

TRANSPORT AV "SOLVENTS" SOM "BULK-LAST"

K.Wulfert

YRKESHYGIENISK INSTITUTT

ARBEIDSFORSKNINGSINSTITUTTENE
BIBLIOTEKET
Gydas vei 8
Postboks 8149 Oslo Dep. Oslo 1

(Forelesning holdt på "Kurs for Skipskontrollens besiktelsesmenn, Leangkollen, Asker den 20.oktober 1966, kl. 10,00).

Solvent er det engelske ord for "løsemiddel". Kjemisk sett hører disse løsemidler til forskjellige grupper innenfor den s.k. "organisk kjemi". Disse stoffer er karakterisert ved sitt løsningssevne ovenfor fett, oljer, vokser, gummi/ og et flertall av plastprodukter / m. Ved alminnelige temperaturforhold er det fleste løsemidler flytende. Enkelte av dem vil ved lavere temperaturer gå over i fast form. Bensol, f.eks. fryser ved + 4,5°C til en hvit krystallmasse.

I den sjøtekniske transportsjargon har uttrykket "Solvents" nærmest fått hevd for alle væsker av organisk natur / eventuelt bortsett fra mineraloljer og vegetabiliske/ animalske oljer. En rekke substanser som allerede idag transporteres som "Bulk-last" hører kjemisk sett ikke til løsemiddelklassen og man må være klar over at denne utvikling vil fortsette i øket tempo.

Det er derfor nødvendig at alle som har befatning med de problemer som knytter seg til denne transportform, må bli nøyaktig informert med hensyn til de forskjellige stoffer som er eller vil bli aktuell. Man må vokte seg for å tro at det man engang har lært om ekte "Solvents" kan anvendes uten videre på andre flytende stoffer som ikke har samme egenskaper som bensin, nafta o.s.v.

Transport av kjemikalier i dertil passende beholdere, f.eks. "Ballonger" (glass, plast), jernfat, lettmetallfat m.m., er velkjent. For denne transportform er det utarbeidet omfattende kodefiserings- og forpakkingsbestemmelser. Dette arbeide som utføres av IMCO (Inter-Maritim Consultative Organization)/Sub-Committee on the Carriage of Dangerous Goods by Sea /), omfatter ikke Bulk-Last-transporten. Ved IMCO-bestemmelsene er det bl.a. også tatt hensyn til de faremomenter som alltid vil være tilstede når flere substanser ved brekkasje eller lekkasje skulle komme i berøring med hverandre. Derved vil det kunne oppstå kraftige reaksjoner som kan anta eksplosive former med utvikling av giftige gasser o.l.

Det samme risikomoment er til stede ved "Bulk-Laster" så snart det p.g.a. lekkasjer og utettheter blir anledning til sammenblanding av 2 eller flere "reaktive" substanser. Ved de store mengder som det er tale om ved denne transportform vil en slik ufrivillig sammenblanding av substanser resultere i meget alvorlige situasjoner. Man må derfor ved innlastingen påse at visse substanser holdes skarpt atskilt fra hverandre, f.eks. ved at det ligger en tom kufferdam mellom 2 tanker med angjeldende reaktive kjemikalier.

En båt med kjemikalie-last må prinsipielt vurderes som et "flytende kjemikalielager". I tillegg til de faremomenter som også i land alltid er tilstede i slike lagre, kommer det forhold, at angjeldende båt under opphold i sjøen i stor utstrekning vil være overlatt seg selv. Effektiv hjelp utifra kan som oftest ikke påregnes i den første, eventuelt avgjørende periode av en farlig lekkasje eller tillop til brann. Utover dette må man regne med faktorer som er ukjent i land: grunnstøttinger, kollisjoner, stormskader og maskin-brand. Alt dette gjør at det må anvendes et maksimum av sikringstiltak, at alt verne-og sikringsutstyr må være av beste kvalitet og at det må forefinnes i tilstrekkelige mengder. Dessuten må alle ombord være opplært i riktig bruk av dette utstyr. En komplett "lagerliste" med nøyaktige spesifikasjoner må følge med hvert vareparti- den forferdelige uskikk å skipe varer med "fantasinavn" og "kode-nummer" uten samtidig angivelse av varens korrekte kjemiske navn, må det snarest settes en stopper for. Skolering av besetningen for "kjemikaliebåter" (Bulk) vil man i det lange løp heller ikke komme utenom. Jo tidligere de interesserte partnere / offentlige og private/ tar seg av dette "opplæringsproblem" - dets bedre!

