

KAS

**KOMMISSION FÜR
ANLAGENSICHERHEIT**

beim

Bundesministerium für

Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit

**Merkblatt
des Ausschusses Ereignisauswertung**

Ereignisse infolge von Verstopfungen in Rohrleitungen

überarbeitete Fassung (2025)

KAS-14

Ausschuss Ereignisauswertung

der Kommission für
Anlagensicherheit (KAS)

Merkblatt

Ereignisse infolge von Verstopfungen in Rohrleitungen

im Oktober 2025 von der KAS verabschiedet

KAS-14

Impressum

Herausgeber:

GFI Umwelt – Gesellschaft für Infrastruktur und Umwelt mbH

Geschäftsstelle der Kommission für Anlagensicherheit
Königswinterer Str. 827
D-53227 Bonn

Telefon 49-(0)228-90 87 34-0
Telefax 49-(0)228-90 87 34-9
E-Mail kas@gfi-umwelt.de
www.kas-bmu.de

Die Kommission für Anlagensicherheit (KAS) ist ein nach § 51a Bundes-Immissionsschutzgesetz beim Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit gebildetes Gremium.

Ihre Geschäftsstelle ist bei der GFI Umwelt - Gesellschaft für Infrastruktur und Umwelt mbH in Bonn eingerichtet.

Anmerkung:

Dieses Werk wurde mit großer Sorgfalt erstellt. Dennoch übernehmen der Verfasser und der Auftraggeber keine Haftung für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler. Aus etwaigen Folgen können daher keine Ansprüche gegenüber dem Verfasser und/oder dem Auftraggeber geltend gemacht werden.

Dieses Werk darf für nichtkommerzielle Zwecke vervielfältigt werden. Der Auftraggeber und der Verfasser übernehmen keine Haftung für Schäden im Zusammenhang mit der Vervielfältigung oder mit Reproduktionsexemplaren.

Vorwort

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

Erfassung und Auswertung sicherheitsbedeutsamer Ereignisse durch die Kommission für Anlagensicherheit haben 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 weiterentwickelt werden.

Bei der Auswertung von Ereignisberichten sind in einigen Fällen Gemeinsamkeiten bezüglich Ursachen, Auswirkungen oder Ereignisart festgestellt worden. Ereignisse mit gemeinsamen Merkmalen wurden zu Schwerpunktthemen zusammengefasst.

Das Merkblatt „Ereignisse infolge von Verstopfungen in Rohrleitungen“ basiert auf Erkenntnissen und Vorkommnissen in Leitungen und Leitungssystemen zum innerbetrieblichen Transport fluidier Medien.

INHALT

Vorwort	–	III
1	Einleitung	1
2	Störungsursachen	2
2.1	Ablagerungen, Agglomeratbildung und Fremdkörper	2
2.2	Erstarren von Medien	3
2.3	(Polymerisations-) Reaktionen	3
3	Auswirkungen	4
3.1	Druckaufbau in der Rohrleitung mit Bauteilversagen	4
3.2	Druckaufbau in der Rohrleitung mit Spontanentlastung	4
3.3	Versagen von Absperrarmaturen oder Druckentlastungseinrichtungen	4
3.4	Fehlmessung von Prozessparametern	5
3.5	Erzwingen einer falschen Strömungsrichtung	5
3.6	Erhöhtes Unfallgeschehen beim Beseitigen von Verstopfungen	5
4	Maßnahmen	6
4.1	Grundlagen	6
4.2	Konzeptionelle und technische Aspekte	6
4.3	Ausführung von Begleitheizungen	7
4.4	Gestaltung von Messleitungen	7
4.5	Gestaltung der Probenahmestellen	8
4.6	Sicherheitsaspekte bei Instandhaltungsarbeiten an (verstopften) Rohrleitungen	8
5	Ereignisbeispiele	9
5.1	Ereignisse durch Druckaufbau in einer Rohrleitung mit Bauteilversagen	9

5.1.1	Phenolfreisetzung aufgrund einer Verstopfung	9
5.1.2	Zerknall (Bersten) einer Dinitrotoluol-Rohrleitung	10
5.1.3	Produktfreisetzung infolge ungleichmäßigen Auftauens einer verstopften Rohrleitung	11
5.1.4	Brand in einem Phosphor verarbeitenden Betrieb	11
5.1.5	Produktaustritt nach Wasserdruckprüfung im Winter	12
5.2	Ereignisse durch Druckaufbau in einer Rohrleitung mit Spontanentlastung	12
5.2.1	Vereistes Entwässerungsventil führt zu Brand in einer Anlage	12
5.2.2	Auftauen eines Eispfropfens führt zur Beschädigung einer Anlage	12
5.2.3	Lösen eines Pfropfens führt zum Austritt von Propangas	13
5.2.4	Freisetzung von Schwefelwasserstoff in einem Tanklager	14
5.3	Ereignisse infolge Versagens von Absperrarmaturen oder Druckentlastungseinrichtungen	14
5.3.1	Brand in einer Raffinerie nach Bersten einer stillgelegten Leitung	14
5.3.2	Versagen der Überdrucksicherung infolge Abstellens der Beheizung	15
5.3.3	Brand in einer Raffinerie nach Freisetzung entzündbarer Flüssigkeit	15
5.3.4	Produktaustritt bei Instandhaltungsarbeiten	15
5.3.5	Produktfreisetzung und Brand infolge Verbackungen nach Produktumstellung	16
5.3.6	Polymerisat blockiert Druckentlastung eines Kesselwagens	16
5.3.7	Produktfreisetzung nach Vereisung eines Blindflansches	16
5.4	Ereignisse infolge Fehlmessung von Prozessparametern	17
5.4.1	Fehlerhafte Temperaturmessung infolge Ausfrieren nach Stromausfall	17

5.4.2	Falsche Druckanzeige infolge Überfüllung eines Schaufeltrockners	18
5.4.3	Falsche Druckanzeige infolge Verstopfung einer Manometerleitung	18
5.5	Ereignisse infolge einer falschen Strömungsrichtung aufgrund von Verstopfungen	18
5.5.1	Unerwartete exotherme Reaktion	18
5.5.2	Freisetzung von Chlor	20
5.5.3	Falsche Spezifikation einer Waschlösung führt zum Austritt von Chlorgas	20
5.5.4	Verstopfter Kolonnenablauf führt zu Freisetzung von SO₃	20
5.5.5	Verstopfter Ablauf führt zur Freisetzung organischer Schwefelverbindungen	21
5.5.6	Überdruck infolge zugefrorener Entlüftungsleitung	21
5.6	Unfallgeschehen beim Beseitigen von Verstopfungen	22
5.6.1	Verpuffung an einer Förderschnecke in einer Mehrzweckanlage	22
5.6.2	Explosion eines Wasser-Natriumhydrosulfit-Gemisches	22
5.6.3	Explosion und Brand in einer Raffinerie	23
5.6.4	Tödliche Verbrennungen bei der Störungsbeseitigung am Kessel eines Kraftwerks	23
5.6.5	Brand in einem Konzentrat-Atmungsbehälter	23
5.6.6	Tödliche Verbrühung bei Wartungsarbeiten an einer Pumpe	24
5.6.7	Heißmehlaustritt und Brand	24
5.6.8	Verbrennungen durch Gefahrstoffaustritt	25
5.6.9	Verbrühung beim Lösen einer Verstopfung	25
5.6.10	Brand einer Lithiummetalldispersion in Diethylether	26

1 Einleitung

In verfahrenstechnischen Anlagen dienen Rohrleitungen dem innerbetrieblichen Transport von Fluiden. Die Auswahl der Werkstoffe sowie Konstruktion, Betrieb und Instandhaltung werden durch die gehandhabten Stoffe, Prozess- und Umgebungsparameter bestimmt.

Die Verstopfung einer Rohrleitung kann schwerwiegende Ereignisse auslösen. Mit dem Merkblatt soll für das Thema sensibilisiert und auf mögliche Gefahren für Menschen und Umwelt hingewiesen werden.

Das Merkblatt richtet sich insbesondere an Anlagenbetreiber sowie an Personen, die bei der Anlagenplanung oder der Erstellung von Sicherheitsbetrachtungen mitwirken, an Behörden, die in das Genehmigungsverfahren von Anlagen eingebunden sind und an die Öffentlichkeit.

Das Merkblatt gibt Hinweise auf die bei der Auslegung und dem Betrieb von Rohrleitungen zu berücksichtigenden Randbedingungen und Störungen sowie auf entsprechende Maßnahmen zum Schutz der Beschäftigten, der Nachbarschaft und der Umwelt.

Das Merkblatt geht nicht näher auf rechtlich verpflichtende Aspekte des Inverkehrbringens und des Betriebs von Rohrleitungen ein (beispielsweise bezüglich des Emissions- und Immissionsschutzes, des Gewässerschutzes, des Arbeitsschutzes und der erforderlichen Prüfungen). Diese sind unabhängig von dem Merkblatt in jedem Einzelfall vom Betreiber zu klären. Rohrfernleitungen unterliegen einem eigenen Regelwerk und sollen hier nicht näher betrachtet werden.

