

Anlagensicherheit

Lehren aus Ereignissen

Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Bewertung chemischer Reaktionen und thermisch sensibler Stoffe



R 007
Ausgabe 1/2025
(Überarbeitung der Ausgabe 4/2011)

Inhaltsverzeichnis dieses Ausdrucks

Titel	3
1 Einleitung	3
2 Lehren aus den Ereignissen	4
3 Ereignisse während chemischer Umsetzungen	5
3.1 Unbekannte Nebenreaktion hebt eigensicheres Verfahren aus	5
3.2 Anlagenverlust infolge Überdosierung von Wasserstoffperoxid beim Bleichen	12
3.3 Zersetzung infolge versehentlichen Eintrags katalytisch wirkender Korrosionsprodukte	17
3.4 Ungewollte Polymerisation infolge mangelnder Stabilisierung	19
3.5 Unerwartete Bildung von Distickstoffoxid bei der Hydrierung einer Nitroverbindung	20
3.6 Unerkannter Wärmeeintrag in einen Reaktor	21
3.7 Stoffverwechslung führt zu Totalverlust einer Anlage	23
4 Ereignisse bei der Lagerung und Bereitstellung	27
4.1 Oleumaustritt infolge zukristallisierter Gaspendelleitung	27
4.2 Durchgehreaktion infolge unzureichender Durchmischung in einem Lagertank	28
4.3 Zersetzung eines Peroxids infolge unterbrochener Kühlkette	29
4.4 Zersetzung einer wasserstoffperoxidhaltigen Formulierung infolge verlängerter Lagerzeit ..	30
4.5 Zu lange Warmlagerung infolge Fehlinterpretation des Sicherheitsdatenblattes	31
5 Ereignisse in Nebenanlagen	31
5.1 Filterbrand infolge Überhitzung durch elektrische Begleitheizung	32
5.2 Produktaustritt durch unbemerkte Akkumulation von Verunreinigungen im Waschkreislauf ..	34
5.3 Bildung von Stickstofftrichlorid infolge unerkannter Ammoniumsalz-Rückstände	35
5.4 Wasserstoffbildung durch unbemerkte pH-Wert-Verschiebung	35
6 Ereignisse bei der Abfallbeseitigung	38
6.1 Reaktandenakkumulation infolge falscher Reihenfolge der Arbeitsschritte	38
6.2 Unerwartete Phosphanbildung beim Umgang mit Phosphor-III-Verbindungen	39
Anhang 1: Literaturverzeichnis	40
Bildnachweis	43
Sonstiges	44

Die vorliegende Schrift konzentriert sich auf wesentliche Punkte einzelner Vorschriften und Regeln. Sie nennt deswegen nicht alle im Einzelfall erforderlichen Maßnahmen. Seit Erscheinen der Schrift können sich darüber hinaus der Stand der Technik und die Rechtsgrundlagen geändert haben.

Diese Schrift wurde sorgfältig erstellt. Dies befreit nicht von der Pflicht und Verantwortung, die Angaben auf Vollständigkeit, Aktualität und Richtigkeit selbst zu überprüfen.

Das Arbeitsschutzgesetz spricht vom Arbeitgeber, das Sozialgesetzbuch VII und die Unfallverhütungsvorschriften der Unfallversicherungsträger vom Unternehmer. Beide Begriffe sind nicht völlig identisch, weil Unternehmerinnen oder Unternehmer nicht notwendigerweise Beschäftigte haben. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Thematik ergeben sich daraus keine relevanten Unterschiede, sodass „die Unternehmerin oder der Unternehmer“ verwendet wird.

1 Einleitung

Wenngleich der Sicherheitsstandard in verfahrenstechnischen Anlagen im Allgemeinen recht hoch ist, kommt es dennoch immer wieder zu unerwünschten und unerwarteten Ereignissen. Die Lehren daraus zu ziehen und Erfahrungen zu teilen, ist unter Sicherheitsexperten gute und geübte Praxis.¹ Ziel dieser Schrift ist insbesondere die Sensibilisierung für Faktoren, die aus dem Blickwinkel der Anlagen- und Prozesssicherheit bei der Planung und dem Betrieb von Prozessanlagen berücksichtigt werden sollten.

Vorangestellt ist ein bedeutendes Ereignis im Zusammenhang mit einer durchgehenden Reaktion: der Störfall in Frankfurt-Griesheim am 22.02.1993, der Anlass zur Erstellung der technischen Regel Anlagensicherheit TRAS 410 „Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen“² gab. Bei der Darstellung soll verdeutlicht werden, wie umfangreich die Ursachenanalyse sein kann und dass bei unkontrolliert verlaufenden chemischen Reaktionen hinter den augenfälligen Ursachen oft ein vielschichtiges und komplexes Problem steckt.

„Der Mensch hat dreierlei Wege, klug zu handeln: erstens durch Nachdenken, das ist das Edelste, zweitens durch Nachahmen, das ist das Leichteste, und drittens durch Erfahrung, das ist das Bitterste.“
Konfuzius (551–479 v. Chr.)

Bei der Bewertung durchgehender Reaktionen und der Festlegung entsprechender Maßnahmen zu ihrer Beherrschung ist darauf hinzuweisen, dass die Maßnahmen des „klassischen“ Explosionsschutzes nicht wirksam sind. Im Gegensatz zu Explosionen in der Gas-/Dampf- oder Staubphase sind Wärmeexplosionen (manchmal auch als thermische Explosionen bezeichnet) keine typischen Verbrennungsreaktionen (diese werden in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe TRGS 720 ff.³ beschrieben). Da die Prozesse nicht in der Gasphase, sondern in der kondensierten Phase stattfinden, greift das Konzept der Ex-Zonen nicht.

„Jeder Fehler erscheint unglaublich dumm, wenn andere ihn begehen.“
Georg Christoph Lichtenberg (1742–1799)

Weil thermische Explosionen nicht zwingend auf die Anwesenheit von Sauerstoff angewiesen sind, ist ein Sauerstoffausschluss als Schutzkonzept unwirksam. Daher können Maßnahmen zur Verhinderung von Wärmeexplosionen auch nicht durch das Explosionsschutzdokument gemäß § 6 Absatz 9 der Gefahrstoffverordnung⁴ erfasst werden.

Ein besonderer Dank gilt allen, die für diese Schrift Berichte von Ereignissen zur Verfügung gestellt und diese in gemeinsamer Arbeit aufgearbeitet haben.

„Erfahrungen sind stets dann von Nutzen, wenn man sie hat, bevor man sie machen muss.“

- 1 Siehe Anhang 1 Nr. 31–33
- 2 Siehe Anhang 1 Nr. 1–4
- 3 Siehe Anhang 1 Nr. 6–12
- 4 Siehe Anhang 1 Nr. 5

2 Lehren aus den Ereignissen

Ereignisse stellen sich meist als eine Verkettung mehrerer unabhängiger Störungen, menschlicher Fehler und ungünstiger Begleitumstände dar. Meist hätte keiner der aufgetretenen Fehler oder Störungen alleine ausgereicht, das Ereignis zu ermöglichen, erst das Zusammenkommen aller Einzelfaktoren führte zu dem Schaden. Eine anschauliche Darstellung dieser These ist das „Schweizer-Käse-Modell“ des britischen Psychologen James Reason⁵. Es vergleicht die unterschiedlichen Sicherheitsebenen mit hintereinander liegenden Käsescheiben. Die Löcher im Käse sind ein Bild für die Unvollkommenheit der Sicherheits- oder Schutzmaßnahmen in einem Sicherheitssystem. Eignet sich ein Fehler, so kann die Ebene durch ein Käseloch durchdrungen werden. Aber bei einem funktionierenden System wird das Szenario von der nächsten Käsescheibe als Sicherheitsbarriere gestoppt. Um die Wahrscheinlichkeit von Ereignissen zu reduzieren, müssen also die „Anzahl“ und die „Größe“ der Löcher möglichst minimiert werden.

In Analogie zu dem Modell von Reason zeigt Abbildung 1 das Konzept als rotierende Scheiben. Diese repräsentieren als allgemeine Lehren für die sichere Beherrschung von Prozessen die Schutzebenen:

- > **Kreativ nachdenken.** Mit Hilfe einer systematischen Sicherheitsbetrachtung und der konsequenten Anwendung des vorhandenen Wissens sind die meisten Ereignisse vermeidbar. Im Rahmen von Sicherheitsbetrachtungen sind mögliche Abweichungen vom bestimmungsgemäßen Betrieb mit den entsprechenden Ursachen und resultierenden Auswirkungen zu evaluieren. Beispielsweise sind (bezogen auf die stofflichen Aspekte der nachfolgenden Ereignisse) auch Konzentrationsverschiebungen durch witterungsbedingte Zustandsänderungen der eingesetzten Stoffe (wie das Ausfrieren von Stabilisatoren oder das Verdunsten von Lösemittel) sowie Betriebsstörungen (die zu längeren Verweilzeiten führen können) zu betrachten. Auf dieser Basis sind angemessene Maßnahmen zur Ereignisverhinderung und gegebenenfalls Schadensbegrenzung zu planen und umzusetzen. Das PAAG/HAZOP-Verfahren⁶ bietet hierzu einen besonders kreativen Ansatz.

- > **Bekanntes festhalten, nicht Bekanntes ermitteln.** Für eine Beurteilung der Gefahrenpotenziale muss möglichst umfangreiches Wissen zu den verwendeten und gebildeten Stoffen, zu Reaktionen und Nebenreaktionen und den entsprechenden Randbedingungen vorliegen. Dies erfordert auch einen Blick über die bestimmungsgemäßen Bereiche der Prozessparameter wie Temperatur, Druck und Stoffkonzentration hinaus.⁷ Bei der Verwendung von Literaturdaten ist zu berücksichtigen, dass Hinweise zur thermischen Stabilität in Sicherheitsdatenblättern ohne Angabe der Prüfmethode und Randbedingungen wertlos sind. Die thermische Stabilität von Stoffen kann sich beispielsweise durch langsame Veränderungen bzw. Alterungsprozesse verändern. Die für einen Reinstoff bestimmte thermische Stabilität kann in einem Stoffgemisch oder durch geringe Konzentrationen an Verunreinigungen deutlich herabgesetzt sein. Weiterhin sind auch Aspekte wie zum Beispiel Wechselwirkungen mit Werkstoffen und Dichtungsmaterialien, die Effektivität der Durchmischung und der Kühlung bzw. Beheizung zu berücksichtigen.

- > **Fokus nicht zu eng fassen.** Auch scheinbar unwichtige Prozessschritte in Nebenanlagen wie Lagerung oder Aufarbeitung von Abgas, Abwasser und Abfall können ein erhebliches thermisches Potenzial enthalten. Diesen Prozessschritten sollte in Sicherheitsbetrachtungen die gleiche Aufmerksamkeit wie der eigentlichen Synthesereaktion gewidmet werden.⁸

- > **Keine Änderung ohne Sicherheitsbetrachtung.**⁹ Dieser Grundsatz gilt für alle Arten von Änderungen: bei der Einführung neuer Stoffe oder Synthesewegen im Verfahren, bei neuen Bezugsquellen für Einsatzstoffe, bei der Modifikation der Prozessparameter, bei geänderten Apparatekonfigurationen im Prozess sowie bei organisatorischen Änderungen von Zuständigkeiten und Kompetenzen. Insbesondere müssen auch temporär begrenzte Änderungen und Improvisationen sicherheitstechnisch hinterfragt werden.

- > **Vorhandenes Wissen auf Plausibilität und Zutreffen hinterfragen.** Auch das als sicher Erachtete muss immer wieder neu auf seine Wirksamkeit und Zuverlässigkeit im praktischen Betrieb hinterfragt werden.

- > **Ermitteltes Wissen weitergeben und kommunizieren.** Weiterbildung und Training sind zentrale organisatorische Aspekte der Sicherheit. Dazu zählt auch die entsprechende Dokumentation des Wissens und deren kontinuierliche Fortschreibung und Aktualisierung.

5 Siehe Anhang 1 Nr. 27

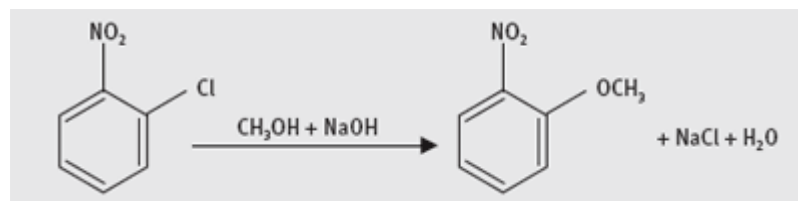
6 Siehe Anhang 1 Nr. 26

7 Siehe Anhang 1 Nr. 13–21

8 Siehe Anhang 1 Nr. 24–25

9 Siehe Anhang 1 Nr. 22–23

Abbildung 2: Bestimmungsgemäße Reaktion



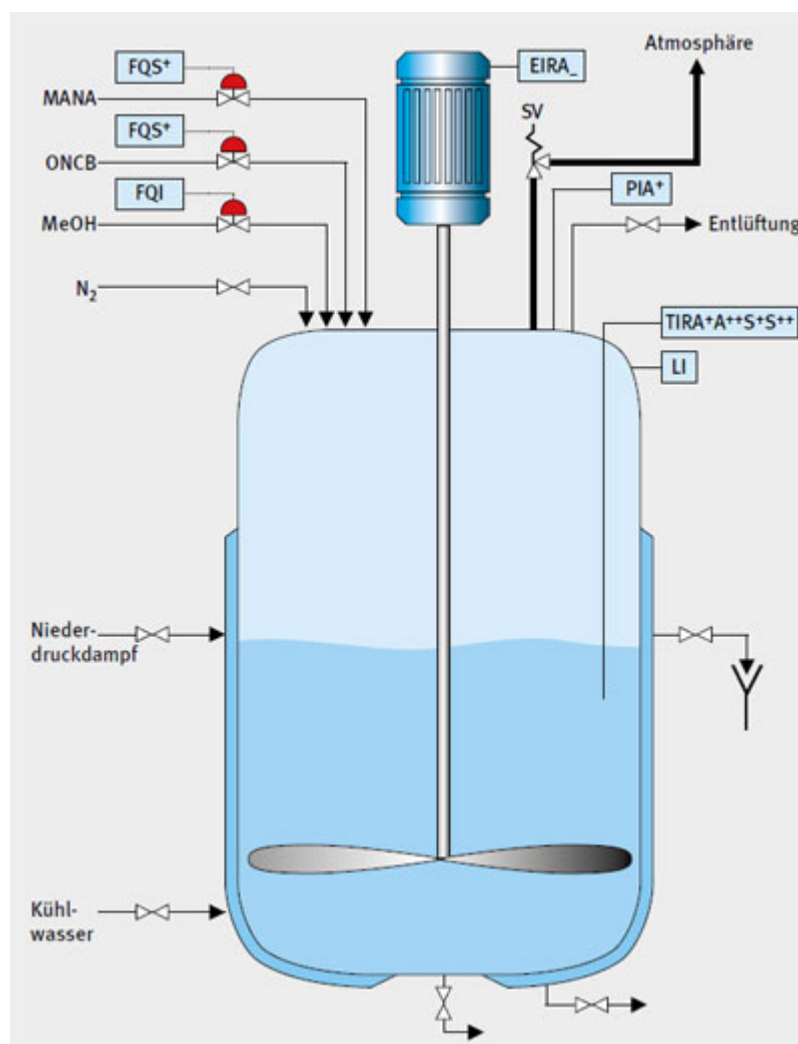
© BG RCI

In einem 36 m³ fassenden Rührbehälter werden hierzu 2800 Liter Methanol vorgelegt und unter Rühren 5800 Liter o-Nitrochlorbenzol zugepumpt. Anschließend ist der Rührer abzustellen und der korrekte Füllstand des Reaktionsapparates zu prüfen.

Zur Inertisierung werden 3 bar Stickstoff aufgedrückt, so dass der Restsauerstoffgehalt unter 8 Vol.-% abgesenkt wird. Bewusst wird auf eine vollständige Verdrängung des Sauerstoffs im Gasraum (zum Beispiel mittels Stickstoffspülung oder dauerhafte Überlagerung) verzichtet.

Nach diesen Vorbereitungsschritten wird der Inhalt unter Rühren auf 80 °C erwärmt und über 5 Stunden 15.800 Liter methanolische Natronlauge kalt zudosiert. Der Mantel wird mit Niederdruckdampf beheizt. Die Reaktion ist schwach exotherm, das Gemisch wird durch gelegentliches Kühlen auf Reaktionstemperatur gehalten.

Abbildung 3: Mess- und regeltechnische Ausrüstung des Reaktors



© BG RCI

EIRA_:	Wirkleistungsmessung des Rührers mit Anzeige, Registrierung und Alarmierung
FQS ⁺ /FQI:	Mengenmessung mit Abschaltung bzw. Anzeige
LI:	Standmessung mit Anzeige
PIA ⁺ :	Druckmessung mit Anzeige und Alarmierung
SV:	Sicherheitsventil
TIRA ⁺ A ⁺⁺ S ⁺⁺ :	Temperaturmessung mit Anzeige, Registrierung und zwei Grenzwerten für Alarme und Schaltwerte (siehe nachfolgenden Text)

Die Innentemperatur des Reaktors wird gemessen sowie in der Messwarte angezeigt und registriert (TIR). Bei Überschreiten eines ersten Grenzwertes wird alarmiert und die Heizung abgeschaltet (A⁺S⁺), bei dem zweiten Grenzwert wird automatisch die Kühlung eingeleitet (A⁺⁺S⁺⁺). Der Rührer ist über eine Wirkleistungsmessung überwacht, die über einen Tiefalarm einen Rührerstillstand signalisiert (EIRA_). Abbildung 3 zeigt die mess- und regeltechnische Ausrüstung des Reaktors.

Das Verhältnis von ONCB zu MANA ist stöchiometrisch, Methanol ist als Lösungsmittel erforderlich. Die beiden Reaktionskomponenten sind dennoch nicht miteinander mischbar. Erst mit vollständigem Umsatz liegt nur noch eine flüssige Phase und das auskristallisierte Salz vor.

