

Svigt af inertgas purge medførte eksplosion i beholder

Inertering med kvælstof er ikke trivial. En virksomhed fortæller om ny indsigt fra udredningsarbejdet og løsninger for at forhindre gentagelser.

Af Frank Huess Hedlund

Jeg har med tak modtaget et manuskript fra en virksomhed, som ønsker at dele sine ATEX¹-erfaringer efter en alvorlig eksplosion i sit procesanlæg, men som samtidig også ønsker at være anonym.

Ved fremstillingen af et specialprodukt tilsættes først hjælpestoffer, herunder et pulver og toluen (bærevæske). Toluen er en letantændelig væske med en lav elektrisk konduktivitet, og det er velkendt fra eksempelvis farve- og lakindustrien, at toluen alene ved omhældning eller omrøring kan generere statisk elektricitet med tilstrækkelig energi til at antænde sine egne dampe. Omrøring i det tørre pulver kunne også generere statiske udladninger.

Rør og beholdere blev derfor inerte ved at skylle (purge) længe med nitrogen for at fortrænge luftens ilt inden tilsætning af toluen. Da skyllesekvensen fejlede, eksploderede anlægget. Dette er relativt trivielt.

Men det efterfølgende udredningsarbejde afslørede overraskende store problemer med at skylle luft og ilt ud af anlægget. Det er prisværdigt, at virksomheden ønsker at dele denne indsigt samt de forholdsregler, der efterfølgende blev indført for at sikre mod gentagelse. Jeg giver ordet til virksomheden:

Ekspllosion

Det er vigtigt, at de ulykker, der sker i Danmark bliver grundigt undersøgt, og erfaringerne herfra udbredt, således at de samme ulykker ikke gentages hverken på den ulykkesramte virksomhed eller på andre virksomheder. Hvis vi ikke hører om de ulykker, der faktisk sker, kan det få os til at tro, at sikkerhedsniveauet er for højt, og at vi derfor godt kan slække lidt på foranstaltningerne, for der sker jo ikke noget.

I 2006 skete en eksplosion i et synteseanlæg på en kemisk virksomhed i Danmark. Eksplosionen knuste en glaskolonne til køling af afkastluft med en sådan kraft, at små glas-splinter borede sig ind i væggene. Ingen kom til skade, da der heldigvis ikke var personer til stede på uheldstidspunktet. Procesanlægget blev skadet, men ikke selve produktionslokalet eller bygningen som sådan. Operatørerne befandt sig i det tilstødende kontrolrum adskilt med en betonavæg.

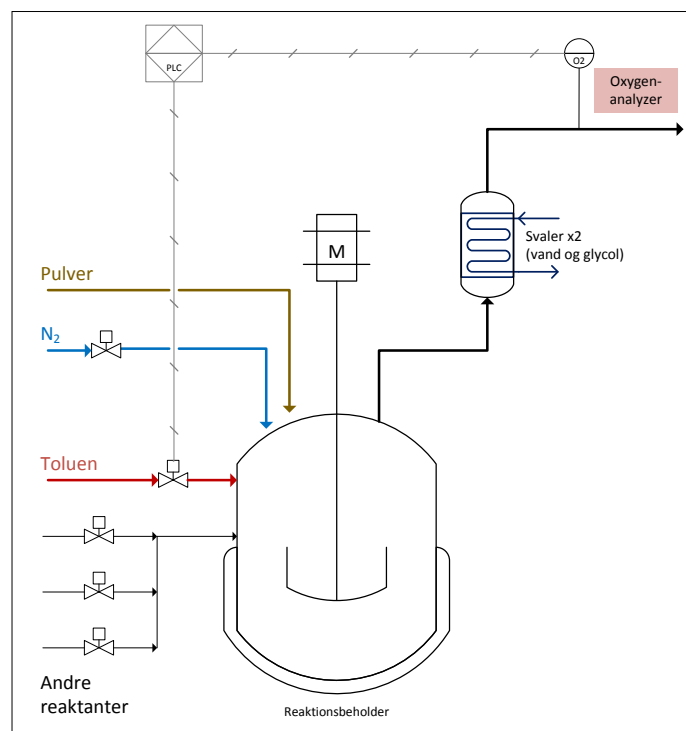
Anlægget består af en reaktor med rørtilslutninger til påfyldning af gasser og væsker, omrører, bundventil og mandehul. Reaktoren er trykløs med afkast til det fri gennem kølede glaskolonner, der virker som toluen reflux.

