



## Rapportage Kennisvragen over nat vuurwerk Ulicoten

Datum: 10 december 2018  
Ons kenmerk: 2018-000109/VLH/AHS/lpe

RIVM

A. van Leeuwenhoeklaan 9  
3721 MA Bilthoven  
Postbus 1  
3720 BA Bilthoven  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)

T 030 274 91 11  
[info@rivm.nl](mailto:info@rivm.nl)

### Managementsamenvatting

Op verzoek van de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) heeft het Centrum Veiligheid van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) een rapportage opgesteld waarin antwoord wordt gegeven op de door de ILT gestelde kennisvragen over nat vuurwerk. Echter, een aantal deelvragen is nog onbeantwoord. Om deze te beantwoorden doet het RIVM een aantal aanbevelingen.

**Auteur**  
Centrum Veiligheid

Naar aanleiding van het incident in Ulicoten, waarbij het opgeslagen vuurwerk nat is geworden, heeft het RIVM een literatuurstudie uitgevoerd om de risico's hiervan in kaart te brengen. Daarvoor heeft het RIVM geïnventariseerd wat de mogelijke samenstellingen zijn van de flitspoeders, die veel voorkomen in de opgeslagen artikelen, en wat de mogelijke reacties hiervan zijn met water.

De belangrijkste conclusie die het RIVM trekt, is dat met het nat worden van het vuurwerk een gevaarlijke situatie ontstaat. Enerzijds omdat een gevaarlijke hoeveelheid waterstof kan worden gevormd door een relatief klein aantal artikelen. Anderzijds omdat de reactie van water met flitspoeder warmte genereert. Dit kan in het ergste geval leiden tot initiatie van het vuurwerk. Het is op dit moment echter onbekend hoe groot de kans is dat deze effecten optreden. Daarom beveelt het RIVM aan om dit verder uit te zoeken.

Voor een uitgebreide toelichting op deze conclusie wordt korthedshalve verwezen naar de hieronder bijgevoegde rapportage.

# Rapportage Kennisvragen over nat vuurwerk Ulicoten

## 1. Inleiding

Naar aanleiding van het incident in Ulicoten op 28 mei 2018, waarbij opgeslagen vuurwerk nat werd door een defecte sprinklerinstallatie, heeft de ILT<sup>1</sup> het Centrum Veiligheid verzocht na te gaan wat de mogelijke gevolgen zijn van het nat worden van het opgeslagen vuurwerk. De opslag bevat voornamelijk inbeslaggenomen, (illegaal) vuurwerk. Een veelvoorkomend artikel van dit (illegale) vuurwerk bevat flitspoeder.

In deze rapportage wordt ingegaan op de zes kennisvragen die ILT aan RIVM heeft voorgelegd. De samenstelling van de flitspoeders en de risico's bij het nat worden van deze mengsels worden daarbij ook besproken.

Deze rapportage bevat de voorlopige bevindingen van het RIVM op basis van literatuuronderzoek en gesprekken met deskundigen van het NFI. Daarnaast worden suggesties gedaan voor vervolgonderzoek om een afgewogen antwoord te kunnen geven op bepaalde kennisvragen.

## 2. Uitwerking van de kennisvragen

In dit deel van de rapportage geven wij antwoorden op de kennisvragen voor zover dat mogelijk is op basis van de vergaarde informatie.

### 2.1 Wat zijn de mogelijke effecten die kunnen optreden bij nat worden van vuurwerk?

De opgeslagen vuurwerkartikelen bevatten metalen, zoals aluminium en magnesium. Wanneer wordt aangenomen dat het flitspoeder nat is geworden, kunnen deze metalen met water reageren waarbij waterstof wordt gevormd. Bij deze reactie komt warmte vrij, wat zorgt voor opwarming van het flitspoeder. De activeringsenergie van de reactie van bijvoorbeeld aluminium en water is erg laag, waardoor deze opwarming ook zou kunnen leiden tot het ontsteken van de artikelen [1]. Om iets te kunnen zeggen over de waarschijnlijkheid van ontsteking is meer onderzoek nodig (zie 2.6)

### 2.2 Wat is de kans op het optreden van deze effecten en is daarbij onderscheid te maken in de gradatie waarin dat vuurwerk nat is geworden?

