

Störfall-Kommission

Merkblatt Nr. 1

Abgasleitungen

Stand: 11. Mai 1999

Inhalt

Vorwort

- 1 Einleitung
- 2 Anwendungsbereich
- 3 Störungsursachen
 - 3.1 An- und Abfahrvorgänge
 - 3.2 Instandhaltung
 - 3.3 Vorgeschaltete Anlageteile
 - 3.4 Reinigungseinrichtungen
 - 3.5 Umbau und Prozeßänderung
 - 3.6 Witterungs- und Umgebungseinflüsse
- 4 Auswirkungen
- 5 Maßnahmen
 - 5.1 Grundlagen
 - 5.2 Einzelmaßnahmen
- 6 Schadenbeispiele
- 7 Literatur

Vorwort

Nach § 51a Abs. 2 Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) soll die Störfall-Kommission gutachtlich Möglichkeiten zur Verbesserung der Anlagensicherheit aufzeigen.

Die dazu durchgeführte Erfassung und Auswertung sicherheitsbedeutsamer Ereignisse durch die Störfall-Kommission hat das Ziel, Erkenntnisse zum sicheren Betrieb von Anlagen zu gewinnen, um sie zu verbreiten und deren Umsetzung in der Praxis zu ermöglichen. Dadurch sollen ähnliche Ereignisse künftig vermieden und der Stand der Sicherheitstechnik, des technischen Regelwerkes und des Sicherheitsmanagements weiter entwickelt werden.

Bei der Auswertung von Ereignisberichten durch den Arbeitskreis DATEN der Störfall-Kommission sind in einigen Fällen Gemeinsamkeiten bezüglich Ursachen, Auswirkungen oder Ereignisart festgestellt worden. Ereignisse mit gemeinsamen Merkmalen wurden zu Schwerpunktthemen zusammengefaßt.

Das vorliegende Merkblatt "Abgasleitungen" basiert auf Vorkommnissen in Leitungen und Leitungssystemen zur Abführung der aus Behältern und sonstigen Komponenten verdrängten Atmosphäre.

1 Einleitung

Das Merkblatt "Abgasleitungen" richtet sich an Betreiber und Planer von Abgas-/Abluftanlagen, sowie an Überwacher und Sachverständige.

Betreiber und Planer sowie Überwacher und Sachverständige sollen auf mögliche Gefahren für Menschen und Umwelt hingewiesen und für besondere Gefahrenschwerpunkte sensibilisiert werden.

Das Merkblatt gibt Hinweise bezüglich der bei der Auslegung der Anlagen zu berücksichtigenden inneren und äußeren Störungen, die im Normalbetrieb oder bei Abweichungen hiervon auftreten können sowie Hinweise zu Maßnahmen zum Schutz von Beschäftigten, der Nachbarschaft und der Umwelt.

Die aufgeführten Störungen basieren auf der Auswertung von realen Ereignissen und erheben nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

Das Merkblatt "Abgasleitungen" stellt eine zusätzliche Informationsquelle bei der Auslegung und dem Betrieb von Abgas-/Abluftanlagen dar.

2 Anwendungsbereich

Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes werden die aus Behältern und sonstigen Komponenten austretenden schädlichen Gase, Dämpfe und luftgetragenen Feststoffe in der Regel nicht direkt in die umgebende Atmosphäre emittiert, sondern über Rohrleitungen einer Abgas-/Abluftreinigungsanlage, z. B. Wäscher, Zyklon, Absorptionsanlage, Verbrennungsanlage, zugeführt. Wirtschaftliche und technische Gründe sprechen in der Regel dafür, Abgase und Abluft mehrerer verfahrenstechnischer Apparate zusammenzuführen und zu einer gemeinsamen Reinigungsanlage weiterzuleiten. Bezüglich einer Übersicht der verfahrenstechnischen Lösungen zur Behandlung von Abgas/Abluft wird auf die Literaturstelle /1/ verwiesen.

Unter Abgas wird in der 13. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) das Trägergas mit seinen festen, flüssigen und gasförmigen Bestandteilen verstanden. In Anlagen, in denen keine Verbrennung stattfindet, ist auch die Bezeichnung Abluft üblich.

Von den Komponenten einer Abgas-/Abluftanlage werden in dem Merkblatt nur die Abgas-/Abluftleitungen betrachtet. Im folgenden wird nur der Begriff "Abgasleitungen" verwendet.

