

VERHINDERUNG VON CHEMIEUNFÄLLEN & BEREITSCHAFT FÜR DEN FALL VON CHEMIEUNFÄLLEN

Ausgabe über Unfälle mit WASSERSTOFF

Dies ist die Eröffnungsausgabe des Lessons Learned Bulletins „Verhinderung von Chemieunfällen & Bereitschaft für den Fall von Chemieunfällen“ von JRC-MAHB. Das Bulletin soll industriellen Betreibern und staatlichen Aufsichtsbehörden Einblick in die Lehren geben, die aus den im European Major Accident Reporting System (eMARS) und in anderen unfallbezogenen Quellen erfassten Unfällen zu ziehen sind. Das Bulletin soll künftig in halbjährlichen Abständen herausgegeben werden. In jeder Ausgabe wird ein bestimmtes Thema in den Mittelpunkt gestellt.

Kurzinformation

In den meisten Fällen sind Unfälle die Folge menschlichen Fehlverhaltens in Verbindung mit Auslegungs- oder Organisationsmängeln oder unzureichenden Anweisungen oder Betriebsvorschriften.

Die Sicherheit der Anlage hängt im Wesentlichen von der Ausbildung und Erfahrung der Betreiber/Fremdfirmen (Haupt- und Subunternehmer) und von der Qualität der Anweisungen und Betriebsverfahren ab.

Die Erteilung der Arbeitsfreigabe ist ein besonders wichtiger Aspekt der Instandhaltung/Wartung.

Anmerkung:

Die Unfallbeschreibungen und die gezogenen Lehren stützen sich auf die an eMARS übermittelten Unfallberichte

<https://emars.jrc.ec.europa.eu>

oder

<https://emars.jrc.it>

und auf andere öffentlich zugängliche Quellen. eMARS enthält über 800 Berichte zu Chemieunfällen aus EU-Mitgliedstaaten und OECD-Ländern.

Unfall 1

Freisetzung von Wasserstoff aufgrund defekter Rohrleitungen

Kunststoff- und Gummiherstellung

Beim Entfernen eines Pfropfens in einem Kühlkreis löste sich spontan eine Blockade; dies führte zu einer unkontrollierten Bewegung eines an das System angeschlossenen flexiblen Schlauchs. Der Schlauch traf mehrere umliegende kleinere Rohre. Aufgrund der beschädigten Rohre kam es zu einer etwa fünfminütigen Freisetzung von Wasserstoff und Buten. Die Sprinkleranlagen wurden aktiviert; es erfolgte keine Entzündung. Ein in der Nähe stehender Mitarbeiter wurde von dem Schlauch getroffen und erlitt eine tiefe Schnittwunde am Oberschenkel. Der Produktionsausfall wurde auf 7 Tage geschätzt.

Ursachen: menschliche und organisatorische

Das Kühlsystem wurde durch Verwendung von Wasser unter hohem Druck zerstört. Während des Tages war eine Stickstoffzuleitung vorübergehend geöffnet worden, weil befürchtet wurde, dass sich in dem aufnehmenden Tanklastwagen eine explosionsfähige Atmosphäre entwickeln könnte. Es wird vermutet, dass es nach Wiederherstellung des Wasserdrucks im System zur Bildung eines Stickstoffpfropfens kam. Als sich die Blockade löste, wurde der Pfropfen unvermittelt mit hoher Geschwindigkeit herausgeschleudert. Dies führte zum Peitschen der angeschlossenen flexiblen Schlauchleitung.

Gezogene Lehren

Die Informationen über diesen Unfall führen zu dem Schluss, dass ein Abweichen von den Arbeitsvorschriften nur nach gründlicher Prüfung zulässig sein sollte.