Indien het water door het karton dringt tot aan het flitspoeder is het zeer waarschijnlijk dat het aluminium (of een ander metaal) met water reageert. Echter, het is vooralsnog onbekend hoe snel het water door het karton dringt. Om meer inzicht hierover te vergaren en de vraag te kunnen beantwoorden, adviseren wij om de doordringbaarheid van het karton/de hulzen te onderzoeken. Deze experimenten kunnen worden uitgevoerd zonder het flitspoeder. Op basis van de uitkomsten van deze

---

<sup>1</sup> E-mail van 21 juni 2018 van de ILT aan het RIVM.

experimenten kunnen wij een goede schatting maken van de kans op het optreden van de mogelijke effecten en of er een onderscheid is te maken in de mate waarin het vuurwerkartikel nat is geworden.

### **2.3 Is daarbij onderscheid te maken voor verschillende samenstellingen van vuurwerk (bijv. flitspoeder), of magnesiumhoudend vuurwerk? Is de tijdelijke opslag van nat vuurwerk onveiliger dan de opslag van droog vuurwerk?**

We bespreken hier onder meer de verschillende samenstellingen van flitspoeder in vuurwerkartikelen en de mogelijke reactiviteit van het flitspoeder met water. Of nat vuurwerk onveiliger is dan droog vuurwerk zal in een later stadium (in de eindrapportage) kunnen worden beantwoord, omdat hiervoor aanvullende onderzoeken dienen te worden uitgevoerd (zie 2.5 en 2.6).

#### *Samenvatting*

Het nat worden van flitspoeder (mees voorkomende samenstelling aluminium met kaliumperchloraat) kan leiden tot de vorming van waterstof. Deze reactie is exotherm wat betekent dat er warmteontwikkeling optreedt. Echter is het lastig in te schatten of dit kan leiden tot initiatie van de artikelen. Bij reactie met water kan ook de samenstelling van de chloorhoudende componenten veranderen. In theorie is het mogelijk dat de veranderde samenstelling het mengsel gevoeliger maakt voor initiatie, echter de exacte samenstelling zou onderzocht moeten worden. Het gebruik van magnesium of magnalium, zwavel en/of chlooraat in de flitspoeders maakt de mengsels gevoeliger voor initiatie.

#### *Samenstelling flitspoeder*

De samenstelling van flitspoeder kan variëren. De meest gangbare samenstelling bestaat uit aluminiumpoeder en kaliumperchloraat ( $\text{KClO}_4$ ). Het aluminiumpoeder bestaat doorgaans uit kleine deeltjes, waardoor een groot specifiek oppervlak ontstaat waardoor de reactie snel kan verlopen.

Andere metalen die in de flitspoeders worden gebruikt, zijn magnesium en magnalium (een legering van magnesium en aluminium). Hieraan wordt ook soms titanium toegevoegd. Verder worden zwavel en/of nitraatzouten toegevoegd aan het mengsel. In plaats van kaliumperchloraat ( $\text{KClO}_4$ ) wordt ook kaliumchloraat ( $\text{KClO}_3$ ) gebruikt [2, 3].

De samenstelling kan verder divers zijn. Mengsels waarin ook nog nitraatverbinding (bariumnitraat, kaliumnitraat) is verwerkt, zijn ook mogelijk. In sommige artikelen zit ook geperst zwart buskruit (een combinatie van kaliumnitraat, zwavel en koolstof). Kaliumnitraat is een goed oplosbaar zout in water [4]. Wanneer het vuurwerk nat wordt, kan het kaliumnitraat oplossen en zo in contact komen met het aluminium bevattende flitspoeder, en leiden tot de vorming van waterstof.

#### *Reactiviteit van veelgebruikte metalen met water*

In Tabel 1 staat de mate van reactie die optreedt van de metalen aluminium, magnesium en magnalium met verschillende zouten in de

aanwezigheid van water. De reacties vonden plaats op kamertemperatuur [5]. De reacties van aluminium met water en de chloraten zijn in deze experimenten verwaarloosbaar op kamertemperatuur. Echter, de reactie met kaliumnitraat verloopt wel. Magnesium en magnalium vertonen ook hevige reacties met water en de chloraatzouten.

Andere experimenten, die verderop besproken worden, laten echter zien dat ook aluminium met water reageert en dat andere aanwezige stoffen de reactie kunnen versnellen.

*Tabel 1: Reactiviteit van aluminium, magnesium en magnalium met zouten in de aanwezigheid van water op kamertemperatuur. Overgenomen en aangepast uit [5].*

	Aluminium	Magnesium	Magnalium
Gedestilleerd water	o	x	s
KNO <sub>3</sub>	s (xxxx)	xx	x
KClO <sub>3</sub>	o	xxx	x
KClO <sub>4</sub>	o	xxxx	s

- o: no reaction occurs
- s: very slightly attacked but useful in practice
- x: attacked slowly
- xx: attacked considerably
- xxx: attacked actively
- xxxx: attacked violently
- ( ): denotes the resistance when heated to about 60 °C. It also often occurs spontaneously at room temperature in summer.