Abgasleitungen dienen dem Transport von verdrängter Atmosphäre aus den angeschlossenen Behältern und sonstigen Komponenten zu den Reinigungseinrichtungen bzw. in die Umgebung. Auslegung und Werkstoffauswahl für die Abgasleitungen werden durch die jeweilige Anlage bzw. den Prozeß bestimmt.

3 Störungsursachen

3.1 An- und Abfahrvorgänge

Bei An- und Abfahrvorgängen stellen Stoffzusammensetzung, Druck und Temperatur des Abgases zeitveränderliche Größen dar.

Ursachen für Störungen bei An- und Abfahrvorgängen können sein:

- unzureichende Berücksichtigung der zeitveränderlichen Größen bei der Auslegung der an das Abgassystem angeschlossenen Apparate,
- unzureichende oder fehlende gaseitige Trennung von an das Abgassystem angeschlossenen Apparaten,
- mangelnde Verfügbarkeit von Abgasreinigungsanlagen,
- Fehler im An-/Abfahrregime.

3.2 Instandhaltung

Mit Instandhaltungsarbeiten an Abgasleitungen sind Eingriffe verbunden, die zu Veränderungen der Randbedingungen führen können.

Ursachen für Störungen im Zusammenhang mit Instandhaltungsarbeiten können sein:

- zusätzliche Zündquellen durch Funkenbildung oder heiße Oberflächen (z. B. Schweißarbeiten),
- explosionsfähige Atmosphäre durch Öffnen des Systems (z. B. Revisionsklappen),
- Nichtwiederherstellen des bestimmungsgemäßen Zustandes (z. B. Verbleib von Instandhaltungsmaterial, Nichtverschließen von Öffnungen und Tauchungen, Nichtöffnen von Abschottungen, falscher Einbau von Komponenten).

3.3 Vorgeschaltete Anlageteile

Da Abgasleitungen die verdrängte Atmosphäre aus vorgeschalteten Anlageteilen abführen, können sich Störungen am Quellort in die Leitungen fortpflanzen. Die Störungen können betreffen:

- die Quellstärke, d. h. die anfallende Menge an Abgas,
- die Stoffzusammensetzung des Abgases,
- die Temperatur des Abgases,
- den Druck im Abgassystem.

3.4 Reinigungseinrichtungen

Störungen in Reinigungseinrichtungen, wie Wäscher, Filter oder Verbrennungsanlagen, können sich auf vor- und nachgeschaltete Abgasleitungen auswirken. Die Störungen können führen:

- zur Veränderung des abführbaren Volumen- bzw. Massenstroms,
- zur Veränderung der Stoffzusammensetzung im Abgasstrom,
- zur Umkehr der Strömungsrichtung in der Abgasleitung,
- zum Auftreten von Zündquellen (z.B. Glimmnestern).

3.5 Umbau und Prozeßänderungen

Durch das Anbinden zusätzlicher Abgasströme, den Umbau vorhandener, den Einbau zusätzlicher oder das Stilllegen einzelner Einrichtungen in den Abgassystemen (z. B. Rohrleitungsführung, Armaturen, Ventilatoren, Wäscher, Filter) können die Auslegungsrandbedingungen der Anlage verändert werden. Gleiches gilt für die Änderungen von Prozeßparametern in vorgeschalteten Anlageteilen (z. B. Stoffe, Katalysatoren, Lösemittel und Wechsel der chemischen Verfahren).

Ursachen für Störungen können sein:

- vermehrte Staubbeladung des Abgasstromes,
- verschlechterte Absaugleistung (Ablagerungen),
- Schaffung von Toträumen oder Säcken,
- Änderung der Stoffzusammensetzung des Abgasstromes,
- zusätzliche Zündquellen (z. B. Ventilatoren),
- Explosionsfähige Atmosphäre durch Kontakt von brennbaren mit brandfördernden Stoffen,
- Wechselwirkung verschiedener Stoffe (z. B. Wasch-, Sperr- oder Ringflüssigkeiten).

3.6 Witterungs- und Umgebungseinflüsse

Witterungseinflüsse und Veränderungen der Umgebungsbedingungen können einen Einfluß auf Abgasleitungen haben.

Ursachen für Störungen können sein:

- unzureichende Berücksichtigung von Witterungsbedingungen (z. B. Gewitter, niedrige oder hohe Temperaturen),

- Veränderung der Umgebungsbedingungen (z.B. durch bauliche oder anlagentechnische Umbaumaßnahmen),
- Entfernung von Isolierungen, Heiz- / Kühlsystemen,
- Verwendung ungeeigneter Werkstoffe/Materialien.