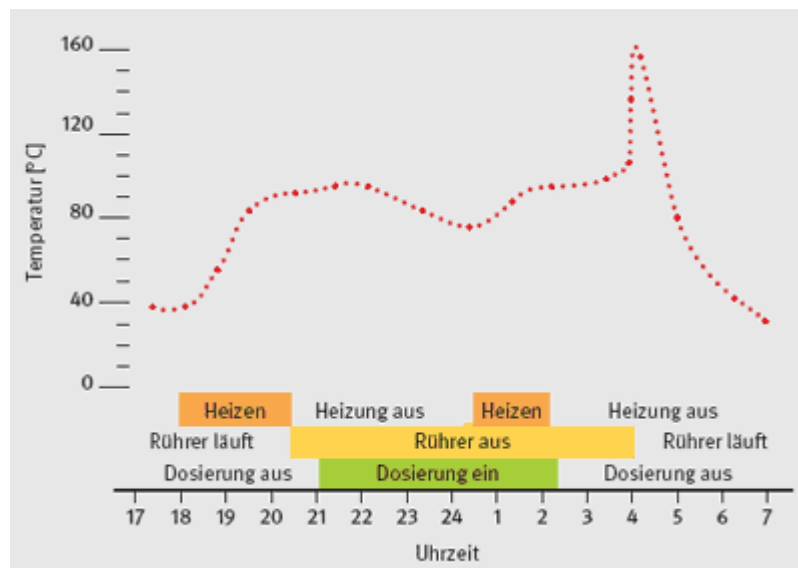
Ereignis

Am frühen Morgen des 22. Februar 1993 kam es im Werk Griesheim der Hoechst AG zu einer durchgehenden Reaktion bei der Herstellung von o-Nitroanisol. Dabei trat über die Sicherheitsventile des Reaktionsbehälters ein Produktgemisch in die Atmosphäre aus. Bei Außentemperaturen von -2 °C erstarrte der größte Teil der Verbindungen. Der Nordwind trieb den Niederschlag auf südliche Teile des Werksgeländes, in den angrenzenden Main, sowie auf die jenseits des Mains gelegenen Frankfurter Stadtteile Schwanheim und Goldstein. Dort wurde auf einer Fläche von rund 30 Hektar ein Wohngebiet kontaminiert, in dem mehr als 2500 Menschen leben. Nie zuvor war die Nachbarschaft eines Produktionsstandorts in ähnlicher Weise in Mitleidenschaft gezogen worden¹⁰.

Wenngleich es keinen Personenschaden gab und die Höhe des Sachschadens in der Anlage vergleichsweise gering blieb, war der Umweltschaden sehr hoch. Noch schwerwiegender war die Außenwirkung für das Unternehmen. Die betroffene Produktionslinie wurde nachgehend aufgegeben.

Am Ereignistag war, entgegen schriftlicher Anweisung, der Rührer des Reaktors nach der Füllstandskontrolle nicht wieder eingeschaltet und die Alarmierung des Rührerstillstandes unterdrückt worden. So bildete die kalt zugegebene methanolische Natronlauge eine eigene Schicht aus, ohne dass die bestimmungsgemäße Reaktion ablief. Abbildung 4 zeigt den Temperaturverlauf im Reaktor. Die Vorlage aus o-Nitrochlorbenzol und Methanol wurde innerhalb von 2,5 Stunden auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Um 21 Uhr war der Start der Dosierung. Durch den Zulauf der kalten methanolischen Natronlauge fiel die Temperatur etwa 2 Stunden lang mit einer Rate von 9 K h⁻¹ ab. Gegen Mitternacht wurde der Abfall bemerkt und vorschriftswidrig mit Dampf nachgeheizt, um wieder auf Reaktionstemperatur zu kommen. Man erkennt einen Anstieg mit einer Rate von 18 K h⁻¹. Gegen 4 Uhr morgens wurde bei der Probenahme bemerkt, dass der Rührer nicht eingeschaltet war. Entgegen der mündlichen Anweisung des Schichtführers wurde daraufhin der Rührer in Betrieb genommen. Die Reaktion setzte ein und Druck und Temperatur im Reaktor stiegen sehr schnell an. Das aufschäumende Gemisch trat schließlich bei einer Temperatur von 160 °C und einem Druck von 16 bar durch zwei Sicherheitsventile ins Freie. Auf diese Weise gelangten rund 10 Tonnen Produktgemisch in die Umgebung.

Abbildung 4: Registrierter Verlauf der Reaktor-Innentemperatur des Störfallansatzes



© BG RCI

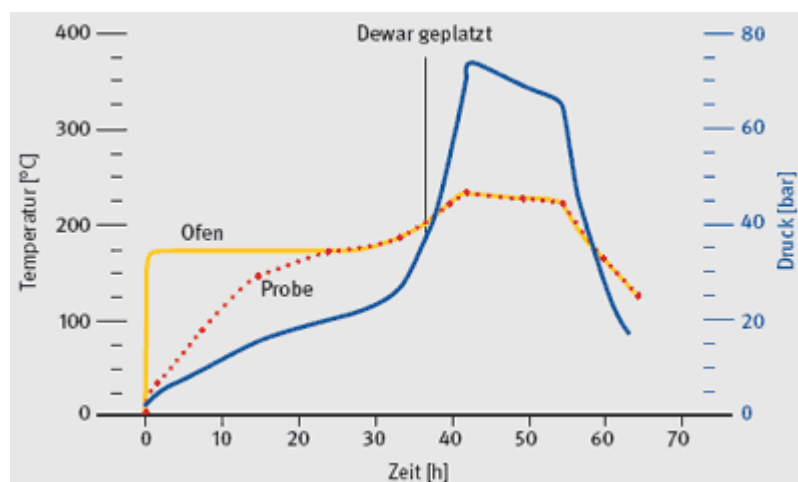
Experimentelle Untersuchungen

Zur Klärung des Störfalls wurden verschiedene thermoanalytische Untersuchungsmethoden eingesetzt (Differenzthermoanalyse, Reaktionskalorimetrie, adiabatische Reaktionsversuche und adiabatische Wärmestauversuche unter Druck)¹¹.

Die bestimmungsgemäße Reaktion wurde zunächst in einem Druckreaktor kalorimetrisch bei 80 °C untersucht. Die gemessene Wärmetönung bestätigte die bekannte Reaktionsenthalpie von -145 kJ mol^{-1} , entsprechend einer adiabatischen Temperaturerhöhung von 105 K. Diese Messung wurde als Referenzmessung eingestuft.

Die Überprüfung der bestimmungsgemäß durchgeführten Reaktion auf thermische Stabilität im Wärmestauversuch ergab keinen Hinweis auf eine sich schnell beschleunigende Zersetzung unterhalb 170 °C (Abbildung 5).

Abbildung 5: Wärmestauversuch des ausreagierten Normalansatzes. Gelb: Ofentemperatur; rot: Temperatur der Probe; blau: Druck im Probengefäß



© BG RCI

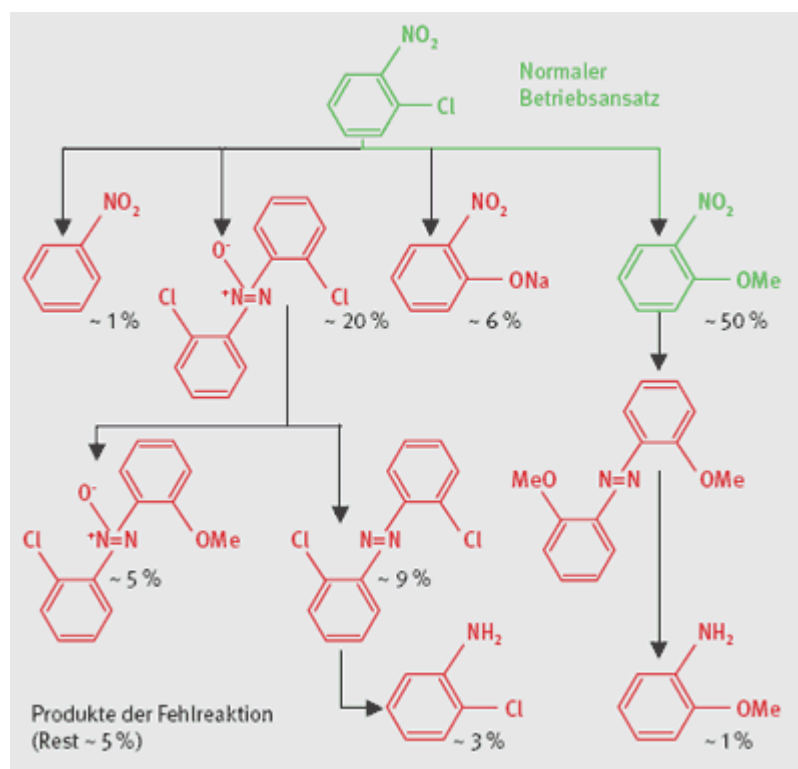
Auch wenn man berücksichtigt, dass die Messung aufgrund der Wärmeverluste durch den Druckaufbau eine gewisse Unschärfe aufweist, ist ableitbar, dass der bestimmungsgemäß durchgeführte Reaktionsansatz bis zu der maximal registrierten Temperatur von 170 °C über die in Frage kommende Zeitspanne thermisch stabil ist. Als Ursache des Störfalls kann eine Zersetzung des bestimmungsgemäßen Reaktionsansatzes bei einer maximalen Dampftemperatur zur Beheizung des Reaktors von 160 °C ausgeschlossen werden.

Erste Hinweise auf Parallel- und Folgereaktionen

Die Analyse der Rückstände aus dem Unfallreaktor ergab einen Anteil von nur 50 % des Sollproduktes. Dem gegenüber steht normalerweise eine Ausbeute von über 98 %. Dagegen wurden verschiedene Azo- und Azoxybenzolverbindungen sowie aromatische Amine gefunden, deren Anteil sonst vernachlässigbar ist. Abbildung 6 gibt die nachgewiesenen Nebenprodukte wieder. Diese sind überwiegend durch eine Reduktionsreaktion der Nitrogruppe des Nitrochlorbenzols oder des gebildeten Nitroanisols zu erklären. Im Gegensatz zum Laborexperiment müssen bei dem Störfallansatz spezifische Bedingungen vorgelegen haben, die eine Reduzierung der Nitrogruppe gegenüber der gewünschten Austauschreaktion bevorzugten.

Ein Versuch im Druckreaktor, bei dem (unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der Referenzmessung) der Gasraum des Kalorimeters zunächst mit Stickstoff gespült und anschließend überlagert wurde, führte zu einer erhöhten Bildung von Nebenprodukten aus der Reduktion der Nitrogruppe (bis zu 6 %).

Abbildung 6: Nachgewiesene Stoffe im Rückstand des Störfallansatzes

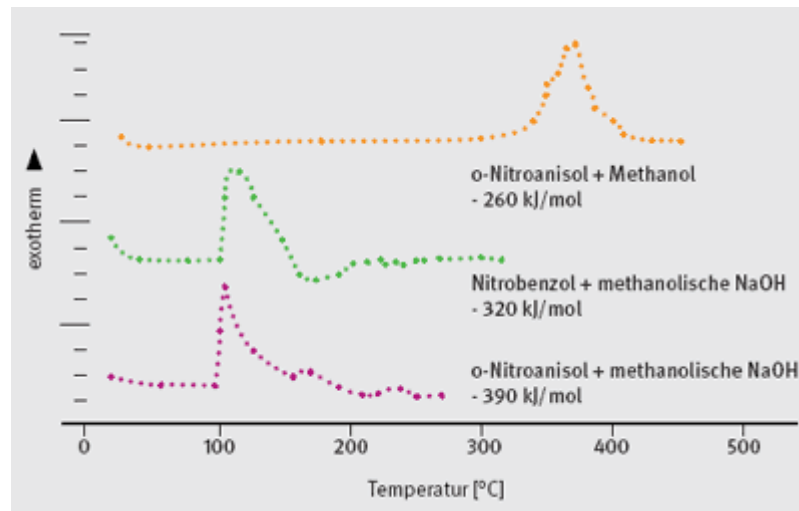


© BG RCI

Daraufhin wurden verschiedene Reaktionsgemische aus Nitroaromaten mit methanolischer Natronlauge mit der Differenzthermoanalyse (geschlossener Glastiegel mit vernachlässigbarem Luftanteil) vermessen (Abbildung 7).

Das Endprodukt o-Nitroanisol, gemischt mit methanolischer Natronlauge, reagiert unter diesen Versuchsbedingungen (mit vernachlässigbarem Sauerstoffanteil) im Temperaturbereich von 100 bis 150 °C mit einem markanten Peak. Aufgrund der Wärmebilanz kommt ausschließlich die Reduzierung der Nitrogruppe als Ursache in Betracht. Diese setzt bei der Aufheizrate von 3 K min⁻¹ bei 105 °C spontan mit einer sehr hohen Reaktionsleistung ein.

Abbildung 7: DTA-Diagramme der Mischungen von Nitrobenzol und o-Nitroanisol mit methanolischer Natronlauge bzw. Methanol



© BG RCI

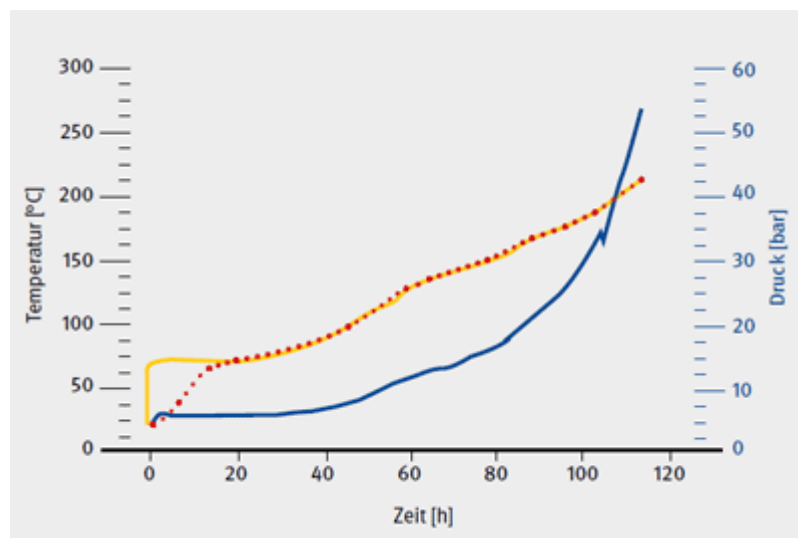
Zur Bestätigung des vermuteten Reaktionsablaufs wurde die Messung mit Nitrobenzol anstelle Nitroanisol und mit Methanol anstelle methanolischer Natronlauge wiederholt. Nach den Differenzthermogrammen setzt die Reduzierung der Nitrogruppe offensichtlich unter Sauerstoffausschluss in Gegenwart von Natriummethylat bei etwa 100 °C ein. Die Reaktionsenthalpie ist doppelt so hoch wie die der gewünschten Reaktion. Der spontane Einsatz der Reaktion deutet auf einen stark autokatalysierten Reaktionsablauf hin.

Werden die gefundenen Nebenprodukte wie Azoxyverbindungen in die Betrachtung einbezogen, so weisen diese eine deutlich erniedrigte thermische Stabilität gegenüber dem bestimmungsgemäßen Reaktionsverlauf auf. Sofern diese Produkte in einem höheren Anteil gebildet wurden, ist eine heftige Zersetzung bei 150 °C zu erwarten. Das als Zwischenverbindung wahrscheinlich entstandene Hydrazobenzol ist thermisch noch instabiler und kann eine Zersetzung bereits unter 150 °C auslösen.

Ursachen

Der Störfall war ursächlich mit der fehlenden Durchmischung verknüpft. Da die beiden Reaktanden nicht mischbar sind, kam es an der Grenzfläche zu Reaktionsabläufen, die vom bestimmungsgemäßen Verlauf abwichen und durch den Verbrauch bzw. die Anreicherung von Nebenprodukten mitbestimmt waren. Die DTA-Untersuchungen geben einen Hinweis, dass im Überschuss von methanolischer Natronlauge das sich primär bildende o-Nitroanisol weiter reagierte. Zur Aufklärung wurden ergänzende Wärmestauversuche ohne Durchmischung durchgeführt (Abbildung 8).

Abbildung 8: Adiabatischer Wärmestauversuch bei einer Starttemperatur von 71 °C, 170 g Normalansatz im 750 ml Autoklaven, nicht gerührt. Gelb: Ofentemperatur; rot: Temperatur der Probe; blau: Druck im Probengefäß



© BG RCI

Bereits bei 70 °C ist an der Grenzphase eine Umsetzung mit niedriger Wärmeleistung messbar (40 W m^{-2} Grenzfläche), wobei sich ein Lösevermittler bildet, der die Intensität der Reaktion steigert. Experimentell wurde damit nachgewiesen, dass es im geschichteten Reaktionsansatz zu einem chemischen Umsatz kam, wobei die insgesamt freigesetzte Wärme die der Sollreaktion deutlich überstieg.

Der registrierte Temperaturverlauf des Unfallansatzes konnte anhand der im Labor gewonnenen Wärmeproduktionsraten simuliert werden, einschließlich der Beheizung des Reaktors mit Dampf zum Ausgleich des Temperaturabfalls durch die Zudosierung kalter methanolischer Natronlauge. Aus den Thermodaten errechnete sich ein Umsatz von rund 50 % vor Einschalten des Rührers.

Nach der Reaktionsenthalpie der bestimmungsgemäßen Reaktion hätte keiner der folgenden Bedienungsfehler zu einem unkontrollierbaren Reaktionsverlauf geführt:

- > Dosieren ohne Rühren
- > Aufheizen des Reaktionsgemisches mit Dampf
- > Einschalten des Rührers nach Dosierende

Auch die Verbindung zweier Fehler, zum Beispiel Dosieren ohne Rühren und nachträgliches Einschalten des Rührwerks, hätte nicht zu dem Störfall geführt. Die Reaktion galt daher als unkritisch.

Die Schwere des Unfalls ist nur durch die zusätzliche Wärmezufuhr durch das Nachheizen mit Dampf erklärbar. Dies führte zur Verknüpfung folgender Umstände:

- > Durch die äußere Energiezufuhr wurde die Abkühlung durch den Zulauf kalter methanolischer Natronlauge kompensiert.
- > Mit Einsetzen der Nebenreaktion lag bei der kritischen Temperatur von 100 °C noch ein großer Teil der methanolischen Natronlauge nicht abreagiert vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhte sich dadurch stark.
- > Die Neigung des Reaktionsgemisches zum Aufschäumen führte zum Austritt eines Drittels der Reaktorfüllung als Zweiphasenströmung über das Sicherheitsventil.
- > Verhängnisvoll für den Unfallhergang war letztendlich die Verarmung der flüssigen Phase an gelöstem Sauerstoff infolge der fehlenden Durchmischung in Verbindung mit dem hohen Anteil an Reaktanden durch die externe Beheizung, als die Temperatur über 100 °C anstieg. Dies löste die Verkettung der erhöhten Reaktionsenthalpie durch die Reduzierung der Nitrogruppe, die sich katalytisch beschleunigende Umsatzgeschwindigkeit und die erhebliche Herabsetzung der thermischen Stabilität des entstehenden Reaktionsgemisches aus.

Lehren

- > Die Verarbeitung von Nitroverbindungen unter reduktiven alkalischen Bedingungen birgt ein erhebliches Gefährdungspotenzial unerwünschter Nebenreaktionen.
- > Die rein organisatorische Überwachung von Prozessgrößen (hier Füllstand) beinhaltet die Möglichkeit des Fehlverhaltens.
- > Auch ältere Anlagen sollten auf ausreichende Alarmierung von Verfahrensabweichungen überprüft werden.