[EMARS-Unfall # 27]

Unfall 2

Freisetzung von Wasserstoff aus einem Reaktor

Allgemeine Herstellung von Chemikalien

Bei der Öffnung eines Entlüftungsventils zur Kontrolle einer Kappe entwich Wasserstoff. Ein Wasserstoffleck unter 300 bar und 300 °C trat beim Öffnen eines Kreislaufs auf, als 6 Mitarbeiter einen Blindflansch und ein offenes Ablassventil demontierten. Der entwichene Wasserstoff fing Feuer (Stichflamme); 4 Personen wurden getötet, 3 weitere verletzt, und die Anlage wurde stark beschädigt. Externe Notfallmaßnahmen waren nicht erforderlich; außerhalb der Anlage waren keine Auswirkungen festzustellen.

Ursachen: Andere

Die Unfallursache konnte trotz einer umfassenden Überprüfung der Einrichtungen, die vom Brand betroffen waren und/oder mutmaßlich den Unfall verursachten, nicht eindeutig ermittelt werden. Es wurde jedoch vermutet, dass das Leck auf das Versagen eines Absperrventils zurückzuführen war.

Gezogene Lehren

Aufgrund des laufenden Gerichtsverfahrens konnten keine gezogenen Lehren bekannt gegeben werden, doch dieser Unfall weist einige Besonderheiten auf, die häufig mit Wasserstoffunfällen in Verbindung gebracht werden. Der Betreiber muss der Tatsache Rechnung tragen, dass Ventile extrem wichtige Bauteile für die Anlagensicherheit sein können und dass Wartungsarbeiten unter strikter Einhaltung der vorgeschriebenen Verfahren durchgeführt werden sollten.

[EMARS-Unfall # 288]

MAHBULLETIN

SECURITY TECHNOLOGY ASSESSMENT UNIT
Institute for the Protection and Security of the Citizen
Europäische Kommission
21027 Ispra (VA) Italien
<http://ipsc.jrc.ec.europa.eu/>



European
Commission

Nummer 1 Juni 2012

JRC72109

Unfall 3

Explosion in einer Düngemittelfabrik

Produktion und Lagerung von Pestiziden, Bioziden und Fungiziden

In einem Flansch am Rohrleitungsnetz des Ammoniaksynthesekreislaufs war ein kleineres Leck entdeckt worden. Das Unternehmen entschied sich für die Betrauung einer externen Fachfirma mit der Instandsetzung des Ventils im laufenden Betrieb; dies nicht nur wegen des begrenzten Umfangs des Lecks, sondern auch wegen des Kosten- und Arbeitsaufwands, der mit der Abschaltung eines so komplexen Systems verbunden ist. Die Instandsetzungsmaßnahme umfasste die Anfertigung einer an die Abmessungen des Ventiflanschs angepassten zweiteiligen Spezialklammer und die Einbringung von Füllmasse in die Klammer rund um den Flansch. (Die Füllmasse musste mit höherem Druck als dem im Rohrinne herrschenden Betriebsdruck eingebracht werden). Durch den Bruch einiger Stehbolzen kam es während der Instandsetzung zum strahlförmigen Austritt eines Gasgemischs aus Wasserstoff und Stickstoff bei 250 bar. Das austretende Gemisch explodierte; 2 Arbeiter wurden getötet.

Ursachen: Bauteil-/Maschinenversagen

Zwei Gründe trugen zu dem Unfall bei:

1. Die Flanschbolzen des Ventils waren durch andere ersetzt worden, die vom Material her nicht den ursprünglich spezifizierten entsprachen;
2. die Wartungsfirma, die die Instandsetzung durchführte, hatte den auf den Stehbolzen lastenden Überdruck aufgrund der Einbringung der Füllmasse in die Klammer außer Acht gelassen.

Gezogene Lehren

Beim Austausch von Komponenten sollte auf die Auswahl von Materialien geachtet werden, die qualitativ so hochwertig sind, dass sie den Prozessanforderungen gerecht werden. So lässt sich verhindern, dass zu unpassender Zeit Lecks in prozesskritischen Komponenten auftreten. Außerdem sollten schriftliche Wartungsverfahren festgelegt werden, bei denen Sicherheitsbelange im Vordergrund stehen. Nach diesem Unfall ergänzte der Betreiber die Wartungsverfahren durch eine Beschreibung der korrekten Reihenfolge der Arbeitsvorgänge, die bei einer Instandsetzung der betreffenden Ventile einzuhalten ist.