4

Auswirkungen

Unzureichende Berücksichtigung bzw. Fehler bei

- An- und Abfahrvorgängen,
- Instandhaltungen,
- vorgeschalteten Anlagen,
- Reinigungseinrichtungen,
- Umbau- und Prozeßänderungen und
- Witterungs- und Umgebungseinflüsse

können in Abgasleitungen zu nicht bestimmungsgemäßen Stofffreisetzungen, Bränden und Explosionen sowie zu exothermen Reaktionen führen.

Stofffreisetzungen in die Umgebung können auftreten als Folge von:

- Überfahren von Abgasreinigungsanlagen,
- nicht ordnungsgemäß verschlossenen Öffnungen,
- Korrosion von Dichtungen oder Leitungen,
- temperatur- oder druckbedingtem Versagen von Dichtungen oder Leitungen,
- Ansprechen von Druckentlastungseinrichtungen,
- störungsbedingter Strömungsumkehr bzw. Veränderung der Strömungsführung .

Brände und Explosionen können ausgelöst werden durch:

- Einbringen von Sauerstoff oder sonstigen brandfördernden Stoffen,
- Aufhebung der Inertisierung oder unzureichende Inertisierung,
- Einbringen von heißen Oberflächen oder sonstigen Zündquellen,
- Einbringen von brennbaren Stoffen.

Exotherme Reaktionen können die Folge sein von:

- Kristallisation/Kondensation von Flüssigkeiten/Produkten,
- Wechselwirkungen mit Instandhaltungsmaterial, Werkstoffen, Reinigungsmedien, Wasch-, Sperr- oder Ringflüssigkeiten,
- Wechselwirkungen von Abgasströmen,
- Schaffung von Toträumen oder Säcken.

5

Maßnahmen

5.1 Grundlagen

Bei der Planung und bei Änderungen von Anlagen und Verfahren sind gemäß Störfall-Verordnung oder TRGS 300 auch Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebs zu berücksichtigen.

5.2 Einzelmaßnahmen

Die im folgenden aufgeführten Einzelmaßnahmen wurden den Ereignisberichten zu den Schadenbeispielen in Abschnitt 6 direkt entnommen oder daraus abgeleitet. Die Aufzählung ist nicht abschließend und will ein Spektrum von möglichen Maßnahmen aufzeigen:

- (1) Bei Abgasreinigungsanlagen (oder sonstigen nachgeschalteten Einrichtungen) ist ein Konzept zu entwickeln, wie mit den anfallenden Abgasen zu verfahren ist, sofern es zu einem Versagen bzw. zur Nichtverfügbarkeit der nachgeschalteten Einrichtung kommt. Im An- und Abfahrregime sind solche Störungen zu berücksichtigen.
- (2) Für Instandhaltungsarbeiten sind Freigabescheine vorzusehen.
- (3) Feststoffe, die in ein Reaktionssystem eingetragen werden, können z. T. in den Abgasweg gelangen und dort unmittelbar oder in Form von Ablagerungen zu Wechselwirkungen mit anderen Stoffen führen. Dies muß sicherheitstechnisch berücksichtigt und ggf. mittels entsprechender Filter verhindert werden.
- (4) Toträume und Säcke, in denen sich unkontrolliert Produkt sammeln oder absetzen kann, sind grundsätzlich zu vermeiden. Sind solche Bereiche nicht auszuschließen, so sind Produktablagerungen durch Reinigungs- oder Spülvorgänge in vom Betrieb abhängigen Zeitintervallen zu beseitigen.
- (5) Akkumulationseffekte in stagnierenden Gasphasen (z.B. durch Ausgasen aus der Flüssigphase) müssen sicherheitstechnisch berücksichtigt werden.
- (6) Leichtflüchtige reaktive Stoffe können in Abgassystemen beim Zusammentreffen mit anderen Substanzen unerwünschte Reaktionen auslösen.
Als typische Beispiele seien hier Chlor, SO_3 und nitrose Gase genannt. Chlor und SO_3 können mit zahlreichen organischen Verbindungen sehr heftig reagieren. NO_x bildet mit vielen Stoffen instabile Reaktionsprodukte. Die bei der Umsetzung von nitrosen Gasen mit Aminen gebildeten Diazoniumsalze sind oft schlagempfindlich. Besonders kritisch sind Reaktanden wie Methylnitrit, Diazomethan oder Ethylenoxid zu bewerten. Phosphine und Silane können aufgrund ihrer Selbstentzündlichkeit zur Zündquelle für Lösemitteldämpfe werden.