Med hensyn til brannfare vil "Solvents" kunne inndeles i 3 grupper

- a) Lett brennbare
- b) brenner når de blir opphetet
- c) "ubrennbar".

Ved all "kjemikaliebrann" må det regnes med utvikling av irriterende og/eller giftige gasser. Et flertall av de ikke brennbare klorholdige kullvannstoffer, f.eks. trikloretylen, perkloretylen, metylkloroform m.m. spaltes i varmen og utvikler sterkt giftige gasser (lungegift). Det samme er tilfelle med fluorholdige kullvannstoffer, f.eks. "Freon"produkter.

Eventuelle helseskader under arbeide med "Solvents", vil kunne skrive seg enten a) fra den flytende vare eller b) fra dampene som utvikles.

Ad a) Hudkontakt med "solvents" medfører p.g.a. disse stoffers fettløsende evne ~~tt~~ en "avfetting" (uttørring) av huden. Slik tørr, fettfattig hud vil lett kunne få rifter og småsår hvor bakterier kan komme til. Ved selve "avfetting" fjernes både hudfettet samt en rekke stoffer som synes å ha en sterk antibakteriell virkning. Ellers vil resultatet av en slik Solvent/ hud-kontakt kunne spenne over hele registeret fra lett kløse og irritasjon til alvorlige hudskader. Ved mere langvarig hudkontakt må man i mange tilfelle regne med at et "solvent" kan vandre tvers gjennom uskadd hud (penetrasjon) og derved komme inn i kroppen. Det er meget farlig å fortsette arbeide med klær som er blitt "gjennomfuktet" med "Solvent". Mere langvarig kontakt mellom hud og solventfuktige klær - eller deler av dem - kan resultere i direkte "sår" (etsinger, s.k. "kjemiske forbrenninger"). Slike arbeidsklær skal derfor skiftes snarest. Man må beskytte ^{mennesket og brygger} ~~mot slike eventuall~~ teter ved hjelp av store forklær, spesielle hansker med lange mansjetter, passende fottøy - og helst ved overfall e.l. av solvent resistent eller frastøtende materiale. Ved fare for "splash" må det nyttes tettsittende briller eller ansiktsskjerm. Fare for "splash" er bl.a. alltid tilstede ved laste-losse-pumpene transport av tilhørende slanger og rørledninger samt demontering av pumper o.l. Dertil kommer rengjøringen av dette utstyr.

Det som er sagt her gjelder for den rene "Solvents". Situasjonen blir atskillig verre når man har å gjøre med utpregete toksiske substanser, f.eks. "Acetonitril" som skipes i bulk, og kalles for "Solvent", men som ikke nyttes som løsemiddel, men som råstoff i plastindustrien. Ikke mindre enn 3 ganger har det / innen forholdsvis kort tid / vært "uhell" under transport resp. lossing av denne meget giftige substans, som opptas tvers gjennom huden samt gjennom lungene ved innånding av dampene. Den omstendighet at vedkommende slapp fra den meget alvorlige situasjon med et sykehusopphold, skal ingen forlede til å si: "det vil helst gå bra". Ved omgang med kjemikalier vil det helst gå galt så snart det ikke tas de nødvendige sikkerhetshensyn i form av spesialventilasjon, friskluftmasker, spesiell arbeidsdress m.m. ~~Man får~~
Man kan ikke regne med at ambulans bilen alltid kan være tilstede

innen "no time". Under pumping av giftige væsker skal man ikke oppholde seg i pumperommet. Det vil alltid være fare for lekkasjer fordi det er vanskelig å finne et "all round" pakningsmateriale som står mot de forskjellige kjemikalier som etter hvert går gjennom pumpene.