2 Störungsursachen

Verstopfungen in Rohrleitungen können auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden, wie die nachfolgenden Punkte zeigen. Je nachdem, wo bzw. in welcher Rohrleitung eine Verstopfung auftritt, können sich unterschiedliche Auswirkungen ergeben, die in Kapitel 3 näher dargestellt sind.

2.1 Ablagerungen, Agglomeratbildung und Fremdkörper

Verstopfungen können auftreten beim Transport feststoffhaltiger Flüssigkeiten, wenn der Feststoff an Stellen geringer Strömungsgeschwindigkeit sedimentieren kann. Auch kann eine Reaktion zwischen dem Rohrleitungsmaterial und dem geförderten Medium zu Ablagerungen der Reaktionsprodukte und damit zu Verstopfungen führen.

Weiterhin können Fremdkörper, z. B. vergessene Gegenstände bei der Inbetriebnahme oder nach Instandsetzungsarbeiten, in Rohrleitungen gelangen. Dies kann insbesondere im Zusammenhang mit einer ungünstigen Gestaltung der Rohrleitungsführung oder einer unzureichenden Dimensionierung zu Verstopfungen führen.

Verstopfungen sind weiterhin möglich durch Tierbauten, z. B. Vogel- oder Insektennester.

Einige Stoffe (z. B. waschaktive Substanzen) durchlaufen in Abhängigkeit ihrer wässrigen Verdünnung ein Maximum der Viskosität, andere Stoffe neigen (z. B. durch Feuchtigkeitseinfluss) zum "Verbacken" oder zu Agglomeratbildung, was ebenfalls zu Verstopfungen führen kann.

Ein anderes Phänomen ist die Bildung von Hydraten. Dies sind kristalline, eisähnliche Feststoffe, bestehend aus Wasser und bestimmten Gasen. Stoffe, die Hydrate bilden können, sind beispielsweise Methan, Ethan, Ethen, Ethin und andere niedrige Kohlenwasserstoffe, Chlor, Kohlendioxid, Methylmerkaptan, Schwefelwasserstoff und Vinylfluorid.

Hydrate können sehr stabil und schwer zu entfernen sein. Zur Bildung von Hydraten müssen im Allgemeinen drei Voraussetzungen erfüllt sein:

- das Vorhandensein von Wasser,
- Druck – wieviel hängt vom Stoff ab. Methylmerkaptan kann z. B. schon bei Umgebungsdruck Hydrate bilden.
- tiefe Temperatur – wie tief hängt von Stoff und Druck ab. Hydrate können sich auch schon bei Temperaturen deutlich oberhalb von 0 °C bilden.

2.2 Erstarren von Medien

Bei niedrigen Umgebungstemperaturen und unzureichender Isolierung bzw. Beheizung oder fehlendem Durchfluss (z. B. in Dampfsystemen) können die in Rohrleitungen geförderten Medien erstarren und einen Pfropf bilden, welcher den weiteren Transport von Medien zunächst einschränkt und/oder gänzlich verhindert und zu einem Druckaufbau führt. Ähnlich verhält es sich, wenn Medien zu stark gekühlt werden.

2.3 (Polymerisations-) Reaktionen

In diskontinuierlich betriebenen Rohrleitungen (z. B. Probenahmestutzen) sowie in nicht durchströmten Rohrleitungsstücken (z. B. nicht genutzte T-Stücke oder tote Winkel hinter Armaturen) kann es bei reaktiven Chemikalien (z. B. Monomeren) zu unerwünschten (Polymerisations-) Reaktionen kommen, die zu einer Verstopfung der Rohrleitung führen können.

Eine Polymerisation kann auch durch katalytische Effekte bzw. Wechselwirkungen zwischen dem Rohrleitungsmaterial und dem geförderten Medium ausgelöst werden, was zu Ablagerungen der Reaktionsprodukte und damit zu Verstopfungen führen kann.

Einige Medien sind nur warm pumpfähig, gleichzeitig neigen sie zu einer thermisch induzierten Polymerisation. Werden die entsprechenden Rohrleitungen beheizt, kann die Oberflächentemperatur der Rohrwandung eine Polymerisationsreaktion auslösen.

3 Auswirkungen

3.1 Druckaufbau in der Rohrleitung mit Bauteilversagen

Durch eine Verstopfung kann es in Rohrleitungen zu einem Druckaufbau kommen. Neben dem Druck des Förderorgans (z. B. Pumpe) ist auch die thermische Ausdehnung einer beidseitig eingeschlossenen Flüssigkeit (z. B. in Folge einer Erwärmung durch eine Begleitheizung oder durch Sonnenbestrahlung) für eine Druckerhöhung zu berücksichtigen.

Wird der maximal zulässige Betriebsdruck von Rohrleitungen oder Dichtungen überschritten, kann es zum Bauteilversagen mit Stoffaustritt kommen.

3.2 Druckaufbau in der Rohrleitung mit Spontanentlastung

Hat sich in einer druckbeaufschlagten Rohrleitung ein Pfropf gebildet, kann dieser sich (z. B. durch Auftauen) spontan lösen. Dabei kann der Pfropf geschossartig beschleunigt werden und mechanische Schäden verursachen.

Bei Pfropfen an Rohrleitungsenden (z. B. Probenahmestellen, Öffnungen) kann durch den spontan freigegebenen Durchlass das unter erhöhtem Druck stehende Fluid in unerwarteter Menge austreten.

3.3 Versagen von Absperrarmaturen oder Druckentlastungseinrichtungen

Bei hochviskosen Stoffen oder Medien, die erstarren oder polymerisieren können, kann es zum Verkleben bzw. Verlegen von Absperrarmaturen kommen, so dass diese ihre Funktion nicht mehr erfüllen. Durch den mehr oder minder freien Durchgang kann es in nachgeschalteten Anlageteilen zu einem unerwarteten und unerwünschten Vorliegen von (Gefahr-) Stoffen kommen, gegebenenfalls auch als heiße Medien unter Druck.

Sollen hochviskose Stoffe oder Medien, die erstarren oder polymerisieren können, im Anforderungsfall über Druckentlastungseinrichtungen (z. B. Sicherheitsventile) abgeführt werden, kann es auch zu einer Verstopfung und damit zum Versagen der Druckentlastungseinrichtung (bzw. der zu- oder abführenden Leitungen) und in der Folge zur Überschreitung der Auslegungsgrenzen des Systems kommen.

3.4 Fehlmessung von Prozessparametern

Messstellen für Prozessparameter (z. B. Manometer, Thermometer) sind mit der eigentlichen Anlage in einigen Fällen über Rohrleitungen mit einem geringen Nenndurchmesser verbunden. Kommt es dort zu einer Verstopfung, werden die Prozessparameter falsch bestimmt und ggf. falsche Schlüsse über den Zustand der Anlage gezogen.

3.5 Erzwingen einer falschen Strömungsrichtung

Kommt es in Rohrleitungssystemen zu einer Verstopfung, kann es durch den Verschluss zu einer falschen Strömungsrichtung des Fluids und somit zu unerwünschten Wegen und gegebenenfalls zu Reaktionen mit anderen Produkten kommen.

3.6 Erhöhtes Unfallgeschehen beim Beseitigen von Verstopfungen

In Anlagen gibt es oft nur begrenzte Möglichkeiten zum Entfernen von Verstopfungen. Gibt es keine klaren Regeln und Anweisungen, wie in einem solchen Fall vorzugehen ist, werden vom Bedienpersonal möglicherweise kreativ Wege zur Beseitigung der Verstopfungen gesucht. Ohne zusätzliche fachkundige Unterstützung bei der Bewertung des Vorgehens können daraus Ereignisse resultieren, die teilweise weitreichende Auswirkungen haben.

4 Maßnahmen

4.1 Grundlagen

Bei der Planung von Anlagen und Verfahren sind neben dem Normalbetrieb auch Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebs zu berücksichtigen, die zu Verstopfungen von Rohrleitungen führen können. Dies betrifft auch Änderungen, die im Rahmen eines Management of Change zu bewerten sind [siehe hierzu auch KAS-50 „Beurteilung der sicherheitstechnischen Relevanz von Modifikationen in verfahrenstechnischen Anlagen“].

Die im folgenden aufgeführten Einzelmaßnahmen wurden den Ereignisberichten in Kapitel 5 direkt entnommen oder daraus abgeleitet. Die Aufzählung ist nicht abschließend und will ein Spektrum möglicher Maßnahmen aufzeigen. Grundlage für jede Gefahrenanalyse ist die korrekte Beschreibung der Funktionsweise der Anlage zusammen mit allen relevanten Informationen und Daten über die in den Rohrleitungen transportierten Medien, die Werkstoffe und mögliche Wechselwirkungen.

4.2 Konzeptionelle und technische Aspekte

Rohrleitungen sind hinsichtlich der Werkstoffe und der Festigkeit entsprechend den geförderten Stoffen sowie möglicher Prozess- und Umgebungsparameter auszulegen. Dies gilt auch für Flanschverbindungen sowie Dichtungen.