Können im Abgas vorhandene reaktionsfreudige Komponenten nicht in Abgaswäschern beseitigt werden, sind diese Abgasströme getrennt von Abgasen, die mit anderen organischen Verbindungen beladen sind, zu führen.

- (7) Wechselwirkungen von Ausgangsstoffen mit in Nebenapparaten (z. B. Flüssigkeitsringpumpe) vorhandenen Arbeitsmedien sind zu berücksichtigen.
- (8) Reaktionen können nicht nur zwischen den Stoffen von Abgasströmen erfolgen, auch die mögliche (katalytische) Reaktion des gehandhabten Stoffes mit dem eingesetzten Werkstoff ist zu berücksichtigen. Es dürfen nur Werkstoffe eingesetzt werden, die keine Wechselwirkung mit dem Abgasstrom aufweisen.
- (9) Wenn Stoffe, die zur Selbstentzündung neigen, in Abgasleitungen vorhanden sein können, ist dort eine sichere Vermeidung von Zündquellen kaum realisierbar. Zur Verhinderung von Bränden und Explosionen sind solche Abgasleitungen grundsätzlich zu inertisieren.

- (10) Flammensperren dürfen nicht am Ende von Rohrleitungen installiert werden, da sich Flammenfronten auf Rohrleitungsstrecken beschleunigen und am Ende der Rohrleitung angeordnete Sperren dann überlaufen werden können. Nicht dauerbrandsichere Flammenfilter, an denen ein Dauerbrand nicht ausgeschlossen werden kann, sind mit einer Temperaturüberwachung mit Schaltfunktion auszustatten.

- (11) Im Falle von unterschiedlich warmen Abgasströmen in einem Wäscher ist eine Überwachung des Waschwasserdurchflusses allein nicht ausreichend. Hier ist eine zusätzliche Temperaturüberwachung im Abgasstrom erforderlich.
- (12) Bereiche, in denen Flüssigkeiten (z. B. SO_3) auskristallisieren können, müssen zusätzlich beheizt werden.
- (13) Leitungssysteme sind so gegen Kälte- bzw. Wärmeeinflüsse zu isolieren, daß keine Kondensation bzw. kein Sieden von Produkten bzw. Lösungsmitteln möglich ist.
- (14) Werden Wasserdruckprüfungen in den Wintermonaten durchgeführt, so sind Schutzmaßnahmen gegen Einfrieren vorzusehen.
- (15) Durch Installation von Druckmeßaufnehmern bzw. Drucküberwachung wird eine bessere Lokalisierung von Leitungsverschlüssen gewährleistet.
- (17) Abgasleitungen sind regelmäßig innen und außen auf Korrosion und Mängel an Schweißverbindungen zu überprüfen.
- (18) Infolge von Umbaumaßnahmen nicht mehr benötigte T-Stücke sind durch abzweigungsfreie Rohrelemente zu ersetzen.
- (19) Flanschverbindungen bzw. Dichtungen in Abgassystemen müssen für die zu erwartenden Temperaturbelastungen ausgelegt werden (z. B. können Teflondichtungen bei extrem niedrigen Temperaturen spröde werden; Ersatz z. B. durch Amiddichtungen).

6 Schadenbeispiele

Beispiel 1: Fehlerhaftes Abfahrverhalten führt zu Unterdruck

Nach einem Versuchslauf in einer Stahlproduktionsanlage, der zur Minderung des brennbaren Anteils des Konvertierungsgases beitragen sollte, wurde eine Anlageneinheit abgefahren. Die Anlageneinheit wurde dabei auf fehlerhafte Weise abgefahren, so daß der Druck im Bereich der Abgasreinigung aufgrund fehlender Abschottung während des Anfahrvorganges unter den Umgebungsdruck fiel. Durch eine wasserverschlossene Unterdrucksicherheitseinrichtung gelangte Luft in den Gaskühler und den Elektrofilter. Während des anschließenden Anfahrvorganges für den normalen Betrieb kam es zur Explosion im Bereich des Gaskühlers und des Naß-Elektrofilters.

Beispiel 2: Emission von Stickoxiden durch mangelnde Verfügbarkeit der Chemisorption

Die in kurzer Zeit durchgeführten An- und Abfahrvorgänge verschiedener Teilanlagen eines Nitrierbetriebes führten zu einer erhöhten Nitrose-Beladung der Prozeßabluft des Betriebes. Durch den damit verbundenen Sauerstoffmangel der Verbrennungsabluft kam es zum Ansprechen der Sicherheitseinrichtungen der thermischen Abluftreinigung des Betriebs. Die Verbrennungsanlage wurde hierdurch automatisch bestimmungsgemäß stillgesetzt. Der zu entsorgende Abluftstrom wurde gemäß der Sicherheitskonzeption automatisch auf einen Chemisorptionsturm umgeschaltet. Aufgrund konstruktionsbedingter Anlaufzeiten für die vollständige Chemisorptionsleistung des Turms kam es bei der hohen Eingangsbeladung zur Emission von Stickoxiden.