Ad b) Samtlige kjemikalier har et s.k. damptrykk, d.v.s. at angjeldende stoff vil gå over i gasstilstand ("vapor", "vapeurs" "Dämpfé"). Dette damptrykk er som oftest forholdsvis ubetydelig hos faste stoffer ved alminnelig temperatur (og trykk). Hos flytende stoffer ("væsker") vil dette damptrykk kunne være meget betydelig. Damptrykket øker med temperaturen, ved kokepunktet er det 1 atmosfære (væsken koker). Tilnærmeelsesvis kan det sies at væsker med høyt kokepunkt har relativt lavt damptrykk ved alm. temperatur (+25°C), mens lavt-kokende væsker vil kunne ha et betydelig damptrykk, endog ved $\pm 0^{\circ}\text{C}$. Selv om den s.k. "flyktighet" ikke løper parallelt med kokepunktene, kan man merke seg at lavt kokende væsker er mere flyktige enn væsker med høyt kokepunkt. (Metylenklorid=Diklormetan, kokepunkt + 40°C, er mere flyktig enn trikloretylen, kokep. + 87°C). "Fordampningen" d.v.s. overganger fra flytende tilstand til damp skjer ikke i ubegrenset omfang. I et lukket rom fordamper akkurat så meget substans som må til for å frembringe det damptrykk som er karakteristisk for vedkommende substans ved angjeldende temperatur. Man får da en s.k. "mettet damp/luftblanding". Dampkonsentrasjonene i slike blandinger kalles for "metningskonsentrasjoner". Avhengig av vedkommende substans og temperatur kan disse konsentrasjoner variere fra brøkdeler av 1 vol % til mange vol %. Like ved overflaten av angjeldende væske ("Solvent" o.l.) vil det alltid være en mettet damp/luftblanding. Dette er også tilfelle like ved en tankvegg hvis maling har "suget seg full med solvent" eller hvor angjeldende "solvent" har klart å trenge seg inn i og bak malingen (eller rustbelegg). Dette forhold gjør at "tomme" tanker kan bli de rene "dødsfeller"! Samtidig utvikles altså et visst overtrykk i det lukkede rum. Ved oppvarmingen øker dette overtrykk - ved avkjøling synker "trykket i tanken". P.g.a. det rådende trykk vil dampene strømme ut av transporttanken ved den minste lekkasje. Mange "solvent"-damper er brennbare. De er dessuten meget ofte irriterende og mere eller mindre bedøvende.

Enkelte av dem er dessuten meget giftige (f.eks. Azetonitril). Man må derfor treffe en rekke ventilatoriske sikringstiltak. Dampene må ledes bort på en slik måte at de ikke kan trenge ned i båten. Flertallet av disse "mettete" damp-luftblandinger er noe tyngre enn luft, de har en tendens til å "krype" nedover trappeoppganger samt å følge langs med fordypninger på dekk. De vil til slutt kunne spre seg over hele båten. Dampene må altså enten føres høyt opp, f.eks. gjennom masten eller ned i vannet. Under normale forhold vil muligheten for utvikling av damper være forholdsvis størst under lasting og lossing, et forhold man må være spesielt oppmerksom på ved transport av sterkt bedøvende eller giftige stoffer.

Ved rengjøring av tankene er det alltid fare for å bli utsatt for damper. Forholdet er velkjent, men ikke desto mindre skjer det hyppig "uhell" og endog meget alvorlige ulykker under rengjøringsarbeide.

De dampkonsentrasjoner som skal til for å irritere (nese, øyne, luftveiene) eller for å fremkalle susestet, hodepine, kvalme m.m., er som oftest meget lave. Dette kan best illustreres ved å nevne noen av de s.k. "yrkeshygieniske grenseverdier". Listen over de "Yrkeshygieniske grenseverdier for 1965" (norsk utgave) utdeles til samtlige kursdeltagere i tilknytning til denne forelesning.