I det uheldsramte procestrin purges reaktoren under opstart med nitrogen, til iltindholdet i afkastluften er under 2 vol%. Så

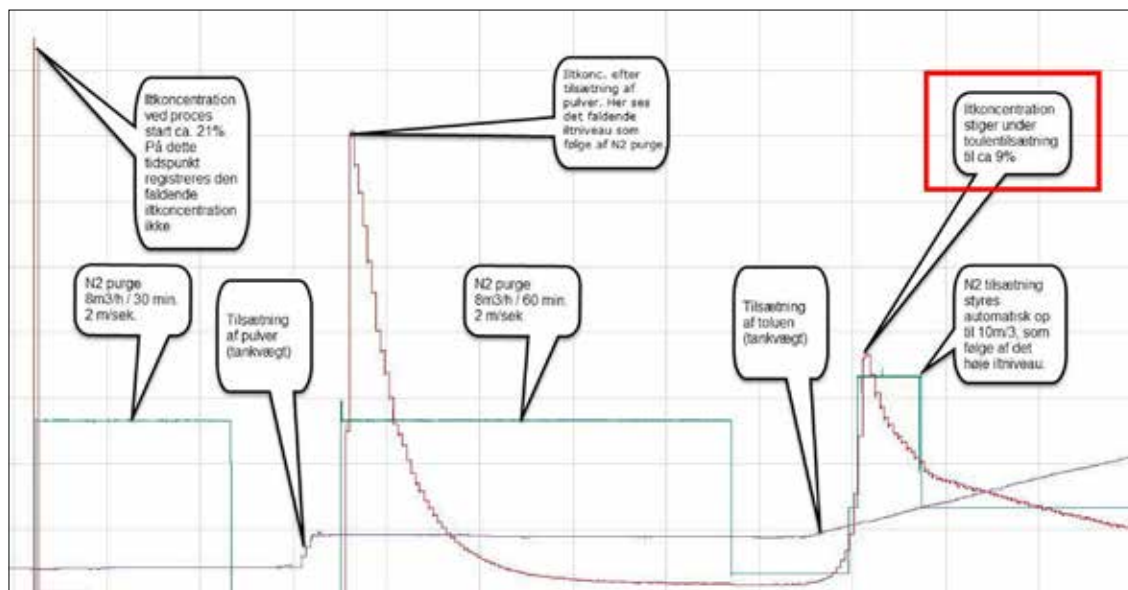
åbnes mandehullet og pulveret tilsættes. Der purges videre til iltindholdet igen er under 2 vol%, og derefter indpumpes toluen med en temperatur på ca. 15°C gennem et lukket rørsystem.

Toluen er en brandfarlig væske, der ved sædvanlige temperaturer danner eksplosiv atmosfære med luftens ilt. Toluens flammepunkt er 4°C, under denne temperatur er dampene over væsken under den nedre antændelsesgrænse, det vil sige så få, at de ikke længere er antændelige. Toluen har en lav MIE (Minimum Ignition Energy) på under 0,3 mJ ved sædvanlig temperatur. Toluen kan danne statisk elektricitet ved transport m.m. i procesanlægget. Det anvendte pulver danner også nemt statisk elektricitet. Det er derfor vigtigt, at der ikke er ilt til stede, når toluen tilsættes. Denne ATEX-fare var kendt.

Anlægget var derfor sikret mod dannelse af eksplosiv atmo-



Figur 1. Principskitse af anlæg. Pulver tilsættes reaktionsbeholder ved åbning af mandehul og andre stoffer tilsættes via lukket rørsystem. En svaler kondenserer dampe, så de returneres til reaktionsbeholderen. Iltmåler er placeret i afkast, inden det går til tag. Ventil i toluenledning åbnes først, når iltmålingen er lav. Iltmålingen fejlede, og toluendampene eksploderede, da omrører blev startet og dannede statisk elektricitet.



Figur 2. Efter første runde med forbedringer måles der stadig for høj ilt i afkast, når toluen tilsættes. Koncentration af ilt (rød kurve) er 21% ved processens start. I starten, hvor der purges med nitrogen, logges iltmålingen ikke, som derfor vises som 0%. Efter pulvertilsætning, hvor mandehul har været åbnet, måles (forventeligt) en iltpuls i afkast. Efter toluen tilsætning måles (overraskende) en ny iltpuls. Dette skyldes ineffektiv nitrogenpurge grundet dårlig opblanding i reaktionsbeholderen.

sfære ved hjælp af nitrogen. Processen foregik i et tryk-løst system. Tilledningen af nitrogen blev styret af en iltmåler, der var placeret i afkastet fra reaktionsbeholderen. Først når iltmåleren viste iltindhold på mindre end 2 vol% ilt, kunne toluen tilsættes. Hvis iltkoncentrationen er under 10 vol% (limiting oxygen concentration), er der ikke ilt nok til en eksplosion eller brand. For at være helt sikker på, at koncentrationen var under 10%, var den sat til 2%.