[EMARS-Unfall # 287]

Unfall 4

Explosion bei Reparaturen am Stromversorgungsnetz

Allgemeine Herstellung von Chemikalien

Im Stromversorgungsnetz der Anlage wurden Reparaturen durchgeführt. Irgendwann wurde versehentlich die Schmelzsicherung ausgelöst (wodurch vermutlich der Stromkreis geschlossen wurde). Dadurch schloss sich das am Ausgang einer Gasometerhülle befindliche Absperrventil zum Kollektor über den Kolbenverdichter. Die Gasometerhülle war mit Elektrolytwasserstoff gefüllt. Das Wasserstoff-Regelventil wurde wegen Erreichung der Maximalbelastung im Speicherbehälter geschlossen. In der Ansaugleitung des Kondensators entstand ein Unterdruck. In der Gasansaugleitung war ein Wasserfänger installiert, dessen Ablauf mit einem verschlossenen Kunststoffrohr versehen war, das sich seinerseits am Boden eines mit Wasser gefüllten Kunststoffrohrs befand. Aufgrund des Unterdrucks wurde das Wasser aus dem Kunststoffrohr gesaugt, doch in den unteren Teilen blieben Ablagerungen. Der Unterdruckschutz löste auch einen Ausfall des Mitteldruckkondensators aus. Anschließend erreichte die zurückströmende Luft den Hochdruckkondensator. Zusammen mit der Luft bildete der Wasserstoff ein explosives Gasgemisch, das sich entzündete. Zwei Werksarbeiter in einem nahegelegenen Gebäude wurden durch herabfallende Eisenteile schwer verletzt. Das (aus Scherziegeln errichtete) Gebäude, zwei Druckkessel, Rohrleitungen und andere Teile der Anlage wurden erheblich beschädigt.

Ursachen: menschliches Versagen

Bei Instandsetzungsarbeiten brannte die Schmelzsicherung durch und schloss das Absperrventil.

Gezogene Lehren

Reparaturen am Stromnetz sollten vom Betreiber nach einheitlichen Verfahren sorgfältig überwacht werden. Aufgrund der hohen Explosivität von Wasserstoff beschloss der Betreiber, als Vorsorgemaßnahme das beschädigte Gebäude in Leichtziegelbauweise wiederherzustellen.

[EMARS-Unfall # 121]

TIPPS

Zur Korrosionsvorbeugung könnten regelmäßig verbindliche Druckprüfungen des Lagerbehälters durchgeführt werden.

Vor Beginn der Arbeiten ist eine Schulung der Auftragsfirmen erforderlich.

Bei Prozessänderungen empfiehlt sich die Erteilung einer neuen Arbeitsfreigabe.

In vielen Fällen sind Anschlussmaßnahmen gegeben anstatt gezogene Lehren. Eine gezogene Lehre ist eine Änderung des Betriebsverhaltens aufgrund gemachter Erfahrung.

Ständige Wachsamkeit ist auf allen hierarchischen Ebenen innerhalb der Anlage - Betriebsleitung, Aufsichtspersonal, Techniker, Subunternehmer - geboten, wobei zu bedenken ist, dass das Vorhandensein von Wasserstoff permanente Zündgefahr bedeutet.