Beispiel 3: Explosion im Bereich der Abgasreinigung einer Produktionsanlage für Chlorwasserstoff

Nach Wartungsarbeiten in einer Produktionsanlage für Chlorwasserstoff kam es im Bereich der Abgasreinigung der Anlage ca. 10 Sekunden nach dem Anfahren zu einer Explosion. Die Zündquelle lag vermutlich im Bereich des Abluftventilators. Aufgrund mangelnder Inertisierung lag zum Zeitpunkt des Anfahrens vermutlich explosive Atmosphäre im Bereich der Abgasreinigung vor.

Beispiel 4: Explosion in einem Lagertank

In einer Formaldehyd-Produktionsanlage wurde Methanol in drei Tanks gelagert, die über eine gemeinsame Abluftleitung mit einer weiter entfernt gelegenen Dampf-Wiederaufbereitungsanlage verbunden waren. Demontagearbeiten in der Nähe der Wiederaufbereitungsanlage verursachten durch Herabfallen eines heißen, abgetrennten Bolzens eine Zündung des Dampfes in der Abluftleitung. Die rücklaufende Flammenfront durchschlug eine Flammensperre und führte in einem Lagertank zur Explosion.

Beispiel 5: Stofffreisetzung durch Trockenfallen einer Tauchung bei Instandsetzungsarbeiten

In einer Abgasbehandlungseinheit für eine Produktionsanlage zur Herstellung von Farben wurde ein Ventilator ersetzt. Bei den Instandsetzungsarbeiten wurde vermutlich Wasser aus einer Tauchung der Abgasbehandlungseinheit herausgedrückt, so daß eine offene Verbindung zu einem Abwasserkanal entstand. Beim Anfahren der Anlage wurde der zu behandelnde Stoff (Phosgen) freigesetzt, der über die Abdeckung des Abwasserkanals ins Freie gelangen konnte.

Beispiel 6: Explosion in einer Absorptionskolonne während der Durchführung von Wartungsarbeiten

Während des Anfahrprozesses einer Absorptionskolonne (Absorptionsmittel Salpetersäure) wurden die Sperrklappen von den Prozeß- und Abluftleitungen entfernt. Dabei wurde eine Undichtigkeit an einem Ventilflansch festgestellt. Um die Flanschdichtung zu erneuern, wurde vergeblich versucht, die Schrauben des Flansches per Hand zu entfernen. Daraufhin sollten die Schrauben, trotz fehlender Schweißerlaubnis, mit einem Schweißbrenner entfernt werden. Aufgrund nicht dicht schließender Ventile war es möglich, daß bei geöffneten

Absperrklappen durch das Abluftsystem ein explosives Gas/Luft-Gemisch in die Anlage gesaugt werden konnte. Im Bereich einer benachbarten Zirkulationspumpe wurden zeitgleich Wartungsarbeiten an einer Stopfbuchse durchgeführt. Die Zündung erfolgte vermutlich über sprühende Funken, die von den Schweißarbeiten am Ventilflansch ausgingen und im Bereich der Zirkulationspumpe in Kontakt mit dem Gemisch kamen.

Beispiel 7: Brand von Staubablagerungen in einer Abluftleitung

In einer Abluftleitung, die an einem Reaktionsbehälter angeflanscht ist, hatte sich über einen längeren Zeitraum Produktstaub abgelagert. Über Mannlochabsaugungen, die an das gleiche Abluftsystem angeschlossen waren, gelangten Dämpfe in das System, die die Entzündbarkeit des abgelagerten Staubes erhöhten. Es kam zu einem Brand der Staubablagerungen. Die Zündursache war ein Defekt am Ventilator.

Beispiel 8: Brand in einer Abluftleitung

Abgelagerte Edelmetallreste brachten die Polypropylen-Abluftleitung durch exotherme Reaktion mit H_2 zum Schmelzen. Dadurch konnte Luft einströmen und das Gas entzünden.

