

### Korrosionsbedingte Unfälle in Erdölraffinerien

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.

Dies ist die vierte Ausgabe des Lessons Learned Bulletins „Verhinderung von Chemieunfällen & Bereitschaft für den Fall von Chemieunfällen“ von JRC-MAHB.

In jeder Ausgabe wird ein bestimmtes Thema in den Mittelpunkt gestellt. Thema dieser Ausgabe sind korrosionsbedingte Unfälle in Erdölraffinerien. Die Fallstudien sind einer JRC-Untersuchung von etwa 100 Unfallberichten in eMARS und anderen öffentlich zugänglichen Informationsquellen über Unfallereignisse in der EU und in OECD-Ländern entnommen.

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

<https://emars.jrc.ec.europa.eu> oder <http://emars.jrc.it>

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

Wichtigste Informationsquellen:

- ARIA: [www.aria.developpement-durable.gouv.fr](http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr)
- ZEMA: [www.infosis.uba.de](http://www.infosis.uba.de)
- CSB: [www.csb.gov](http://www.csb.gov)
- JST Failure Knowledge Database: <http://www.sozogaku.com/fkd/en/>

#### Stichworte

Korrosion, Versprödung, Sulfidierung, Destillation, Raffinerie, Rohrleitung, Änderungsmanagement

#### Unfall 1 Rohöl-Destillationsanlage

##### Unfallhergang

Im Anschluss an einen Rohrbruch in der Rohöl-Destillationsanlage wurde entzündbares Kohlenwasserstoff-Processfluid freigesetzt, das teilweise verdampfte und eine große, 19 Mitarbeiter einhüllende Dampfvolke bildete. Etwa zwei Minuten nach der Freisetzung entzündete sich der brennbare Teil der Dampfvolke. Alle Mitarbeiter entkamen knapp ohne schwere Verletzungen. Durch die Entzündung und das anschließende Weiterbrennen des Processfluids entstand eine riesige Rauchfahne aus unbekanntem und nicht quantifizierten Schwebstoffen, die sich von der Anlage in Richtung einer nahegelegenen Stadt (ca. 2 km entfernt) bewegte. In den Wochen nach dem Zwischenfall mussten 15.000 Personen aus der Umgebung wegen der Freisetzung ärztliche Hilfe in Anspruch nehmen; 20 wurden ins Krankenhaus eingewiesen. Die Rohöl-Destillationsanlage der Raffinerie blieb wegen des Unfalls über acht Monate außer Betrieb.

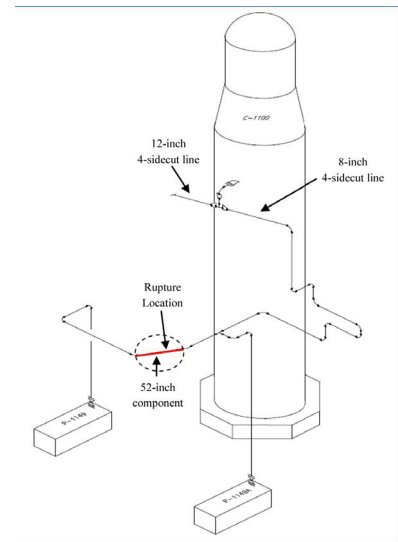
##### Ursachen

Fremdfirmen. Die eigentliche Ursache des Rohrbruchs scheint in diesem Fall eine mangelhafte Betriebsvorschrift im Hinblick auf die mechanische Integrität gewesen zu sein. Der Betreiber scheint eine Reihe von Faktoren ignoriert zu haben; diese hätten in die Wartungsstrategie für diese spezifische Prozessanlage einbezogen werden müssen. Es ergab sich u. a. Folgendes:

- Nachfolgende Tests zeigten, dass der Rohrbruch auf die Ausdünnung der Rohrwand durch Sulfidierungskorrosion zurückzuführen war. Tatsächlich hatte das 52-Zoll-Rohrleitungsstück innerhalb eines Zeitraums von knapp 35 Jahren im Bereich der Bruchstelle durchschnittlich 90 Prozent seiner ursprünglichen Wandstärke eingebüßt.
- Obwohl der Betreiber Fachleute für Sulfidierungskorrosion beschäftigte, wurden diese bei wichtigen Entscheidungen in Zusammenhang mit einem möglichen Sulfidierungsrisiko der Rohöl-Destillationsanlage nicht um Rat ge-

fragt. Die Rohöl-Destillationsanlage ist eine der am häufigsten von einer Sulfidierungskorrosion betroffenen Prozesseinheiten in Erdölraffinerien. Dennoch war in der prozessbezogenen Gefahrenanalyse der Anlage die Möglichkeit einer Sulfidierungskorrosion außer Acht gelassen worden.

Legende: 12-inch 4-sidecut line = 12-Zoll-„4-Sidecut“-Linie; Rupture Location = Bruchstelle; 52-inch component = 52-Zoll-Rohrleitungsstück.