Derved menes mengden av en substans /i dampform/ som kan tillates ved 8-timers arbeide uten at det skulle komme til "påvirkninger" av noen art. Her skal det bare gis noen få eksempler:

6. Av det meget giftige bensol (bens ^{ol})	tillates bare	0,0025 vol%
" toluol (toluen) og xylol		0,020 vol%
" "gasoline" (bens ⁱⁿ)		0,050 vol%
" metylalkohol (metanol)		0,020 vol%
" etylalkohol (sprit)		0,10 vol%
Av det meget giftige acetonitril		0,0040 vol%

De her angitte konsentrasjoner er bare en brøkdel av de s.k. "metningskonsentrasjoner" (ved +25°C). Uten effektive sikringstiltak i form av kraftige ventilasjonsanlegg, helst kombinert med tilsvarende mekanisk frisklufttilførsel, vil det meget snart utvikle seg helsefarlige forhold. Vær oppmerksom på at disse "grenseverdier" ligger langt under den s.k. "nedre eksplosjonsgrense". Luft-dampblandinger, hvor dampenes konsentrasjon ligger

under (resp. opp til) angjeldende "yrkeshygieniske grenseverdier" er både helsesikre og eksplosjonssikre, mens luft-/damp-blandinger som ligger i område mellom "grenseverdiene" og "nedre eksplosjons-grense" vil kunne være meget helsefarlige uten at det foreligger en eksplosjons-risiko!

Under visse forhold kan det også bli nødvendig med friskluftmasker, frisklufthetter m.m. På grunn av et betydelig erfaringsmateriale må det advares mot å bruke masker påsatt filter ("catridge", "patron") ved arbeide og inspeksjon av tankrom o.l. som ikke samtidig får rikelig frisklufttilførsel, vel å merke spesielt der hvor vedkommende oppholder seg! Alt for mange har mistet livet fordi de har gått inn i tanker som inneholdt "damper" i noe større konsentrasjoner. Selv de beste "patroner" vil innen meget kort tid være oppbrukt under slike forhold. Dampene "slår igjennom" og vedkommende kan være bedøvet før han har kunnet bringe seg i sikkerhet. Dertil kommer det forhold at "metningskonsentrasjonen" under visse forhold (lavkokende væske, relativ høy temperatur) kan bli så stor at surstoffkonsentrasjonen nedsettes i faretruende grad. Ennvidere skal det henvises til de tragiske ulykker som har inntruffet i lagerrom og tankrom fordi luftens surstoff (oksygen) var blitt brukt opp av vedkommende last. De som gikk ned i disse rom, med og uten filter-masker ble drept som følge av oksygenmangel innen meget kort tid. Døden inntrådte dels som direkte kvelning, dels ved fall i bevisetløs tilstand. Selv om disse tilfelle ikke har direkte tilknytning til denne forelesning om "Solvent-last", skal et par eksempler nevnes her: Rustning av tankvegger, - spirende korn^{med} samtidig surstoff-forbruk og utvikling av kullsyre, forråtnelse av kornlaster o.l.

La det være en ubrytelig regel: ikke å gå ned i lasterommet uten å ha forvissnet seg om / ved hjelp av passende prøveutstyr / at det finnes tilstrekkelig med oksygen og at luften også ellers er "farefri".

Det har hendt et flertall av meget alvorlige ulykker endog med døden til følge, under arbeide i rom med s.k. "ufarlig last" (bl.a. vegetabiliskeoljer), som viser at man fremdeles ikke kjenner alle momenter som kan gjøre seg gjeldende ved slike situasjoner. Det er derfor best å være "føre vår enn etter snar", - da er det ofte for sent.

Det er selvsagt utelukknet å gjennomgå alle "Solvents" i detalj, men man skal gi en oversikt over de kjemiske grupper som de før-

skjellige "Solvents" hører til:

1) ~~Alkoholer~~

Butanol og
amylalkohol
irriterer huden

De viktigste er metanol (metylalkohol, "tre-sprit"), etanol (etylalkohol, "sprit"), Butanol (butylalkohol) og propanol (propylalkohol). Dampene virker berusende. Damp+/luft-blandinger er eksplosive. Metanol og metanol--dampene står i en særklasse p.g.a. sin store giftighet (lammelser m.m.).