Beispiel 9: Explosion mit Brand in einer Abgasleitung

Beim Eintrag einer pulverförmigen Komponente in den Rührreaktor über das offene Mannloch war der Reaktor "unter Zug" (Abgasweg I), so daß aufgewirbelte Feststoffpartikel in die trockenen Aufbauten des Reaktors (Destillationskolonne) mitgerissen wurden. Beim anschließenden Inertisierschritt durch Evakuieren und Aufheben des Vakuums mit Stickstoff wurde der mitgerissene Staub zur Vakuumpumpe (Flüssigkeitspumpe) geblasen.

Nach erfolgter Inertisierung wurde zur Durchführung des Reaktionsschrittes die Entlüftung des Reaktors zu einem anderen Abgasweg (Abgasweg II) geschaltet und der Reaktionsschritt durchgeführt. Mit der Flüssigkeit der währenddessen stillstehenden Vakuumpumpe reagierte der Feststoff unter Wasserstoffbildung. Durch die Wasserstofffreisetzung kam es im Abgassammelrohr zur Bildung eines explosionsfähigen Gemisches.

Als am Anfang des dem Reaktionsschritt folgenden Destillationsschrittes die Vakuumpumpe wieder in Betrieb genommen wurde, kam es zur Entzündung des zündempfindlichen Gemisches.

Beispiel 10: Explosion in einem Behälter aufgrund einer Selbstentzündung in der Abgasleitung

In dem Behälter (= Behälter A) wurde eine brennbare Flüssigkeit (Flammpunkt $< 20\text{ °C}$) bei Umgebungstemperatur gelagert. Die Gasphase im nicht inertisierten Behälter war betriebsmäßig über längere Zeit explosionsfähig (Ex-Zone 0). Die Ausrüstung des Behälters erfüllte die entsprechenden Anforderungen.

In einem benachbarten, mit demselben Abgassystem verbundenen Behälter (= Behälter B) wurde ein Stoff gelagert, von dem bekannt war, daß er sich an Metalloxiden (Rost) katalytisch entzünden kann. Maßnahmen zur Vermeidung einer Entzündung des zur Selbstentzündung neigenden Stoffes waren am Behälter B getroffen worden (Inertisierung). Durch Atmungsvorgänge oder auch Überfüllung des Behälters konnte der Stoff jedoch in den Abgassammelstrang aus Normalstahl gelangen und sich dort selbstentzünden. Die Möglichkeit des Vorhandenseins einer für einen Selbstentzündungsprozeß ausreichenden Stoffmenge in der Abluftleitung war unterschätzt worden. Ein nach Selbstentzündung entstandener Brand in dem Abgassammelstrang konnte ein bei Atmen des Behälters A austretendes explosionsfähiges Gemisch entzünden. Das Flammensieb der Detonationssicherung des Behälters A konnte eine Rückentzündung in den Behälter A nur kurzfristig (einige Minuten) verhindern, es kam zu einer Explosion im Behälter.

Beispiel 11: Explosion in einer Abgasleitung infolge chemischer Reaktion

In einer Abgassammelleitung wurde ammoniakalische Abluft mit methylnitriethaltiger Abluft zusammengeführt. Eines Tages erfolgte eine Explosion mit lokaler Zerstörung der VA-Leitung.

Die Schadensanalyse ergab, daß die Zersetzung von thermisch und mechanisch hochsensiblen Ammoniumnitrit, das sich in der Abgasleitung gebildet hatte, für das Ereignis verantwortlich war.

Beispiel 12: Explosion einer Abgasleitung aufgrund thermisch sensibler Ablagerungen

Mehrere Rührkessel für Diazotierungsreaktionen waren in einem Betrieb an derselben Luftabsauganlage angeschlossen. Im Laufe von Jahren wurde ein Teil der Rührkessel stillgelegt. Die Kessel-Absauganlage blieb jedoch die gleiche. Für die verbliebenen Rührkessel bedeutete dies eine stärkere Absaugleistung, was der Qualität der Atemluft in Kesselnähe zugute kam und den Beschäftigten nur recht sein konnte.

Als eines Tages die Absaugung an einem Kessel unzureichend funktionierte, wurde eine Verstopfung im Kunststoffrohr der Absaugleitung vermutet. Beim Versuch, das Kunststoffrohr zu demontieren, zerlegte es sich explosionsartig.

Eine chemische Untersuchung des festen Rückstandes in dem noch verbliebenen Rohrleitungsstück ergab, daß es sich hierbei zu 90 % um das Diazoniumsalz handelte, das bekanntermaßen schlag- und stoßempfindlich ist.

Bei der Diskussion des Vorfalles wurde festgestellt, daß aufgrund der Stilllegung von Rührkesseln im Gebäude bei gleichbleibender Ventilatorleistung im Abluftsystem der Sog an den verbliebenen Kesseln stärker war als in den letzten Jahren.