- Die „4-Sidecut“-Rohrleitung, die das defekte 52-Zoll-Rohrleitungsstück umfasste, wurde Mitte der siebziger Jahre aus Kohlenstoffstahl (C-Stahl) ASTM A53B hergestellt, für den keine Mindestspezifikation für den Siliziumgehalt galt. Silizium in C-Stahl hemmt die Sulfidierung, wenn der Siliziumgehalt über 0,10 Gew. % liegt. Die Inspektionsintervalle wurden aufgrund von Daten festgelegt, die sich auf Rohrleitungen von anderer stofflicher Beschaffenheit mit höherer Korrosionsbeständigkeit bezogen. Der Bruch des fraglichen Rohrstücks war die Folge einer Sulfidierungskorrosion, die offensichtlich lange übersehen wurde.

(Fortsetzung auf Rückseite...)

## Unfall 2 Rohöl-Destillationsanlage

### Unfallhergang

In einem Hängegestell befand sich eine 8-Zoll-Rohrleitung (Druck = 31 Bar; Dickenspezifikation = 5 mm). Sie wurde 1992 beim Bau der Anlage zur Aufnahme von Gasen - insbesondere Butan und Propan - aus verschiedenen Anlagen installiert (Reformierung von Benzin, atmosphärische Destillation). Nach Aussage der Zeugen im Kontrollraum arbeitete die Anlage normal, und die Rohrleitung brach völlig unvermittelt. Die Gewalt des Rohrbruchs erschütterte den gesamten Kontrollraum. Es bildete sich eine schwarze Wolke, und es roch nach Schwefelwasserstoff. Die Bruchzone befand sich in der Nähe eines Rohrkniees unweit des Kompresso-rauslasses.

### Ursachen

Nach der Überprüfung wurde festgestellt, dass die Rohrleitung Anzeichen einer internen Korrosion aufwies, insbesondere im unteren Generator. Das Loch entstand in einem Bereich, der durch Schweißen thermisch angegriffen war. Dickemessungen an mehreren Punkten zeigten, dass bestimmte Bereiche dünner als vorgeschrieben waren. Der Betrieb verfügt über ein Programm für vorbeugende Inspektion und Wartung, doch die besondere Empfindlichkeit dieses Bereichs am Auslass war bisher nicht erkannt worden. Außerdem könnte auch die schlechte Zugänglichkeit dieses speziellen Rohrabschnitts dazu geführt haben, dass er bei früheren Inspektionen übersehen wurde.

### Gezogene Lehren

- Besondere Aufmerksamkeit bei der Gefährdungsbeurteilung gebührt der Möglichkeit einer beschleunigten Korrosion in bestimmten örtlich begrenzten Anlagenbereichen wie z. B. Kniestücken, T-Stücken und Schweißstellen. Kniestücke und T-Verbinder sind besonders anfällig, was bestimmte Arten der Beanspruchung betrifft, wozu insbesondere Vibrationen und äußere Einwirkungen durch Naturgewalten wie Wind und Hochwasser, und zusätzlich bei Kniestücken Erosion/Korrosion und geringe oder schwankende Durchflüsse gehören. Schweißvorgänge sind invasiv, und durch Fehler oder Falschberechnungen kann die Korrosionsanfälligkeit von Schweißstellen zunehmen.
- Inspektionsroutinen (*Prüfprogramme*) sollten auf den, aus der Gefährdungsbeurteilung resultierenden Risikoeinschätzungen basieren und ggf. angepasst werden, wenn Veränderungen der Metalldicke über das prognostizierte Maß hinausgehen.
- Unzugängliche Anlagenteile können nicht einmal von der gelegentlichen Sichtprüfung profitieren, und Routineüberwachungen können aus diesem Grund außer Acht gelassen werden. Deshalb werden schwer zugängliche Rohrleitungen oft nicht so häufig kontrolliert wie aufgrund ihres tatsächlichen Risikopotenzials erforderlich. Sind ganz bestimmte Bereiche unzugänglich, sollten der Art der Anlage und der zu erwartenden Korrosion angemessene Alternativen zu Sichtprüfungen verwendet werden.

[ARIA #19538]

Ähnliche Unfälle:

- ARIA #40173 (auch bestätigt, aber noch nicht online in eMARS)
- ARIA #20356



## Unfall 3 Hydrocrackanlage

### Unfallhergang

Ein Leck an einem T-Stück auf der Hochdruckseite eines Luftkühlers des Hydrocrackers führte zu einem raschen Druckabfall. Die Notdruckentlastung war deshalb nicht aktiviert. Kurz darauf entzündete sich das ausgetretene Gas durch eine unbekannt Zündquelle; es kam zu einer Dampf-wolkenexplosion, und anschließend brach ein Feuer aus. Zu den seinerzeit in der Anlage befindlichen Stoffen gehörten etwa 30 t Wasserstoff, 150 t leichte Kohlenwasserstoffe (C1-C4), 5,5 t Pentan sowie Schwefelwasserstoff. Ein Großteil der Anlage wurde durch die Explosion und das anschließende Feuer zerstört. Wegen dieses Vorfalles war der Hydrocracker etwa sieben Monate außer Betrieb. 24 Betriebsmitarbeiter wurden leicht verletzt.

### Ursachen

Ursache des Lecks war der Ausfall des Luftkühlers aufgrund von Erosion/Korrosion, die auf eine Erhöhung der Anlagenproduktivität zurückzuführen war. Die Auswirkungen einer Produktivitätssteigerung auf die Anlage in ihrer ursprünglichen Auslegung wurden aufgrund eines falschen Sicherheitsbewusstseins des Managements nicht ausreichend untersucht.