Amylalkohol som også er blitt bulkløst har i dampform en sterk irriterende virkning (øyne, nese, hals) og fremkaller en intens hodepine (med en følelse av "dagen derpå").

2) "Estere"

Sterkt av-
fettende ved
hudkontakt.

Som oftest klare, lettbeveglige væsker. Enkelte har en "fruktaktig" lukt. Til dels lett flyktige. Damp/luft-blandinger er brennbare (eksplosive). Hodepine, susethet, kvalme og i større konsentrasjoner endog narkose (bedøvelse) er karakteristisk for innånding av disse damper. Som eksempel nevnes "Metylacetat", "Etyl-acetat", Butylacetat, Propylacetat samt de forskjellige "Cellosolve-acetater" (Polysolv).

Til disse "estere" hører bl.a. også "Tri-orto-kresylfosfat", en tyktflytende væske av meget liten flyktighet og høyt kokepunkt. Det er selve væsken som representerer en fare.

Den ligner "til forveksling" matolje. Tri-ortokresylfosfat er meget giftig (nervelammelser).

En "forveksling" (?) med matolje har for flere år siden resultert i hundrevis av døde og flere tusen lammelser. Man må unngå hudkontakt.

Ved rengjøring av tankene må det utvises stor forsiktighet og renslighet. Tilsølte arbeidsklær må skiftes snarest.

3) "Eter"

Sterkt avfettende ved hudkontakt.

Her interesserer først og fremst de forskjellige "Cellosolver", f.eks. Metylcellosolve, Etylcellosolve osv (Se også "Carbitol" "Dowanol" o.l). Dampene er irriterende. Enkelte av disse produkter skal ved innånding av dampene i uhensiktsmessige konsentrasjoner kunne gi organskader (nyre, lever). Den "ekte" eter (dietyleter) / narkoseeter/ er flyktig og brannfarlig. (K.p. +35°C) at den neppe vil bli transportert som bulklast.

4) "Ketoner"

Sterkt avfettende ved hudkontakt.

Best kjent er "Aceton", (Kp. 57°C) samt Metyl-Etyl-Keton (MEK) og "Metyl-Isobutylketon" (MIK), ofte kalt "Hexon". Disse stoffer er tildels meget flyktige. Damp/luftblandinger er brennbare (eksplosive). Sterk irritasjon av øye, nese, svelg, bedøvende (hodepine).

5) Klorkullvannstoffer:

Meget sterkt avfettende. Lite eller ikke brennbart. Samtlige er sterkt bedøvende. Enkelte av dem fremkaller organskader (lever, nyre) ved innånding av dampene i større konsentrasjoner

De viktigste er: Metylenklorid, Kloroform, Tetraklorkullstoff (meget giftig!). Trikloretylen, Perkloretylen, Metylkloroform (handelsnavn: "Chlorothene NU" og "Genklene"). Disse stoffer er lett flyktige. Allerede ved forholdsvis lave dampkonsentrasjoner oppstår hodepine, sløvhet, "susethet" og event. kvalme I berøring med "varme": åpen flamme- sveisebrenner - glødende metall - esser o.l. spaltes dampene under dannelsen av meget irriterende og giftige gasser (fosgen, saltsyregass). Denne "varmespalting" skjer også ved kontakt av dampene med glødende tobakk (se også: Rundskriv nr. 218 fra Direktoratet for Statens Arbeidstilsyn.

(Eks.: kloroform, tetraklorkullstoff). Innånding av dampene nedsetter alkoholtoleransen! (Eventuelt "full" etter en flaske øl).

6) Kullvannstoffer.

Sterkt avfettende ved hudkontakt. Bensol går gjennom uskadd hud.

Til disse regnes her de forskjellige petroleumsdestillater : bensiner, white spirit m.m. samt også de s.k. aromatiske kullvannstoffer: bensol, toluol, xylol m.m. Spesielt de lavtkokende destillater er meget ildfarlige og lettflyktige. Dampene er bedøvende og eventuelt lettere irriterende. De høyere kokende destillater danner likeledes irriterende og bedøvende gasser. Av de "aromatiske kullvannstoffer" står bensol (benzene) i en særklasse p.g.a. dampenes store giftighet (blodskader m.m.). Dessuten er bensol-dampene sterkt irriterende (øye, nesen, hals). Toluol (Toluene) og Xylol (Xylene), danner irriterende damper, men disse har ikke bensolens giftige virkning. Samtlige her nevnte damp/luftblandinger er brennbare.