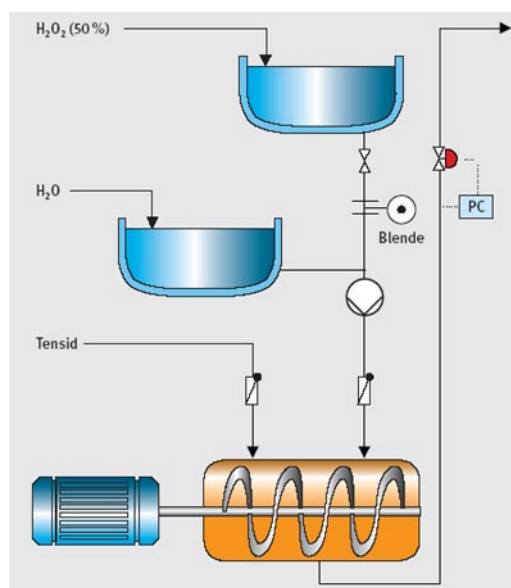
3.2 Anlagenverlust infolge Überdosierung von Wasserstoffperoxid beim Bleichen

Bestimmungsgemäßer Betrieb

In einer Anlage zur Herstellung von Tensidlösungen wird in einem Wendelmischer das geschmolzene Tensid in einer gleichen Menge entionisierten, kalten Wassers zum Verkaufsprodukt gelöst. Dem Wasser wird zur Beseitigung eines Farbschleiers eine geringe Menge Wasserstoffperoxid als Bleichmittel zudosiert. In der Regel beträgt die Konzentration bezogen auf das Endprodukt 0,1 % und kann im zudosierten kalten Wasser auf maximal 0,5 % ansteigen. Beim Mischen stellt sich eine Produkttemperatur von 150 °C ein, weshalb der Mischprozess unter 4 bar Druck gefahren wird.

Wasserstoffperoxid wird als 50 %-ige Ware vor Ort in einem Behälter bereitgestellt. Mit Schwerkraft wird das Wasserstoffperoxid direkt in den Abgang des Wassertanks vor der Druckerhöhungspumpe eindosiert, um die Mischstrecke so kurz wie möglich zu halten. Eine Blende in der Wasserstoffperoxid-Leitung begrenzt den maximalen Fluss. Mit einem Handventil kann der aktuelle Bedarf eingestellt werden. Das Ventil dient zugleich zur Flussunterbrechung bei Stillstand (Abbildung 9).

Abbildung 9: Schema des Bleichprozesses mit einer wässrigen 50 %-igen Wasserstoffperoxid-Lösung



© BG RCI

Ursprünglich war eine 35 %-ige Wasserstoffperoxid-Lösung eingesetzt worden, die mit einer Pumpe eindosiert wurde. Mit der Umstellung auf die 50 %-ige Lösung ist bewusst auf die Pumpenförderung verzichtet und der Behälter hoch gestellt worden, so dass über Schwerkraft dosiert wird.¹²

Ereignis

Am Ereignistag wurde die Anlage nach einer Produktionsunterbrechung wieder in Betrieb genommen. Hierzu wurde der ausreichende Füllstand im Wassertank überprüft und der Mischer bis zur Druckhalteeinrichtung mit

kaltem Wasser gefüllt. Erst dann war es möglich, die heiße Schmelze einzufahren, wobei über die Mengenregelung sichergestellt war, dass mit der Schmelze auch Wasser zudosiert wurde. Die gespeicherten Daten des Prozessleitsystems bestätigten das korrekte Anfahren. Das Bedienpersonal befand sich in der Messwarte, die durch eine Betonwand von der Anlage getrennt war.

Ungefähr 30 Sekunden nach Start der Zudosierung des geschmolzenen Tensids kam es zu einem sehr schnellen Druckanstieg im Mischer, gefolgt von Erschütterungen des Gebäudes. Bei der Kontrolle sahen die Mitarbeiter Feuer im Bereich des Mixers und riefen die Feuerwehr.

Das zur Beheizung der Prozessanlagen eingesetzte Thermalöl trat durch den Schaden in den Auffangraum aus und entzündete sich. Es entstand ein Flächenbrand, der durch ausgetretenes Paraffin (Rohstoff) im weiteren Verlauf noch verstärkt wurde. Die Wärmebelastung zerstörte trotz intensiven Löschens die gesamte Produktionsanlage.

Personen kamen bei dem Vorfall nicht zu Schaden.

Ursachenforschung

Trotz massiver Zerstörungen durch das Feuer konnten anhand des Schadensbildes Hinweise auf den Schadensablauf gewonnen werden:

- > Der Mischer war durch das auslösende Ereignis mechanisch gedehnt, aber nicht aufgerissen.
- > Die Dosierleitungen für geschmolzenes Tensid und Wasser waren weitgehend noch dicht verschraubt und nicht undicht, so dass eine Leckage in diesem Bereich als Ursache ausgeschlossen werden konnte.
- > Die mit Thermalöl beheizte Rohrleitung zwischen Rührbehälter und Druckhalteeinrichtung war über eine Länge von 1,5 m aufgerissen. Hierüber trat das Heizmedium aus und wurde wahrscheinlich durch das Ereignis auch entzündet. Da der Mischer tief stand, floss das gesamte Thermalöl in den Auffangraum aus.
- > Die Zündursache muss eine Folge des Ereignisses gewesen sein, da die Anlage explosionsgeschützt aufgebaut war.

Verursacht wurde das Ereignis offensichtlich durch einen plötzlichen Druckaufbau im Mischer bzw. in der Rohrleitung zur Druckhalteeinrichtung. Da das Tensid wie auch die Formulierung bis zur höchsten anstehenden Temperatur thermisch stabil sind, konzentrierte sich die Unfallaufklärung auf die Anreicherung von Wasserstoffperoxid in dem vorgelegten Wasser vor dem Anfahren. Dieser Effekt war möglich, wenn das Absperrventil in der Dosierleitung während der Produktionsunterbrechung geöffnet blieb. Wasserstoffperoxid ist schwerer als Wasser und konnte sich so dem ionisierten Wasser unterschichten. Die Stellung des Handventils sowie dessen Dichtigkeit konnte nachträglich nicht geklärt werden. Welche Menge an Wasserstoffperoxid vorgelegen haben musste, war daher Gegenstand thermochemischer Untersuchungen.

Experimentelle Untersuchungen

Wasserstoffperoxid beginnt sich oberhalb 100 °C unter Eigenerwärmung zu zersetzen. Mit Anhebung des pH-Wertes (alkalisch) nimmt die thermische Stabilität rasch ab, Schwermetallionen katalysieren die Zersetzung. Im Gegensatz zu der 35 %-igen Lösung kann die Zersetzungsenergie einer 50 %-igen Lösung nicht durch Verdampfen des enthaltenen und gebildeten Wassers abgeführt werden. Tabelle 1 gibt die mit verschiedenen Methoden ermittelte Zersetzungsenergie der wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung wieder. Diese Energien sowie ergänzende Untersuchungen an der reinen wässrigen Lösung konnten den Unfallablauf nicht erklären.

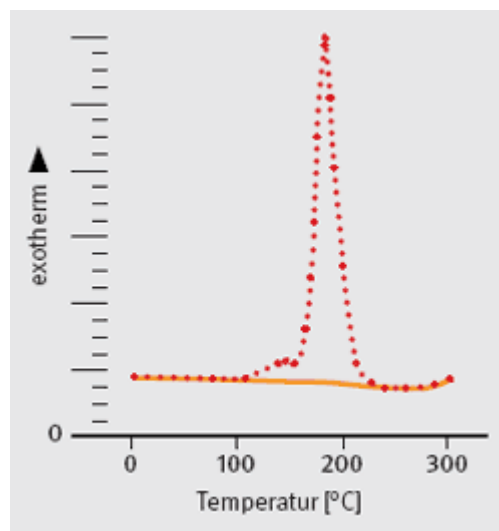
Tabelle 1: Zersetzungsenergie einer wässrigen 50 %-igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Methode	$\Delta H_{\text{Zersetzung}}$ (bezogen auf H_2O_2)	
DSC	106 kJ mol^{-1}	1500 J g^{-1}
Kalorimeter	89 kJ mol^{-1}	1300 J g^{-1}
Adiabatischer Wärmestauversuch	70 kJ mol^{-1}	1050 J g^{-1}
Literatur	96 kJ mol^{-1}	1400 J g^{-1}

Tabelle 2: Zersetzungsenergie wässriger Wasserstoffperoxid/Tensid-Lösungen (DSC-Messungen; geschlossener Glastiegel, 3K min^{-1})

H_2O_2	Tensid	H_2O	$\Delta H_{\text{Zersetzung}}$	$\Delta H_{\text{Zersetzung}} / \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (1400 J g^{-1}), bezogen auf den H_2O_2 -Gehalt
12 %	–	88 %	420 J g^{-1}	1,2
25 %	–	75 %	780 J g^{-1}	1,1
8 %	51 %	41 %	730 J g^{-1}	3,4
12 %	45 %	43 %	1150 J g^{-1}	3,2
25 %	30 %	45 %	2080 J g^{-1}	3,0

Abbildung 10: DSC-Diagramm 30 % Tensid und 25 % Wasserstoffperoxid

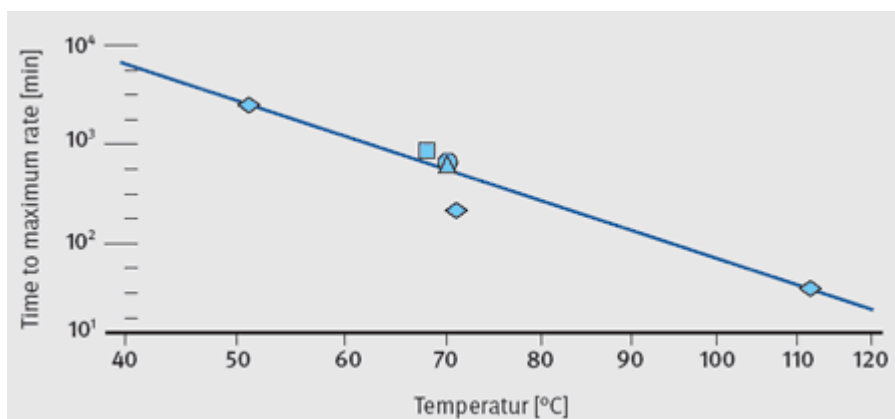


© BG RCI

Die gemessenen Druckanstiegsgeschwindigkeiten waren so moderat, dass eine Ableitung über die Druckhaltung hätte möglich sein sollen. Die Untersuchungen wurden daher auf Gemische mit zugesetztem Tensid ausgeweitet. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse der DSC-Messungen zusammen, Abbildung 10 gibt das Diagramm der letzten Messung wieder.

Die Gegenwart organischer Stoffe erhöht die Zersetzungsenergie erheblich. Grund ist die Möglichkeit einer Oxidationsreaktion durch den frei gesetzten Sauerstoff aus der Zersetzung des Wasserstoffperoxids. Ein Absenken der thermischen Stabilität durch das Tensid ist nicht erkennbar, was durch ergänzende Wärmestauversuche bestätigt wurde. Dies dokumentiert die in Abbildung 11 wiedergegebene Abhängigkeit der Induktionszeit von der Lagertemperatur. Beim Mischen stellt sich eine Produkttemperatur von circa 150 °C ein. Die berichtete zeitliche Verzögerung von 30 Sekunden zwischen Einleiten des geschmolzenen Tensids in den Mischer bis zum Ereignis deckt sich mit der extrapolierten Induktionszeit bei 150 °C.

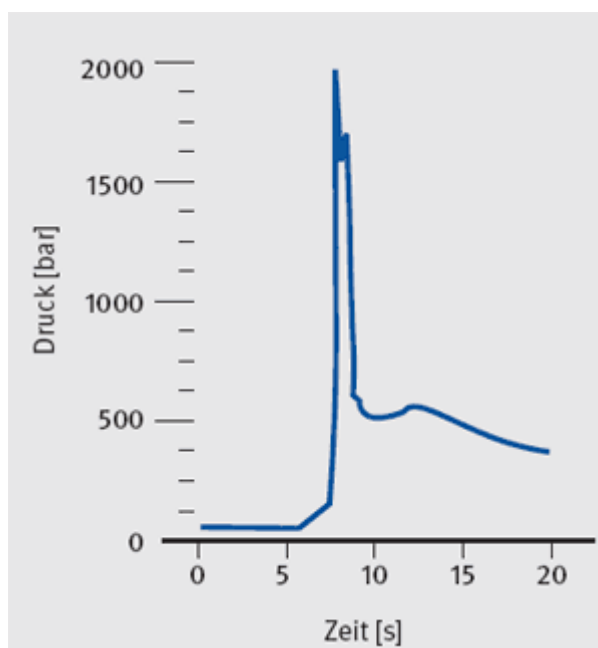
Abbildung 11: Induktionszeiten der Zersetzung wässriger Wasserstoffperoxid-Lösungen, z. T. mit Tensidzusatz: ● 7,5 % H₂O₂, 51 % Tensid; ◆ 13 % H₂O₂, 45 % Tensid; ■ 25 % H₂O₂, 30 % Tensid; ▲ 50 % H₂O₂



© BG RCI

Nach dem Schadensbild ist der Druck im Rührbehälter in der kurzen Zeit auf über 25 bar angestiegen. Dem steht entgegen, dass die Zersetzung einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung relativ langsam verläuft. Ergänzend wurde daher der Druckanstieg der Zersetzung im 200 cm³ Autoklaven näher untersucht. Den Druckverlauf der letzten Phase der Zersetzung für die höchst mögliche Wasserstoffperoxid-Anreicherung (25 %) gibt Abbildung 12 wieder. Angesichts der hohen Zersetzungsenergie wurde der kritische Punkt des Wassers überschritten, was den Druck bis auf 1900 bar und die Druckanstiegsgeschwindigkeit auf circa 10.000 bar s⁻¹ ansteigen ließ. Für die Erklärung des Unfalls ist weiterhin von Bedeutung, dass während der anlaufenden Zersetzungsreaktion in den ersten Sekunden praktisch kein Druck erzeugendes Gas entsteht. Eine Gasbildung setzte erst mit der spontanen Zersetzung ein. Der im Experiment verbliebene Restdruck von 500 bar belegt, dass sich während der Oxidationsreaktion erhebliche Mengen an nicht kondensierbaren Gasen wie CO und CO₂ gebildet haben müssen.

Abbildung 12: Druckverlauf der Zersetzung von 100 g Gemisch (25 % H₂O₂, 30 % Tensid) im 200 cm³ Autoklaven

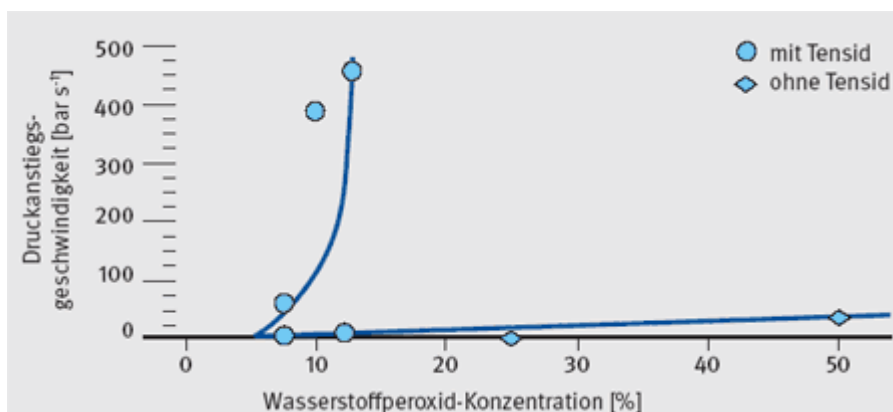


© BG RCI

Ursachen

- > Aufgrund menschlichen Fehlverhaltens wurde das Handventil in der Wasserstoffperoxid-Leitung nicht oder zumindest unzureichend geschlossen.
- > Die Umstellung auf eine höhere Wasserstoffperoxid-Konzentration führte zu einer Prozessänderung. Die mögliche Fehlbedienung beim Abfahren der Anlage wurde dabei nicht erkannt und entsprechende Schutzmaßnahmen nicht vorgesehen.
- > Nach Abbildung 13 ist in einer wässrigen Lösung organischer Produkte ab einem Wasserstoffperoxid-Gehalt von 5 % (entsprechend 500 J g⁻¹ Zersetzungsenergie) mit einer gefährlichen Selbstbeschleunigung der Zersetzungsreaktion zu rechnen.

Abbildung 13: Maximale Druckanstiegsgeschwindigkeiten der Zersetzung wässriger Wasserstoffperoxid-Lösungen mit und ohne Zusatz von Tensid



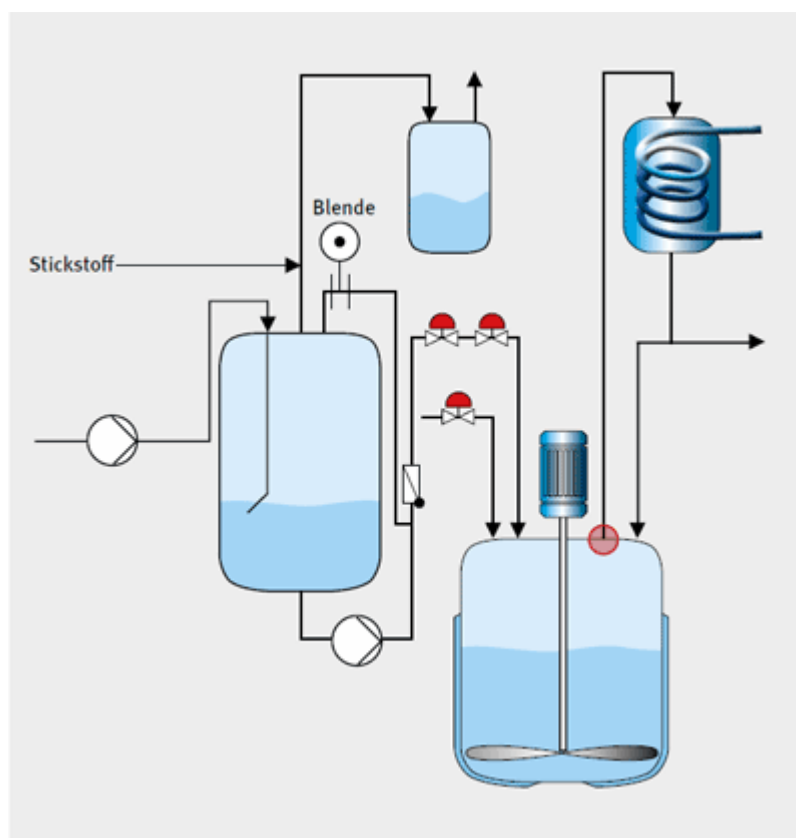
© BG RCI

3.3 Zersetzung infolge versehentlichen Eintrags katalytisch wirkender Korrosionsprodukte

Bestimmungsgemäßer Betrieb

Zur Herstellung eines Esters werden simultan ein Säurechlorid und ein Alkohol aus getrennten Lagertanks in den Reaktor dosiert. Nach beendeter Dosierung wird zur Vervollständigung des Umsatzes nachgerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei vermindertem Druck und unter Erwärmung entgast und das verbleibende Produkt in den Lagertank abgefüllt (Abbildung 14).