### Gezogene Lehren

- Erhebliche Abweichungen von den Auslegungsbedingungen wie etwa höhere Produktionsraten sollten aufgrund ihrer Wirkung Anlass für einen Veränderungsmanagementprozess geben. In Raffinerien sollte dieser Veränderungsmanagementprozess automatisch eine Analyse des erhöhten korrosionsbezogenen Risikopotenzials in Bereichen mit bekanntermaßen erhöhtem Korrosionsrisiko einschließen.
- In diesem speziellen Fall bestand für den Unfallort ein erhöhtes Korrosionsrisiko aufgrund des Vorhandenseins von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, der T-Verbinder-Konfiguration der Rohrleitung und der Positionierung in der Kühleinrichtung. Außerdem sind Temperaturhöhe und Temperaturschwankungen in Kühl- und Heizelementen wie Luftkühlern und Wärmeaustauschern ein Faktor, der den Korrosionsverlauf bei Vorhandensein bestimmter Korrosionsmedien beschleunigen kann. Der Betreiber sollte diesen Umstand bei der Beurteilung des Gefährdungspotenzials berücksichtigen.
- Abgesehen von der Rohöl-Destillationsanlage gibt es in einer Raffinerie diverse andere Anlagen, die in der Regel anfällig für beschleunigte Korrosionsraten sind, darunter auch Crackanlagen. Die Raffinerie sollte diese Anlagen unter Einbeziehung der internen Rohrleitungen für den Produkttransfer sowie Speichertanks systematisch identifizieren und sicherstellen, dass dieses Phänomen in ihrer prozessbezogenen Gefährdungsbeurteilung umfassend berücksichtigt wird.
- Daher sollten Beurteilungen des Gefährdungspotenzials auch eine Abschätzung der Möglichkeit örtlich begrenzter Anfälligkeiten in Verbindung mit der Lage und Funktion von Bauteilen und ihrer Vorgesichte einschließen.

[EMARS-Unfall 12/10/1991 Petrochemie/Ölraffinerien, ARIA 2631, ZEMA 9112]

Ähnliche Unfälle:

- JST Failure Knowledge Database – 10/02/2000 - Brand in einem Fin-Fan-Rückkühler einer Wasserstoffschwefelungsanlage
- JST Failure Knowledge Database – 27/07/1996 - Leckage und Brand aufgrund der Korrosion von Zweigleitungen
- JST Failure Knowledge Database – 06/03/1989 - Leckage und Explosion von Wasserstoff am Abflussrohrsystem eines Reaktors

# Korrosionsbedingte Unfälle in Erdölraffinerien

## Unfall 4 Externe Rohrleitung

### Unfallhergang

In einem freiliegenden Rohrleitungsabschnitt wurde zwei Meter von der Unterführung entfernt ein Leck entdeckt. Die Rohrleitung führte zu einem Tank im Rohöl-Tanklager, der mit der Toppanlage der Raffinerie verbunden war. Die Rohrleitung war Bestandteil eines drei verschiedenen Unternehmen gehörenden Rohrbündels aus 102 Rohrleitungen, die zum Einwegtransport von Rohstoffen, Zwischenprodukten und/oder Endprodukten (flüssige Kohlenwasserstoffe und Gas) dienten und auch Versorgungsleitungen (Stickstoff, Hochdruckwasserdampf in unterschiedlichen Temperaturen usw.) umfassten. Das Unternehmen beschloss, das Leck durch Anbringen einer Dichtmanschette an der lokalisierten Bruchstelle abzudichten. Die Arbeiter entfernten die Rohrisolierung (Blech und Steinwolle) am betroffenen Leitungsabschnitt. Nach Entfernen der Isolierung nahm der Stoffaustritt zu, und heißer Kohlenwasserstoff (60° C) spritzte hangabwärts in Richtung Unterführung. Ein 30 mm langer Riss an der Rohrachse wurde erkennbar. Es bildete sich eine Lache aus flüssigem Kohlenwasserstoff, die sich aufgrund der Hangneigung von der Leckstelle etwa 60 m weit ausbreitete.

Anschließend entstand eine Dampfwolke; diese entzündete sich durch eine Zündquelle unterhalb der Unterführung, wo das erste Feuer entdeckt wurde. Zehn Personen wurden durch das Feuer verletzt und ins Krankenhaus eingeliefert. Die Bahnlinie und der Verladebereich des Hafens wurden für 48 Stunden geschlossen, und eine öffentliche Straße blieb 53 Tage gesperrt. Der durch die vorübergehende Einstellung des Raffineriebetriebs bedingte Produktionsausfall wurde auf rund 110 Mio. Euro geschätzt.

### Ursachen

Eine Untersuchung der Rohrleitung ergab, dass durch Korrosionsvorgängen an der Außenwand Löcher entstanden waren. Im Untersuchungsbericht wurde die Vermutung geäußert, dass der Riss an dieser Stelle auf einen oder mehrere der nachfolgenden Faktoren zurückzuführen war:

- örtlich begrenzte Beschädigung der Originalrohrumhüllung
- Materialfehler in der Originalrohrumhüllung
- kritische Betriebsbedingungen (in dem Leitungsabschnitt, in dem der Riss auftrat) aufgrund der Tatsache, dass die Rohrleitung in Bodennähe verlegt und der Witterung (Seeluft) ausgesetzt war.