Im nachhinein liegt die Vermutung nahe, daß durch den verstärkten Sog zum einen vermehrt die Einsatzprodukte, wie feste aromatische Aminoverbindungen, Salzsäure und nitrose Gase, in die Absaugleitung eingesogen wurden und dort reagierten und zum anderen das Reaktionsprodukt durch den verstärkten Luftstrom auch noch getrocknet wurde.

Somit wurde unbemerkt und unbeabsichtigt ein Explosivstoff, das Diazoniumsalz in fester Form, erzeugt, dessen Auftreten man im Rührkessel bewußt dadurch vermeidet, daß man das im Wasser gelöste Diazoniumsalz mit einer weiteren chemischen Verbindung unmittelbar reagieren läßt (in vielen Fällen zu einem Azo-Farbstoff).

Beispiel 13: Austritt von Abgas aufgrund zu hoher Temperatur

Eine relativ hohe Eingangstemperatur des Abgases führte trotz im Normbereich befindlicher Waschwassermengen zu einer erhöhten Abgastemperatur nach der Wäsche.

Aufgrund der zu hohen Abgastemperaturen im Rohrleitungssystem hinter der HCl-Wäsche kam es durch thermische Ausdehnungen zu einer Undichtigkeit an einem Flansch und zum Austritt von Abgas.

Beispiel 14: Austritt von Abgas aufgrund des bestimmungsgemäßen Schließens von Brandklappen

Aufgrund der Überhitzung eines Kessels gelangte Heißdampf in die angeschlossene Abluftleitung. Der Temperatur-Fühler schloß automatisch die Brandklappen im Abluftsystem. Es kam zur Freisetzung von nitrosen Gasen in den Raum und von da ins Freie.

Beispiel 15: Produktaustritt aus Abgasleitung nach Umbauarbeiten

In einem Kondensator-Tank wurde Dampf in einer Flüssigkeitsvorlage kondensiert. Der Tank wurde über eine Leitung zur Atmosphäre entlüftet. Die Entlüftungsleitung des Tanks endete ursprünglich in der Nähe eines Treppenaufgangs, wodurch die Benutzung dieses Zugangs beeinträchtigt war. Zur Verbesserung dieser Situation wurde die Leitung bis zur oberen Seite des Gebäudes verlängert.

Infolge der größeren Oberfläche des verlängerten Rohres kam es zu verstärkter Dampfkondensation in der Entlüftungsleitung. Da der Leitungsdurchmesser zu klein dimensioniert war, wurde die Leitung durch das Kondensat geflutet.

Beim Öffnen der Leitung wurde ein Schwall von Dampfkondensat aus der Leitung emittiert.

Beispiel 16: Gasausbruch in einem Flüssiggastanklager

In einem Tanklager für druckverflüssigte Gase wurde ein Kugelbehälter im Rahmen einer wiederkehrenden Prüfung einer Wasserdruckprobe unterzogen. Bei diesem Vorgang gelangte Wasserdampf in ein Rohrleitungsnetz, mit welchem Entspannungsgase einer Hochfackel zur Verbrennung zugeführt werden. Aufgrund der niedrigen Außentemperatur kam es an Ventilen des Rohrleitungsnetzes durch Eisbildung zum Rohrleitungsverschluß.

Zur gleichen Zeit wurden in einem anderen Kugelbehälter Stoffumstellungen durchgeführt, wobei Entspannungen von Mischgasen zur Fackel vorgenommen werden mußten. Aufgrund der zuvor geschilderten Vereisung im Entspannungssystem konnten diese Entspannungen nicht vorgenommen werden, was zum Druckerhöhung im Kugelbehälter und schließlich aufgrund undichter Flanschverbindungen zum Austritt von Gas führte.

Durch Anlegen von Dampfschläuchen konnte die Vereisung beseitigt und das Ansprechen von Sicherheitsventilen verhindert werden.

Beispiel 17: Freisetzung von SO_3 aus Rohrleitung

Bei einer Anlage wird gasförmiges SO_3 als Reaktant verwendet. Das überschüssige SO_3 wird durch einen Flüssigkeitsstrahler angesaugt, durch Wasser ausgewaschen und zu Schwefelsäure umgesetzt.