Abbildung 14: Schematischer Aufbau der Anlage



© BG RCI

Ereignis

Am Ereignistag kam es durch eine Zersetzung des Reaktionsgemisches im frei belüfteten Reaktor zu einem so starken Druckaufbau, dass der Kompensator in der Brüdenleitung (roter Kreis in Abbildung 14) platzte. Durch das Leck trat die Hauptmenge (circa 9000 kg) des Ansatzes aus und gelangte auf die Bühne der Freianlage. 16 Personen wurden ärztlich untersucht, konnten aber unmittelbar danach wieder ihre Arbeit aufnehmen.

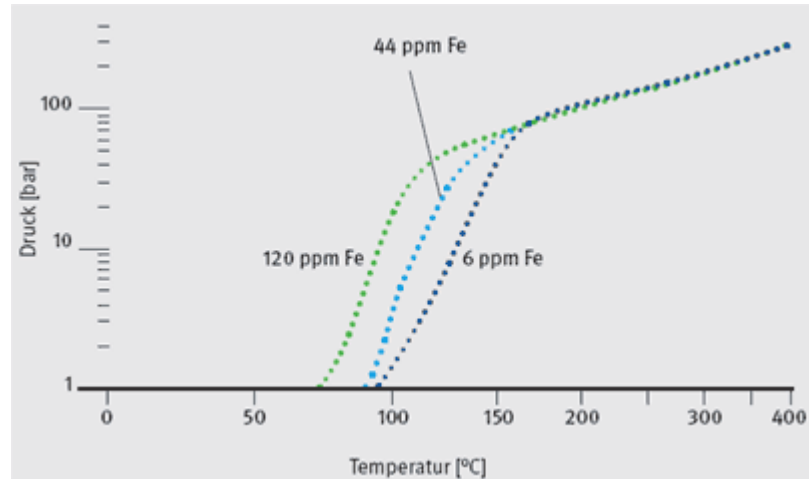
Ursachen

Primäre Ursachen

Aufgrund eines technischen Defekts war die Simultandosierung unterbrochen worden. Es war jedoch keine Verschaltung vorhanden, die bei einem Dosierungsausfall die Einlaufarmaturen schloss. Aufgrund der Höhenverhältnisse und nicht funktionierender Rückschlagklappen lief der Alkohol in der Leitung zurück in den Lagertank und saugte korrosive Atmosphäre aus dem Reaktor in die nicht korrosionsfeste Rohrleitung. Während des mehrstündigen Stillstandes kam es so in der Rohrleitung zu erheblicher Korrosion.

Bei der nächsten Dosierung gelangte das gelöste Eisen in das Reaktionsgemisch. Die eingetragene Eisenmenge (circa 400 g) reichte aus, um den ausreagierten Ansatz beim anschließenden bestimmungsgemäßen Entgasen in den Bereich der thermischen Zersetzung zu bringen, was mit einem signifikanten Druckanstieg verbunden war (Abbildung 15).

Abbildung 15: Messung des Druckaufbaus bei einer Zersetzung in Abhängigkeit des Eisengehaltes, Heizrate 0,5 K/min, VA mit Glaseinsatz



© BG RCI

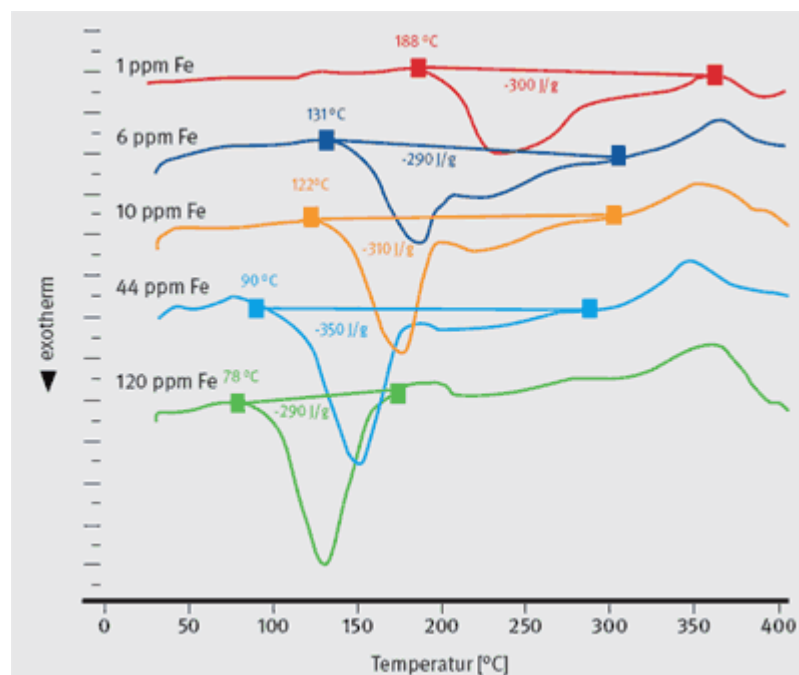
Hintergründe

Es lagen zwar Informationen vor, dass Eisen die thermische Stabilität beeinflusst. Dass aber bereits Mengen von 5 ppm einen deutlich destabilisierenden Einfluss haben, wurde erst nach dem Ereignis untersucht (siehe Abbildung 16).

Es lagen keine Informationen vor, dass die Einlaufarmatur bei Ausfall der Förderung nicht schließt.

Rückströmen an dieser Stelle sowie die Folgen für die nicht korrosionsfeste Leitung wurden im Rahmen des Sicherheitschecks nicht betrachtet.

Abbildung 16: DTA-Messungen des Zersetzungsbeginns in Abhängigkeit des Eisengehaltes



© BG RCI

Lehren

- > Rückströmeffekte sind je nach Stoffsystem mit erheblichen Gefahren verbunden.
- > Rückschlagklappen sind keine sichere Maßnahme gegen das Rückströmen von Medien.
- > Schon sehr geringe Metallkonzentrationen können bei einigen Stoffgruppen zur signifikanten Herabsetzung der thermischen Stabilität führen.

3.4 Ungewollte Polymerisation infolge mangelnder Stabilisierung

Bestimmungsgemäßer Betrieb

Zur Herstellung eines Zwischenproduktes erfolgt in einem Reaktor die Addition eines Amins an ein Acrylat. Hierzu wird bestimmungsgemäß zunächst das Acrylat in stöchiometrisch hohem Überschuss vorgelegt und zwei Stabilisatoren (Stabilisator 1 und Stabilisator 2) zugegeben. Anschließend wird bei 35 °C das Amin zudosiert, wobei es zu einem geringen Temperaturanstieg von etwa 10 K kommt. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird das Reaktionsgemisch auf 60 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 6 Stunden gehalten.

Durch den Unterschuss des Amins bleiben 90 % des Acrylats als Monomer erhalten. Da dies ein Potenzial für eine exotherme Polymerisation darstellt, ist die Anwesenheit des Stabilisators 1 und eine Beatmung mit Magerluft erforderlich. Falls es aus nicht vorhersehbaren Gründen zu einer Polymerisation kommen sollte, wird zusätzlich eine Stopperlösung (Phenothiazin) bereit gehalten.

Die exotherme Zersetzung des Reaktionsgemisches kann auch bei maximal erreichbarer Temperatur durch Heizung und Reaktionswärme nicht gestartet werden.

Ereignis

Am Ereignistag war der Ansatz bis zum Ende der Amindosierung und Aufheizen auf 60 °C normal verlaufen. Nach 4 Stunden bei 60 °C kam es innerhalb von 30 Minuten zu einem Temperaturanstieg auf 65 °C, nach weiteren 30 Minuten – bei einer Temperatur von 76 °C – kam es zum Rührerstillstand. Unmittelbar danach gaben Mitarbeiter den Stopper zu und alarmierten die Werkfeuerwehr. Diese traf wenige Minuten später ein und injizierte eine weitere Stopper-Einheit. Durch die gallertartige bis feste Konsistenz des Ansatzes war allerdings eine effiziente Einmischung der Stopperlösung nur begrenzt möglich. Die gemessene Maximaltemperatur im Polymerisat betrug 77 °C (installierte Messung) bzw. 88 °C (mobile Sonde). Über einen freien Reaktorstutzen gab die Feuerwehr Wasser zu und perforierte das heiße Polymerisat mit einer Wasserlanze.

Zur Entleerung des Reaktors zerkleinerte eine Service-Firma das Polymerisat mit einer Hochdrucklanze.

Ursachen

Primäre Ursachen

Im Reaktor kam es zu einer Polymerisation des nicht umgesetzten Acrylats, die gemäß den sicherheitstechnischen Kenndaten erst weit oberhalb 100 °C auftreten sollte. Der zur Verhinderung einer Polymerisation zugegebene Stabilisator 1 konnte seine Wirkung aufgrund der unzureichenden Versorgung mit Magerluft nicht entfalten.

Hintergründe

Bei dem Ansatz wurde auf Kundenwunsch der Stabilisator 2 weggelassen, dessen primäre Funktion die eines Vergilbungsinhibitors ist. Es war bekannt, dass der Stabilisator 1 die Anwesenheit von geringen Sauerstoffmengen erfordert, während Stabilisator 2 auch ohne Sauerstoff stabilisierend wirkt. Bei der Rezepturänderung ging man davon aus, dass genügend Sauerstoff verfügbar war, um die Wirksamkeit des Stabilisators 1 zu gewährleisten.

In dem Reaktor gab es keine aktive Durchleitung von Magerluft, die Zugabe erfolgte lediglich in einer Menge, die zur Aufrechterhaltung des Umgebungsdrucks bei Entleer- und Abkühlvorgängen erforderlich war (Druckhaltung).

Zur Aufklärung des Ereignisses wurden weitere Laborversuche durchgeführt die zeigten, dass das Weglassen von Stabilisator 2 zur Polymerisation führte, wenn gleichzeitig der Ansatz unter Stickstoff gefahren wurde.

Für den störungsfreien Ablauf früherer Ansätze war also wesentlich der ohne Sauerstoff wirksame Stabilisator 2 verantwortlich, über dessen sicherheitstechnischer Bedeutung man sich nicht bewusst war und der lediglich aus Qualitätsgründen zugegeben wurde.

Lehren

- > Bei einer hohen Kühlleistung im Rührbehälter ist der Temperaturanstieg kein geeignetes Kriterium zum Erkennen einer beginnenden Polymerisation (Wärmeabfuhr verhindert Temperaturanstieg).
- > Eine beginnende Polymerisation muss so früh erkannt werden, dass das Eindosieren der Stopperlösung nicht durch Viskositätsanstieg im Reaktionsgemisch behindert wird.

3.5 Unerwartete Bildung von Distickstoffoxid bei der Hydrierung einer Nitroverbindung

Bestimmungsgemäßer Betrieb

In einem 4 m³ Hydrierreaktor wird in methanolischer Lösung bei circa 3,5 bar und 25 °C eine Nitroverbindung mit Wasserstoff umgesetzt. Der Reaktor ist zur Inertisierung mit Stickstoff beaufschlagt und die Reaktion zeigt hinsichtlich der thermischen Prozessparameter keine Auffälligkeiten.

Ereignis

Am Ereignistag kam es ohne Vorwarnung zur Explosion des Reaktors. Der Reaktor und umliegende Anlagen wurden durch die Wucht der Explosion beschädigt. Darüber hinaus brannte durch den Feuerball das elektrische System im gesamten Betrieb ab.

Ursachen

Primäre Ursachen

Da der Prozess hinsichtlich der thermischen Risiken als unkritisch eingestuft war und seit Jahren im selben Reaktor durchgeführt wurde, war zuerst keine unmittelbare Ursache für die Explosion erkennbar. Kurz vor dem Unfall durchgeführte Instandhaltungsmaßnahmen konnten ebenfalls nicht als Ursache gesehen werden, da der Reaktor nach den Arbeiten geprüft (unter anderem auch Dichtigkeitsprüfung) und für den Betrieb wieder freigegeben wurde.

Erst eine Untersuchung der aus dem Reaktor abgeführten Gase erbrachte einen möglichen Hinweis auf die Ursache. Bei der Entwicklung des Verfahrens war man davon ausgegangen, dass der Reaktor durch die Beaufschlagung mit Stickstoff ausreichend inertisiert war, so dass die Gasphase im Reaktor selbst im Falle einer Zündquelle keine Gefahr darstellt. Die Gasanalyse zeigte jedoch neben 83 % N₂, < 1 % MeNH₂, < 1 % NH₃ und < 3 % H₂ auch circa 10 % Distickstoffoxid (N₂O).

Distickstoffoxid ist ein oxidierend wirkendes Gas und kann in Verbindung mit Wasserstoff oder organischen Stoffen auch unter Luftausschluss zur Bildung explosionsfähiger Gemische führen.

Als wahrscheinlichste Zündquelle wurde eine elektrostatische Entladung im Reaktor angesehen, da im Reaktor ein mit Tetrafluorethylen beschichtetes Tauchrohr (Schichtdicke 3,5 mm) zur H₂-Dosierung eingebaut war. Dieses kann während der Reaktion durch die vorherrschende starke Durchmischung aufgeladen werden und sich zum Beispiel über die Rührwelle entladen.

Hintergründe

Letztendlich hat die Unkenntnis über die Gaszusammensetzung zur Explosion beigetragen, da durch das Vorhandensein des Distickstoffoxids die Inertisierung nicht mehr gegeben war. Der Einbau des mit Tetrafluorethylen beschichteten Tauchrohrs in den Reaktor stellte eine permanente elektrostatische Zündquelle beim Betrieb dar, die zur Entzündung führte.

Lehren

> Die alleinige Kenntnis der thermischen Prozesskenngrößen ist in manchen Fällen nicht ausreichend, um einen Prozess sicher beurteilen zu können. Zusätzlich sind auch eine mögliche Gasentwicklung und die Zusammensetzung des Gases für eine Beurteilung wichtig¹³.

> Bei der Hydrierung von Nitroverbindung ist zu prüfen, ob die Bildung von Distickstoffoxid möglich ist und ob sich dieses anreichern kann.

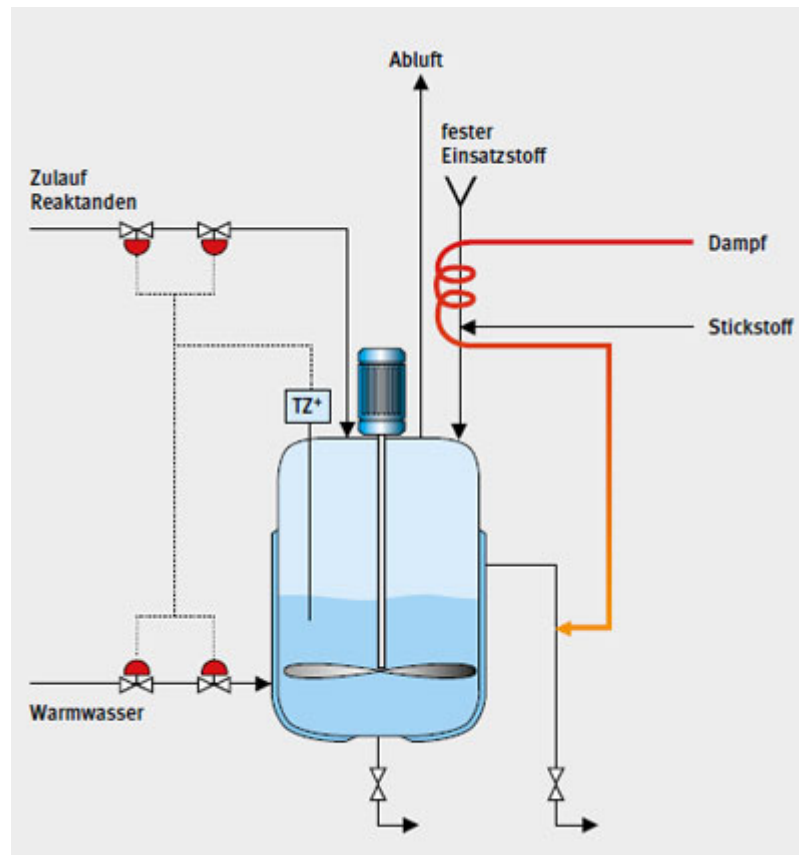
3.6 Unerkannter Wärmeeintrag in einen Reaktor

Bestimmungsgemäßer Betrieb

Zur Herstellung einer thermisch instabilen Acetylid-Lösung, die als Zwischenprodukt innerhalb einer mehrstufigen Synthese hergestellt wird, wird ein Acetylenderivat in Toluol gelöst und in einem 200-Liter-Rührbehälter vorgelegt (Abbildung 17). Danach wird über ein separates beheiztes Einfüllrohr Lithiumamid zugegeben. In dieses Einfüllrohr wird zur Verhinderung des Rückströmens von Dämpfen aus dem Reaktor ein schwacher Stickstoffstrom eingeblasen („Brüdensperre“).

Das bestimmungsgemäße Reaktionsgemisch hat eine Onset-Temperatur der Zersetzung von etwa 100 °C und eine Zersetzungsenergie von circa 1300 J g⁻¹.

Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Reaktors



TZ⁺ = Temperaturschaltung
© BG RCI

Die Reaktion erfolgt bei 55 °C und ist nur schwach exotherm, das Reaktionsgemisch wird über den Behältermantel mit Warmwasser aus einem im gesamten Betrieb benutzten Kreislaufsystem auf Temperatur gehalten.

Das Sicherheitskonzept des Rührbehälters basiert darauf, die Temperatur auf maximal 60 °C zu begrenzen. Bei Überschreitung wird die Zufuhr von Warmwasser und Einsatzstoffen mit Hilfe einer PLT-Schutzeinrichtung unterbrochen. Aufgrund der vorliegenden sicherheitstechnischen Untersuchungen des Reaktionsgemisches ist der Abstand zur Onset-Temperatur ausreichend bemessen.

Ereignis

Zwei Tage vor dem Ereignis musste die Synthese aufgrund einer Betriebsstörung in einem anderen Anlagenteil unterbrochen werden. Der Behälterinhalt wurde weiterhin bei 55 °C gerührt.

Etwa sieben Stunden vor dem Ereignis begann die Innentemperatur langsam auf 60 °C zu steigen, die TZ⁺-Schaltung löste aus und schloss wie vorgesehen die Armaturen in der Warmwasser- und den Produktleitungen. Die Temperatur stieg dennoch innerhalb von vier Stunden zunächst unbemerkt auf ein fast gleichbleibendes Niveau von etwa 70 °C und dann in den letzten 30 Minuten vor der Explosion exponentiell an. Durch den damit verbundenen sehr schnellen Druckanstieg barst schließlich der Behälter.