Ausgabe über Unfälle mit WASSERSTOFF

STICHWORTE

Externe Auftragsfirmen
(Haupt-/Subunternehmer)

Organisatorische/menschliche
Faktoren

Wartungs-/Instandhaltungs-
arbeiten

Instandsetzungs-/Reparatur-
arbeiten

Leck/Freisetzung

Explosion/Stichflamme

Absperrventil/Entlüftungsventil

Korrosion

Unfall 5

Explosion aufgrund eines Materialfehlers

Keramikindustrie (Ziegel, Tonwaren, Glas, Zement)

Der Unfall ereignete sich auf dem Gelände eines Keramikbetriebs, und die betroffene Komponente war ein Ventil am Wasserstoffspeichertank. Ein Ventil an einem Wasserstoffspeichertank (100 m³ Fassungsvermögen) mit ca. 370 kg Wasserstoff war undicht, und das entwichene Gas explodierte. Durch die Druckwelle entstanden Gebäudeschäden außerhalb des Fabrikgeländes (insbesondere gingen Fensterscheiben zu Bruch). Nach der Explosion (Dampfwolkenexplosion) brach ein Brand aus, der auf Acetylen- und Fluorwasserstoffbehälter übergreifen drohte. Trümmerteile des Tanks wurden im Umkreis von mehreren hundert Metern gefunden. Außerhalb der Betriebsanlage wurden 23 Personen durch die Explosion leicht verletzt; die Polizei sperrte ein Gebiet (500 m) rund um die Anlage ab. Auch historische Gebäude wurden durch die Explosion beschädigt.

Ursachen: Korrosion/Materialermüdung

Ursache der Wasserstofffreisetzung war ein Materialfehler an einem Speichertank. Offensichtlich hatten sich an den Schweißbecken durch erhöhte Spannung Risse gebildet. Unter der Einwirkung von Wasserstoff vergrößerten sich diese viel schneller als normalerweise üblich, bis der Tank selbst normalem Betriebsdruck nicht mehr standhalten konnte.

Gezogene Lehren

Einer allgemeinen Sicherheitsregel folgend sollten die Materialeigenschaften von Prozesseinrichtungen nach den Prozessbedingungen ausgewählt werden. Dies schließt auch ein, dass die Eigenschaften beteiligter Stoffe wie z. B. Wasserstoff, die das Ausmaß der Materialschädigung vergrößern können, berücksichtigt werden müssen. Im Anschluss an diesen Unfall wurden alle vergleichbaren Tanks im Land auf ähnliche Risiken überprüft. Die Produktionsvorschriften wurden überarbeitet (Festlegung oberer Toleranzgrenzen für Ecken). Die Berechnungsmethode für die Restlebensdauer unter zyklischer Belastung wurde ebenfalls auf den aktuellen Stand gebracht. Dank neuer Prüfmethode können Risse inzwischen früher entdeckt werden.

[EMARS-Unfall # 95]

Unfall 6

Explosion von Ammoniaksynthesegas

Allgemeine Herstellung von Chemikalien

Synthesegas (das überwiegend (zu 75 %) Wasserstoff enthält) entwich unter hohem Druck an einer Ventilverbindung mit 250 mm Durchmesser (V5312) und entzündete sich. Dadurch kam es zu einem Verformungsbruch der Rohrleitung mit gleichzeitiger ausgedehnter Synthesegasfreisetzung, die zu einer Explosion führte. Das entstandene Feuer brannte etwa zwei Stunden. Die gebrochene Rohrleitung war mit dem Ventilgehäuse verbunden. Aufgrund der Brand- und Explosionsschäden war die Anlage etwa sechs Wochen außer Betrieb. Zwei Mitarbeiter wurden während der Explosion leicht verletzt. Die Reparaturkosten wurden unternehmensseitig mit ca. 2 Millionen Euro beziffert.

Ursachen: Bauteil-/Maschinenversagen

Der Unfall wurde durch ein Gasleck an der Verbindungsstelle zwischen oberer und unterer Ventilhälfte in einer Rohrleitung für Synthesegas verursacht. Bei der anschließenden Begutachtung des Ventils stellt sich heraus, dass vor der Entzündung an zwei Stellen an Schrauben Gas entwichen war. Vier Jahre vor dem Unfall war im Rahmen von Wartungsarbeiten, die von Subunternehmern durchgeführt wurden, der Ventildeckel abgenommen worden, und es wurde festgestellt, dass eine unsachgemäße Befestigung der Schraubenmutter vorlag.