Toträume und Bereiche, in denen sich Produkt sammeln oder absetzen kann, sind möglichst zu vermeiden. Sind solche Bereiche nicht auszuschließen, müssen Produktablagerungen durch Reinigungs- oder Spülvorgänge in vom Betrieb abhängigen Zeitintervallen beseitigt werden. In Folge von Umbaumaßnahmen nicht mehr benötigte T-Stücke sind durch abzweigungsfreie Rohrelemente zu ersetzen.

Zur Verhinderung unzulässiger Betriebszustände kann unter anderem die Messung und Begrenzung der Prozessparameter Druck, Druckdifferenz, Temperatur und Mengenstrom sicherheitsrelevant sein. Die Klassifizierung der erforderlichen Einrichtungen der Mess-, Steuer und Regeltechnik (MSR-Einrichtungen) in Betriebs- und Sicherheitseinrichtungen und die daraus resultierenden Anforderungen wie Redundanz und Verfügbarkeit hängt von dem abzusichernden Risiko ab.

Werden Stoffe gefördert, die bei tieferen Temperaturen ausfrieren, erstarren oder kondensieren können, sind die Rohrleitungen zu isolieren oder zu beheizen (siehe hierzu auch Abschnitt 4.3). Bei der Verwendung von Wasser, z. B. im Rahmen einer Wasserdruckprüfung, ist bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes für eine ausreichende Trocknung der Rohrleitungen zu sorgen.

4.3 Ausführung von Begleitheizungen

Bei Begleitheizungen ist zu berücksichtigen, dass es in einem allseits geschlossenen System zu einer Thermalexpansion und damit zu einem Druckaufbau kommen kann. Entsprechende Druckentlastungsvorrichtungen (z. B. Überströmventile) sind an geeigneter Position vorzusehen.

Bei elektrischen Begleitheizungen ist darauf zu achten, dass eine möglichst gleichmäßige Beheizung der Rohrleitung erreicht wird.

Besteht für Rohrleitungen bei Ausfall der Begleitheizung die Gefahr, dass Teilbereiche einfrieren, sollte die Funktion der Begleitheizung überwacht werden, um gegebenenfalls rechtzeitig entleeren zu können.

Besteht ein Rohrleitungssystem aus mehreren Teilsystemen, die einzeln in Betrieb genommen werden können, ist eine Trennung der Begleitheizung in einzeln abstellbare Teilsysteme zu diskutieren.

Muss eine Sicherheitseinrichtung (z. B. Sicherheitsventil) begleitbeheizt werden, so ist die Beheizung so lange aufrecht zu erhalten, wie Produkt bei erhöhter Temperatur im System vorhanden ist.

Werden thermisch sensible Stoffe gefördert, so ist die zulässige Temperaturobergrenze festzulegen und durch inhärente Maßnahmen (z. B. Begrenzen der Heizmitteltemperatur durch die Druckstufe des Heizmediums) oder durch MSR-Technik (z. B. Temperaturüberwachung mit Abschaltung der Beheizung bei Überschreiten eines Grenzwertes) zu gewährleisten.

4.4 Gestaltung von Messleitungen

Anschlussleitungen von Messgeräten haben oft einen geringen Innendurchmesser und können daher leicht infolge von Produktablagerungen, Verkieselung usw. verstopfen. Es ist zu prüfen, ob zusätzliche Maßnahmen zum Erkennen einer Verstopfung (z. B. durch die Differenzdruckmessung einer Einperlung) oder Einrichtungen, die vor Verstopfung geschützt sind (z. B. Einbau in einer Stickstoffleitung), zur Messung eingesetzt werden können.

4.5 Gestaltung der Probenahmestellen

Probenahmeeinrichtungen sind so zu gestalten, dass eine Freisetzung größerer Produktmengen und eine Gefährdung durch austretende Stoffe infolge des Lösens von Verstopfungen ausgeschlossen ist. Beim Umgang mit Gefahrstoffen ist z. B. eine geschlossene Probenahme oder eine Schleuse vorzusehen.

4.6 Sicherheitsaspekte bei Instandhaltungsarbeiten an (verstopften) Rohrleitungen

Für Arbeiten an Rohrleitungen sollte ein Erlaubnisscheinverfahren genutzt werden, wie es beispielsweise bei Heißarbeiten und dem Befahren von Behältern und Silos vorgeschrieben ist.

Vor dem Öffnen einer Rohrleitung muss dafür Sorge getragen werden, dass diese sicher vom System abgetrennt, der betreffende Abschnitt drucklos, entleert und ggf. gespült ist. Eine umfassende Beschreibung der Herausforderungen der Tätigkeit wird in dem Merkblatt T058 „Öffnen von Rohrleitungen“ der BG RCI beschrieben (<https://mediocenter.bgrci.de/shop/reihen/bgrci/mb/treihe/t058/detail>).

Wird bei Instandhaltungsarbeiten zum Abtrennen eine defekte (undichte) Absperrarmatur verwendet, kann dies schwerwiegende Konsequenzen haben, da sich in der Rohrleitung unerwartet Material und Energie (Druck, Temperatur) befinden. Es ist in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen, dass bei kleinen Undichtigkeiten auch in vermeintlich entleerte und gespülte Rohrleitungen nach einiger Zeit erneut Produkt eindringen kann. Entsprechende Prüfungen bzw. Messungen müssen zeitnah vor dem Öffnungsvorgang verifiziert werden.

Das Anlagen- und Instandhaltungspersonal muss mögliche Gefahren beim Entfernen von Verstopfungen kennen. Die Beseitigung von Verstopfungen darf beispielsweise nicht ohne weitere Sicherungsmaßnahmen durch das Anschließen druckführender Systeme (insbesondere mit gasförmigen Gefahrstoffen) erfolgen.

5 Ereignisbeispiele

Die nachfolgend beschriebenen Ereignisse stammen unter anderem aus:

- der Datenbank der Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen in verfahrenstechnischen Anlagen (ZEMA) und dem Informationssystem zum Stand der Sicherheitstechnik (infosis) des Umweltbundesamtes
www.infosis.uba.de/index.php/de/zema/index.html,
- den „Process Safety Beacons“ des Center for Chemical Process Safety (CCPS) der American Institution for Chemical Engineers (AIChE)
www.aiche.org/CCPS/Publications/Beacon/index.aspx,
- den „Learning Sheets“ des Europäischen Prozesssicherheitszentrums (EPSC)
www.EPSC.be,
- der Ereignissammlung der Fachgruppe Ereignisse der DECHEMA,
- dem Ereignisinformationssystem der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie und
- der internen Sammlung des AS-ER.

Bei einigen Ereignisberichten sind die Originalquellen nicht mehr verfügbar. Bei allen anderen sind die Quellen angegeben.

Die Untergliederung mit den Zwischenüberschriften lehnt sich an die Beschreibung der Auswirkungen des Kapitels 3 an.

5.1 Ereignisse durch Druckaufbau in einer Rohrleitung mit Bauteilversagen

5.1.1 Phenolfreisetzung aufgrund einer Verstopfung

Das für die Produktion benötigte Phenol wird bei 65 °C aus einem Lagerbehälter über eine isolierte Leitung (DN 50) in den Syntheseapparat gepumpt. Die Leitung wird mit 4 bar Dampf (Dampftemperatur max. 150 °C) beheizt. Der Dosiervorgang wird durch Abschalten der Förderpumpe und gleichzeitiges Schließen zweier Kugelhähne beendet, um die Phenolleitung gefüllt zu halten. Zum Abbau des Druckes, der durch die Erwärmung des eingesperren Produktes entsteht, ist zwischen dem eingeschlossenen Abschnitt der Förderleitung und dem

Phenoltank eine Entspannungsleitung mit einem Überströmventil¹ vorhanden. Die Entspannungsleitung ist mit einer Schleife in die Begleitheizung der Produktionsleitung eingebunden, die über dem in die Tankisolierung eingebetteten Behälterstutzen (Einlauf der Entspannungsleitung) umkehrt. Die Stutzenhöhe wird somit von der Heizung nicht erfasst.

Weil sich im nicht beheizten Teil der Entspannungsleitung ein Produktpfropf gebildet hatte, konnte der Druck in der Phenolleitung nicht über das Überströmventil abgebaut werden. Es erfolgte eine Druckentlastung über eine versagende Flanschdichtung und ein Austritt von ca. 1,3 kg Phenol. Ein Fremdfirmenmitarbeiter, der in ca. 1 Meter Entfernung vom Flansch damit beschäftigt war, eine nicht zum unfallverursachenden Anlagenteil gehörende Natronlaugenleitung zu streichen, wurde von der versprühten Flüssigkeit im Gesicht und am Oberkörper getroffen. Er verstarb an seinen Verletzungen.

<<AS-ER Ereignis Nr. 59>>

5.1.2 Zerknall (Bersten) einer Dinitrotoluol-Rohrleitung

Eine Rohrleitung für Dinitrotoluol (DNT) an einem Niederdruck-Hydrierreaktor ist im Bereich der Verzweigung von zwei getauchten Einleitrohren geborsten. Durch die nun offenen zwei Rohrenden entspannte sich der Reaktor unter Austritt des Reaktorinhaltes, bestehend aus Toluylendiamin (TDA), Wasser, Katalysator und Wasserstoff, in die Atmosphäre. Die Druckentspannung von 25 bar bis auf ca. 4,5 bar erfolgte unter Austritt überwiegend flüssiger Reaktionsmischung und dauerte ca. 20 Minuten. Bis zum atmosphärischen Druckausgleich strömte ca. weitere 40 Minuten ein Wasserdampf/Wasserstoffgemisch aus.