Durch die Explosion und den darauf folgenden Brand wurden zwei Mitarbeiter schwer und weitere fünfzehn leicht verletzt. Es entstand Sachschaden in Millionenhöhe.

Ursachen

Das Einfüllrohr für die Zufuhr von Lithiumamid wurde mit 4 bar-Dampf beheizt und das Kondensat mit dem Warmwasserablauf des Heizmantels vereinigt. Im gemeinsamen Ablauf der beiden Heizmedien war

nachträglich im Rahmen einer Anlagenänderung ein Handhahn installiert worden, um durch Androsseln einen gleichmäßigen Strom des Warmwassers zu erreichen.

Durch Verstellen des Handhahns (infolge Erschütterungen oder anderer Ursachen) kam es zur Rückströmung des 4 bar-Dampfes in den Heizmantel des Rührbehälters und damit zum Erhitzen des Lithiumacetylids auf über 100 °C.

Der als Brüdensperre dienende N₂-Strom im Einfüllrohr strömte trotz Standby-Betrieb weiter und bewirkte durch Strippung von Toluol eine Aufkonzentrierung der Acetylid-Lösung. Somit fiel auch die Siedekühlung als Temperaturbarriere aus. Als Folge der Aufkonzentrierung tauchte wahrscheinlich der Temperaturfühler in den letzten Stunden vor der Explosion nicht mehr ein, so dass die Temperatur im Rührbehälter in dieser Zeit höher war als die angezeigte Temperatur.

Lehren

- > Keine Anlagenänderung ohne detaillierte Sicherheitsbetrachtung, insbesondere bei Stoffen mit hohem Zersetzungspotenzial und bei Auswirkung auf die Funktion von Schutzeinrichtungen.
- > Im Rahmen der Sicherheitsbetrachtung sind auch Betriebsstörungen wie längere Verweilzeiten zu betrachten, in diesem Fall die Aufkonzentrierung des Reaktionsgemisches durch den Austrag von Lösemittel durch den N₂-Strom.
- > Sicherheitsschaltungen können nur Szenarien berücksichtigen, die im Vorfeld identifiziert wurden. Nicht erkannte Ursachen oder nachträgliche Änderungen können zu unzulässigen Fehlzuständen führen, die durch bestehende Sicherheitsschaltungen möglicherweise nicht mehr beherrscht werden können.

3.7 Stoffverwechslung führt zu Totalverlust einer Anlage

Bestimmungsgemäßer Betrieb

In einer Anlage für die Synthese modifizierter Harze für den Tief- und Offsetdruck auf Basis des Naturharzes „Kolophonium“ sind die Rezepturen in einer Prozesssteuerung hinterlegt. Der Anlagenfahrer muss nur die gewünschten Mengen vorgeben und die entsprechenden Ventile zu den Vorlagetanks stellen. Alle hergestellten Produkttypen weisen kein thermisches Potenzial auf, das zu einer erkennbaren Gefährdung führen kann.

Die sicherheitstechnische Überprüfung der Rezepturen zeigt, dass die gewünschten Umsätze nur durch Heizen erzielt werden können und es keinen Anlass gibt, ergänzende Maßnahmen zu fordern.

Ereignis

Kurz nach Mitternacht kam es in der Kunstharz-Anlage zu einer Explosion. Die Druckwelle zerstörte das Gebäude und beschädigte umliegende Betriebe. Der Folgebrand drohte auf benachbarte Anlagen überzugreifen, was durch den Einsatz von rund 200 Feuerwehrleuten verhindert wurde.

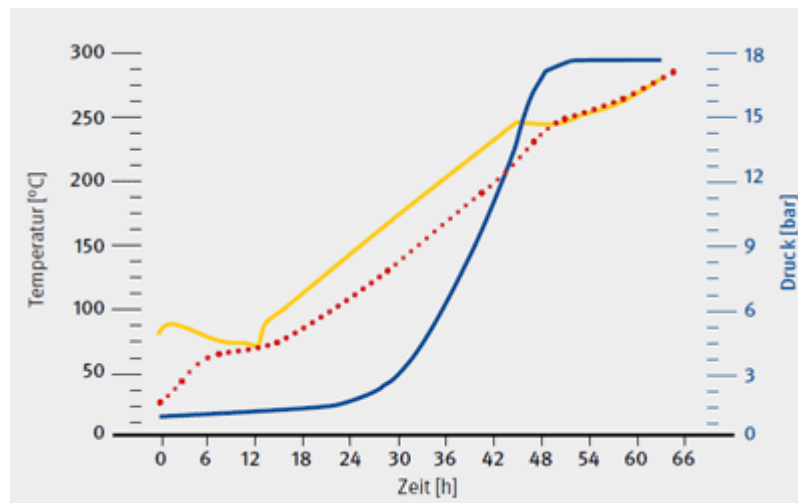
Es war Glück im Unglück, dass keine Personen ernsthaft verletzt wurden. Die Schichtmitarbeiter hatten den sich plötzlich beschleunigenden Temperatur- und Druckanstieg richtig interpretiert, Räumungsalarm für das Gebäude ausgelöst und die Werkfeuerwehr gerufen.

Experimentelle Untersuchungen

Das Team zur Unfallaufklärung musste von Beginn an nach Ursachen suchen, die nur in gravierenden Abweichungen vom bestimmungsgemäßen Betrieb liegen konnten, aber trotzdem die überwachten Parameter Druck und Temperatur über viele Stunden im bestimmungsgemäßen Bereich hielten.

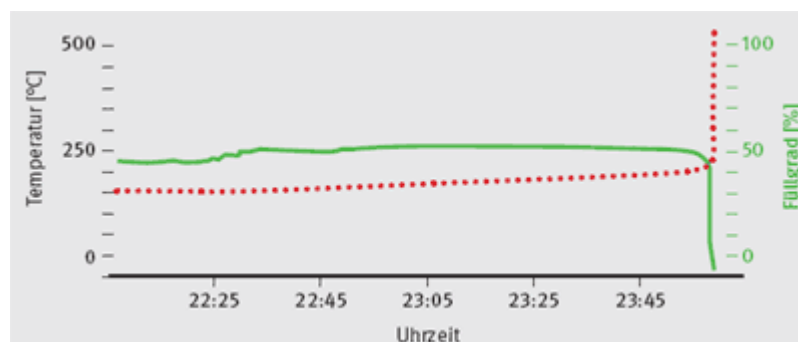
Im Nachgang zu dem Unfall wurde der bestimmungsgemäße Reaktionsverlauf detailliert auf potenzielle Selbsterwärmung überprüft. Der in Abbildung 18 wiedergegebene Verlauf des Wärmestauversuchs bei moderater Aufwärmrate von 5 K h⁻¹ weist auf keine Gefährdung hin.

Abbildung 18: Wärmestauversuch zum bestimmungsgemäßen Reaktionsansatz (der Druckanstieg ist durch verdampfende Lösevermittler bedingt). Gelb: Ofentemperatur; rot: Temperatur der Probe; blau: Druck im Probengefäß



© BG RCI

Abbildung 19: Temperaturverlauf und Füllgrad des Unfallansatzes. Rot: Temperatur im Behälter; grün: Füllgrad des Behälters



© BG RCI

Seitens des Betriebspersonals kam der Hinweis, dass anstelle des Naturharzes „Kolofoonium“ Maleinsäureanhydrid (MSA) dosiert wurde. MSA wird nur in geringen Mengen zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften zugegeben. MSA ist als reiner Stoff bis 260 °C (DTA-Untersuchung) thermisch stabil, bei der Reaktionstemperatur von 150 °C wäre eine hinreichende Stabilität nach TRAS 410 zu unterstellen. Die Umsetzung erfolgt erst in der Endphase des Herstellprozesses unter nicht wahrnehmbarer Wärmetönung, wenn die Reaktionstemperatur durch die externe Heizung auf 300 °C angehoben wird.

Die Dosierung von zusätzlichen 5751 kg MSA anstelle „Kolofoonium“ führt allerdings zu einem Reaktionspotenzial in dem Ansatz, das den Vorfall hinsichtlich der Energiefreisetzung erklärt (Tabelle 3).

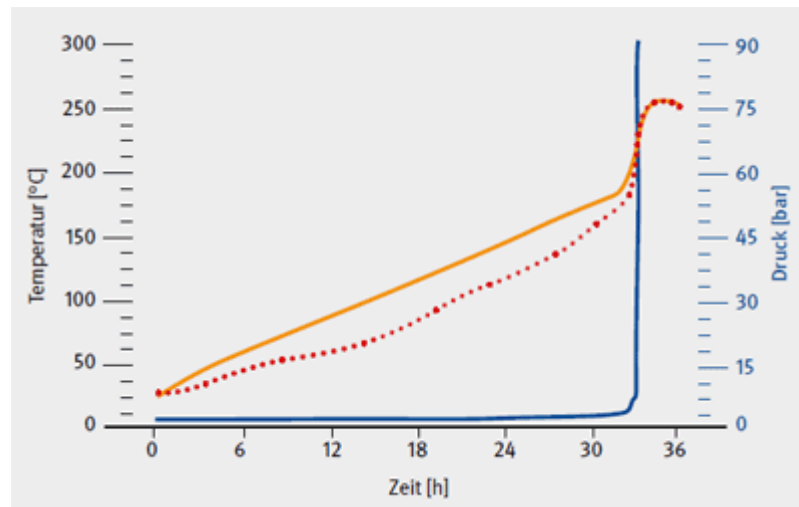
Tabelle 3: Vergleich der potenziellen Zersetzungsenergie des bestimmungsgemäßen Reaktionsansatzes mit dem Ansatz mit Dosierung von MSA anstelle „Kolophonium“

Dosierter Stoff		Potentielle Zersetzungsenergie im Gemisch	
		Bestimmungsgemäßer Ansatz	Unfallansatz
650 kg	Tallharz (150 °C)	0	0
5751 kg	Kolophonium (150 °C)	0	–
316 kg	MSA (75 °C)	290 MJ	–
6068 kg	MSA (75 °C)	–	5600 MJ
24,2 kg	Aktivator	4 MJ	4 MJ
730 kg	Resol 1 (25 °C)	110 MJ	110 MJ
610 kg	Resol 2 (25 °C)	280 MJ	280 MJ
Potenzielle Zersetzungsenergie		680 MJ	6000 MJ
256 kg	Wasserverdampfung	-550 MJ	-550 MJ
146 kg	Xyloolverdampfung	-30 MJ	-30 MJ
Zersetzungsenergie nach Verdampfen flüchtiger Bestandteile		100 MJ	5400 MJ
Massenspezifische Zersetzungsenergie		15 J g⁻¹	675 J g⁻¹
Adiabatische Temperaturerhöhung		< 10 K	300 K

Im Gegensatz zu „Kolophonium“ erstarrt MSA bei niedrigeren Temperaturen und wurde erwärmt auf 75 °C bevorratet, während „Kolophonium“ bei 150 °C bereitgestellt wurde.

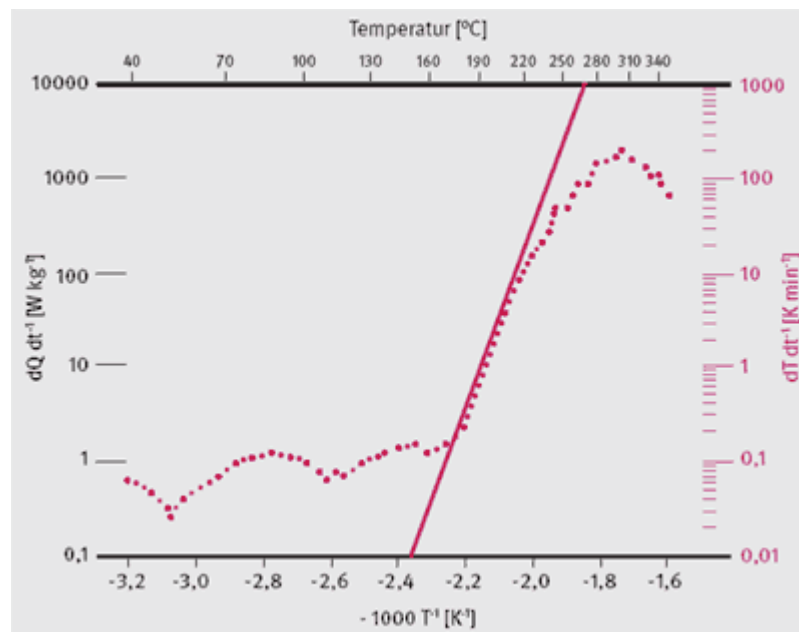
Es stellt sich die Frage, wieso die Fehldosierung nicht bemerkt wurde, obgleich die Zulauftemperaturen so unterschiedlich waren. Aus dem Temperaturverlauf des Unfallansatzes ist eine Abkühlung der auf 150 °C erwärmten Reaktionsmischung bei ausgeschalteter Beheizung nicht erkennbar (Abbildung 19). Die Erklärung dazu belegt der Wärmestauversuch zu dem Unfallansatz (Abbildung 20), durchgeführt unter den gleichen Bedingungen wie der bestimmungsgemäße Ansatz. Hier wird eine schwache Reaktivität bereits unterhalb der Reaktionstemperatur von 150 °C beobachtet. Die in Abbildung 21 wiedergegebene Reaktionsleistung als Funktion der Proben temperatur, abgeleitet aus der Messkurve in Abbildung 20, verdeutlicht dies und belegt, dass bereits ab 150 °C eine sich selbst beschleunigende Zersetzungsreaktion einsetzt, die zu einem erheblichen Druckaufbau im Versuchsautoklaven führte.

Abbildung 20: Wärmestauversuch zum Unfallansatz (Versuchsbedingungen analog zu Abbildung 18). Gelb: Ofentemperatur; rot: Temperatur der Probe; blau: Druck im Probengefäß



© BG RCI

Abbildung 21: Wärmeproduktionsrate zum Versuch der Abbildung 20



© BG RCI

Ursachen

In dem Prozessleitsystem waren die Rezepturdaten hinterlegt und wurden überwacht. Der Anlagenfahrer war verantwortlich für das Stellen der Ventile zu den Vorlagebehältern. Eine Fehlstellung von Ventilen bei gleichzeitig korrekter Mengenvorgabe blieb so unbemerkt. Dies war in Kauf genommen worden, da im Vorfeld keine Gefahren identifiziert wurden.

Der Temperaturverlauf des Unfallansatzes war völlig unerwartet. Das versehentlich vorgelegte MSA hatte gegenüber „Kolonium“ eine deutlich niedrigere Temperatur. Es kam jedoch nicht zu einer Abkühlung des Reaktionsgemisches, da eine schwach exotherme Umsetzung des MSA die Reaktortemperatur über viele Stunden im Temperaturbereich des bestimmungsgemäßen Ansatzes hielt. So blieb der Fehler dem Bedienpersonal bis zum Ereignis verborgen. Als die Temperatur stieg, inspizierte das Bedienpersonal die betroffene Anlage, ohne die Stoffverwechslung zu bemerken.

Durch die Gasentwicklung, für die die Entlüftung nicht ausgelegt war, kam es zu einem Druckaufbau, bis der Mannlochdeckel wegflog. Daraufhin strömten Dampf, Aerosole und brennbare Zersetzungsgase aus und bildeten mit der Luft ein explosionsfähiges Gemisch. Die Entzündung erfolgte zeitverzögert, so dass ein erheblicher Teil des Gebäudes mit explosivem Gemisch gefüllt war. Dies erklärt die enorme Wucht der Explosion.

Lehren

- > Stoffverwechslungen oder falsche Mischungsverhältnisse können zu unerwarteten Reaktionen bzw. zur Absenkung der Onset-Temperatur führen.
- > Die Unterweisung der Mitarbeiter über das richtige Verhalten bei ungewöhnlichen Betriebszuständen und die Befolgung der Anweisungen hat schwerwiegende Personenschäden verhindert.
- > Die Annahme, dass der Zulauf eines kalten Reaktanden zu einem Temperaturabfall führt, ist bei Stoffen, die miteinander reagieren können, ohne experimentelle Überprüfung nicht gültig.
- > Die für den Reinstoff bestimmte thermische Stabilität kann im Stoffgemisch deutlich herabgesetzt sein.
- > Bei Mehrzweckanlagen mit Überwachung der Rezepturen durch ein Prozessleitsystem sollte auch die Identität des Zulaufs kontrolliert werden.

4 Ereignisse bei der Lagerung und Bereitstellung

4.1 Oleumaustritt infolge zukristallisierter Gaspendelleitung

Bestimmungsgemäßer Betrieb

Die Übernahme von Oleum in einen stationären Lagertank erfolgt mittels einer Tauchpumpe aus Bahnkesselwagen (24 m³). Bahnkesselwagen und Lagertank werden für die Übernahme mit einer Produkt- und einer Gaspendelleitung verbunden.

Die bei der Befüllung aus dem Lagertank verdrängte Atmosphäre wird über eine Entlüftungsleitung mit einer Abtauchung, die mit 95 %-iger Schwefelsäure gefüllt ist, zum Abluftwäscher geführt. An der Entlüftungsleitung, die mit Unterdruck von 0,03 bar betrieben wird, ist ein beheizter Schrank für die Oleum-Dosierung angeschlossen. Darin befindet sich ein Durchflussmesser, der zur Dosierung von Oleum aus dem Lagertank dient. Durch die Schrankabsaugung können auch bei Revisionsarbeiten freiwerdende Oleum-Dämpfe sicher abgeleitet werden.

Da 65 %-iges Oleum einen Erstarrungspunkt von + 1 °C hat, wird der Bahnkesselwagen bei niedrigen Außentemperaturen vor der Übernahme mit entspanntem Niederdruckdampf mit einem Taupunkt von 100 °C (Betriebsjargon: Schleichdampf) auf etwa 30 °C Innentemperatur aufgeheizt.

Ereignis

In einer kalten Winternacht wurde ein Bahnkesselwagen mit Oleum angeliefert und an einen Verladearm angeschlossen. Wegen der niedrigen Außentemperaturen wurde der Bahnkesselwagen vor der Übernahme mit Dampf beheizt. Dabei kam es zu einem unerwarteten Produktaustritt und zur Bildung einer großen Nebelwolke, die durch die Werkfeuerwehr niedergeschlagen werden konnte. Außerhalb des Werkes wurden keine Schadstoffe gemessen.

Ursachen

Die Gaspendelleitung zum Lagertank war durch Oleum-Kristalle blockiert. Infolge dessen kam es bei der Beheizung des Bahnkesselwagens zu einem Druckaufbau des Oleums und zur Entleerung des Kesselwagens über die angeschlossene, aber nicht in Funktion befindliche Tauchpumpe (Kreiselpumpe) in den Lagerbehälter.

Die verdrängte Atmosphäre wurde zum Abluftwäscher abgeführt, wobei ein Teilstrom des Gases (circa 1 kg) über die geöffnete Klappe der Schrankentlüftung in das Schrankgehäuse trat.