Ulykken skete, da måleproben svigtede. Iltmåleren havde sat sig fast på 2 vol% iltindhold, hvilket medførte, at der overhovedet ikke var blevet tilledt nitrogen inden tilledningen af toluen. Eksplosionen indtraf kort efter, omrøreren blev startet. Den mest plausible antændelseskilde er statisk elektricitet.

Forbedringer

Først blev det sikret, at der altid blev tilledt nitrogen. Der blev ►

GERSTEL

Agilent Technologies

LECO
Delivering the Right Results

Alpha
M.O.S.
Multi-Oxazolene Systems

MARKES
International

Ot-Analytical
a xylem brand

komplette og fuldt automatiserede

GC-og GCMS-løsninger
tilpasset dine behov

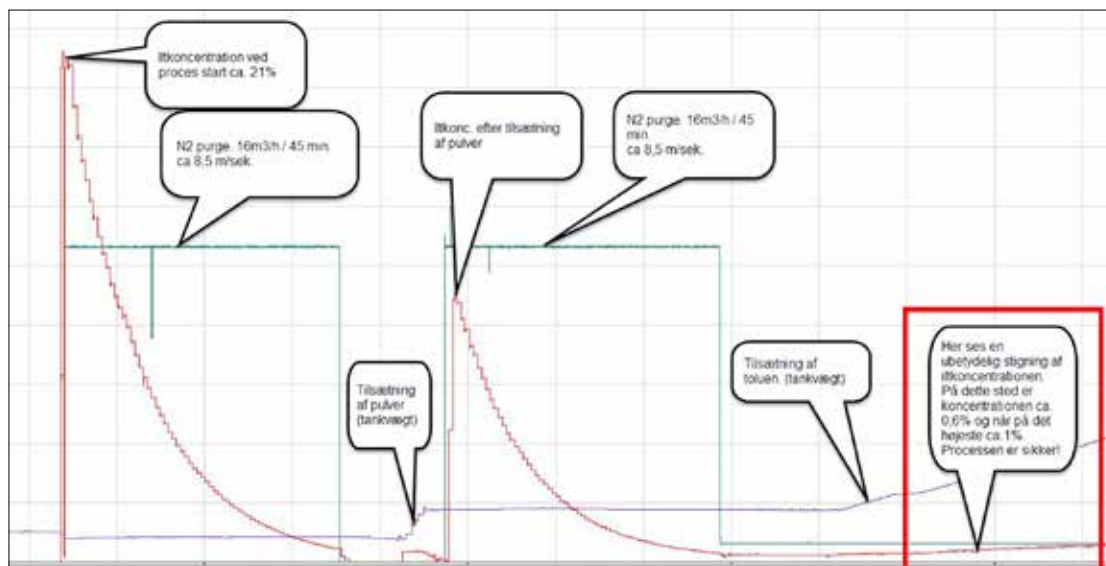
- Med de stærkeste spillere på markedet.
- Fra simpel GC-FID...
- ...til avanceret sample-prep-GCxGC-TOFMS.

Totalløsninger til laboratoriet:

- Instrumentsalg og -service
- Metodeudvikling og rådgivning
- Undervisning/træning/kurser
- Analyser

Kontakt: Jens Glastrup/Tore Vulpus

MSCi



Figur 2b. Efter anden runde med forbedringer konstateres en ubetydelig stigning i iltkoncentrationen, når toluen tilsættes. Nu er processen sikker.

i starten tilført en nitrogenmængde svarende til mere end to gange volumen af beholderen. Først derefter blev det kontrolleret, at iltkoncentrationen var 2% eller derunder. Pålideligheden af iltmålingen i afkastet blev endvidere forbedret ved dublering. Kun hvis der ikke var forskel på de to iltmåleres visning, kunne processen køre, og toluen tilsættes.

Endelig var der en konstant lille purge af nitrogen i de efterfølgende procestrin. Hvis der under processen opstod forskel på de to iltmålere eller hvis iltkoncentrationen steg over de 2%, blev der tilladt nitrogen i et forhøjet flow, og hvis iltkoncentrationen blev for høj, blev processen lukket ned automatisk.

Herefter mente virksomheden, at sikkerheden var i orden.

Stadig problemer

Sikkerheden blev således anset for at være i orden, men der viste sig desværre en del driftsmæssige forstyrrelser. Iltmålerne gav ofte fejlmeldinger, og der blev jævnligt målt forhøjet iltniveau under produktionen.