Das Ereignis machte sich der Betriebsmannschaft durch einen lauten Knall bemerkbar. Da der Ort des Vorfalls sofort lokalisiert werden konnte, wurde der Reaktor unmittelbar danach durch Auslösung des Not-Aus stillgesetzt. Zum Not-Aus gehört auch die Stillsetzung der weiteren DNT-Zufuhr über die defekte Leitung durch Schnellschluss-Ventile. Die sofort alarmierte Werkfeuerwehr war nach ca. 90 Sekunden zur Stelle und legte Wasserwände zur Niederschlagung des sichtbar austretenden Gas-/Produkt-Gemisches. Auf den Straßen und befestigten Flächen rund um die Anlage wurden die Bodeneinläufe zum Kanalsystem mit Kissen abgedeckt, um das Eindringen von kontaminiertem Wasser in das Regenwassersystem zu verhindern. Ein Regenwasser-Auslass wurde abgeschiebert. Im Bereich der Anlage wurden anfallende Wässer nach den Betriebsanweisungen für das Auffangen von Löschwasser aufgefangen. Der Werkschutz sperrte einen Mitarbeiterparkplatz. Die Deutsche Bahn AG wurde informiert, woraufhin ein zum Zeitpunkt des Vorfalls

¹ Im Originalbericht wird von „Überströmventil“ gesprochen und nicht von einem hier einzusetzenden „Sicherheitsventil“.

durchfahrender S-Bahnzug, zwecks Untersuchung möglicher Produktablagerungen, später aufgehoben wurde. In Stapelräumen aufgefangenes Wasser wurde fachgerecht entsorgt. Belastete Flächen werden in Absprache mit den Behörden abgetragen. Menschen sind bei diesem Vorfall nicht verletzt worden.

Die Auslösung des Ereignisses wird auf folgende Ursachen zurückgeführt:

- In den DNT-Einleitrohren zum Reaktor gab es Ablagerungen von Verbindungen, z. B. Nitrokresole, die bereits im Bereich von ca. 100 °C thermisch instabil sind.
- Hinter der Aufteilung der DNT-Zulaufleitung in zwei Teil-Leitungen zum Reaktor wird eine Verstopfung angenommen, so dass ausreichend Zeit bestand, die Zersetzungsreaktion des DNT auszulösen.

<<ZEMA Ereignis Nr. 9714>>

5.1.3 Produktfreisetzung infolge ungleichmäßigen Auftauens einer verstopften Rohrleitung

In einer Anlage kam es zu einer Störung an der elektrischen Begleitheizung einer Rohrleitung. Da das geförderte Produkt einen Schmelzpunkt oberhalb der Umgebungstemperatur besaß, froren Teile der Leitung zu. Nach der Reparatur der Begleitheizung wurde die Leitung wieder aufgetaut. Dabei wurden einzelne Bereiche stärker erwärmt als andere, so dass in der Leitung noch dichte Pfropfen vorhanden waren, während andere Teile bereits deutlich erwärmt wurden. Der so zwischen zwei Pfropfen entstandene Flüssigkeitsdruck führte zur Leckage an einer Flanschdichtung. Es traten kleinere Mengen einer stark ätzenden Chemikalie aus, ein Mitarbeiter erlitt leichte Hautreizungen.

5.1.4 Brand in einem Phosphor verarbeitenden Betrieb

In einem Phosphor verarbeitenden Betrieb wird weißer Phosphor über eine 50 Meter lange Produktleitung (DN 25) von einem Phosphortank zu einer Vorlage gefördert. Diese Leitung ist begleitbeheizt und zur Vorlage hin geneigt. Für Wartungsarbeiten wurde die Leitung vom Phosphortank gelöst, mit heißem Wasser gespült und blindgeflanscht. Mit dem anderen Ende tauchte sie offen in die kalte Deckwasserschicht der Vorlage ein.

Während der Arbeiten wurden über eine zweite mit dem Phosphortank verbundene Leitung Straßentankzüge befüllt. Die Heizung beider Leitungen konnte schaltungsbedingt nur gemeinsam erfolgen. Damit war die blindgeflanschte Leitung an den Abfülltagen weiter beheizt. In der vermutlich schlecht gespülten Leitung konnten daher Reste von Phosphor in

Richtung Vorlage fließen und durch Erstarren an der kalten Eintrittsstelle einen Verschluss bilden. Am Unfalltag hatte sich ein so großer Druck aufgebaut, dass die Dichtung am Blindflansch zerstört wurde und es zu einer Freisetzung von weißem Phosphor aus der Produktleitung kam. Der hohe Verteilungsgrad des ausgetretenen Phosphors führte zu einer spontanen Verbrennungsreaktion. Druckwelle und Feuerball verursachten einen größeren Schaden an Leitungen, Armaturen und der Fensterfront des Betriebes.

5.1.5 Produktaustritt nach Wasserdruckprüfung im Winter

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, über das die Entspannungsgase der Hochfackel einer Verbrennungsanlage zugeführt werden. Auf Grund der niedrigen Außentemperatur kam es an Ventilen des Rohrleitungsnetzes durch Eisbildung zu einem Rohrleitungsverschluss.

Zur gleichen Zeit wurden in einem anderen Kugelbehälter Stoffumstellungen durchgeführt, wobei Entspannungen von Mischgasen zur Fackel vorgenommen werden mussten. Wegen des Eispfropfens im Entspannungssystem kam es zu einem Druckanstieg im Kugelbehälter und schließlich in Folge undichter Flanschverbindungen zum Austritt von Gas. Durch Anlegen von Dampfschläuchen konnte die Vereisung beseitigt und ein weiterer Gasaustritt verhindert werden.

5.2 Ereignisse durch Druckaufbau in einer Rohrleitung mit Spontanentlastung

5.2.1 Vereistes Entwässerungsventil führt zu Brand in einer Anlage

An einer Rohrleitung für Isobutan war das Entwässerungsventil durch Vereisung verstopft. Daher wurde nach dem Öffnen des Ventils zunächst kein Kondensatabfluss festgestellt. Durch weiteres Öffnen des Ventils löste sich die Vereisung und es wurde schlagartig Isobutan freigesetzt, welches sich entzündete. Es kam zu einem Brand in der Anlage.

5.2.2 Auftauen eines Eispfropfens führt zur Beschädigung einer Anlage

Die Kondensat-Entwässerungsleitung eines 40 bar-Dampfsystems war mit einem Ventil verschlossen, die drucklose Seite der Rohrleitung blieb zur Umgebung offen. In Folge einer Undichtigkeit an dem Ventil kam es zum Austritt von Kondensat, das bei niedriger

Außentemperatur in der Rohrleitung zu einer Vereisung und zum Verschluss führte. Der zwischen undichtem Ventil und der Vereisungsstelle entstandene Druck blieb unerkannt.

Beim Auftauen der Vereisung wurde der Eispfropfen geschossartig in der Leitung beschleunigt. Beim Auftreffen auf einen 90 °-Bogen entstanden so hohe Kräfte, dass die Leitung (DN 50) aus ihrer Halterung gerissen und verbogen wurde.

5.2.3 Lösen eines Pfropfens führt zum Austritt von Propangas

Beim Austausch eines Sicherheitsventils an einem Flüssiggasabscheider (FG-Abscheider) an einem Lagerbehälter mit ca. 175 Tonnen Propan kam es zu einer Freisetzung des gesamten Behälterinhalts ins Freie, die nicht gestoppt werden konnte.

Der FG-Abscheider diente zur Entwässerung des Tanks, falls sich im Bodenbereich aufgrund der höheren Dichte von Wasser eine wässrige Phase anreicherte. Er war mit einem Kugelhahn von dem Lagertank abgetrennt. Folgende Umstände führten zum Ereignis:

- Der ausführende Monteur stellte zu Beginn der Arbeiten fest, dass das am FG-Abscheider anlagenseitig montierte Manometer einen Druck von ca. 5 bar anzeigte. Der Monteur interpretierte diese Anzeige mit der Stellung „offen“ des Kugelhahns zwischen Abscheider und Lagerbehälter. Da er das Sicherheitsventil am FG-Abscheider austauschen wollte, änderte er die Stellung des Kugelhahns, um den FG-Abscheider vermeintlich zu schließen.
- Der Monteur führte daraufhin mehrfach Prüfungen auf Drucklosigkeit des FG-Abscheiders durch. Vermutlich löste sich dabei eine Blockade oberhalb des geöffneten Kugelhahns, welche sich durch vorhandene Restmengen an Fremdmaterial im Abscheider gebildet hatte. Diese stammten u. a. von Abplatzungen in der Rohrleitung bzw. des Distanzstückes zum Kugelhahn.
- Statt den Kugelhahn zu schließen, hatte ihn der Monteur aber in Offenstellung gebracht, wie bei der Unfallursachenermittlung zweifelsfrei festgestellt wurde. Bei geschlossenem Kugelhahn wäre die Austrittsmenge signifikant kleiner gewesen und hätte aufgrund der geringen Undichtigkeit am Kugelhahn einfacher wieder geschlossen werden können (d. h. die vollständige Freisetzung des Lagerbehälters hätte verhindert bzw. begrenzt werden können).
- Eine vorhandene federbelastete Selbstschlusseinrichtung für das Schließen des Kugelhahns war nicht mehr funktionsfähig. Bei ordnungsgemäßer Funktion dieser Einrichtung wäre das Ereignis zuverlässig verhindert worden.