### *Aluminium en water*

Aluminium kan met water reageren en daarbij wordt waterstof gevormd. Het metallische aluminium wordt dan geoxideerd tot Al<sup>3+</sup> (en treedt zelf op als reductor), water is hierbij de oxidator:  
 $2Al + 3H_2O \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2 + 6OH^-$

De snelheid waarmee deze reactie plaats vindt, hangt af van onder andere de deeltjesgrootte van het aluminium, de mogelijkheid tot het verwijderen van de hydroxylgroepen en/of oxidelaag van het aluminiumoppervlak [6] en de temperatuur.

De oxidelaag kan (deels) verwijderd worden om de reactie met water toch te kunnen laten plaatsvinden. Bij oxidatie van aluminium (Al) met water kan in eerste instantie een klein beetje waterstof (H<sub>2</sub>) vrijkomen. De rest van de reactie vindt dan nog niet plaats, omdat er nog een oxidelaag aanwezig is. Onder bepaalde omstandigheden kan deze oxidelaag verdwijnen en kan 'de rest' van de reactie en waterstofvorming plaatsvinden. Een van deze omstandigheden is de aanwezigheid van nitraatzouten [1]. De zuurtegraad (pH) stijgt tijdens het verloop van de reactie (het wordt basisch), omdat hydroxide-ionen (OH<sup>-</sup>) gevormd worden zoals beschreven in bovenstaande chemische reactievergelijking. Lokale oververhitting vindt mogelijk plaats [6].

De inductietijd<sup>2</sup> van de reactie tussen aluminium en water, met daarin 1% detergent, is geanalyseerd voor verschillende aluminiumpoeders [1]. De reactie vond plaats op 35 °C en de warmteontwikkeling werd gevolgd. Ook is gekeken naar de inductietijd van aluminium en water in de aanwezigheid van een oxiderend zout, KNO<sub>3</sub>. De inductietijd hangt af van het type aluminium dat is gebruikt. De inductietijd tussen aluminium en water verschilt van een paar uur tot oneindig (geen reactie). Met de toevoeging van KNO<sub>3</sub> is in alle gevallen de inductietijd korter dan 12 uur. Ook is gekeken naar het effect van de temperatuur, en dan blijkt dat verhoging van de temperatuur leidt tot een significant kortere inductietijd van de exotherme reactie tussen aluminium en water [1]. De aanwezigheid van nitraatzouten of chloraat verkort de inductietijd en daarbij kan de reactie van aluminium in de aanwezigheid van nitraatzouten leiden tot de vorming van ammoniak (NH<sub>3</sub>) [7]. Indien naast het flitspoeder ook nog zwart buskruit aanwezig is, wat een nitraatzout bevat, of indien het flitspoeder zelf een nitraatzout bevat, verhoogt dit de kans op reactie en de reactiesnelheid.

#### *Magnesium en water*

Voor magnesium is een soortgelijke reactie met water te verwachten. Ook is in Tabel 1 beschreven dat magnesium in water sneller reageert dan aluminium. Bij deze reactie zal ook waterstof worden gevormd.

#### *Perchloraat (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)*

Perchloraat in water is op zichzelf stabiel en zal niet met water reageren. Echter, in waterige oplossing kan het perchloraat wel met aluminium reageren. Het aluminium zal oxideren tot Al<sup>3+</sup> en perchloraat (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) zal reduceren tot chloraat (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Chloraat kan in theorie verder gereduceerd worden/reageren tot het stabiele chloride of tot andere chloriet-/chloride-verbindingen. Onder bijzondere omstandigheden en een lage pH (zure oplossing) zou ook chloorgas (Cl<sub>2</sub>) gevormd kunnen worden. Dit is echter niet te verwachten aangezien de reactie van aluminium en water zorgt voor een hoge pH/basische omstandigheden. De gevormde componenten kunnen dus afhangen van de hoeveelheid water die in contact komt met het flitspoeder. Daarom is het van belang om nadere testen uit te voeren over de specifieke samenstelling van flitspoeder als het nat is geworden en de mogelijke gevaren ervan te bepalen als het is opgedroogd.