Gezogene Lehren

Es ist beachtenswert, dass dieser Unfall ebenfalls das Versagen einer Ventilverbindung betraf. Der Betreiber muss der Tatsache Rechnung tragen, dass Ventile extrem wichtige Bauteile für die Anlagensicherheit sind, insbesondere die Schraubbolzen, die die beiden Ventilhälften zusammenhalten. Im vorliegenden Fall ist ersichtlich, dass die ordnungsgemäßen Wartungsverfahren nicht eingehalten wurden. Es ist äußerst wichtig, dass Subunternehmer diese ordnungsgemäßen Verfahren für die Wartung kennen und dass sie sich der damit verbundenen Risiken voll bewusst sind. Außerdem sollten Wartungsmaßnahmen vom Betreiber nachgeprüft werden. Als Reaktion auf diesen Unfall ersetzte der Betreiber das betroffene Ventil durch ein anderes Fabrikat.

[EMARS-Unfall I# 535]



Motto des Halbjahrs

Unterschätzung der
Risiken ist der Beginn eines Unfalls!



MAHBULLETIN

KONTAKT

Weitere Informationen zu diesem Bulletin über die gezogenen Lehren aus schweren Industrieunfällen erhalten Sie unter:

zsuzsanna.gyenes@jrc.ec.europa.eu

oder emars@jrc.ec.europa.eu

Security Technology Assessment Unit
Europäische Kommission
Joint Research Centre
Institute for the Protection
and Security of the Citizen
Via E. Fermi, 2749
21027 Ispra (VA) Italien

<http://mahb.jrc.ec.europa.eu/>

Sollte Ihre Organisation das MAHBulletin noch nicht erhalten, wenden Sie sich bitte an emars@jrc.ec.europa.eu unter Angabe Ihres Namens und der E-Mail-Adresse des Ansprechpartners für das Bulletin in Ihrer Organisation.



Wasserstoffprozesse und typische unfallverursachende Faktoren

Wasserstoff wird in einer Vielzahl von Bereichen zur Herstellung oder Speicherung des Gases wie z. B. der Chemie- und der Pharmaindustrie, der Erdöl verarbeitenden Industrie, der Nuklear- und der Verkehrswirtschaft sowie der metallverarbeitenden Industrie verwendet.

Wegen seiner charakteristischen Eigenschaften, darunter auch seiner Flüchtigkeit aufgrund seines geringen Molekulargewichts, seines weiten Zündbereichs, seiner niedrigen Zündenergie und seiner Detonationsfähigkeit ist Wasserstoff in geschlossenen oder halbgeschlossenen Räumen besonders gefährlich. Deshalb führen Unfälle mit Wasserstoff häufig zu Bränden und/oder Explosionen mit schwerwiegenden Folgen für den Menschen. Wasserstoff steigt schnell nach oben, doch aufgrund der Diffusion verteilt er sich in alle Richtungen. Außerdem ist er leicht und verfliegt rasch, doch wenn flüssiger Wasserstoff entweicht, entsteht eine Mischwolke aus Wasserstoff, Luft und Wasser, die sich mit sehr geringem Energieaufwand entzünden kann. Um einen Anhaltspunkt zu geben: Ein unsichtbarer Funke oder ein von einem Menschen verursachter statischer Funke kann bereits zur Entzündung führen.