- Zwischen dem FG-Abscheider und dem Lagerbehälter befand sich nur ein (undichter) Kugelhahn. Für ein Öffnen des FG-Abscheiders war das Stoffinventar des Lagerbehälters damit unzureichend abgetrennt.

<<ZEMA Ereignis Nr. 2024-02-26 mit Ergänzungen>>

5.2.4 Freisetzung von Schwefelwasserstoff in einem Tanklager

Ein Mitarbeiter hatte nach der Entladung eines Natriumhydrogensulfid (NaHS) -Containers die Aufgabe, eine Probe aus dem soeben befüllten Rohstofftank zu nehmen. Hierzu betrat er eine Bühne im Tanklager (oberhalb der Tanks), ohne ein Gaswarngerät für Schwefelwasserstoff (H₂S) und ohne eine Gasmaske mit sich zu führen. Um einen Teil der entnommenen NaHS-Probe in den Tank zurückzuführen, öffnete er einen Kugelhahn am Tank. Aus dieser Öffnung entwich Luft mit H₂S-Bestandteilen. Der Mitarbeiter verließ daraufhin die Bühne, brach jedoch beim Abstieg der Treppe zusammen. Das sich in der Nähe befindliche Betriebspersonal veranlasste daraufhin das Absetzen eines Notrufs. Anschließend wurde der Mitarbeiter unter Verwendung von Atemschutz geborgen. Bei Eintreffen des Notarztes war er bei Bewusstsein.

Ursache des Austrittes war im Wesentlichen die Verstopfung einer Pendelgasleitung, welche das im NaHS-Rohstofftank gebildete H₂S-Gas zum Wäscher führt. Das bei der Befüllung des Tanks verdrängte Gas konnte somit nicht mehr zum Wäscher transportiert werden und entwich über den geöffneten Kugelhahn.

<<ZEMA Ereignis Nr. 2009-06-11>>

5.3 Ereignisse infolge Versagens von Absperrarmaturen oder Druckentlastungseinrichtungen

5.3.1 Brand in einer Raffinerie nach Bersten einer stillgelegten Leitung

Ein Rohrleitungsabschnitt in einer Raffinerie wurde bei einer Anlagenänderung außer Betrieb genommen. Die ungenutzte Rohrleitung wurde nicht demontiert und war nur durch geschlossene Armaturen vom laufenden Prozess getrennt. Im Prozess befand sich flüssiges Propan unter hohem Druck. Das Propan enthielt Spuren von Wasser. Eine Verlegung am Sitz einer der Armaturen verhinderte, dass diese vollständig schließen konnte. Es drang wasserhaltiges Propan in den ungenutzten Rohrleitungsabschnitt ein. Das Wasser sammelte sich an einem Tiefpunkt.

Im Winter gefror das Wasser, dehnte sich aus und verursachte einen Riss in der Leitung. Als es wieder wärmer wurde und das Eis schmolz, trat Propan aus dem laufenden Prozess durch

die undichte Armatur und den Riss in der Leitung ins Freie aus. Es bildete sich eine große Gaswolke, die zündete. Der anschließende Brand verletzte vier Menschen, die Raffinerie musste geräumt werden und stand fast 2 Monate still. Der Brand verursachte große Schäden an anderen Anlageteilen. Hierdurch wurden weitere brennbare Stoffe freigesetzt und der Brand breitete sich aus. Auch wurden mehr als 2 Tonnen Chlor durch die Brandeinwirkung aus Containern freigesetzt.

<<CCPS Beacon 10/2008>>

5.3.2 Versagen der Überdrucksicherung infolge Abstellens der Beheizung

In einem Flachbodentank wurde ein Stoff mit einem Schmelzpunkt von 40 °C bei ca. 100 °C flüssig gelagert. Der Tank wurde bei Atmosphärendruck betrieben, die Gasphase mit Stickstoff überlagert. Zur Vorbereitung von Reparaturarbeiten wurde der Tank bis auf einen Restfüllstand von ca. 5 cm entleert. Bei den Reparaturarbeiten wurde danach auch die Beheizung der Überdrucksicherung abgestellt. Dies führte zum Zukristallisieren des Flammensiebtes oberhalb der Überdrucksicherung. Durch den einströmenden Stickstoff kam es zum Druckaufbau im Lagerbehälter und infolge eines unzulässigen Überdrucks zu einem Schaden durch plastische Verformung.

5.3.3 Brand in einer Raffinerie nach Freisetzung entzündbarer Flüssigkeit

Das Absperrventil eines Entspannungsleitungs-Systems in einer Raffinerie wurde durch Ablagerungen blockiert und war nicht mehr gasdicht. Zur Instandsetzung sollte das Ventil ausgebaut werden. Im Rahmen der Instandsetzungsarbeiten wurde der betroffene Leitungsabschnitt durch Ventile vermeintlich vollständig abgesperrt und mit dem Ausbau des defekten Absperrventils begonnen. Da auch diese Ventile verstopft waren und nicht vollständig schlossen, kam es zur Freisetzung von entzündbarer Flüssigkeit und nachfolgend zu einem Brand.

Da die Schließfunktion der Ventile nicht überprüft werden konnte, war die Verstopfung und unzureichende Schließwirkung nicht ohne weiteres erkennbar.

5.3.4 Produktaustritt bei Instandhaltungsarbeiten

Eine Kreislaufpumpe, die in einer Raffinerie bei einem Systemdruck von 8 bar 200 °C heißes Produkt (sog. "Vakuumdestillat") fördert, war defekt und musste repariert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Ersatzaggregat in Betrieb genommen. Die defekte Pumpe wurde abgestellt, abgeschiebert und gespült.

Bei der späteren Demontage des Pumpendeckels wurden die Reparaturschlosser mit einem Schwall heißen Produkts übergossen. Aufgrund eines undichten Schiebers – im Durchgang zur Pumpe hatte sich verharztes Produkt abgelagert – konnte nach dem Entleeren und Spülen der Pumpe wieder heißes Produkt in den Pumpenraum gelangen und den Systemdruck von 8 bar aufbauen.

5.3.5 Produktfreisetzung und Brand infolge Verbackungen nach Produktumstellung

Nach einem Chargenwechsel in einem Düngemittelbetrieb kam es am Auslass eines Sprühtrockners zu einer Vermischung von Stoffen des alten und des neuen Prozesses. Durch den Kontakt härteten sie aus, was zur Bildung einer Verbackung führte. Aufgrund der Verstopfung erhöhten sich Verweilzeit und Temperatur des Produktes. Eine Zersetzungsreaktion setzte ein und führte zur Freisetzung eines toxischen Stoffes sowie zu Sekundärbränden.

5.3.6 Polymerisat blockiert Druckentlastung eines Kesselwagens

Zum Transport von Methacrylsäure wurden üblicherweise Bahnkesselwagen mit einer Innenbeschichtung aus Kunstharz verwendet. In einem Fall wurde ein Edelstahl-Kesselwagen genutzt, der zuvor mit einer sauren Waschlösung gereinigt worden war. Korrosionsbedingt kam es dabei zur Freisetzung von Eisenionen, welche eine Polymerisationsreaktion der Methacrylsäure auslösten. Das Druckentlastungsventil des Behälters wurde durch das Polymer verstopft und blockiert, so dass der weitere Druckanstieg nicht mehr ausgeglichen werden konnte. Es kam zu einer Explosion.

5.3.7 Produktfreisetzung nach Vereisung eines Blindflansches

In einem Tanklager für druckverflüssigte Gase sollte ein Kugelbehälter im Rahmen von Revisionsarbeiten einer Wasserdruckprobe unterzogen werden. Das beim Befüllen mit Wasser verdrängte Gasgemisch sollte zusammen mit einem Stickstoffstrom in das Rohrleitungsnetz zur Fackel (Verbrennung) geleitet werden. Da nach dem Öffnen des Ventils kein Gasaustritt in das Rohrleitungsnetz erfolgte und es zu einem Druckanstieg im Kugelbehälter kam, vermutete das Personal, dass es aufgrund der niedrigen Außentemperatur an Ventilen des Rohrleitungsnetzes durch Eisbildung zum Rohrleitungsverschluss gekommen war. Nach dem Lösen des endständigen Blindflansches der Rohrleitung bestätigte sich, dass die gesamte Leitung verstopft war. Der Flansch wurde wieder abgeblindet, jedoch legte sich

Eis zwischen die Dichtungsflächen, so dass eine offene Stelle entstand, die zunächst unbemerkt blieb.

Zur Beseitigung der Vereisung der Rohrleitung wurde ein Dampfschlauch um die Leitung gewickelt und die Vereisung damit aufgetaut. Der Druck des Kugelbehälters konnte sich daraufhin bis zum Leitungsende fortpflanzen, wo der nicht vollständig verschlossene Blindflansch eine Gasfreisetzung ermöglichte.