Lehren

- > Bei der Gefährdungsbeurteilung sind witterungsbedingte Zustandsänderungen der eingesetzten Stoffe zu berücksichtigen.
- > Bei der Lagerung und Bereitstellung von 65 %-igem Oleum kann es zur Stofffreisetzung aufgrund blockierter Gaspendelleitungen kommen.

4.2 Durchgehreaktion infolge unzureichender Durchmischung in einem Lagertank

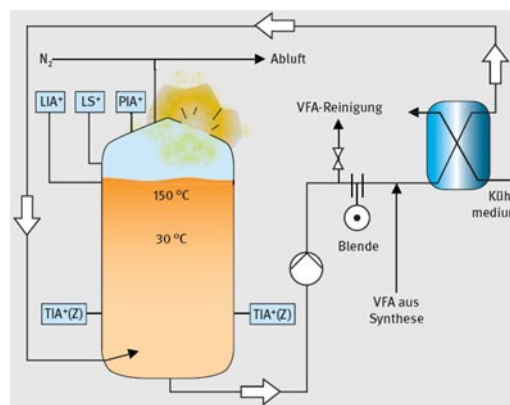
Bestimmungsgemäßer Betrieb

N-Vinylformamid (VFA) ist thermisch instabil und polymerisiert oberhalb 35 °C in einer durchgehenden Reaktion. Stabilisatoren oder Inhibitoren zum Stoppen der Polymerisation sind nicht bekannt.

VFA wird daher bei einer Temperatur von -2 °C gelagert. Um die Lagertemperatur und eine homogene Durchmischung in dem Flachbodentank (Volumen 180 m³) zu erreichen, wird das VFA über einen externen Wärmetauscher und einen Flüssigkeitsstrahlmischer umgepumpt.

Im unteren Teil des Tanks befinden sich zwei Temperaturmessungen mit Alarmierung, die das rechtzeitige Ergreifen von Gegenmaßnahmen im Notfall ermöglichen. Beide Temperaturmessungen sind als PLT-Schutzeinrichtungen ausgeführt.

Abbildung 22: Schematischer Aufbau des Lagertanks mit aufgerissenem Dach



© BG RCI

Ereignis

Am Ereignistag kam es im VFA-Tank zu einem plötzlichen Druckanstieg, wobei das Tankdach aufgerissen wurde. Dämpfe und Aerosole konnten entweichen und wurden durch den Wind in die Nachbarschaft getrieben. Es kam zu Geruchsbelästigung (vermutlich durch eine geringe Konzentration von Acetaldehyd). Die Werkfeuerwehr setzte Wasserwerfer ein, um das Produktgemisch niederzuschlagen. Wasser und Produktgemisch wurden in der Tanktasche aufgefangen und mit Schaum abgedeckt.

Ursachen

Primäre Ursachen

Als Ursache für das Ereignis wurde eine auf den oberen Teil des Tanks beschränkte Durchgehreaktion ermittelt, verursacht durch folgende Faktoren:

- > Hohe Umgebungstemperatur (Sommer)
- > Ungewöhnlich lange Lagerzeit
- > Unzureichende Durchmischung und Kühlung im oberen Teil des Tanks, verursacht durch eine Blende im Umpumpkreis.

Die Blende im Umpumpkreis verringerte den Durchfluss auf circa 10 % des vorgesehenen Wertes. Sie wurde bei der Inbetriebnahme während der Wasserfahrt installiert, um den Druck im Umpumpkreis soweit zu verringern, dass VFA aus der Synthesestufe in diese Leitung eindosiert werden konnte.

Hintergründe

- > Fehlerhafte strömungsmechanische Auslegung des Umpumpkreises: Eintrag VFA aus Synthese war nicht möglich.
- > Unzureichendes Management of change (MOC): Einbau der Blende ohne Kenntnis der Funktion des Umpumpkreises für Kühlung und Durchmischung.
- > Keine Durchflussüberwachung im Umpumpkreis → zu geringer Volumenstrom wurde nicht bemerkt.
- > Temperaturmessung nur im unteren Tankbereich → Temperaturanstieg im oberen Tankbereich wurde nicht bemerkt.

Lehren

- > Auch Nebenanlagen wie zum Beispiel Lagerbehälter sind in Sicherheitsbetrachtungen (zum Beispiel mittels PAAG) einzubeziehen.
- > Keine Anlagenänderung ohne Sicherheitsbetrachtung.

4.3 Zersetzung eines Peroxids infolge unterbrochener Kühlkette

Bestimmungsgemäßer Betrieb

Bei der Herstellung organischer Peroxide wird das fertige Produkt in einen Zwischenbehälter abgelassen, um chargenweise in Transportgebilde (Kunststoffkanister) abfüllen zu können. Nach der Abfüllung werden die auf einer Palette gestapelten Gebinde unverzüglich in Kühl- bzw. Tiefkühlager gebracht und dort bis zum Versand zwischengelagert. Teilgefüllte Gebinde werden wie vollständig gefüllte Gebinde behandelt, auch wenn diese ggf. mit in die nächste Produktionskampagne verschnitten werden.

Ereignis

Am Ereignistag, einem heißen Sommertag, wurde ein Restkanister mit einem so genannten Tiefkühlprodukt (SADT¹⁴ = 20 °C; maximal zulässige Transporttemperatur im Gebinde [Kontrolltemperatur] = 0 °C) nicht wie vorgeschrieben in das entsprechende Tiefkühlager verbracht, sondern versehentlich im Abfüllbereich stehen gelassen. Aufgrund der hohen Außentemperaturen kam es innerhalb von Stunden zu einer Zersetzung des organischen Peroxides mit Entzündung der Flüssigkeit und der Zersetzungsgase und einem raschen Übergreifen der Flammen auf den Abfüllbereich. Im weiteren Brandverlauf wurde das Produktionsgebäude im Bereich der angrenzenden Bediengänge völlig zerstört. Der Sachschaden belief sich auf mehrere Millionen Euro.

Ursachen

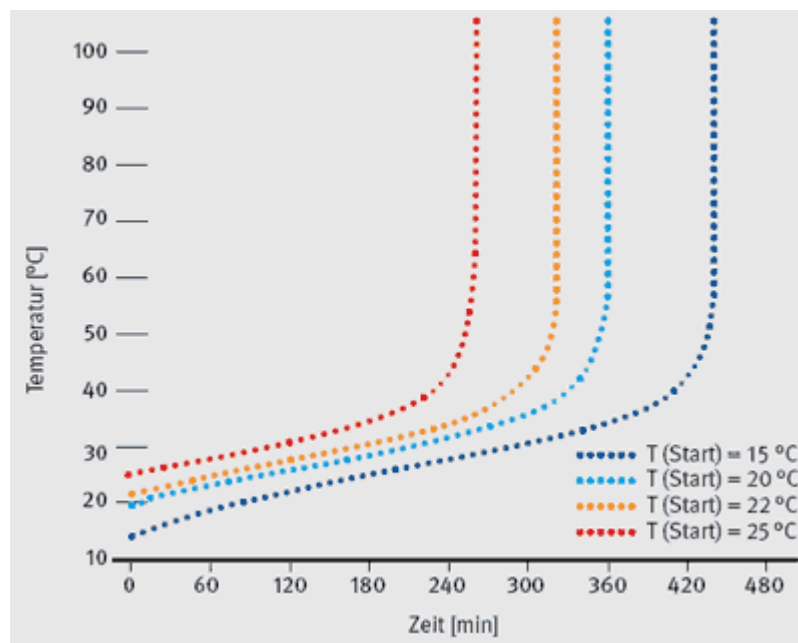
Als Ursache für den Brand kann die Erwärmung des als Tiefkühlprodukt eingestuftes organischen Peroxides auf Temperaturen oberhalb der SADT betrachtet werden. Das rasche Erreichen der Zersetzungstemperatur wurde zudem durch eine fehlende Kühlung der Auffangbehälter begünstigt, da hierdurch das Produkt bereits knapp unterhalb der SADT für die Abfüllung zwischengelagert wurde.

Durch die Abfüllung des Produktes mit einer Temperatur im Bereich der SADT (20 °C) beträgt die Zeit bis zur thermischen Explosion bei einer Außentemperatur von circa 30 °C nur noch circa 6 Stunden (Abbildung 23). Bei einer Abfülltemperatur von 25 °C würde sich die Zeit bis zur Zersetzung auf circa 4 Stunden verkürzen. Eine

14 SADT: Self Accelerating Decomposition Temperature, entspricht der Starttemperatur der selbstbeschleunigenden Zersetzung

direkte Sonneneinstrahlung auf das Gebinde wurde in den Berechnungen nicht berücksichtigt, würde jedoch die Zeitdauer weiter verkürzen.

Abbildung 23: Berechnete Temperatur-Zeit-Kurven für ein organisches Peroxid bei verschiedenen Produkt-Abfülltemperaturen bei einer Umgebungstemperatur von 30 °C



© BG RCI

Lehren

- > Für Kühlprodukte wie beispielsweise organische Peroxide ist eine lückenlose Einhaltung der Kühlkette und der maximal erlaubten Lager- bzw. Transporttemperaturen erforderlich.
- > Bei der Abfüllung in die Transportgebilde muss ein ausreichender Temperaturabstand zur SADT gegeben sein, damit auch ein kurzzeitiges Aufbewahren im Rahmen des Abfüllvorganges nicht zu einer Erwärmung des Produktes über die SADT und somit zu einer Zersetzung führen kann.
- > Da der Abfüllvorgang und der anschließende Transport in ein (Tief-)Kühlager in der Regel organisatorisch geregelt ist, ist es wichtig, dass die Mitarbeiter hinsichtlich der Bedeutung der Einhaltung der Kühlkette unterwiesen sind und auch Risiken einer zu warmen Lagerung insbesondere von Tiefkühlprodukten kennen.

4.4 Zersetzung einer wasserstoffperoxidhaltigen Formulierung infolge verlängerter Lagerzeit

Bestimmungsgemäßer Verlauf

In einem Vorratsbehälter wird eine Wasserstoffperoxid enthaltende Formulierung für einen Folgeprozess bereitgestellt. Aus Gründen der Homogenität wird die Formulierung bei 50 °C gerührt. Die Abnahme erfolgt kampagnenweise. Entsprechend der Abnahme wird die Formulierung in einem Mischbehälter erneut zubereitet und der Vorratsbehälter entsprechend nachgefüllt. Typische Nachfüllzyklen liegen bei zwei bis drei Tagen.

Ereignis

Auf Grund von Revisionsarbeiten im Folgeprozess wurde eine Woche lang keine Formulierung aus dem Vorratsbehälter abgenommen. Am achten Tag kam es zu einer spontanen Zersetzung des Wasserstoffperoxids unter starker Gasentwicklung. Der resultierende Druckanstieg führte zu Sachschäden am Behälter.

Ursachen

Primäre Ursachen

In einer langsamen Reaktion wurde eine Komponente der Mischung durch Wasserstoffperoxid oxidiert. Die gebildeten Oxidationsprodukte erniedrigten den pH-Wert der Mischung soweit, dass ein pH-Wert erreicht wurde, bei dem Wasserstoffperoxid unter den Lagerbedingungen nicht mehr stabil war.

Hintergründe

Die Langzeitstabilität bzw. das Alterungsverhalten der Mischung wurde über das Zeitfenster des bestimmungsgemäßen Prozesses hinaus nicht untersucht und betrachtet.

Lehren

- > Die thermische Stabilität von Stoffen kann sich durch langsame Veränderungen bzw. Alterungsprozesse verändern.
- > Bei längeren Bereitstellungs- bzw. Lagerzeiten müssen diese Effekte mit untersucht und betrachtet werden, um entsprechende maximale Lagerzeiten bzw. Lagertemperaturen festzulegen oder kritische Parameter während der Lagerung durch technische Maßnahmen zu verfolgen.

4.5 Zu lange Warmlagerung infolge Fehlinterpretation des Sicherheitsdatenblattes

Bestimmungsgemäßer Betrieb

Zum Vorwärmen von Rohstoffen (Harze) werden diese als Fassware bei 120 °C für 8 Stunden in eine Wärmekammer gestellt. Schicht „1“ stellt dabei die Fässer zu Beginn der Schicht in die Wärmekammer, Schicht „2“ entnimmt diese Fässer zu Schichtbeginn und führt die vorgewärmten Harze dem Prozess zu.

Ereignis

Durch eine Verzögerung im Betriebsablauf wurden die Fässer nicht sofort zu Beginn der zweiten Schicht entnommen. Nach etwa 12 Stunden Lagerzeit im Ofen kam es zu einer Explosion, die eine vollständige Zerstörung der Wärmekammer und eine teilweise Zerstörung des Produktionsbereichs zur Folge hatte.

Ursachen

Aufgrund der längeren Warmlagerung kam es zu einer Selbstbeschleunigung einer bis dahin nicht beachteten Reaktion des Harzes. Dabei wurden Pyrolysegase freigesetzt, die sich in der Wärmekammer entzündeten.

Im Sicherheitsdatenblatt des Herstellers stand zur thermischen Stabilität, dass eine Zersetzung des Stoffes erst bei Temperaturen oberhalb 200 °C zu erwarten sei. Nachträgliche Untersuchungen im ARC zeigten, dass die Zersetzung bei deutlich tieferen Temperaturen einsetzt.

Lehren

- > Hinweise zur thermischen Stabilität in Sicherheitsdatenblättern ohne Angabe der Prüfmethode sollten als Ergebnis eines Screening-Tests, zum Beispiel DSC, bewertet werden.
- > Ohne ergänzende Untersuchungen oder Mitteilungen sollte ein Sicherheitsabstand gemäß TRAS 410¹⁵ (in der Regel 100 K) abgezogen werden.

5 Ereignisse in Nebenanlagen

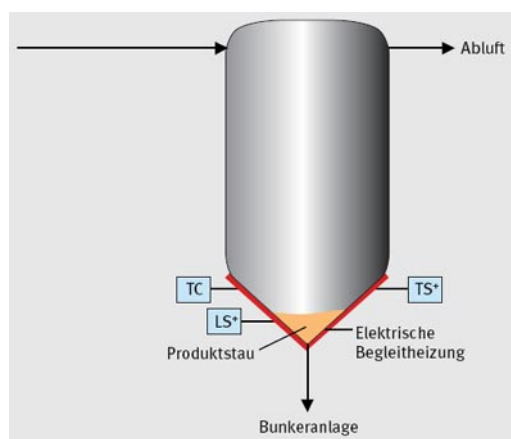
5.1 Filterbrand infolge Überhitzung durch elektrische Begleitheizung

Bestimmungsgemäßer Betrieb

Das Filter einer Sprühtrocknungsanlage ist zur Vermeidung von Kondensatbildung im Auslaufkonus mit einer elektrischen Begleitheizung versehen (Abbildung 24). Das Schutzkonzept für den sicheren Betrieb umfasst folgende Einrichtungen:

- > Füllstandsmessung (LS⁺, Messprinzip „Stimmgabel“) zur Erkennung einer Verstopfung im Konusauslauf.
- > Temperaturregelung (TC) der elektrischen Begleitheizung, über die eine Oberflächentemperatur von 60 °C gehalten wurde. Der Sensor des Reglers befindet sich oberhalb der Füllstandsmessung.
- > Übertemperaturschutz (TS⁺) an der dem Regler entgegen gelegenen Oberfläche, eingestellt auf eine Temperatur, die eine Selbstentzündung des Trocknungsgutes verhindert. Auch dieser Sensor befindet sich oberhalb der Füllstandsmessung.

Abbildung 24: Schematischer Aufbau des Filters der Sprühtrocknungsanlage



© BG RCI

Ereignis

Nach dem Abfahren der Sprühtrocknungsanlage wegen eines Produktstaus kam es beim Wiederaufstart zu einem Brand in dem Filter. Dieser brannte vollständig aus. Das Feuer griff dank des schnellen Eingreifens der Feuerwehr nicht auf andere Anlagenteile über.

Experimentelle Untersuchungen

Zur Klärung des Ereignisses wurden Proben des getrockneten Gutes auf Selbsterwärmung untersucht. Im 1-Liter-Drahtkorb setzt bei 140 °C Lagertemperatur eine Selbsterwärmung ein, womit vorliegende Untersuchungen bestätigt wurden. Das getrocknete Gut wies demnach keine Anomalie auf und die Trocknungsparameter waren nachweislich so eingestellt, dass eine Selbstentzündung auszuschließen war.

Ursachen

Die Inspektion der Anlage nach dem Ereignis schloss Produktablagerungen im Bereich des Heizregisters, des Sprühturms und der Luftkanäle aus. In diesen Bereichen wurden auch keine Brandspuren gefunden. Als möglicher Entstehungsort des Brandes kommt daher nur der Auslaufkonus des Filters in Betracht. Dazu ist anzumerken, dass die Stimmgabel zur Überwachung eines Produktrückstaus wegen der elektrischen Begleitheizung nicht unmittelbar in das Abwurfrohr, sondern im unteren Bereich der Konusflächen montiert worden war. Es bestand daher die Möglichkeit, dass sich Produkt im unteren Auslauf ablagerte, ohne dass dies zu einer Alarmierung führte.

Die Leistung der elektrischen Begleitbeheizung war so geregelt, dass am Regler und dem Übertemperaturschutz die Sollwerte eingehalten bzw. nicht überschritten wurden. Bei geringer

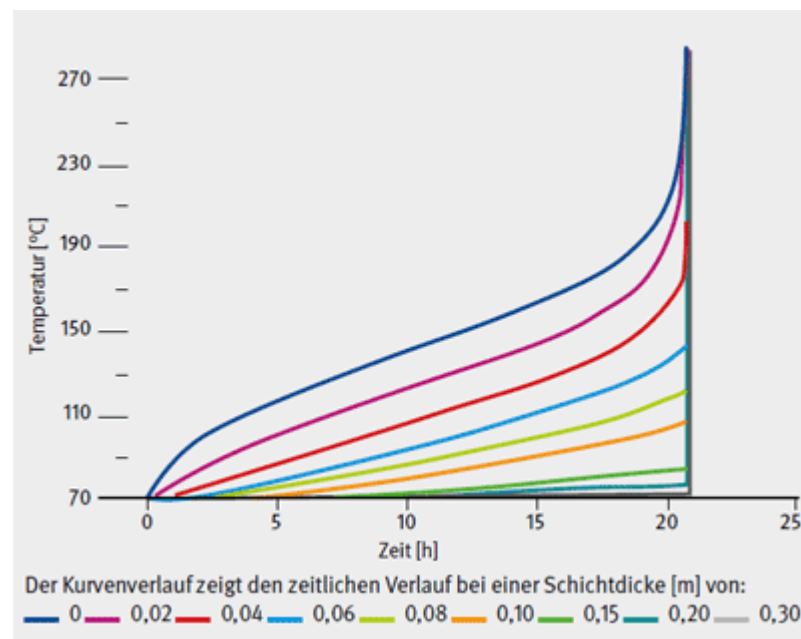
Leistungsaufnahme zum Ausgleich der natürlichen Wärmeverluste wurde so der Konus auch bei Stillstand auf Solltemperatur gehalten.