#### *Chloraat (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>)*

Bij de (explosieve) reactie tussen aluminium en chloraat kan chloorgas (Cl<sub>2</sub>(g)) gevormd worden. Het gebruik van chloraat maakt het mengsel instabieler ten opzichte van het gebruik van perchloraat [8-10].

#### *Zwavel*

De toevoeging van zwavel aan een aluminium/chloraat of aluminium/perchloraat mengsel zorgt voor een hogere reactiviteit van het mengsel [10].

#### *Magnesium, magnesium/aluminium mengsels en magnalium (AlMg legering)*

---

<sup>2</sup> Tijd die verstrijkt voordat de (chemische) reactie start.

Magnesium heeft een hogere reactiviteit dan aluminium wanneer het gemengd wordt met een oxidator. Nakamura *et al.* hebben geobserveerd dat commercieel magnalium een tussenliggende reactiviteit had. Het mechanisch legeren van magnesium en aluminium resulteerde in de hoogste reactiviteit [11].

#### *Voortplanting explosies van artikelen met flitspoeder*

Watson *et al.* hebben testen uitgevoerd met het verhinderen van voortplanting van explosies voor verschillende soorten flitspoeders. Verschillende configuraties zijn getest en verschillende diktes/hoeveelheden afscheiding tussen de artikelen. Flitspoeder met o.a. aluminium en perchloraat en magnesium en perchloraat zijn getest [12]. Het is lastig om een domino-effect van de explosies te verhinderen tussen de verschillende artikelen.

### **2.4 Als er geen vuur is, zoals bij deze calamiteit, kan zich dan een gevaarlijke hoeveelheid waterstofgas vormen?**

De onderste explosiegrens van waterstof ligt op 4,1%, wat overeenkomt met 0,041 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> per m<sup>3</sup>. Voor de vorming van deze hoeveelheid waterstof is per m<sup>3</sup> 29 g<sup>3</sup> aluminium nodig. In de meest gangbare artikelen zit 25-35 g flitspoeder, dat tot ongeveer 40% uit aluminium bestaat [2-4]. Dit komt overeen met 10-14 g aluminium per artikel. Voor de vorming van een gevaarlijke hoeveelheid waterstof is dus ongeveer de inhoud van 2 of 3 artikelen nodig (per m<sup>3</sup>). Indien de bunker circa 2 meter hoog is, zijn dit 4 tot 6 artikelen per m<sup>2</sup>. Voor het grootste type bunker, type A (200 m<sup>2</sup>), in Ulicoten komt dit neer op 800 tot 1200 artikelen.

Echter, de ruimte zal waarschijnlijk geventileerd zijn en al het aluminium zal niet in een keer reageren. Bovendien hangt de reactiesnelheid van het aluminium met water ook af van hoe nat het vuurwerk is geworden en hoeveel water er doordringt tot het flitspoeder. Verder is de deeltjesgrootte van het aluminium een belangrijke parameter voor de reactiesnelheid, hoe kleiner de deeltjes des te sneller de reactie zal verlopen.

### **2.5 Zijn er ten aanzien van de bovengenoemde vragen nog opmerkingen te maken omdat het bij Ulicoten om bijzonder en/of inbeslaggenomen deels onbekend vuurwerk gaat?**

De effecten die optreden bij het opdrogen van het vuurwerk zijn onbekend. De samenstelling van het mengsel (met name de chloorzouten) kan veranderen door reactie met water. Een andere samenstelling kan leiden tot een hogere gevoeligheid van de artikelen na opdrogen dan ervoor. Daarom adviseren wij om aanvullende testen uit te voeren met de vuurwerkartikelen door ze bijvoorbeeld onder te dompelen in water en de reactie te monitoren. Daarnaast kan dan na opdrogen van de vuurwerkartikelen de samenstelling worden onderzocht, en zo kan bepaald worden of het opdrogen een additioneel risico geeft.

---

<sup>3</sup> Bij atmosferische druk, 1 bar en 25 °C.

## **2.6 Zijn er extra of andere maatregelen nodig om deze effecten bij tijdelijk opslag in Ulicoten te voorkomen?**

Om deze vraag te kunnen beantwoorden is aanvullend onderzoek nodig en daarom doen wij de volgende voorstellen voor aanvullend onderzoek. De doordringbaarheid van het karton door water en hoe lang het duurt voordat het water het flitspoeder bereikt zijn onbekend. Daarom adviseren wij om de doordringbaarheid van de lege kartonnen hulzen te testen (zie 2.2).