I på blodbilledet

7) "Diverse"

Her skal nevnes forskjellige stoffer som intet har med "Solvents" å gjøre, men som etter erfaringer fra Y.H.I. enten allerede fraktes i Bulk-eller som det var meningen å transportere på denne måte. I alle tilfelle er det tale om væsker.

a) Formalin = 40% vandig oppløsning av formaldehyd. Sterkt etsende (sprut i øyet kan medføre blindhet). Dampene irriterer øye, nese, åndedrettsorganene meget sterkt.

b) Nitrobensol = brennbar, giftig. Blodbildeforandringer. Lukter omtrent som "bitre mandler". Unngå hudkontakt.

c) Pyridin = brennbar, flyktig, giftig. Hodepine, kvalme, irriterer øyne, nese, svelg. Unngå hudkontakt.

d) Iseddik (100%-eddiksyre), etsende, dampene er sterkt irriterende. Unngå hudkontakt. *Sprut i øyet kan medføre blindhet*

Myresyre, kons., sterkt etsende, dampene er stinkende og sterkt irriterende. Sprut i øyet kan medføre blindhet. Unngå hudkontakt.

De under 7) omtalte kjemikalier er nærmest tatt med for å vise hvor lite hensiktsmessig det er å tviholde på uttrykket "Solvents".

Man må heller ikke være blind for den kjennegjerning at også faste kjemikalier, både i grovkornet og i mere fintkornet form kan bli bulklaster (som pumpes inn og ut, akkurat som væsker). Her vil støvproblemet under lossing og lasting melde seg.

I denne forelesning har man forsøkt å gi et kort overblikk over de risikomomenter av yrkeshygienisk art som er knyttet til kjemikalie-transport som "Bulk-last" - fortrinnsvis ved transport av "Solvents" på denne måte.

I "Liste over diverse kjemikalier som aktes transportert som "Bulk-last" ombord", 1964, vil man finne opplysninger vedrørende et større antall kjemikalier som et norsk rederi var interessert i å ta som "Bulk-Last". Listen ble ^{be} utarbeidet av Yrkeshygienisk Institutt for å hjelpe vedkommende rederi ved anskaffelse av det rette verneutstyr og for å informere befalet ombord med hensyn til risikomomentene. Listen gjør selvsagt ikke krav på å være komplett. Ingen liste vil noensinde kunne være det -. Listens eventuelle verdi ligger i de gitte informasjonen. Den er tenkt som veiledning og tilstiles samtlige kursdeltagere sammen med "Listen over de Yrkeshygieniske grenseverdier for 1965". Her er det fortrinnsvis sidene 6 t.o.m. 22, hvor man finner tabellene m.m. vedr. "grenseverdiene", som kan være av interesse for kursdeltagerne. Ellers gjøres oppmerksom på disse verdier revideres hvert år av en fag-komitè i USA. Verdiene gjelder altså bare for 1 år ad gangen. De nye verdier, f.eks. for 1966/67 o.s.v., vil man kunne få ved henvendelse til Y.H.I. (tlf. 46.68.50, Oslo 3, Gydas vei 8) som redigerer den norske utgaven.

Avsluttende tillater man seg å henvise til en liten brosjyre/på 66 sider / "Saker og Ting" - Kjemikalier i håndverk og industri som gir en rekke opplysninger om industrikjemikalier som har interesse i forbindelse med Bulk-Last-problemene. Brosjyren krever ingen kjemiske kunnskaper. Den kan kjøpes hos Vern & Velferd, Munchsgt. 4, Oslo.

Oslo, 27. september 1966.

ARBEIDSFORSKNINGSINSTITUTTENE
BIBLIOTEKET
Gydas vei 8
Postboks 8149 Oslo Dep. Oslo 1