Der Betreiber erklärte, die Rohrleitung sei in regelmäßigen Abständen nach den geltenden Vorschriften kontrolliert worden. Die letzte Kontrolle sei etwa ein Jahr vor dem Unfall durchgeführt worden. In dem Bericht hieß es auch, es habe sich nicht bestätigt, dass die Wartung der fraglichen Rohrleitung mangelhaft gewesen sei. Es wurde darauf hingewiesen, dass die untersuchte Rohrleitung vor über 40 Jahren gebaut worden sei. Außerdem sei sie vor vier Jahre einem anderen Unternehmen ohne technische Unterlagen über die vor dem Verkauf durchgeführten Wartungsarbeiten an dem Rohrbündel abgekauft worden.

### Gezogene Lehren

- Bei der Durchführung von Kontrollen sollten nicht nur die für die betroffene Anlage geltenden Industrienormen eingehalten werden, sondern auch alle sie betreffenden besonderen Umstände berücksichtigt werden. Die im vorliegenden Fall undicht gewordene Rohrleitung war sehr alt. Sie hatte Bodenkontakt und war auf der Außenseite Stoffen mit hohem Abrasivitätspotenzial sowie Seeluft (salzig) ausgesetzt. Trotz fehlender technischer Unterlagen über die Rohrleitungen hätte längst klar sein müssen, dass die üblichen Mindestkontrollen nicht ausreichen würden.
- Außerdem besteht bei Rohrleitungen an abgelegenen Stellen oder außerhalb der Anlage häufig die Gefahr, dass sich die Korrosionsrate aufgrund der Witterungsbedingungen oder der Verletzung der Sorgfalt beschleunigt. Der Zustand des Korrosionsschutzes in Verbindung mit

solchen Raffinerieeinrichtungen sollte bei Routinekontrollen in genau festgelegten Intervallen (auf der Grundlage einer Gefahrenbeurteilung) systematisch überprüft werden.

[EMARS-Unfall: 30/04/2007 Petrochemie/Ölraffinerie]

Ähnliche Unfälle:

- ARIA 19522
- JST Failure Knowledge Database – 11/10/1990 - Heizölaustritt ins Meer aus einer Einlassrohrleitung an einer Anlegebrücke

## Unfall 5 Vakuum-Destillationsanlage

### Unfallhergang

In einer Vakuum-Destillationsanlage war die Ablaufleitung einer Ofenumlaufpumpe durch eine in einem Rückstand enthaltene Schwefelverbindung unter Hochtemperaturbedingungen korrodiert. Es entstand ein Loch, aus dem Heizöl austrat. Der ausgetretene Vakuumrückstand entzündete sich, und es entstand ein Brand. Die Rohrleitung wurde zur Rückführung von Produkten vom Boden der Vakuum-Destillationskolonne zum Beschiebungsofen genutzt und kurz hinter der Störstelle mit einem Frischzulauf aus Bodenöl der Toppanlage zusammengeführt. Der undicht gewordene Leitungsabschnitt bestand aus unlegiertem C-Stahl.

Als Folge des Unfalls wurde das Rohrleitungssystem rund um eine Umlaufpumpe eines Glühofens beschädigt. Auch Peripherieelektrik und Instrumente wurden durch das Feuer beschädigt. Die Schadenshöhe wurde mit rund 400.000 Euro beziffert. Es gab weder Personenschäden noch sonstige Folgeschäden.

### Ursachen

Als eine der Unfallursachen gilt die Tatsache, dass bei Änderungen des gewählten Rohrleitungsmaterials oftmals Flansche als Grenze gesetzt werden. Anscheinend wählte der Konstrukteur dieser Rohrleitung aus Kostengründen C-Stahl, weil keine geeigneten Flansche unterhalb des Rückschlagventils vorhanden waren. Eigentlich hätte Stahl ab 5Cr-0,5-Mo als Rohrleitungsmaterial rund um die Zusammenführung an der Frischzulaufseite gewählt werden müssen. Für Rückführleitungen wird in Anbetracht der Temperatur- und Fluideigenschaften Edelstahl ab 5Cr-0,5 Mo benötigt, während für den Frischzulauf unlegierter C-Stahl verwendet werden kann. Da die Störstelle oberhalb der Zusammenführung lag, hätte als Material Stahl ab 5Cr-0,5 Mo verwendet werden müssen. Das Rohrleitungsmaterial wurde jedoch an dem oberhalb der Störstelle befindlichen Sitz des abströmseitigen Flansches eines Absperrventils geändert, und an der Störstelle war C-Stahl verwendet worden.