Der Flüssigkeitsstrahler versagte, weil sich SO_3 aufgrund der tiefen Außentemperaturen durch Auskristallisation als Feststoff im Bereich der Ansaugleitungen niederschlug. Nach Erkennen der Störung wurde die Anlage sofort herabgefahren (SO_3 -Zufuhr wurde abgestellt). Trotzdem kam es zu SO_3 -Austritt, da das flüssig in einen Verdampfer zudosierte Schwefeltrioxid noch nachverdampft.

Beispiel 18: Freisetzung von Oleum

Ein Lagerbehälter wurde mit Oleum befüllt und das Rohrleitungssystem mit Schwefelsäure nachgespült. Nach diesem Spülvorgang wird mit Druckluft nachgespült, um sicherzustellen, daß die Zuleitung zum Lagerbehälter frei von Schwefelsäureresten ist.

Um den notwendigen Druckausgleich zu gewährleisten, verfügt der Oleum-Lagertank über eine Entlüftungsleitung, die mit einer Abgas-Reinigungsanlage verbunden ist. Diese Entlüftungsleitung hatte sich aufgrund der tiefen Außentemperaturen mit SO_3 -Kristallen zugesetzt.

Aufgrund der verstopften Abgasleitung entstand im Lagerbehälter ein geringer Überdruck. Dadurch gelangte flüssiges Oleum aus dem Lagerbehälter in die Abgaswäsche und trat aus dieser aus.

In Verbindung mit der Feuchtigkeit der Luft bildete sich "rauchende Schwefelsäure", die das Betriebsgelände vernebelte und aus diesem austrat.

Beispiel 19: Oleumaustritt aus Verteiler-Anlage

Eine Teflondichtung einer Flanschverbindung zwischen einem Transportbehälter und einer Steigleitung wurde durch extrem niedrige Temperaturen spröde. Dadurch traten geringe Mengen von Oleum aus, die in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit zu einem Schwefelsäurenebel führten.

Beispiel 20: Ammoniakaustritt aus Eissporthalle

Die in einer Eissporthalle betriebene Ammoniak-Kälteanlage ist eine einstufige Verdichter/Verdampferanlage. Bei der Betriebsstörung wurden NH_3 -Dämpfe, die aus den über dem Dach der Eissporthalle befindlichen Ausblasleitungen der Sicherheitsventile ausströmten, registriert. Durch Abgehen der in Frage kommenden Rohrleitungen und Sicherheitseinrichtungen konnte anhand von Eiskristallen an einem Sicherheitsventil einer Ausblasleitung die Emissionsquelle erkannt und durch Betätigen eines Wechselventils abgesperrt werden. Durch extrem hohe Außentemperaturen, die durch die sonnenbeschienene Betonfläche des Außenringes der ammoniakführenden Leitungen noch verstärkt wurde, stieg

der Ammoniak-Dampfdruck in den Rohrleitungen erheblich an und überschritt den zu niedrig eingestellten Ansprechdruck des Sicherheitsventils.

Beispiel 21: Leckage einer Abgasleitung durch Korrosion

An einem Abgasfilter eines Brennofens kam es zu einer Leckage der Abgasleitung und zur Freisetzung von Fluorwasserstoff (HF). Daraufhin mußten alle angeschlossenen Anlageteile abgeschaltet werden.

In der Abgasleitung existierten vermutlich zwei Leckagestellen; während der Leckagestrom der einen Leckagestelle durch die Wärmedämmschicht der Leitung gemindert wurde und zunächst unbemerkt blieb, wurde die zweite Leckagestelle am Flansch eines T-Stückes der Leitung, der einen nicht mehr benötigten Abzweig abspernte, lokalisiert. Nach Abschluß der Reparaturarbeiten am Flansch des T-Stücks kam es zur eigentlichen Stofffreisetzung über die zweite Leckagestelle, da die Dämmschicht im betreffenden Leitungsabschnitt durch die Reparaturarbeiten am T-Stück wahrscheinlich beschädigt oder teilweise entfernt worden war. Die Leckage trat auf, da bedingt durch unzureichende Wärmedämmung in bestimmten Leitungsabschnitten HF-Dampf kondensieren konnte und nachfolgend eine örtlich begrenzte Korrosion der Leitung eintrat.

7 Literatur

- /1/ Ratgeber Anlagensicherheit, Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie und Verband Deutscher Sicherheitsingenieure e. V., Universum Verlagsanstalt
- /2/ Abluft und Abgase, Reinigung und Überwachung, Reihe: Praxis des technischen Umweltschutzes, Norbert Ebeling, 1999, WILEY-VCH, Weinheim
- /3/ Ereignissammlung des Arbeitskreises DATEN, interne Datenbank der SFK beim Umweltbundesamt