Der blev set på problemet, men virksomheden vurderede, at de forhøjede iltkoncentrationer måtte skyldes, at reaktionsbeholderen ved visse procestrin blev afkølet, og gasfasen dermed trak sig sammen og sugede luft baglæns ind gennem afkastet. Man mente ikke, at der var risiko for, at det forhøjede iltniveau

nåede helt tilbage i reaktionsbeholderen. Når iltkoncentrationen steg, blev der straks tilladt mere nitrogen, og processen lukkede ned.

Dette måtte forbedres. I første omgang blev der tilsat nitrogen i afkastet. Det skulle forhindre, at der blev suget luft tilbage til reaktoren. Dernæst blev det planlagt at udskifte iltmålerne med en mere driftssikker og pålidelig type. Endelig blev processen gået igennem for at se, om andre ting skulle ændres, når man nu opsatte en ny type iltmåler.



Figur 3. Glaskolonne med to svalere (vand og glycol) til køling af afkastluft og reflux af toluen og reaktanter. Reaktionsbeholderen under glaskolonnen kan ikke ses på dette foto.

Under denne procesgennemgang, hvor en række proces-parametre blev overvåget, viste det sig, at der i procestrinet efter tilsætning af nitrogen og tjek af iltkoncentrationen til under 2%, blev målt en stigning i iltindholdet, som teoretisk set ikke burde kunne forekomme. Der var nogen, der stadig mente, at det skyldtes ind sugning af luft udefra baglæns gennem afkastet, men dette skulle jo være løst ved at tilsætte nitrogen til afkastet.

Virksomheden ræsonnerede, at dette måtte skyldes, at tilførslen af nitrogen til reaktoren ikke nåede ordentligt ned i reaktionsbeholderen. Nitrogen blev tilladt i toppen af reaktoren. Hvis tillædningen ikke skete på en sådan måde, at hele gasfasen i beholderen blev skyllet ud, men at den tilladte nitrogen bare løb langs toppen af beholderen og videre til afkastet, så var der stadig luft med indhold af op til 20% ilt længere nede i beholderen. Det forhøjede iltniveau blev registreret i afkastet under et opvarmningstrin, hvor noget af den iltrige gasfase blev skyllet ud af nitrogenpurgen. Produktionen blev stoppet.

Verifikation ved forsøg

Tillædning af nitrogen måtte forbedres, så der var garanti for, at hele reaktorens gasfase blev fortrængt og således, at det, der blev målt af iltmåleren i afkastet, var den koncentration af ilt, der også var i reaktoren.

En kraftig stråle af rigelige mængder nitrogen kan give turbulens og god opblanding med andre gasser i reaktoren. Dette opnås, når flowmængde (m^3/h) og diameter på tilgangsør tilsammen giver den rette indblæsningshastighed (m/s) og mængde (m^3/h). Ved logning af faldende iltniveau under indblæsning af nitrogen skal der ved ideel omrøring fremkomme eksponentielt aftagende kurve.

Der måtte opstilles en forsøgsrække for at bestemme, dels hvor stor en hastighed, og dels hvor stor mængde, der skulle til for at opnå en fuldstændig opblanding. Det viste sig hurtigt, at tilgangsøret for nitrogen var for stort (38 mm lysning). Ved at montere et tilgangsør med 26 mm lysning var det muligt at opnå en tilstrækkelig gashastighed i røret. De endelige forsøg blev udført med følgende N_2 -mængder/hastigheder opnået: 16 m^3/h og 8,4 m/s , 13 m^3/h og 6,8 m/s samt 10 m^3/h og 5,2 m/s .

Før hver nitrogenpurge blev reaktoren udluftet, således at den indeholdt atmosfærisk luft. Der blev fyldt en mængde vand i bunden af reaktoren svarende til den mængde pulver, som normalt tilsættes den tomme beholder under produktion. En slange tilsluttet en håndholdt ilt-detektor blev gennem en midlertidig tanktilslutning ført ned i beholderen, således at iltkoncentrationen

Inertering

Terminologi er vigtig, og det kan være nyttigt at definere selv hyppigt anvendte begreber. Før opstart kan en beholders indhold af luft (og ilt) fortyndes med en inert gas, inden der tilføres antændelige dampe. I amerikansk terminologi er dette "purge-into-service". Tilsvarende kan antændelige dampe fortyndes med en inert gas inden nedlukning, hvor udstyr åbnes og tilføres luft. Dette er "purge-out-of-service".