<<ZEMA Ereignis Nr. 9306>>

5.4 Ereignisse infolge Fehlmessung von Prozessparametern

5.4.1 Fehlerhafte Temperaturmessung infolge Ausfrieren nach Stromausfall

Der Inhalt eines im Freien aufgestellten Acrylsäuretanks wurde mittels einer Zirkulationspumpe ständig über zwei Rohrleitungssysteme im Kreislauf gefahren, um eine gleichmäßige Verteilung des Inhibitors im Gemisch sicherzustellen und die Temperatur im Lagertank mittels einer Wärmeübertragungsanlage konstant zu halten. Die mit dem Tank verbundenen Rohrleitungssysteme führten u. a. durch das benachbarte Gebäude.

Aufgrund eines Ausfalls der zentralen elektrischen Energieversorgung fiel die Beheizung des Gebäudes aus und die Zirkulationspumpe kam zum Stillstand. Bei niedrigen Außentemperaturen kühlte das Gebäude schnell aus und in nicht isolierten Rohrleitungsabschnitten kam es durch Auskristallisation der Acrylsäure zu einer Verstopfung. Die Temperaturüberwachung war außerhalb des eingefrorenen Rohrleitungsbereichs installiert, weshalb die Produkttemperatur nicht richtig erfasst wurde.

Nach ca. 30 Minuten konnte die Anlage wieder in Betrieb genommen werden. Die Zirkulationspumpe förderte zunächst gegen die verstopfte Leitung, wodurch die Temperatur der Acrylsäure auf der Druckseite der Pumpe anstieg und eine Polymerisationsreaktion einsetzte. Der Temperaturanstieg bewirkte schließlich das Auftauen der eingefrorenen Leitungsabschnitte. Damit gelangten die Polymerisationskeime über die Kreislaufleitung in den Lagertank zurück, wo eine zunächst langsam verlaufende Polymerisationsreaktion in Gang gesetzt wurde. Diese beschleunigte sich und führte nach vier Tagen zum Bersten des Lagertanks und einem anschließenden Brand.

5.4.2 Falsche Druckanzeige infolge Überfüllung eines Schaufeltrockners

Infolge der Überfüllung eines Schaufeltrockners war die Leitung zur Druckmessung durch Produkt verstopft. Daher wurde ein Überdruck im Trockner nicht erkannt. Beim bestimmungsgemäßen Öffnen des Trockners zur Entleerung trat unter hohem Druck das ätzende Produkt aus und verletzte einen Beschäftigten.

<<ZEMA Ereignis Nr. 9604>>

5.4.3 Falsche Druckanzeige infolge Verstopfung einer Manometerleitung

Beim Anfahren einer Anlage wurde das anfallende Off-Spec-Produkt in einen Tank geleitet. Als dieser gereinigt werden sollte, öffnete sich plötzlich eine schwere Druck-Entlastungsklappe. Drei Mitarbeiter kamen ums Leben.

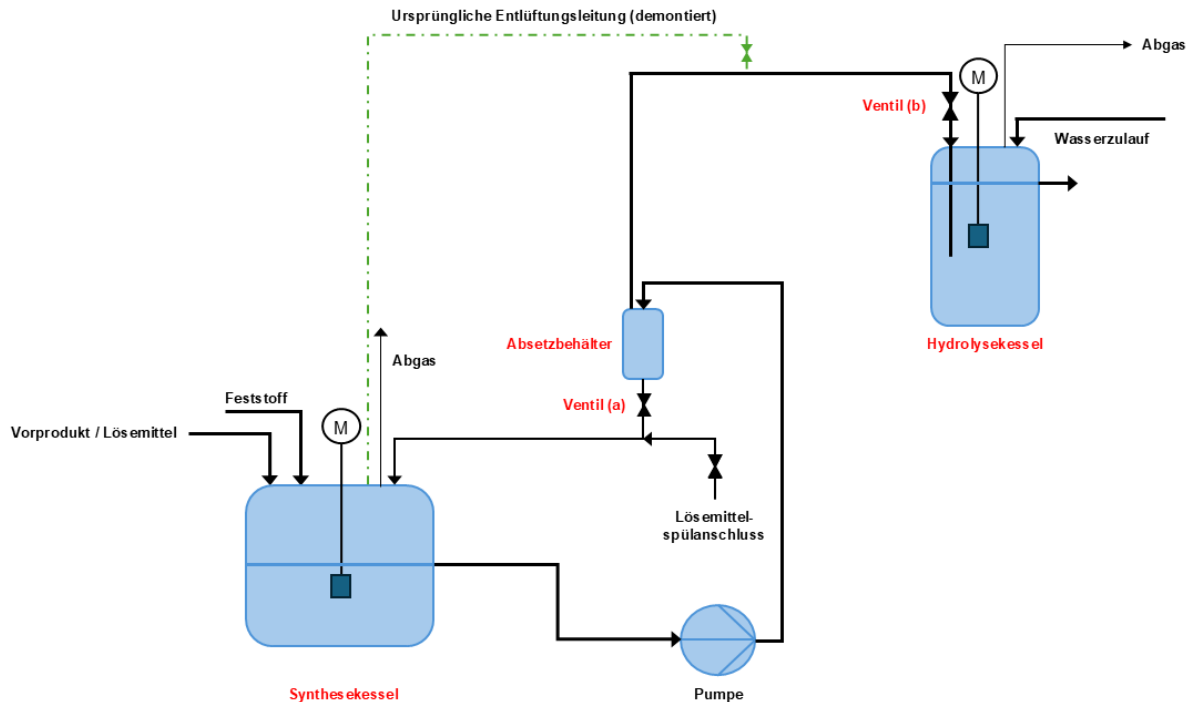
Das Off-Spec-Produkt hatte zu einer Verstopfung der Entlüftungsleitung geführt. Dadurch erhöhte sich der Druck im Tank. Das Manometer registrierte den Druckanstieg nicht, weil die Zuleitung ebenfalls verstopft war.

<<CCPS Beacon 09/2019>>

5.5 Ereignisse infolge einer falschen Strömungsrichtung aufgrund von Verstopfungen

5.5.1 Unerwartete exotherme Reaktion

Während einer Abstellung kam es in einem Synthesekessel unerwartet zu einer stark exothermen Reaktion mit Temperatur- und Druckanstieg. Dabei barsten Kompensatoren in den angeschlossenen Rohrleitungen und ein Teil des Reaktionsgemisches trat in den Produktionsbau aus.



Die Abbildung zeigt ein vereinfachtes Schema der Anlage. Im Normalbetrieb wird in dem Synthesekessel ein lösemittelhaltiges Zwischenprodukt hergestellt und über einen Absetzbehälter in den Hydrolysekessel im Stockwerk darüber gepumpt. Im Absetzbehälter werden ungelöste Bestandteile des Zwischenprodukts abgetrennt und in den Synthesekessel zurückgeführt. Im Hydrolysekessel wird das Zwischenprodukt durch starkes Rühren mit Wasser vermischt.

Am Ereignistag war die Anlage abgestellt, aber nicht entleert. Durch Spülen mit Lösemittel sollten Verstopfungen zwischen Absetzbehälter und Synthesekessel beseitigt werden. Da dies beim Bodenauslassventil (a) so nicht zufriedenstellend gelang, wurde es ausgebaut und provisorisch durch ein Passtück ersetzt. Um eine auch zwischen Absetzbehälter und Hydrolysekessel vermutete Verstopfung spülen zu können, wurde die Armatur (b) geöffnet. Nun löste sich eine Verstopfung in der Rohrleitung vom Absetzbehälter zum Synthesekessel. Daraufhin floss der Inhalt des Absetzbehälters schnell in den Synthesekessel ab. Der dadurch im Absetzbehälter entstehende Unterdruck saugte über die offene Armatur (b) und das Tauchrohr den wässrigen Inhalt des Hydrolysekessels an. Infolge Heberwirkung gelangte eine größere Menge davon in den Synthesekessel. Als die Pumpe eingeschaltet wurde, vermischte sich das lösemittelhaltige Zwischenprodukt mit der unbemerkt zugeflossenen wässrigen Lösung. Die dadurch hervorgerufene exotherme Reaktion bewirkte einen unzulässigen Temperatur- und Druckanstieg. Die potenziellen Gefahren bei Rückströmung waren aus der Sicherheitsbetrachtung bekannt. Ursprünglich war auch auf dem Synthesekessel eine Entlüftungsleitung vorhanden gewesen, die die beschriebene Saugheberwirkung verhindert

hätte. Diese Leitung war aber wegen immer wiederkehrender Verstopfungen in der Vergangenheit ohne Ersatzmaßnahme demontiert worden.