Zwischen dem Abfahren der Sprühtrocknungsanlage wegen eines Produktstaus und dem Wiederauffahren lagen 20 Stunden. Der Produktstau war durch die Füllstandsmessung im Konus alarmiert worden, worauf der Filterausgang bis zum Produktabzug gereinigt und inspiziert wurde. Im Abwurfrohr wie auch in den nachfolgenden Anlageteilen befand sich kein Produkt. Durch die Manipulation zeigte die Stimmgabel im Konus wieder „Gutbereich“ an. Das thermisch isolierte Filter war bei der Inspektion nicht geöffnet worden.

Daraufhin wurde die Anlage bei abgesperrtem Produktzulauf mit im Heizregister erwärmter Luft (redundant überwacht zum Ausschluss der Selbstentzündung von Produktablagerungen) auf Solltemperatur vorgewärmt. Unerkannte Restmengen an Produkt können daher nur im Ablauf des Konus unterhalb des Schlauchfilters vorgelegen haben.

Mit der Annahme, dass im unteren Teil des Konus Produkt gestaut vorlag und durch die elektrische Begleitheizung temperiert wurde (während der im produktfreien Bereich messende Sensor die Heizenergie so regelte, dass die natürlichen Wärmeverluste auch beim Stillstand kompensiert wurden), wurde mit Hilfe der Formalkinetik (abgeleitet aus dem Versuch zur Selbsterwärmung des Produktes im 1 Liter-Drahtkorb) das sich ergebende Temperaturprofil in dem abgelagerten Produkt berechnet. Die Heizleistung im Bereich des Sensors wie auch im produktbeaufschlagten Auslauf wurden als gleich angesetzt. Für die Wärmeübergänge im Pulver sowie die natürlichen Wärmeverluste zur Umgebung wurden Standardwerte gewählt. Die resultierenden Temperaturverläufe in der Produktablagerung gibt Abbildung 25 wieder.

Abbildung 25: Simulation der Entzündung von Produktablagerungen auf einer mit konstanter Leistung (200 W m^{-2}) beheizten Metallfläche



© BG RCI

Die mit den experimentell ermittelten kinetischen Daten der Selbsterwärmung durchgeführte Analyse konnte den Vorfall erklären. Mit der Annahme einer praxisnahen Schichtdicke wurde sogar die Induktionszeit der Selbsterwärmung reproduziert, die der Zeit der Produktionsunterbrechung entsprach. Über diese Zeit hat sich offensichtlich unbemerkt ein Glühbrand im Konusauslauf entwickelt, der mit Einschalten des Heißluftgebläses zum offenen Brand angefacht wurde. Da die Filterschläuche mit Produkt belegt waren (Produktionsunterbrechung), entzündeten sich diese, was zum Totalverlust des Filters führte. Ausschlaggebend war aber, dass die elektrische Begleitheizung im Bereich der Ablagerungen unterhalb der Stimmgabel thermisch isoliert war und somit auch bei geringer elektrischer Leistung zu einer unzulässigen Erwärmung der Pulverschicht führte, während Regelsensor und Überwachungseinrichtung „normalen“ Betrieb registrierten.

Lehren

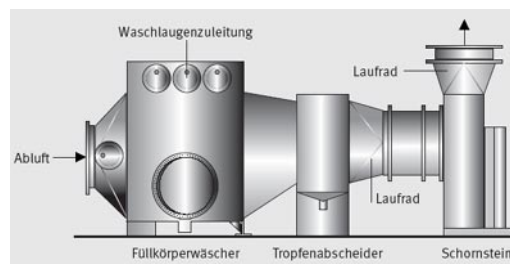
- > Der Dauerbetrieb leistungsgeregelter Begleitbeheizungen ist nur dort ratsam, wo die Wärmeabnahme kontinuierlich und verlässlich ist.
- > Wenn eine elektrische Begleitbeheizung erforderlich ist, sollte darauf geachtet werden, dass die Widerstandskennlinie eine unzulässige Überhitzung ausschließt (selbstbegrenzende Einrichtungen).
- > Eine Begleitbeheizung mit Warmwasser ist zwar aufwändiger, bietet aber eine hohe Temperaturkonstanz.
- > Wird Dampf zur Begleitbeheizung eingesetzt, ist eine mögliche Überhitzung des Dampfes bei geringer Wärmeabnahme zu bedenken.

5.2 Produktaustritt durch unbemerkte Akkumulation von Verunreinigungen im Waschkreislauf

Bestimmungsgemäßer Betrieb

In einer Galvanikanlage wird die in den Bädern anfallende Abluft über Randabsaugungen und einer gemeinsamen Sammelleitung einem Wäscher zugeführt. Dort wird die Abluft mit Natronlauge gereinigt, die aus einer Vorlage zum Wäscher gepumpt wird. Die Waschflüssigkeit läuft aus dem Wäscher in die Vorlage zurück (Kreislaufbetrieb). Die gereinigte Abluft wird zur Abscheidung von Tröpfchen über einen Tropfenabscheider (Demister) geführt und vom Abluftventilator über einen Schornstein in die Atmosphäre geleitet (Abbildung 26).

Abbildung 26: Skizze der Abluftreinigungsanlage



© BG RCI

Täglich werden in der Wäschervorlage Kontrollen von pH-Wert und Leitfähigkeit der Waschlösung vorgenommen. Bei Überschreitung eines vorgegebenen Leitfähigkeitswerts wird die Waschlösung partiell ausgetauscht und die Vorlage mit VE-Wasser bzw. Natronlauge aufgefüllt. Monatlich werden die pH- und Leitfähigkeitsmesssonden des Vorlagebehälters kalibriert sowie eine Sichtkontrolle auf den ordnungsgemäßen Zustand der Anlage durchgeführt. Jährlich wird eine Revision der gesamten Ablufteinrichtung vorgenommen. An der Wäscheroberseite befinden sich hierfür im Bereich der Sprühdüsen runde Revisionsöffnungen. Beim Entfernen der Deckel können zwar die Sprühdüsen kontrolliert werden, jedoch ist der Wäscherinnenraum bis auf die obere Füllkörperschicht nicht einsehbar.

Ereignis

Am Ereignistag wurde im Umkreis von etwa 50 Meter um die Galvanikhalle ein weißer, pulveriger, stark alkalischer Niederschlag festgestellt. Werkschutz, Werkfeuerwehr sowie Umweltschutzverantwortliche wurden umgehend alarmiert und die Abluftreinigungsanlage außer Betrieb genommen.

Ursachen

Durch langsame Anreicherung von aus der Bäderluft ausgewaschenen Stoffen (unter anderem Tenside) „alterte“ die im Kreislauf geführte Waschflüssigkeit. In Verbindung mit der großen Luftmenge des durch den Wäscher geführten Abluftstroms führte dies an den Füllkörpern zur Schaumbildung. Dieser Schaum wurde vom Abluftstrom durch den Demister in den Ventilator mitgerissen, durch das Laufrad fein verteilt und über den Schornstein an die Atmosphäre freigesetzt. Aus den ausgetragenen Flüssigkeitströpfchen verdunstete der Wasseranteil weitgehend und es entstand der weiße alkalische Niederschlag (Mischung aus NaOH, Natriummetasilikate und Natriumcarbonat).

Lehren

> Bei im Kreislauf gefahrenen Löse- oder Waschmittel kann es durch Alterungsprozesse zur Akkumulation von Verunreinigungen kommen. Dies muss im Rahmen einer Sicherheitsbetrachtung mitbetrachtet werden.

5.3 Bildung von Stickstofftrichlorid infolge unerkannter Ammoniumsalz-Rückstände

Bestimmungsgemäßer Betrieb

In einer Mehrzweckanlage werden kampagnenweise verschiedene Produkte hergestellt. Entsprechend der unterschiedlichen Synthesereaktionen werden in dem Wäscher der Abluftbehandlungsanlage verschiedene Absorptionsflüssigkeiten eingesetzt. Wenn sich nach einem Prozess mit ammoniakhaltiger Abluft, bei dem als Wäscherflüssigkeit Schwefelsäure verwendet wurde, eine Produktionskampagne anschließt, bei der eine oxidative Abluftbehandlung mit Chlorbleichlauge notwendig ist, soll die Wäscherflüssigkeit ausgetauscht werden¹⁶.

Ereignis

Nach Ablassen der Schwefelsäure kam es beim Einfüllen der Chlorbleichlauge zu einer Explosion. Dabei wurde der Wäscher zerstört und es entstand Sachschaden am Gebäude.

Ursachen

Primäre Ursachen

Der Wäscher enthielt noch eine Restmenge an Schwefelsäure, in der aus der vorigen Kampagne noch Ammoniumsalz enthalten war. Das aus der Reaktion der Chlorbleichlauge mit der Schwefelsäure resultierende Chlor bildete mit diesem Stickstofftrichlorid, welches sich dann explosionsartig zersetzte.

Hintergründe

Es stellte sich heraus, dass der Ablaufstutzen des Wäschers so hoch angebracht war, dass immer eine Restmenge bei Entleerungsvorgängen im Wäscher verblieb.

Lehren

- > Bei Entleerungs- und Befüllvorgängen an Behältern jeder Art muss stets überprüft werden, ob sich noch Restmengen im Behälter befinden. Es sollte stets eine vollständige Entleerung möglich sein.
- > Bei unverträglichen Stoffkombinationen muss technisch oder organisatorisch sichergestellt werden, dass es zu keiner unerwünschten Stoffvermischung kommen kann. Bei besonders kritischen Kombinationen ist eine Zwischenspülung mit einem inerten Medium vorzusehen.
- > Beim Umgang mit Chlorbleichlauge ist die mögliche Bildung von Stickstofftrichlorid bei Kontakt mit Ammoniumsalzen in saurem Medium zu beachten.

5.4 Wasserstoffbildung durch unbemerkte pH-Wert-Verschiebung

Bestimmungsgemäßer Betrieb

In der (dem eigentlichen Prozess nachgeschalteten) Teilanlage „Filtration“ wird eine saure Silizium-Wasser-Suspension mit 25 %-iger NaOH neutralisiert, um im basischen Milieu unter anderem gelöste Metalle und Metallchloride als Hydroxide auszufällen. Dazu wird die saure Suspension aus einem Vorlagebehälter in 12 m³ fassende Neutralisationsbehälter vorgelegt und Natronlauge aus dem betrieblichen Leitungsnetz zugegeben.

16 Siehe Anhang 1 Nr. 30

Bei Erreichen des voreingestellten pH-Wertes der Mischung (pH 9-10) wird die NaOH-Dosierung automatisch beendet. Anschließend werden die Feststoffanteile mit Filterpressen abgetrennt.

Da es in der Vergangenheit in einer vergleichbaren Teilanlage zu unerwünschten Ereignissen gekommen war, lagen bei der Planung sicherheitstechnische Erkenntnisse vor. Zusätzliche Laborversuche zeigten, dass bei einem pH > 13 und einer Verweilzeit von mehr als 3 Stunden eine heftige Wasserstoffentwicklung mit starkem Aufschäumen und Temperaturanstieg einsetzt. Sowohl die Auswertungen der Störungserfahrungen als auch die Ergebnisse der Laborversuche flossen in die sicherheitstechnische Konzeption der Neuanlage mit ein.

Der Betriebspunkt (pH 9-10) und der Abschaltpunkt (pH 11) sind so gewählt, dass die Bedingungen sowohl bezüglich des pH-Wertes als auch bezüglich der Verweildauer (circa 20 Minuten) weit vom sicherheitskritischen Bereich entfernt liegen. Selbst bei vorhersehbaren Fehlern (zum Beispiel höherer pH-Wert wegen Überdosierung NaOH, längere Verweilzeit, zu hoher pH-Wert der Suspensionsvorlage) ist die Sicherheit gewährleistet.

Zusätzlich zu den großen Sicherheitsabständen zu kritischen pH-Werten und Verweilzeiten umfasst das sicherheitstechnische Grundkonzept folgende Aspekte:

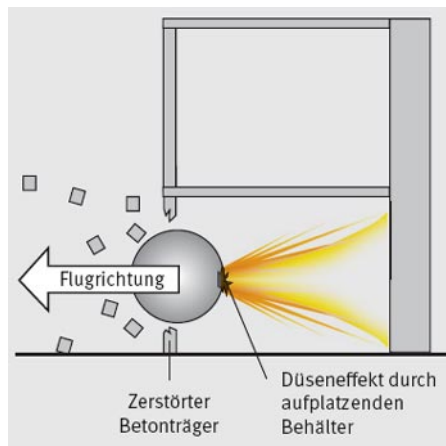
- > Durch Inertisierung werden explosionsfähige Gemische im Behälterinnern ausgeschlossen.
- > Die Suspension wird in einem separaten Rührwerk hergestellt und im Neutralisationsbehälter vorgelegt. Damit kann es nicht zum Zusammentreffen von NaOH und Filterstaub kommen.
- > Die Zugabe von Filterstaub erfolgt nur portionsweise, so dass eine plötzliche Überdosierung ausgeschlossen ist.
- > Die Verriegelung des Rührers mit dem Prozessstart stellt sicher, dass stets eine Durchmischung der Reaktionsmischung erfolgt.
- > Die Wahl des Betriebspunktes stellt sicher, dass weder Fehler beim pH-Wert-Einstellen noch Fehler bei der Verweildauer für sich genommen zu kritischen Betriebszuständen führen können.
- > Als besonders kritisch wurde erachtet, die Suspension mit zu niedrigem pH-Wert auf die Filterpressen abzulassen. Dies würde zu einem Verbleib von Kupfer im Abwasser führen und die biologische Abwasserreinigungsanlage schädigen. Deshalb sollte der Prozess gezielt durch die Mitarbeiter gestartet werden.
- > Im bestimmungsgemäßen Betrieb sind die pH-Sonden so miteinander verriegelt, dass zumindest eine Sonde immer in Betrieb ist.
- > Zum Schutz der pH-Sonden und zur Gewährleistung einer korrekten pH-Wert-Erfassung fahren die Sonden bei einem Behälterfüllstand unter 25 % automatisch in Service-Stellung, wo sie mit Spülflüssigkeit (Brunnenwasser) feucht gehalten werden. Ein darauf folgender Weiterbetrieb setzt einen (mitarbeiterbasierten) Neustart voraus.
- > Da die Entstehung von Wasserstoff im alkalischen Bereich bekannt war, ist eine Entspannungsleitung (DN 50) vorhanden. Bei einem Druck $p > 100$ mbar wird diese geöffnet, so dass der entstehende Wasserstoff ungefährdet abziehen kann.
- > Zur Absicherung des Falls, dass dieses Entspannungsventil nicht öffnet, ist ein zusätzliches Sicherheitsventil (DN 25, 6 bar) mit vorgeschalteter Berstscheibe (DN 50, 6 bar) vorhanden. Die Auslegung des Sicherheitsventils erfolgte nach der maximal möglichen einströmenden Stickstoffmenge (Fördermedium für die Suspension) und war damit bezüglich der beim Normalbetrieb entstehenden Wasserstoffmenge um rund den Faktor 12 überdimensioniert.

Das vorhandene Sicherheitskonzept deckte alle Erfahrungen aus bisherigen Störungen, die Ergebnisse von Laboruntersuchungen und die spezifischen betrieblichen Gegebenheiten (mitarbeiterbasierter Ansatz) ab, so dass der Eintritt eines schweren Ereignisses ausgeschlossen erschien.

Ereignis

Die Neutralisation befand sich gerade in der Inbetriebnahmephase. Sie wurde zum ersten Mal vom Schichtpersonal alleine gefahren. Zum Zeitpunkt des Ereignisses waren aber sowohl die Betriebsleitung als auch die Technische Betreuung vor Ort, als es zum Zerplatzen des Neutralisationsbehälters mit Wasserstofffreisetzung und nachfolgender Explosion kam.

Abbildung 27: Schäden an der Anlage



© BG RCI

Der Neutralisationsbehälter wurde beim Zerknall in mehrere Teile zerrissen, die zum Teil weit verstreut im Werk aufgefunden wurden. Gebäude- und Anlagenteile in der Umgebung des Behälters sind stark beschädigt bzw. gänzlich zerstört worden, wobei sich die Schäden deutlich nach einer Richtung orientieren (Abbildung 27). Der Behälter war in eine Stahlbetondecke (circa 40 cm Dicke) eingehängt. Diese lag an der Gebäudekante auf einem Stahlbetonträger auf. Dieser Stahlbetonträger wurde aus seinen Auflagern herausgerissen und der gesamte Beton im Mittelteil weggeschleudert, so dass nur noch die Eisen der Armierung vorhanden waren.

Erklären lässt sich dieses Schadensbild wie folgt:

Der Deckel des Behälters flog weg, schlug an die Decke und wurde aus dem Gebäude geschleudert. Gleichzeitig platzte der Mantel auf der Wandseite auf, wodurch das hoch gespannte Produkt (Abschätzung Berstdruck > 25 bar) wie aus einer Düse in Richtung Rückwand geschleudert wurde. Der dadurch hervorgerufene Impuls riss den Behälter aus seiner Verankerung und schleuderte ihn mit solcher Wucht in Richtung des Betonträgers, dass dieser aus seiner Verankerung gerissen und der massive Beton im Mittelteil heraus geschlagen wurde. Durch das Aufplatzen des Behälters entspannte sich der unter Druck stehende Wasserstoff und entzündete sich.

Da die Mitarbeiter, die sich im Gefahrenbereich aufgehalten hatten, die Gefahr rechtzeitig bemerkten, konnten sie sich in Sicherheit bringen, so dass kein ernsthafter Personenschaden entstanden ist. Auch für die Bevölkerung im Umfeld des Werks bestand zu keiner Zeit eine Gefährdung durch freigesetzte Stoffe.

Ursachen

Primäre Ursachen

- > Beim Prozessstart wurde das Aktivieren der pH-Sonden vergessen.
- > Dies führte zu einer deutlichen Überdosierung an NaOH (186 kg statt 50 kg), die vom Messwartenpersonal zunächst nicht wahrgenommen wurde.
- > Entgegen den bisherigen Erfahrungen und Laborergebnissen setzte die heftige Reaktion bereits bei kürzerer Verweilzeit und niedrigerem pH-Wert ein.
- > Bei der Reaktion bildete sich als Zwischenstufe eine Säure, die ein Absinken des pH-Werts verursachte. Dabei entstand ein relativ kompakter Schaum mit Feststoff, der zu Ablagerungen führte, die die Beatmungsleitungen zusetzten.

Hintergründe

Das Prozessleitsystem (PLS) konnte nicht unterscheiden, ob der Messwert der pH-Sonden dem realen Prozesswert oder dem der Spülflüssigkeit in der Service-Stellung entsprach. Der inaktive Zustand (Service-Stellung) der pH-Sonden wurde nicht als Abweichung definiert, so dass diese Stellung nicht im ständig sichtbaren Alarmbereich des PLS angezeigt wurde. Die Strichfahrweise der Messsonden wurde so nicht bemerkt.