### Gezogene Lehren

Besonders auffällig an diesem Unfall ist, dass er auf ein Versagen des Änderungsmanagements zurückzuführen ist. Offensichtlich wurden Fehler bei der Materialauswahl und -entwicklung gemacht, als der Austausch dieses Leitungsabschnitts beschlossen wurde. Die Störstelle war der am stärksten beanspruchte Teil des Rohöl-Destillationssystems. Die anfallenden Mengen an Feststoffen und Korrosionsmedien und die Temperaturen sind hoch. Ein Änderungsmanagementprozess hätte aktiviert werden müssen, der zu einer Bewertung des entstehenden Risikos im Zusammenhang mit den verschiedenen Alternativen für das Material in der Austauschrohrleitung geführt hätte.

[Japanese Failure Safety Knowledge database – 19/07/1990 - Durch ein Korrosionsleck verursachter Brand in einer Vakuum-Destillationsanlage]

Ähnliche Unfälle: eMARS-Unfall: 13/07/2006 Petrochemie/Ölindustrie

\*) Anm.d.Übers.: Sic! Engl. Text unvollständig.

Motto  
des Halbjahrs

*Es gibt kein Wissen, das  
nicht auch Macht ist  
(Ralph Waldo Emerson)*

## MAHBULLETIN

### Kontakt

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

[zsuzsanna.gyenes@jrc.ec.europa.eu](mailto:zsuzsanna.gyenes@jrc.ec.europa.eu)

oder [emars@jrc.ec.europa.eu](mailto: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 [mars@jrc.ec.europa.eu](mailto:mars@jrc.ec.europa.eu) unter Angabe Ihres Namens und der E-Mail-Adresse des Ansprechpartners für das Bulletin in Ihrer Organisation.

## Unfall 1 Rohöl-Destillationsanlage

(Fortsetzung von Titelseite ...)

### Gezogene Lehren

In Rohöl-Destillationsanlagen besteht generell die Gefahr, dass aufgrund des hohen Anteils verschiedener im Rohöl enthaltener oder möglicherweise aus Rohöl entstehender ätzender Stoffe die Korrosionsraten stark erhöht sind. Zahlreiche Korrosionsmechanismen einschließlich Sulfidierung werden mit dem Vorhandensein von Schwefelverbindungen in erdölabhängigen Basisrohstoffen sowie Ammoniak und Wasserstoff und Derivaten dieser Stoffe, die sich durch von den Prozessbedingungen begünstigte chemische Reaktionen bilden, in Zusammenhang gebracht. Daher sollte bei der Beurteilung des Risikopotenzials solcher Anlagen die prozessbedingte Korrosionsanfälligkeit einschließlich Zusammensetzung der erdölabhängigen Basisrohstoffe, Extremwerte und Schwankungen von Temperatur und Durchfluss sowie Produktionsintensität abgeschätzt werden. Für diese Vorgänge sollten erprobte Verfahren vorhanden sein, die eine routinemäßige Beteiligung einschlägiger Fachleute an der Abschätzung des Prozessrisikos und der dazugehörigen Risikomanagementstrategie vorsehen.

- Bei der Risikobewertung sollten Rohrleitungsabschnitte ausgehend von der potenziellen Unfallgefahr als kritischer Anlagenbereich identifiziert werden. Die Prüf-

häufigkeiten sollten darauf abgestimmt werden. Ebenso sollten Wartungs- und Kontrollverfahren eingeführt werden, deren besondere Aufmerksamkeit altersbedingten Schwachstellen in über 20 Jahre alten Prozessen in Erdölraffinerien (sowie anderen Industriebranchen mit ähnlich hohem Gefahrenpotenzial) gilt.

- Alle mit den ursprünglichen Systemspezifikationen oder mit nachfolgenden Änderungen an Anlagen zusammenhängenden Unterlagen sollten explizit zur Einführung eines geeigneten Programms zur Gewährleistung der mechanischen Integrität zugänglich gemacht werden. Sind keine vollständigen Unterlagen vorhanden, sollte in Anlagenbereichen mit hoher Risikorelevanz auf konservative Strategien zur Aufrechterhaltung der mechanischen Integrität zurückgegriffen werden, solange diese Informationen fehlen und bis durch Erprobungen und Dauerbeobachtungen eine genauere Einschätzung des Risikos möglich ist.

[Chevron Interim Investigation Report, U.S. Chemical Safety Board]

[Chevron Investigation Report, Chevron USA.]

### Ähnliche Unfälle:

- **eMARS-Unfall: 26/06/2004**  
**Petrochemie/Ölindustrie**

## Korrosionsbedingte Unfälle in Erdölraffinerien: Gezogene Lehren aus Unfällen in EU- und OECD-Ländern, JRC-MAHB, 2013

Zum besseren Verständnis von Ausfällen in Verbindung mit Korrosion hat das MAHB eine Untersuchung korrosionsbedingter Unfälle der letzten 50 Jahre in OECD- und EU-Raffinerien durchgeführt und sich eingehend mit den gezogenen Lehren aus früheren korrosionsbedingten Unfällen in Raffineriebetrieben befasst. Die Untersuchung stützte sich auf 99 Berichte über wichtige Raffinerieunfälle, bei denen die Korrosion eines Anlagenteils tatsächlicher oder vermuteter Hauptgrund für das Unfallereignis war. Als wichtigste unfallbezogene Informationsquelle für diese Untersuchung dienten eMARS und die anderen öffentlich zugänglichen Quellen, die in den ausgewählten Unfallbeispielen für dieses Bulletin angeführt sind (ARIA, ZEMA, CSB und die Datenbank JST Failure Knowledge Database). Die gezogenen Lehren und die Zusammenfassung des Korrosionsrisikos in Raffinerien in diesem Bericht sind aus den Ergebnissen der Untersuchung sowie Analysen in den verschiedenen aufgeführten Unfallberichten abgeleitet.