5.5.2 Freisetzung von Chlor

Durch eine plötzlich aufgetretene Verstopfung im Kondensatablauf einer Chloraufbereitungsanlage, hervorgerufen durch die Ablösung von Korrosionsschutzbeschichtungsmaterial, konnte das in den Rohrleitungen zwischen dem Zellensaal und dem Gebläse im Apparategerüst anfallende Kondensat im Wasserstoffweg nicht mehr ablaufen. Es entstand eine Wassersperre in der Leitung zwischen dem Zellensaal und dem Apparategerüst. Diese Wassersperre führte dazu, dass der in den Elektrolysezellen gebildete Wasserstoff spontan durch die Diaphragmen in den Chlorweg gelangte. Unmittelbar danach kam es zur Freisetzung eines Gemisches aus Chlor, Chlorwasserstoff und Schwefelsäure als Aerosolwolke. Die Aerosolwolke trieb über die Werksgrenze hinaus. Insgesamt 30 Personen klagten unter anderem über Reizwirkungen im Gesicht, Auge, Rachen und Bronchien sowie psycho-vegetative Erregung.

<<ZEMA Ereignis Nr. 9607>>.

5.5.3 Falsche Spezifikation einer Waschlösung führt zum Austritt von Chlorgas

In der Absorptionskolonne einer Produktionsanlage wurden chlorhaltige Abgase mit Natronlauge im Kreislauf berieselt und dadurch das Chlor ausgewaschen. Durch eine abweichende Spezifikation der Natronlauge kristallisierte diese aus, es kam zu einer Verstopfung des Natronlaugeablaufs der Abgasabsorption und in der Folge zu einem Austritt von Chlorgas.

5.5.4 Verstopfter Kolonnenablauf führt zu Freisetzung von SO₃

In einer Füllkörperkolonne wird SO₃ an H₂SO₄ absorbiert. Bei Reparaturarbeiten an der Kolonne fielen einige Füllkörper in das Kolonnenunterteil. Beim Anfahren der Absorptionskolonne wurden diese in die Säureablaufleitung gespült und führten dort zum Stau der Schwefelsäure bis in Höhe des SO₃-Gasaustritts. Damit kam es zur Verlagerung der Absorption und der damit verbundenen Wärmeentwicklung in die Gaseintrittsleitung. Die Leitung platzte infolge der Wärmespannungen und ca. 140 kg SO₃-Gas wurden freigesetzt.

5.5.5 Verstopfter Ablauf führt zur Freisetzung organischer Schwefelverbindungen

Eine Verstopfung in der Ablaufleitung eines Dünnschichtverdampfers und das Versagen der radiometrischen Messsonde führte zum Rückstau des Sumpfproduktes bis in den Verdampferraum. Es kam zur Überhitzung und Zersetzung des thermisch sensiblen Produktes. Die Berstscheibe sprach bestimmungsgemäß an und etwa 25 kg Spaltprodukte von Dimethoat sowie etwa 3500 Liter äußerst geruchsintensiver organischer Schwefelverbindungen, darunter Methylmerkaptan, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid wurden freigesetzt. Die Geruchswolke zog langsam ab und führte zu starken Geruchsbelästigungen. Zehn Personen wurden wegen Unwohlsein und Übelkeit durch Einatmen der Merkaptanverbindungen ambulant behandelt. Die Gesamtanlage wurde außer Betrieb genommen, der Bereich unterhalb der Auswurföffnung abgesperrt.

Die Verstopfung wurde dadurch hervorgerufen, dass beim Austausch des Verdampfers durch einen neuen Apparat die Auftragsfirma unsachgemäß handelte und die Transportsicherungen aus Kunststoff nicht entfernte. Auch wurde die radiometrische Messstrecke von der Auftragsfirma zu kurz angefertigt.

<<ZEMA Ereignis Nr. 9334>>

5.5.6 Überdruck infolge zugefrorener Entlüftungsleitung

Ein Lagerbehälter wurde mit Oleum befüllt und das Rohrleitungssystem anschließend mit Druckluft gespült. Um den notwendigen Druckausgleich zu gewährleisten, verfügte der Oleum-Lagertank über eine Entlüftungsleitung, die mit einer Abgas-Reinigungsanlage verbunden war. Diese Entlüftungsleitung hatte sich auf Grund der tiefen Außentemperaturen mit SO₃-Kristallen zugesetzt.

In Folge der verstopften Abgasleitung entstand im Lagerbehälter ein leichter Überdruck, wodurch flüssiges Oleum aus dem Behälter über die Abgaswäsche ins Freie gelangte. In Verbindung mit der Feuchtigkeit der Luft bildete sich "rauchende Schwefelsäure", die das Betriebsgelände vernebelte.

<<ZEMA Ereignis Nr. 9311>>

5.6 Unfallgeschehen beim Beseitigen von Verstopfungen

5.6.1 Verpuffung an einer Förderschnecke in einer Mehrzweckanlage

Bei der Herstellung eines Lichtschutzmittels wird dieses aus einem Kristallisationsbehälter als lösemittelfeuchter Feststoff isoliert. Hierzu wird die Kristallsuspension auf die Nutsche gegeben und das Lösemittel unter leichtem Vakuum und geringem Stickstoffüberdruck entfernt. Auf dem Filter verbleibt die feuchte Produktschicht, die mit einem sich in der Nutsche drehenden Krählarms über einen Abwurfschacht nach unten ausgetragen wird und über ein Förderschneckensystem in einen Trockner gelangt.

Durch eine Verstopfung im Austragsweg / in der Förderschnecke war der Produktaustrag blockiert und die Förderung des Produktes von der Nutsche zu den Trocknern unterbrochen. Die Mitarbeiter beabsichtigten durch einen manuellen Eingriff die Störung mechanisch zu beseitigen. Für diese Tätigkeit wurde im Vorfeld eine Gefährdungsbeurteilung durchgeführt und darauf basierend eine schriftliche Arbeitsfreigabe (spezieller Freigabeschein) erteilt. Der Eingriff zur Beseitigung der Verstopfung erfolgte an der Revisionsöffnung des Abwurfschachtes/Eingang Förderschnecke unterhalb des Austragsschiebers der Nutsche. Dabei kam es trotz der ergriffenen Sicherheitsmaßnahmen (z. B. Verwendung eines Holzstabes zur Vermeidung von Funkenbildung) zur (höchstwahrscheinlich elektrostatischen) Zündung der aus dem Produkt ausgasenden Lösemitteldämpfe.

<<ZEMA Ereignis Nr. 2016-10-17>>

5.6.2 Explosion eines Wasser-Natriumhydrosulfit-Gemisches

In einem Mischer wird Aluminiumpulver mit Natriumhydrosulfit und Benzaldehyd vermischt. Die Arbeiter der Nachtschicht stellten fest, dass die Einfüllöffnung für Benzaldehyd verstopft war. Aluminium und Natriumhydrosulfit lagen bereits im Mischer vor. Die Arbeiter versuchten, die Verstopfung mit Wasser zu lösen, wobei Wasser in den Reaktor gelangte. Das Wasser reagierte sofort mit Natriumhydrosulfit. Der Reaktorinhalt fing an zu glimmen und es entwickelte sich ein Schwefelgeruch. Die Mischung reagierte über einen Zeitraum von 12 Stunden; erst um 6 Uhr wurde das Ereignis von der Frühschicht bemerkt. Wenige Zeit später kam es zu einer Explosion. Insgesamt fünf Arbeiter kamen ums Leben. Die Werkfeuerwehr konnte aufgrund einer anfänglichen Falschinformation nicht entsprechend schnell reagieren, so dass das Feuer erst am darauffolgenden Nachmittag gelöscht war. Neun Beschäftigte und drei Anwohner wurden verletzt. 400 Menschen wurden aus ihren Häusern, 500 Schüler aus einer Schule evakuiert.

Zu dem Fehlverhalten der Arbeiter (Zufügen von Wasser) kam es durch fehlende Instruktionen, was in einem solchen Fall zu tun ist.

<<ZEMA 9532>>

5.6.3 Explosion und Brand in einer Raffinerie

Um eine Verstopfung durch PE-Polymer in der Ablaufleitung eines Reaktors auszublasen, öffnete das Wartungspersonal einen eigentlich gesperrten Kugelhahn und beaufschlagte die Leitung mit Hochdruck-Ethylen. Es kam zur Freisetzung von Ethylen, welches sich entzündete.

<<EPSC 11/2021>>

5.6.4 Tödliche Verbrennungen bei der Störungsbeseitigung am Kessel eines Kraftwerks

Eine Verstopfung im Aschefallrohr der Nassentaschung eines Dampferzeugers in einem Kraftwerk sollte beseitigt werden. Dies wurde bei laufendem Betrieb mit einer Stange über ein "Stocherauge" vorgenommen. Als die Verstopfung gebrochen wurde, rutschte eine große Menge an Flugasche durch das Fallrohr in das Wasserbad des Kettenförderers. Als Folge trat aus der Flanschverbindung des Rohrstutzens vom Fallrohr zunächst vermutlich Wasserdampf und darauf Asche aus. Die Hitzewelle breitete sich auf der Arbeitsbühne, auf der der Verunfallte stand, aus, so dass dieser trotz Hitzeschutzanzug (allerdings zweiteilig) seinen Verbrennungen erlag.

