekerendscherm is ingedamd is vaak de beste oplossing voor lichte producten zoals condensaat, benzines, gasolie e.d.

Bij het benaderen van een olieverontreiniging dient men zoveel mogelijk vanaf bovenwinds te werken om zo weinig mogelijk met eventuele "giftige" dampen/gassen in contact te komen.

Om een indicatie van het explosiegevaar te krijgen moet men eenvoudig continu de concentratie van explosieve gassen in de lucht meten m.b.v. een explosiemeter. Hierbij dient men rekening te houden dat veel gassen van minerale oliën zwaardere zijn dan lucht. Men dient dan ook op een zo laag mogelijk punt te meten b.v. vlak boven het dek aan boord van een vaartuig.

Bij de bestrijding van olie verontreinigingen met vaartuigen dient men rekening te houden met eventueel explosiegevaar. Om dit gevaar te minimaliseren dient bij een gasconcentratie van meer dan 10 % van de onderste explosie grens het gevarengedebied onmiddellijk te worden verlaten. Blijf bovenwinds van de verontreiniging totdat de situatie weer veilig is.

Om te voorkomen dat de huid met olie in aanraking komt is het gebruik van handschoenen en of beschermende huidcrème aan te bevelen. Ook het regelmatig met water en zeep reinigen van de huid na contact met olie is belangrijk.

Olie producten en ruwe olie met een vlampunt <60 mogen alleen aan boord van een bestrijdingsvaartuig worden genomen als dit aan de "tankereisen" voldoet. De op dit moment bekende Nederlandse oliebestrijdingsschepen kunnen in twee groepen worden ingedeeld:

1^e-lijnsschepen zijn vaartuigen uitgerust als oliebestrijdingsvaartuig die elke oliesoort mogen vegen en vervoeren. Een voorbeeld van een 1^e-lijnsbestrijdingsvaartuig is de Arca Producten zoals benzine, kerosine en condensaat voor zover niet al door verdamping verdwenen mogen alleen met dit type oliebestrijdingsvaartuig worden bestreden. Ook ruwe olie mag zolang deze nog "vers" is (vlampunt <60°C) alleen met dit type vaartuig worden verwijderd.

2^e-lijnsschepen zijn vaartuigen die uitgerust kunnen worden als oliebestrijdingsvaartuig, maar die alleen minerale olie met een vlampunt hoger dan 60°C mogen vegen en vervoeren. Een voorbeeld van een 2^e-lijnsvaartuig is het baggervaartuig Hein Producten zoals verweerde ruwe olie, gasolie en stookolie mogen met dit type vaartuig worden bestreden.

COLOFON

WOCB-wijzer Deel 17: "Veiligheidsaspecten bij olieverontreinigingen" is samengesteld door Dr. Ing. W. Koops in opdracht van de Werkgroep Olie- en Chemicaliën Bestrijding bij ongevallen op het water (WOCB).

Datum: november, 1999
Begeleidingsgroep: Dhr. O. Dijkstra (vz project groep techniek),
Dhr. J.T.G.E. Kramer (vz WOCB) en
Dhr. G. van den Burg (secr. WOCB)
Distributie: WOCB (inlichtingen G. van den Burg)
Secretariaat WOCB: Postbus 3119,
2001 DC HAARLEM,
Tel: (023) 5301301,
Fax: (023) 5301302

Rechten Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de WOCB