## VERHINDERUNG VON CHEMIEUNFÄLLEN & BEREITSCHAFT FÜR DEN FALL VON CHEMIEUNFÄLLEN

### Korrosionsbedingte Unfälle in Erdölraffinerien

#### Korrosionsbedingte Unfälle in Raffinerien und typische unfallverursachende Faktoren

Unkontrollierte Korrosion kann zur Freisetzung von gefährlichen Stoffen und Komponenten führen und sowohl die Funktionsfähigkeit als auch die Zuverlässigkeit von Anlagen bis hin zum Versagen beeinträchtigen. Dies kann in letzterem Fall die Sicherheit und Gesundheit der Betriebsangehörigen und der Bevölkerung gefährden und zu schweren Schäden an Prozessanlagen und in manchen Fällen sogar zur Einstellung des Raffineriebetriebs führen. Auffallend ist, dass von den 137 schweren Raffinerieunfällen, die von EU-Ländern seit 1984 der EU-Datenbank eMARS gemeldet wurden, rund 20 % auf ein Korrosionsversagen als wichtigen mitverursachenden Faktor hinwiesen. Auch in den vergangenen Jahren bleibt dies der Durchschnittsanteil der insgesamt gemeldeten Unfälle.

Für Erdölraffinerien stellt die Korrosion ein besonders relevantes Risiko dar, denn Raffinerien sind aufgrund der Art der im Raffineriebetrieb eingesetzten Stoffe und Prozesse in der Regel mehreren Hochrisikofaktoren ausgesetzt. Auch andere örtliche Gegebenheiten können zu einer Beschleunigung der Korrosionsrate beitragen: Dazu gehören beispielsweise auch der physische Standort der Anlagen und die klimatischen Verhältnisse. Darüber hinaus dürften auch bestimmte (normale und auch außergewöhnliche) Betriebsbedingungen in einer Raffinerie von Natur aus günstige Voraussetzungen für ein Korrosionsversagen und die Inangangsetzung einer störfallauslösenden Ereigniskette bieten.

#### Korrosionsarten

Korrosion kann entweder als Flächenkorrosion oder als Lokalkorrosion auftreten. In der *American Petroleum Institute Recommended Practice 571* (API 571) sind über 25 gängige korrosionsbezogene Schadensmechanismen für Industrietätigkeiten sowie 11 raffineriespezifische Zusatzarten aufgeführt. Außerdem lassen sich nach Untersuchungen über ältere Einrichtungen Korrosionseffekte aufgrund von Merkmalen wie Versagensmechanismen (z. B. Wanddickenabnahme, Rissbildung und Bruchstellen, Verformung), gemeinsamen Kausalfaktoren (z. B. belastungsbedingte Schäden, metallurgische/umweltbedingte Schäden) oder anderen Gemeinsamkeiten in unterschiedliche Gruppen einteilen.

Flächenkorrosion ist auch unter der Bezeichnung gleichmäßige Korrosion bekannt und stellt die klassische Form der Korrosion dar, bei der die gesamte Oberfläche oder ein großer Teil der Gesamtoberfläche von einer generellen Ausdünnung des Metalls betroffen ist. In der verarbeitenden chemischen Industrie gilt die Flächenkorrosion als die weniger gefährliche Variante, da sie bereits lange vor einer Schädigung oder einem Versagen gut sichtbar ist. Dennoch kann eine Flächenkorrosion manchmal zu Unfällen führen; so kann beispielsweise bei Rohrleitungen, die an entfernten Stellen gelegen, unterirdisch verlegt oder selten sichtkontrolliert worden sind, eine Flächenkorrosion lange unentdeckt bleiben.

Umgekehrt gibt es viele Varianten der örtlich begrenzten Lokalkorrosion, die ohne gezielte Suche sehr viel schwerer zu entdecken sind. Daher können die Folgen einer Lokalkorrosion gravierender sein als die einer Flächenkorrosion, weil ein Versagen ohne Vorwarnung und oft bereits nach kurzer Einsatz- oder Expositionsdauer stattfindet. Lokalkorrosion tritt in der Regel an Nahtstellen (Spaltkorrosion) oder unter einer Lackschicht oder Isolierung auf.

Spannungsrissskorrosion und wasserstoffunterstützte Spannungskorrosion sind weitere Varianten der Lokalkorrosion. Sie werden oft mit Wasserstoffversprödung und Spannungsversprödung zu einer Gruppe zusammengefasst, obwohl es sich bei diesen nicht um Korrosionsphänomene handelt; allerdings sind die Bedingungen und die sich ergebenden Versagensmechanismen (Risse im Metall) auffallend ähnlich. Daher ist es nicht immer einfach, nach einem Unfall zu entscheiden, welches Phänomen ein solches Versagen verursacht hat; und es kann deshalb zwangsläufig passieren, dass Analysen von Unfällen, die auf ein korrosionsbedingtes Versagen zurückzuführen sind, auf beide Phänomene verweisen.