Außerdem reagiert Wasserstoff bei Raumtemperatur spontan und heftig mit Chlor oder Fluor. Bei vielen Unfällen ist das Auftreten von Wasserstoff auf die unbeabsichtigte Erzeugung des Gases durch Kontakt zwischen Wasser und geschmolzenem Metall, die Bildung von Wassergas, Reaktionen mit Hydriden oder durch Korrosion von Stahl aufgrund konzentrierter Säuren (Hydrogensulfat) oder Chlor zurückzuführen. Völlig staubfreier Wasserstoff, der aus einer Rohrleitung oder einem Speicher entweicht, fängt nicht so leicht Feuer; eine Entzündung folgt erst, wenn das entwichene Gas mit Staubpartikeln oder Wassertropfen in der Luft in Berührung kommt. Betreiber und Rettungskräfte müssen über diese gefährlichen Reaktionen besser informiert werden.

Empfehlung für die sichere Handhabung und Lagerung von Wasserstoff

Die in diesem Bulletin beschriebenen Unfälle waren auf eine Kombination aus organisatorischen und menschlichen Faktoren, Wartungs- (Instandsetzungs-) / Instandhaltungsarbeiten (vgl. Unfälle 1-4) im Verbund mit Materialfehlern/Qualitätsproblemen (vgl. Unfälle 3 und 6) / Korrosion (vgl. Unfall 5) zurückzuführen. Es ist enorm wichtig, dass die Freisetzung von Wasserstoff um jeden

Preis verhindert wird, denn normalerweise kann nicht rechtzeitig reagiert werden, um einen Unfall zu verhindern. In kürzester Zeit kann eine große Wasserstoffmenge entweichen, die häufig von selbst explodiert (keine Zündquelle erforderlich). Der Entwurf und Bau sicherer Anlagen sowie ordnungsgemäße Verfahren für den Umgang mit Wasserstoff sind besonders wichtig, um den Verlust von Menschenleben oder Sachschäden zu vermeiden. Alle diese Verfahren sollten den Technikern bekannt sein und ohne Ad-hoc-Änderung genau befolgt werden (vgl. Unfall 1 und 2). Im Fall einer Änderung eines Arbeitsprozesses sollte eine neue Arbeitsfreigabe erteilt werden. Außerdem zeigen Unfallanalysen, dass in vielen Fällen bei Wartungsarbeiten Probleme wie etwa Stromausfälle oder durchgebrannte Sicherungen (vgl. Unfall 4) usw. auftreten. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff ist mehr Risikobewusstsein innerhalb der Anlage im Hinblick auf die permanente Zündgefahr erforderlich, insbesondere weil die Wasserstoffflamme kaum zu erkennen ist, da sie entweder unsichtbar oder bläulich ist (fehlender CO₂-Emissionspeak aufgrund des fehlenden Kohlenstoffs in der Flamme).

Wartungsarbeiten in Anlagen bringen spezifische Risiken mit sich, die mit Blick auf Präventionsmöglichkeiten untersucht werden müssen (vgl. Unfall 6). In den meisten Fällen lassen sich Unfälle durch präventive Wartung der Sicherheitseinrichtungen (Ventile, Dichtungen usw.) vermeiden. Aufgrund der Tatsache, dass die Präsenz von Wasserstoff das Korrosionsrisiko erhöht, und auch aufgrund der Notwendigkeit, die Freisetzung von Wasserstoff wegen seiner hohen Reaktivität bei Raumtemperatur zu vermeiden, können zur Verringerung der Korrosionsrisiken unter bestimmten Umständen häufigere Inspektionen als standardmäßig empfohlen ratsam sein (z. B. Ausrüstungstyp, Materialqualität, Prozessbedingungen, kritische Bedeutung der Funktion usw.). Insbesondere Ventile sind nachgewiesenermaßen von entscheidender Bedeutung für die Anlagensicherheit. Vor allem die Bolzen, die die beiden Ventilhälften verbinden, scheinen auf hohen Druck sehr empfindlich zu reagieren. Der Druck eines Wasserstofflagerbehälters ist relativ hoch (300-600 bar). Daher überrascht es nicht, dass auch aufgrund der hohen Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff diese beiden Umstände das Risikopotenzial von Prozessen mit Wasserstoffbeteiligung erhöhen können.