Daarnaast is onbekend wat het uiteindelijke effect is van water op het flitspoeder en of dit leidt tot het ontsteken van het artikel. Daarom adviseren wij om de reactie van een artikel met flitspoeder in water te testen. Met dit experiment zou additioneel ook gekeken kunnen worden naar de gassen die worden gevormd. Ook zou de inhoud na het opdrogen (indien het artikel niet ontsteekt) van het flitspoeder kunnen worden geanalyseerd. Zo zou bepaald kunnen worden of het flitspoeder na opdrogen mogelijk gevoeliger is voor initiatie (zie 2.3 en 2.5).

## **3. Conclusies en aanbevelingen**

De vuurwerkartikelen die liggen opgeslagen bevatten flitspoeder, wat over het algemeen bestaat uit aluminium en kaliumperchloraat. Hieraan kunnen ook componenten zoals zwavel, nitraatzouten of titanium toegevoegd zijn. In plaats van aluminium komt ook magnesium of magnalium als metaal voor en in plaats van kaliumperchloraat wordt ook kaliumchloraat gebruikt. Indien deze flitspoeders met water in aanraking komen kan het metaal met water reageren en ontstaat waterstof. Een gevaarlijke hoeveelheid waterstof kan al gevormd worden door 2-3 artikelen per m<sup>3</sup>. Nitraatzouten, afkomstig uit het flitspoeder of het soms aanwezige zwart buskruit, kunnen de inductietijd van de reactie van het aluminium met water verkorten.

Echter, de doordringbaarheid van het karton is een onbekende factor en daarom adviseren wij om dit verder te onderzoeken. Dit kan door het testen van de doordringbaarheid van water in lege kartonnen hulzen of hulzen die gevuld zijn met een teststof (geen flitspoeders). Daarbij is het onduidelijk of het nat worden van vuurwerkartikelen met flitspoeder kan leiden tot ontsteking van de artikelen. Daarom adviseren wij om een tweede serie experimenten uit te voeren waarbij de artikelen met flitspoeder worden ondergedompeld in water. Zo kan de reactie worden gevolgd en vervolgens kan de samenstelling worden geanalyseerd na het drogen van deze artikelen. Daarmee kan worden bepaald of de samenstelling verandert tijdens de reactie met water en of dit leidt tot een verhoogd risico op ontsteking.

## **4. Referenties**

- [1] I. Matsui and S. Hatanaka, "Thermal properties of aluminium-water systems measured with microcalorimetry," presented at the International Symposium on Fireworks, Omagari, Japan, 2017.

- [2] "Proposals on the US- and HSL flash composition tests," United Nations ST/SG/AC.10/C.3/2015/34, 2015.
- [3] "Comments on the apparatus, materials and criteria of US- and HSL flash composition tests," United Nations UN/SCETDG/45/INF.19, 2014.
- [4] K. Bezemer, R. Woortmeijer, M. Koeberg, P. Schoenmakers, and A. van Asten, "Multicomponent characterization and differentiation of flash bangers - Part I: Sample collection and visual examination," *Forensic Sci Int*, vol. 290, pp. 327-335, Sep 2018.
- [5] T. Shimizu, "Chemical components of fireworks compositions," in *Pyrotechnic Chemistry, Pyrotechnic Reference Series, No. 4*, 2004.
- [6] L. M. Nikolaevich, "Reaction of Aluminum Powders with Liquid Water and Steam," in *Metal Nanopowders*, A. Gromov and U. Teipel, Eds., 2014.
- [7] H. Nakamura, M. Akiyoshi, Y. Hara, and T. Nagaishi, "Reaction of aluminium with water and salts solution," presented at the International Symposium of Fireworks, Naples, Italy, 2000.
- [8] T. M. Klapötke, F. X. Steemann, and M. Suceška, "Binary flash compositions - A theoretical and practical study," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 38, no. 1, pp. 29-34, 2013.
- [9] C. Jennings-White and K. L. Kosanke, "Hazardous chemical combinations: a discussion," *Journal of Pyrotechnics*, vol. 2, pp. 333-345, 1995.
- [10] Y. Takishita and F. Hosoya, "On the dangerous composition of potassium chlorate with sulphur," presented at the International Symposium on Fireworks, Shiga, Japan, 2005.
- [11] M. Oguchi, H. Nakamura, and M. Akiyoshi, "The reactivity of magnesium, magnalium and aluminium powder," presented at the International Symposium on Fireworks, Shiga, Japan, 2005.
- [12] S. C. Watson and D. A. Pier, "Preventing propagation between packaged flash composition charges," presented at the International Symposium on Fireworks, Changsha, China, 2013.