Selvom de to operationer principielt er ens, er det nyttigt med to begreber, da sidstnævnte kræver langt større gasmængder end førstnævnte. Begrebet "inertering" bruges principielt kun om fortynding af en i forvejen antændelig blanding af dampe og luft med inert gas.

I tysk terminologi er inertering et løsere overbegreb. Purge ind og ud af service kaldes "partiell und total Inertisierung". I de tyske standarder foreslås trykvekseldrift som inerteringsmetode. Eksempelvis ved at trække vakuum på beholderen og bryde det med inert gas. Dette kræver naturligvis, at beholderen kan tåle undertryk. Havde virksomheden anvendt denne metode, havde der næppe været problemer med manglende opblanding.

Jeg vil gerne benytte lejligheden til at komme med en generel advarsel: Hvis der er mistanke om forekomst af antændelige dampe, forsøg da aldrig at anvende kulsyreslukkere til at inertere dampene. Kulsyreslukkere danner store mængder statisk elektricitet, som kan antænde dampene. Der er sket meget alvorlige eksplosioner på den konto. Det vil være et emne i en kommende artikel.

- Frank Hedlund

nen umiddelbart over vandspejlet kunne måles. Ved afslutningen af hvert forsøg blev vandet bragt til kogning for at kunne afgøre, om der eventuelt stadig var lommer af ilt i beholderen.

Forsøgene viste, at der i denne beholder var 13 m³/h N₂ med en lysning i tilgangsrør på 26 mm samt en purge på fire gange beholdervolumen tilstrækkeligt til at opnå en fuldstændig opblanding og fortrængning af ilt i tanken. For at have en sikkerhedsmargin valgte man at køre med 16 m³/h samt fire gange beholdervolumen og <2% ilt i afkast. Ydermere blev nitrogenflowmåleren dubleret. Toluenaufyldning tillades kun, hvis der er overensstemmelse mellem de to flowmålere. Redundant flowmåling samt forhindring af toluenaufyldning er udført som



Figur 4. Glassplinter fra ødelagt glaskolonne efter eksplosion af toluendampe grundet statisk elektricitet.

en instrumenteret sikkerhedskreds med pålidelighedsniveau SIL-2 (Safty Integrity Level 2).

Konklusion

Grundet nicheproduktion i Danmark er kemiske procesanlæg unikke, og der findes derfor kun i begrænset udstrækning gennemprøvede standardløsninger, som virksomhederne kan vælge. Man skal være meget omhyggelig ved udvikling af disse unikke løsninger. Det gælder også ved reparation og vedligeholdelse og ved de ændringer, der ofte er nødvendige.

I ovenstående tilfælde blev svagheden i nitrogendækningen opdaget af en samvittighedsfuld og omhyggelig medarbejder, der undrede sig og ikke uden videre ville godtage andres forklaringer af det problem, han observerede. Dernæst blev der gået grundigt til værks, en løsning blev fundet og løsningens ef-

Der er foregået en del ulykker i Danmark. Men der er ikke tradition for efterforskning og systematisk vidensdeling. Med ganske få undtagelser er dyrt høstede erfaringer i fare for at blive glemt.

Santayana har sagt, at de, der ikke kender historien, er dømt til at gentage den.

Artiklen er den syvende i en serie, som vil råde bod på denne sorte plet ved at beskrive tidligere hændelser udvalgt for deres læringspotentiale.

fektivitet blev dokumenteret. Heldigvis blev problemet opdaget, og anlægget sikret fuldt ud, inden der skete yderligere uheld.

Epilog

Denne case viser, at purge (inertering) af en beholder ved skylning med rigelige mængder inert gas ikke er trivial. Mange detaljer må drages i ed: placering af indløbs- og udløbstutse, af gashastighed og turbulent opblanding, stratificeret flow, etc. Casen viser også værdien af årvågne operatører, der undrer sig, og af en ledelse, der lytter til operatørernes observationer.

Frem for alt viser casen, at selvom man mener at have gjort "alt", lurder der stadig uopdagede svagheder i designet.

Det bemærkes, at strømning og opblanding kan modelleres ganske præcist med CFD, hvilket kan være et attraktivt alternativ til vanskelige in-situ målinger.

Tak igen til virksomheden for at dele disse vigtige erfaringer.

Frank Hedlund er risikoeksperter i Cowi og ekstern lektor på DTU i risk management.

E-mail:

Frank Huess Hedlund: fhhe@cowi.dk

CARBOLITE
Leading Heat Technology

Furnaces & Ovens
to 3000 °C for
Laboratory and
Industrial Applications

SKANLAB




Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retsche.dk