Als an den benachbarten Filterpressen Störungen auftraten, banden diese die Aufmerksamkeit des Personals und lenkten damit vom Neutralisationsprozess ab. Im Zuge der Störungsbehebung an den Pressen wurde eine

Schutzeinrichtung gegen unbeabsichtigtes Hineingreifen aktiviert, so dass die Filterpresse nicht mehr betriebsbereit war. Diese aus Arbeitsschutzgründen eingebaute Verriegelung des Ablassventils nahm der Betriebsmannschaft die Möglichkeit, den Inhalt des Neutralisationsbehälters abzulassen.

Die Messwerte und Anzeigen am PLS ließen zwar das Problem grundsätzlich erkennen, die angezeigten Werte gaben aber keinen Anlass zur Besorgnis. Als die Sonden eingefahren wurden, zeigten sie einen zu niedrigen pH-Wert an (circa pH 11,5 und damit knapp über der Abschaltgrenze von pH 11), so dass das Personal die wahre Brisanz der Lage nicht voll erkennen konnte. Die Beobachtung der Entwicklung des Wertes ergab zudem sehr rasch eine fallende Tendenz (als Folge der Säurebildung) und der angezeigte pH- Wert unterschritt nach circa 6 Minuten die Grenze von pH 11. Dies signalisierte dem Personal eine Entspannung der Situation. Als auch der Druck wieder auf nahezu Normalwerte sank, verstärkte dies den Eindruck der Normalisierung. Daher wendete sich die Aufmerksamkeit den Problemen an den Filterpresse zu. Als der Druck dann wieder plötzlich stieg, war es für Notmaßnahmen zu spät; nach circa 2 Minuten barst der Behälter.

Die mögliche starke Wasserstoffentstehung bei deutlich zu hohem pH-Wert war zwar bekannt, aber dass die Reaktion so viel früher bezüglich pH-Wert und Verweilzeit einsetzen und tatsächlich bis hin zum Zerknallen eines ins Freie belüfteten Druckbehälters führen kann, war letztlich niemandem wirklich bewusst.

6 Ereignisse bei der Abfallbeseitigung

6.1 Reaktandenakkumulation infolge falscher Reihenfolge der Arbeitsschritte

Bestimmungsgemäßer Betrieb

Bei einer Synthesereaktion wird Essigsäureanhydrid als Lösemittel verwendet, das nach Abtrennung des Wertprodukts in saurem Medium hydrolysiert werden soll. Dazu wird das Anhydrid auf 75 °C aufgeheizt und dann durch kontrollierte Zugabe von Salzsäure in Semibatchfahrweise umgesetzt.

Ereignis

Bei einem Hydrolyseansatz kam es zu einem spontanen Temperaturanstieg und einem Durchgehen der Reaktion. Nach Ansprechen des Sicherheitsventils ging der Ansatz zum Teil in das Blowdown-Gefäß über.

Ursachen

Primäre Ursachen

Die Reihenfolge der Arbeitsschritte war versehentlich vertauscht worden. Es wurde zuerst die Salzsäure zudosiert und erst danach das Reaktionsgemisch aufgeheizt.

Hintergründe

Die Hydrolysereaktion verläuft bei Raumtemperatur nur langsam. Erst bei 75 °C kann eine dosierkontrollierte Reaktion gewährleistet werden. Durch die Zugabe der Salzsäure bei niedrigen Temperaturen kam es zu einer Reaktandenakkumulation, die Reaktion wurde quasi als Batchreaktion gestartet. Mit einer molaren Reaktionswärme von -60 kJ mol^{-1} ist die Reaktion auf dem ersten Blick nicht signifikant exotherm. Die hohe Eduktkonzentration führt aber zu einem erheblichen thermischen Potenzial mit etwa -300 kJ kg^{-1} Reaktionsgemisch bzw. -588 kJ kg^{-1} Essigsäureanhydrid.

Lehren

- > Abweichungen von den vorgegebenen Verfahrensparametern können zu signifikant veränderten Reaktionsverläufen führen.
- > Eine zu niedrige Prozesstemperatur kann zu unerwünschter Akkumulation führen.

> Auch scheinbar unwichtige Prozessschritte ohne Wertprodukt wie Aufarbeitungen und Deaktivierungsreaktionen können ein erhebliches thermisches Potenzial enthalten und sollten mit der gleichen Aufmerksamkeit wie die eigentliche Synthesereaktion betrachtet werden.

6.2 Unerwartete Phosphanbildung beim Umgang mit Phosphor-III-Verbindungen

Bestimmungsgemäßer Betrieb

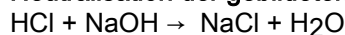
Zur Hydrolyse überschüssiger Restmengen Phosphortrichlorid (PCl_3) soll dieses portionsweise in wässrige Natronlauge dosiert und dabei schrittweise abreagiert werden (Abbildung 28).

Abbildung 28: Für das Sicherheitskonzept berücksichtigte Reaktionen

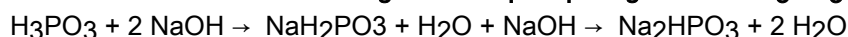
Hydrolyse von PCl_3 :



Neutralisation der gebildeten Salzsäure:



Schrittweise Neutralisation der gebildeten phosphorigen Säure H_3PO_3 :



Ereignis

Die für die Hydrolysereaktion erforderlichen Wasser- und Laugenmengen waren so berechnet, dass sowohl genügend Wasser zur Lösung des HCl als auch genügend Lauge zur Neutralisation der gebildeten Säuren vorhanden war. Demnach wurden in dem Reaktor 100 Liter Wasser und 100 Liter 50 %-iger Natronlauge vorgelegt und das Phosphortrichlorid in Portionen von etwa 5 bis 10 Liter unter Rühren zudosiert. Die Temperatur wurde durch die Mantelkühlung zwischen 15 °C und 35 °C gehalten. Während der Dosierung wurde der Reaktor und die sich anschließende gläserne Kondensationsanlage mit Stickstoff durchströmt.

Nachdem etwa $\frac{3}{4}$ der Gesamtmenge von 80 Liter Phosphortrichlorid zudosiert worden waren, kam es zu einer Verpuffung in der Anlage. Ein Teil der Kolonne, der Wasserabscheider und die Kühlschlangen der Glasapparatur wurden zerstört. Eine Fensterscheibe hinter dem Wasserabscheider wurde zerschlagen. Ein Mitarbeiter erlitt eine Schnittverletzung.

Ursachen

Primäre Ursachen

Bei der Hydrolyse des Phosphortrichlorids entstand als Nebenprodukt selbstentzündliches Phosphan (PH_3). Begünstigt wurde diese Nebenreaktion durch Inhomogenitäten in der gerührten Reaktionslösung, die sich durch die steigende Viskosität einstellten. Das Phosphan entzündete sich wahrscheinlich ohne äußere Zündquelle im nicht vollständig inertisierten Wasserabscheider.

Hintergründe

Für den bestimmungsgemäßen Prozess zur Synthese des gewünschten Zielproduktes unter Verwendung von Phosphortrichlorid existierten eine Herstellvorschrift und eine Sicherheitsbetrachtung.

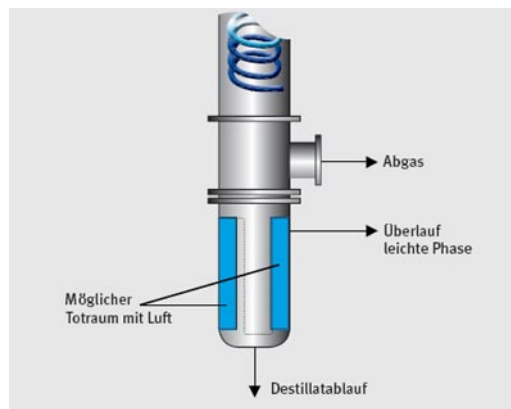
In der Vergangenheit waren überschüssige verunreinigte Restmengen PCl_3 im Rahmen der Produktionskampagnen entsorgt worden. Im Ereignisfall fand erstmals die Hydrolyse einer Restmenge PCl_3 aus Lagerbeständen statt. Für diesen Prozessschritt wurde auf Grundlage der in Betracht gezogenen Informationen eine eigenständige Betriebsvorschrift durch die Betriebsleitung erstellt. Zersetzungsreaktionen des PCl_3 zu HCl und H_3PO_3 sowie ein dadurch möglicher Temperaturanstieg auf über 200 °C bei Wassereintritt waren bekannt und berücksichtigt. Die Unterweisung der Mitarbeiter vor Beginn der Hydrolyse des PCl_3 beinhaltete das Sicherheitsdatenblatt, die Gefahrstoffinformationen sowie die Betriebsvorschrift für die

Abfallvernichtung. Die Aufzeichnungen der Prozessüberwachung belegen, dass das zugegebene PCl_3 nach jeder Dosierung wie geplant abreagierte und die Temperaturen im vorgegebenen Temperaturbereich lagen.

Bei der Ereignisaufarbeitung zeigte sich, dass verschiedene Informationsquellen unterschiedliche und teilweise widersprüchliche Aussagen zur Behandlung von PCl_3 -Resten machen.

Bei dem Ereignis kam es zur lokalen Bildung von Phosphan (PH_3). Dieses hat eine Zündtemperatur von etwa 100 °C und ist bei Anwesenheit von Verunreinigungen, insbesondere Diphosphan, selbstentzündlich. Zur Inertisierung der Anlage wurde diese mit Stickstoff durchströmt. In Totzonen wurde damit aber die Luft nicht ausreichend verdrängt (siehe Abbildung 29), so dass dies zur Selbstentzündung des Phosphans ausreichte.

Abbildung 29: Skizze des Wasserabscheiders mit Hinweis auf das mögliche Reservoir von Luft, das zur Selbstentzündung des Phosphans führte



© BG RCI

Lehren

- > Mit der eigentlichen Produktion verbundene Randaktivitäten, wie zum Beispiel die Aufarbeitung von Reststoffen oder Abfällen, bedürfen einer sorgfältigen Recherche, Planung, Durchführung und Dokumentation. Bei den Randaktivitäten können die gleichen oder sogar zusätzliche Sicherheitsrisiken wie bei der Herstellung entstehen.
- > Bei der Verarbeitung von Phosphor und Phosphorchloriden ist die Bildung von Phosphan zu hinterfragen.

Anhang 1: Literaturverzeichnis

Verbindliche Rechtsnormen sind Gesetze, Verordnungen und der Normtext von Unfallverhütungsvorschriften. Abweichungen sind nur mit einer Genehmigung der zuständigen Behörde beziehungsweise des zuständigen Unfallversicherungsträgers (zum Beispiel Berufsgenossenschaft) erlaubt. Voraussetzung für die Erteilung einer Ausnahmegenehmigung ist, dass die Ersatzmaßnahme ein mindestens ebenso hohes Sicherheitsniveau gewährleistet.

Von Technischen Regeln zu Verordnungen, Durchführungsanweisungen von Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften) und DGUV Regeln kann abgewichen werden, wenn in der Gefährdungsbeurteilung dokumentiert ist, dass die gleiche Sicherheit auf andere Weise erreicht wird.

Keine verbindlichen Rechtsnormen sind DGUV Informationen, Merkblätter, DIN-/VDE-Normen. Sie gelten als wichtige Bewertungsmaßstäbe und Regeln der Technik, von denen abgewichen werden kann, wenn die gleiche Sicherheit auf andere Weise erreicht wird.

Fundstellen im Internet

Die Schriften der BG RCI sowie ein umfangreicher Teil des staatlichen Vorschriften- und Regelwerkes und dem der gesetzlichen Unfallversicherungsträger (rund 1700 Titel) sind im Kompendium Arbeitsschutz der BG RCI verfügbar. Die Nutzung des Kompendiums im Internet ist kostenpflichtig. Ein kostenfreier, zeitlich begrenzter Probezugang wird angeboten. Weitere Informationen unter www.kompendium-as.de.

Zahlreiche aktuelle Informationen bieten die Homepage der BG RCI unter www.bgrci.de/praevention und fachwissen.bgrci.de.

Detailinformationen zu Schriften und Medien der BG RCI und Downloads von Schriften und Arbeitshilfen enthält das Mediencenter der BG RCI unter mediencenter.bgrci.de. Dort können auch Schriften bestellt werden.

Unfallverhütungsvorschriften, DGUV Regeln, DGUV Grundsätze und viele DGUV Informationen sind auf der Homepage der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) unter publikationen.dguv.de zu finden.

1 Veröffentlichungen der Europäischen Union im Amtsblatt der Europäischen Union

Bezugsquelle: Bundesanzeiger-Verlag, Postfach 10 05 34, 50445 Köln,
Freier Download unter eur-lex.europa.eu/de/index.htm

- (1) Richtlinie 2012/18/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Juli 2012 zur Beherrschung der Gefahren schwerer Unfälle mit gefährlichen Stoffen („Seveso-III-Richtlinie“)

2 Gesetze, Verordnungen, Technische Regeln

Bezugsquellen: Buchhandel oder Carl Heymanns Verlag KG, Luxemburger Straße 449, 50939 Köln,
www.arbeitssicherheit.de
Freier Download unter www.bundesrecht.juris.de (Gesetze und Verordnungen) bzw. www.baua.de (Technische Regeln)

- (2) Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) mit Verordnungen (BImSchV) und Technischen Regeln für Anlagensicherheit (TRAS), insbesondere
- (3) 12. BImSchV (Störfall-Verordnung – StörfallV)
- (4) TRAS 410: Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen
- (5) Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 26. November 2010 (BGBl. I S. 1643, 1644); zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 21. Juli 2021 (BGBl. I S. 3115)
- (6) TRGS 720: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Allgemeines.
- (7) TRGS 721: Gefährliche explosionsfähige Gemische – Beurteilung der Explosionsgefährdung.
- (8) TRGS 722: Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Gemische.
- (9) TRGS 723: Gefährliche explosionsfähige Gemische – Vermeidung der Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Gemische.

- (10) TRGS 724: Gefährliche explosionsfähige Gemische – Maßnahmen des konstruktiven Explosionsschutzes, welche die Auswirkung einer Explosion auf ein unbedenkliches Maß.
- (11) TRGS 725: Gefährliche explosionsfähige Gemische – Mess-, Steuer- und Regeleinrichtungen im Rahmen von Explosionsschutzmaßnahmen.
- (12) TRGS 727: Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen.

3 Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Grundsätze, DGUV Informationen, Merkblätter und sonstige Schriften der Unfallversicherungsträger

Bezugsquellen: Jedermann-Verlag, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, www.jedermann.de und Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg, www.bgrci.de

Mitgliedsbetriebe der BG RCI können diese Schriften (bis zur nächsten Bezugsquellenangabe) in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen. Freier Download vieler Schriften unter mediencenter.bgrci.de.

- (13) Merkblatt A 017: Gefährdungsbeurteilung – Gefährdungskatalog
- (14) Merkblatt R 001: Exotherme chemische Reaktionen – Grundlagen
- (15) Merkblatt R 002: Exotherme chemische Reaktionen – Maßnahmen zur Beherrschung
- (16) Merkblatt R 003: Sicherheitstechnische Kenngrößen – Ermitteln und Bewerten
- (17) Merkblatt R 004: Thermische Sicherheit chemischer Prozesse
- (18) Merkblatt R 005: Übertragung chemischer Synthesen vom Labor bis in den Betrieb
- (19) Merkblatt R 008: Polyreaktionen und polymerisationsfähige Systeme
- (20) Merkblatt R 009: Reaktionen mit Ethylenoxid und andere Alkoxylierungen
- (21) kurz & bündig KB 017: Chemische Reaktionen und reaktive Chemikalien – Gefährdungen durch unkontrollierte Energiefreisetzung

Merkblätter und Leitfäden der Kommission für Anlagensicherheit (KAS)

Bezugsquelle: www.kas-bmu.de/kas-publikationen.html

- (22) KAS-50: Beurteilung der sicherheitstechnischen Relevanz von Modifikationen in verfahrenstechnischen Anlagen
- (23) KAS-55: Mindestangaben im Sicherheitsbericht
- (24) KAS-60: Betrachtung von Schnittstellen in verfahrenstechnischen Anlagen

- (25) KAS-68: Ereignisse in Abgassystemen“ neu in Literaturverzeichnis aufnehmen

4 Andere Schriften und Medien

Bezugsquellen: Mediacenter der BG RCI, mediacenter.bgrci.de

- (26) ISSA-01: Das PAAG-/HAZOP-Verfahren und weitere praxisbewährte Methoden.

Bezugsquelle: online bei den entsprechenden Journalen

- (27) Reason, J.: „The contribution of latent human failures to the breakdown of complex systems“, Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences, 1241, 327, 475–484 (1990).
- (28) Klais, O.; Wörsdörfer, U.; Westphal, F.: „Thermochemische Untersuchungen zum Störfall Griesheim“, Chem.-Ing.-Tech. 66, 1169 (1994)
- (29) Klais, O.: „Hydrogen Peroxide Decomposition in the Presence of Organic Material – a Case Study“, Thermochemica Acta 225, 213 (1993)
- (30) Dokter, T.: „Formation of NCl₃ and N₂O in the Reaction of NaOCl and Nitrogen Compounds“ in J. Hazard. Mat. 12 (1985) 207–244.

5 Datenbanken im Internet

Weltweit gibt es eine Reihe von Datenbanken, die sich mit Ereignissen beschäftigen und diese aufbereiten. In Einzelfällen finden sich auch Berichte im Zusammenhang mit exothermen chemischen Reaktionen. Eine Auswahl von Datenbanken in alphabetischer Reihenfolge:

- (31) www.infosis.uba.de – Informationssystem zum Stand der Sicherheitstechnik (infosis) des Umweltbundesamtes (UBA)
- (32) epsc.be/Learning+Sheets/EPSC+Learning+Sheets.html – Lehren aus Ereignissen des Europäischen Prozesssicherheitszentrums (EPSC)
- (33) www.aiche.org/ccps/process-safety-beacon – Lehren aus Ereignissen des Center for Chemical Process Safety (CCPS) und des American Institute of Chemical Engineers (AIChE)

Bildnachweis

Die in dieser Schrift verwendeten Bilder dienen nur der Veranschaulichung. Eine Produktempfehlung seitens der BG RCI wird damit ausdrücklich nicht beabsichtigt.

Abbildungen wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:

Titelbild

Links: Tracy King – stock.adobe.com

Rechts: Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung (BAM), 12205 Berlin

Die übrigen Abbildungen entstammen Unterlagen der BG RCI.

Diese Schrift können Sie über das Mediacenter
unter mediacenter.bgrci.de beziehen.

Haben Sie zu dieser Schrift Fragen, Anregungen, Kritik?
Dann nehmen Sie bitte mit uns Kontakt auf.

- Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
Prävention, Grundsatzfragen und Information, Medien
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
- E-Mail: medien@bgrci.de
- **Kennen Sie unsere Medien-Hotline?**
Sie erreichen uns unter 06221 5108-44444 (Mo.–Fr. 8:00–14:00 Uhr)
oder unter medienhotline@bgrci.de