#### Prozessbedingungen

Grundvoraussetzung für das Auftreten von Korrosion in der Erdölverarbeitung ist die Exposition gegenüber einem Korrosionsmediums, d. h. einem Stoff, der unter bestimmten Verarbeitungsbedingungen das Metall angreift und schwächt. Diese Korrosionsmedien sind im Grunde Oxidationsmittel (wozu auch Wasser gehören kann), diverse in den Prozess eingeführte oder daraus hervorgehende Säureverbindungen sowie Rohöl und Zwischen- und Endprodukte wie z. B. Koks und Kerosin. Manche Stoffe verfügen über eindeutige korrosionsspezifische „Signaturen“, d. h., die erzeugte Korrosion zeichnet sich durch ein besonderes visuelles oder strukturelles Muster aus, reagiert mit bestimmten Metallverbindungen und tritt häufig an den gleichen Stellen auf. Wie in Abbildung 1 dargestellt, gehörten zu den am häufigsten angeführten Stoffen in Verbindung mit Korrosionsausfällen Schwefel und Schwefelverbindungen sowie Wasser (jeweils 14 Fälle), gefolgt von Schwefelwasserstoff (11 Fälle). Die in Abbildung 1 genannten Stoffe sind üblicherweise in Höchstmengen und in einer Vielzahl von Prozessen an einem typischen Raffineriestandort vorhanden.

#### Die Bedeutung der Umsetzung eines Sicherheitsmanagementsystems zur Verringerung der Korrosionsrisiken

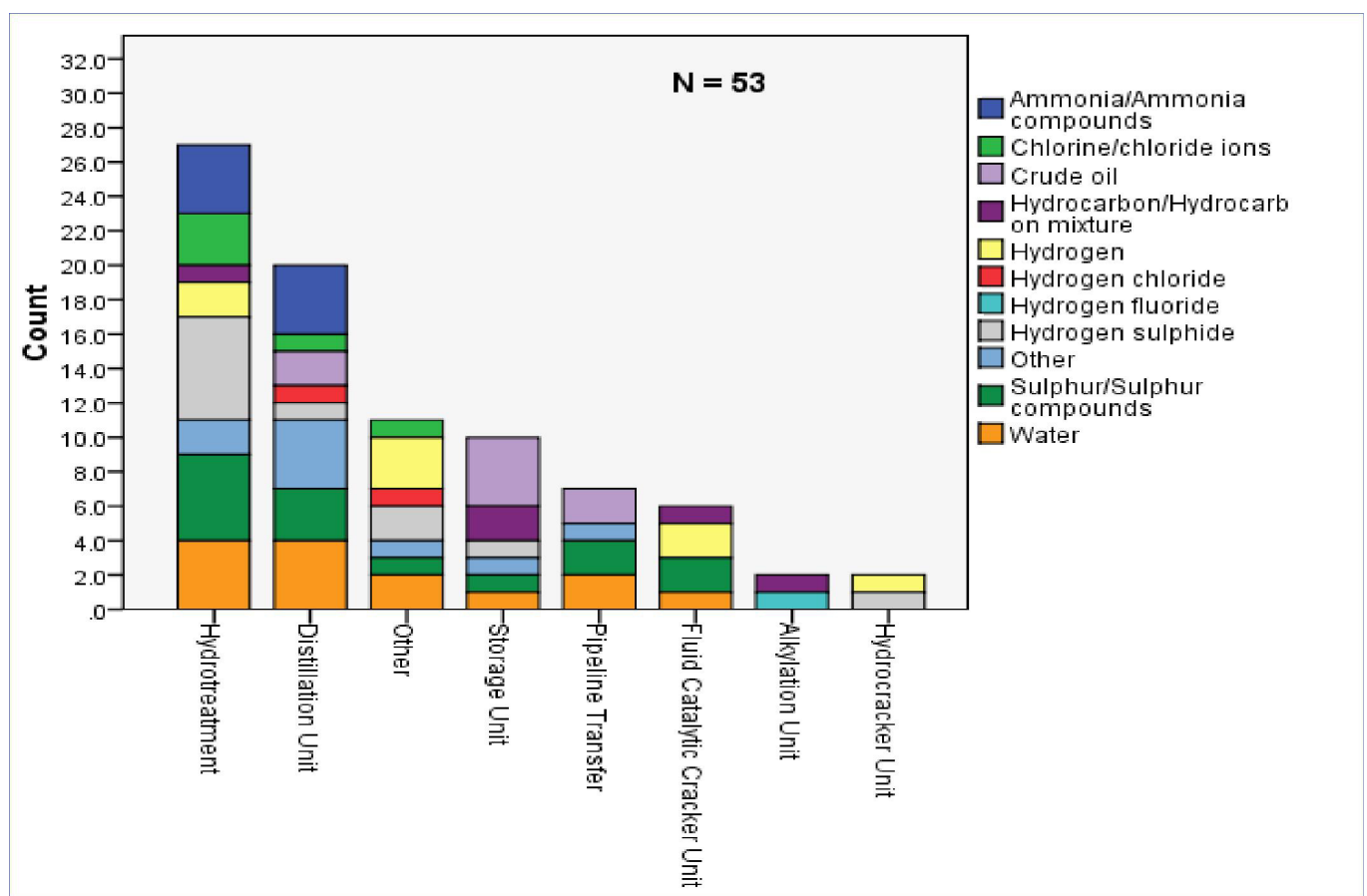
Versäumnisse bei der Erkennung oder beim Management von Korrosionsrisiken sind an manchen Raffineriestandorten weiterhin ein Problem. Aus den von JRC-MAHB analysierten Unfallberichten ging eindeutig hervor, dass es bei den gezogenen Lehren weniger um die technische Herausforderung des Korrosionsmanagements ging, als vielmehr um das Vorhandensein eines wirksamen Risikomanagementprogramms. In der Tat enthielten viele der von JRC-MAHB analysierten Berichte (60 %) Details, die darauf schließen ließen, dass an einem bestimmten Punkt des Lebenszyklus eine Risikoabschätzung stattfinden sollte und dass sie zu der Zeit entweder nicht durchgeführt wurde oder nicht ausreichte, um die Korrosionsgefahr und/oder das damit verbundene Risikopotenzial zu erkennen.