<<AS-ER Ereignis Nr. 56>>

5.6.5 Brand in einem Konzentrat-Atmungsbehälter

Auf dem Waschplatz einer Sonderproduktanlage kam es zu einem Lösemittelbrand. Ein Betriebsmitarbeiter erlitt Verbrennungen 2. Grades an den Händen und leichte Verbrennungen am Kopf. Ein zweiter Mitarbeiter erlitt bei der Sicherung von in der Nähe befindlichen Containern leichte Reizungen am rechten Auge. Am betroffenen Anlagenteil entstand Sachschaden an zwei Behältern, Versorgungsrohrleitungen und Kabeln. In der Anlage entstand ein Sachschaden durch einen Sekundärbrand.

In der Frühschicht fand ein planmäßiger Stillstand in der Anlage statt. Unter anderem sollte der Kondensatsammelbehälter einer regelmäßigen ZÜS-Prüfung unterzogen werden. Ein Team wurde entsprechend eingewiesen. Der Behälter war in das Atmungssystem von vier Butyllithium-Konzentrattanks eingebunden. Da Butyllithium an der Luft selbstentzündlich ist, muss das Produkt unter Schutzgas gehalten werden.

Nach einer Druckprüfung (mit Hexan) wurde der Druck im Behälter auf 2 bar reduziert. Über eine Schlauchleitung sollte nun das Hexan in die Leitung zum Hexansammelbehälter gedrückt werden. Da diese Armatur durch Feststoffe blockierte, wurde durch mehrfaches kurzes Öffnen und Schließen der Armatur versucht, die Verstopfung zu beseitigen. Als dies keine Wirkung zeigte, wurde die Schlauchverbindung gelöst und ein Stickstoffschlauch angekuppelt. Durch die Aufgabe von Stickstoff wurde die Armatur zum Behälter frei gedrückt. Nach dem erneuten Anschluss der Schlauchverbindung verstopfte die Armatur erneut. Der Vorgang wurde mehrfach wiederholt. Nach dem letzten Freidrücken mit Stickstoff wurde die Schlauchleitung nicht mehr angekuppelt, um erkennen zu können, ob sich Feststoffe aus der Armatur lösen. Dabei wurde die Armatur plötzlich freigespült und das Lösungsmittel trat mit einem Druck von ca. 2 bar aus. Das austretende Lösungsmittel entzündete sich augenblicklich (vermutlich durch mitgeführtes Lithiumhydrid, das zuvor die Armatur verstopft hatte). Durch die starke Wärmeentwicklung wurden die darüber befindlichen Rohrleitungen und Kabel unterfeuert. Die Cyclohexanleitung zerbarst. In der n-Butyllithium-Konzentratleitung kam es zu einem Druckstoß in beide Richtungen, was im Konzentrattanklager zu einer unproblematischen Druckerhöhung in den Tanks führte. In der Butyllithiumanlage im Bereich der Aufkonzentrierung zerbarst ein Schauglas. Das austretende Produkt entzündete sich sofort. Durch die geringe Menge an Konzentrat und den schnellen Einsatz der Feuerwehr konnte der Brand schnell bekämpft werden.

<<ZEMA Ereignis Nr. 0009>>

5.6.6 Tödliche Verbrühung bei Wartungsarbeiten an einer Pumpe

Das Laufrad einer Flüssigkeitspumpe in einer Produktionsanlage war verkrustet und sollte ausgewechselt werden. Hierzu wurde die Rohrleitung durch Schließen der Armaturen getrennt und durch Öffnen des Restentleerungsstutzens auf der Saugseite der Pumpe entleert. Die vorgesehene Öffnung des Belüftungsventils auf der Druckseite der Pumpe funktionierte jedoch nicht, da das Ventil verstopft war. Danach sollte das Auswechseln des Laufrades erfolgen; da dieses festsaß, musste es mit Spezialwerkzeug und erheblichen Kraftaufwand (Rütteln) gelöst werden. In der Rohrleitung befand sich auf der Druckseite der Pumpe allerdings noch Flüssigkeit. Beim Lösen des Laufrades kam es deshalb zur Freisetzung des ca. 130 °C heißen Abwassers und zur tödlichen Verbrühung eines Beschäftigten.

<<AS-ER Ereignis Nr. 30>>

5.6.7 Heißmehlaustritt und Brand

In einem Baustoffbetrieb wird Kalksandstein zu Mehl vermahlen und dann im Gegenstromverfahren mehrstufig über Zyklotrone auf ca. 500 °C erhitzt. Aufgrund einer

verklemmten Pendelklappe kam es beim Anfahren zu einem Produktstau. Nach manuellem Betätigen der Pendelklappe traten ca. 100 Tonnen Heißmehl unkontrolliert und fluidartig im Kühlerbereich aus. Dieser Bereich ist normalerweise abgesperrt und nicht begehbar. Allerdings waren einige Sauerstoff- und Acetylen-Gasflaschen bei der letzten Reparatur nicht aus diesem Bereich entfernt worden. Das Heißmehl konnte die Gasflaschen erhitzen und die Gummischläuche brannten. Auf Veranlassung der Feuerwehr musste die gesamte Anlage und der Betrieb evakuiert werden. Es kam zu einer Sperrung der anliegenden Bahntrasse. Die Gasflaschen konnten durch die Feuerwehr gekühlt werden.

5.6.8 Verbrennungen durch Gefahrstoffaustritt

Zur Vorbereitung einer Störungsbeseitigung, bei der eine Verstopfung einer Rohrleitung behoben werden sollte, führte der Beschäftigte einen Kontrollgang durch. Hierbei betätigte er ein Ventil an einer durch eine Steckscheibe verschlossenen Abzweigstelle, über die am Folgetag der Spülprozess zur Störungsbeseitigung erfolgen sollte. Dabei kam es unerwartet zum Austritt von in der Rohrleitung enthaltener, an der Luft selbstentzündlicher Flüssigkeit. Der Mitarbeiter wurde von der Flüssigkeit getroffen, konnte das Ventil aber selbst unverzüglich schließen und einen Notruf absetzen.

Obwohl die Abzweigstelle durch die Steckscheibe hätte dicht verschlossen sein sollen, trat beim Öffnen des Ventils in der Rohrleitung enthaltene Flüssigkeit aus. Die Ursache der Undichtigkeit ist unbekannt.

5.6.9 Verbrühung beim Lösen einer Verstopfung

Am Zulauf eines Reaktors wird eine zermahlene Mischung aus Aluminiumoxid und wasserlöslichen Salzen mit 40 °C warmem Wasser vermischt. Am Unfalltag kam es zu einer Verstopfung des Zulaufes. Der Mitarbeiter konnte die Verstopfung nicht mittels einer Stange lösen und wollte daher mit Wasser unter Druck spülen.

Aufgrund einer Verwechslung schloss der Mitarbeiter den Schlauch nicht an die Wasserleitung, sondern an die Druckluftleitung an. Beim Öffnen des Ventils spritzte eine größere Menge des Wasser-Salz-Gemisches unter hohem Druck heraus. Bedingt durch die Lösungsenthalpie hatte sich das Wasser im Zulauf zwischenzeitlich deutlich erwärmt, so dass es zu Verbrühungen am Oberkörper des Mitarbeiters kam. Da er einen Gebläsehelm trug, wurden Gesicht und Kopf nicht verletzt.

Da die Störung nur selten auftrat, gab es kein formales Freigabeverfahren für deren Beseitigung. Am Unfalltag arbeitete der Mitarbeiter ohne Absprache.

5.6.10 Brand einer Lithiummetalldispersion in Diethylether

Im Reaktor waren ca. 1200 Liter Diethylether vorgelegt. Aus der Dispersionsvorlage sollten ca. 800 Liter Dispersion (Diethylether mit ca. 75 kg dispergiertem Lithium) zudosiert werden. Durch verfestigtes Lithium-Metall war der Dispersionseintrittsstutzen verstopft. Die Verstopfung sollte durch Durchstoßen mit einem Holzstab beseitigt werden. Während des Reinigungsversuches trat unerwartet etherische Lithiumdispersion aus und entzündete sich sofort. Ein Mitarbeiter erlitt durch die Stichflamme leichte Verbrennungen. Insgesamt sind ca. 700 Liter Dispersion ausgelaufen. Durch die starke Hitzeentwicklung gerieten Kunststoffteile, wie Strom- und Steuerkabel, Lampenabdeckungen, eine Lichtkuppel und schließlich die Teerpappeeindeckung in Brand.

Das Austreten der Dispersion ist auf einen Bedienungsfehler zurückzuführen, da sowohl der Einlaufhahn in den Reaktor als auch der Ablaufhahn an der Dispersionsvorlage vor Beginn der Reinigungsarbeiten nicht geschlossen wurden. Der Reaktor und die Dispersionsvorlage wurden durch die Feuerwehr hermetisch verschlossen, der Brand mit Pulver gelöscht. Angrenzende Gebäude wurden durch Wasserschleier abgesichert, Dach und Wände provisorisch abgedichtet.

<<ZEMA Ereignis Nr. 9202>>

GFI Umwelt – Gesellschaft für Infrastruktur und Umwelt mbH

Geschäftsstelle der
Kommission für Anlagensicherheit

Königswinterer Str. 827
D-53227 Bonn

Telefon 49-(0)228-90 87 34-0

Telefax 49-(0)228-90 87 34-9

E-Mail kas@gfi-umwelt.de

www.kas-bmu.de