Die Analyse ergab, dass sich diese Mängel nach ihrem Vorkommen im Sicherheitsmanagementprozess in vier verschiedene Gruppen einteilen lassen, und zwar wie folgt:

- ungenügende Risikoanalyse in der Planungs- und Ausführungsphase
- ungenügende Risikoanalyse vor einer Änderung, was im Grunde ein Mangel oder Versagen im Änderungsmanagementprozess ist
- mangelnde Ausweisung oder Berücksichtigung der Prozessrisiken bei der Planung von Inspektionen
- ungenügende Erkennung der Gefahren und Risiken für andere Zwecke wie z. B. die sichere Durchführung von Reparaturen und die Einführung von Erkennungs- und Schadensbegrenzungssystemen

Hinzu kommt, dass eine der wichtigsten Herausforderungen im Umgang mit der Korrosion in Raffinerien das Änderungsmoment ist. Bereits Änderungen in der Prozessentwicklung und Prozesstechnik bringen Probleme mit sich und erfordern einige Sachkompetenz, um zu erkennen, ob ein neues Korrosionsrisiko eingebracht worden ist.

Andere Änderungen hingegen, die sich negativ auf die Korrosionsraten auswirken können, bleiben möglicherweise unerkannt und werden deshalb nicht auf ein erhöhtes Risiko überprüft. Dazu könnten insbesondere Änderungen der Bezugsquelle des Rohöls oder eine Erhöhung der Produktionsleistung gehören, namentlich wenn sie als zeitlich begrenzt zu betrachten sind. Auch unmerkliche Änderungen können risikobehaftet sein, und hier kann das größte Risiko für eine Raffinerie eine über einen längeren Zeitraum erfolgende Änderung sein. Der Verlust erfahrener Mitarbeiter, Unkenntnis des ursprünglichen Verfahrens- und Anlagenentwurfs (in manchen Fällen Jahrzehnte zurückliegend) und alternde Anlagen gehören alle zu dieser Kategorie. Strategien wie risikobasierte Kontrollen, Lifecycle-Management und Indikatoren für die Sicherheitsleistung (um nur einige zu nennen) sind allesamt bewährte Verfahren zur Unterstützung des Risikomanagements für diese zum Teil schleichenden Veränderungen, die das Risikoniveau erheblich beeinflussen können. Auch Corporate Leadership und Sicherheitskultur, neue Schwerpunktbereiche nach dem Unfall im März 2005 bei BP in Texas City, bieten Organisationen aussichtsreiche Rahmenkonzepte für die Verstärkung und Fortsetzung der Bemühungen auf betrieblicher Ebene.



**Abbildung 1:**

Prozessrelevante Stoffe als Mitverursacher von Korrosionsausfällen in Verbindung mit der Ursprungs-Prozessanlage [Quelle: Corrosion-Related Accidents in Petroleum Refineries: Lessons Learned from Accidents in EU and OECD countries, JRC-MAHB, 2013]

Legende: Count = Ergebnis; Hydrotreatment = Hydrotreating; Distillation Unit = Destillationsanlage; Other = Sonstige; Storage Unit = Speicheranlage; Pipeline Transfer = Rohrleitungstransport; Fluid Catalytic Cracker Unit = Katalytische Fließbett-Crackanlage (FCC-Anlage); Alkylation Unit = Alkylierungsanlage; Hydrocracker Unit = Hydrocrackanlage; Ammonia/Ammonia Compounds = Ammoniak/Ammoniakverbindungen; Chlorine/chloride ions = Chlor/Chloridionen; Crude oil = Rohöl; Hydrocarbon/Hydrocarbon mixture = Kohlenwasserstoff/Kohlenwasserstoffgemisch; Hydrogen = Wasserstoff; Hydrogen chloride = Chlorwasserstoff; Hydrogen fluoride = Fluorwasserstoff; Hydrogen sulphide = Schwefelwasserstoff; Other = Sonstige; Sulphur/Sulphur compounds = Schwefel/Schwefelverbindungen; Water = Wasser.