

KAS

**KOMMISSION FÜR
ANLAGENSICHERHEIT**

beim

Bundesministerium für

Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

**Merkblatt
des Ausschusses Ereignisauswertung**

Ereignisse in Abgassystemen

KAS-68

Ausschuss Ereignisauswertung

der Kommission für
Anlagensicherheit (KAS)

Merkblatt

Ereignisse in Abgassystemen

im September 2024 von der KAS verabschiedet

KAS-68

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, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz 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 in Abgassystemen“ basiert auf Erkenntnissen und Vorkommnissen in Leitungen und Leitungssystemen zur Abführung der aus Behältern und sonstigen Komponenten verdrängten Gasphase, welche gegebenenfalls einer Reinigungseinrichtung zugeführt wird.

INHALT

Vorwort		III
1	Einleitung	1
2	Störungsursachen und Auswirkungen	2
2.1	An- und Abfahrvorgänge	3
2.2	Instandhaltungsarbeiten	3
2.3	Bauliche Änderungen und Prozessänderungen	4
2.4	Störungen in vorgeschalteten Anlagenteilen	5
2.5	Störungen in den Reinigungsanlagen	5
2.6	Witterungs- und Umgebungseinflüsse	5
3	Maßnahmen	6
3.1	Grundlagen	6
3.2	Konzeptionelle und technische Aspekte	6
3.3	Chemische Aspekte	8
3.4	Organisatorische Aspekte	9
4	Ereignisbeispiele	9
4.1	Emission von Stickoxiden durch mangelnde Verfügbarkeit der Chemisorption	9
4.2	Produktaustritt durch falsches Anschließen von Schlauchleitungen	10
4.3	Explosion durch fehlerhaftes Abfahren	10
4.4	Stofffreisetzung durch Trockenfallen einer Tauchung bei Instandhaltungsarbeiten	11
4.5	Explosion in einem Lagertank	11
4.6	Explosion in einer Absorptionskolonne	11
4.7	Bildung eines explosionsfähigen Gemisches bei der Zusammenführung von Abgasströmen	12

4.8	Brand in der Abgasleitung eines Trockners nach baulichen Änderungen	12
4.9	Explosion im Abgassystem einer Anlage zur Herstellung pharmazeutischer Grundstoffe	13
4.10	Brand von Staubablagerungen in einer Abgasleitung	14
4.11	Reaktion mit Ablagerungen führt zum Versagen einer Abgasleitung	14
4.12	Explosion in einer Abgasleitung aufgrund thermisch sensibler Ablagerungen	14
4.13	Explosion und Brand in einem Abgassystem	15
4.14	Explosion mit Brand in einer Abgasleitung	16
4.15	Explosion in einem Behälter aufgrund einer Selbstentzündung in der Abgasleitung	16
4.16	Explosion in einer Abgasleitung infolge chemischer Reaktion	17
4.17	Explosion in einem Abgassystem	17
4.18	Gasaustritt aus einem Flüssiggastanklager	17
4.19	Freisetzung von Oleum infolge verstopfter Abgasleitung	18
4.20	Produktaustritt aufgrund korrosionsbedingter Leckagen einer Abgasleitung	18
4.21	Explosion mit Folgebrand in einer Polyproduktionsanlage	19

1 Einleitung

Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes werden die aus Behältern und sonstigen Komponenten von Prozessanlagen austretenden Gase, Dämpfe und luftgetragenen Feststoffe in der Regel nicht direkt in die Umgebung emittiert, sondern über Rohrleitungen einer Abgas-/Abluftreinigungsanlage (beispielsweise Wäscher, Zyklon, Absorptionsanlage, Verbrennungsanlage) zugeführt. Wirtschaftliche und technische Gründe sprechen in der Regel dafür, Abgase und Abluft¹ mehrerer verfahrenstechnischer Apparate zusammenzuführen und gemeinsam zu einer Reinigungsanlage weiterzuleiten.

Mit dem Merkblatt soll für besondere Gefahrenschwerpunkte von Abgassystemen 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, sowie an die Öffentlichkeit.

Das Merkblatt gibt Hinweise auf die bei der Auslegung von Anlagen zu berücksichtigenden inneren und äußeren Störungen, die im Normalbetrieb oder bei Abweichungen hiervon auftreten können, sowie auf entsprechende Maßnahmen zum Schutz der Beschäftigten, der Nachbarschaft und der Umwelt. Das Merkblatt stellt eine zusätzliche Informationsquelle bei der Auslegung und dem Betrieb von Abgas-/Abluftanlagen dar.

Das Merkblatt geht nicht näher auf rechtlich verpflichtende Aspekte der Abgassysteme (beispielsweise bezüglich des Immissionsschutzes) ein. Diese sind unabhängig von dem Merkblatt in jedem Einzelfall vom Betreiber zu prüfen.

¹ Unter Abgas wird in Anlehnung an die Verordnungen zum Bundes-Immissionsschutzgesetz das Trägergas mit seinen festen, flüssigen und gasförmigen Bestandteilen verstanden. In Anlagen, in denen keine Verbrennung stattfindet, ist auch die Bezeichnung Abluft üblich.

2 Störungsursachen und Auswirkungen

Ereignisse in Abgassystemen können unter anderem zu nicht bestimmungsgemäßen Stofffreisetzungen, Bränden und Explosionen sowie zu exothermen Reaktionen führen.

Nicht bestimmungsgemäße Stofffreisetzungen in die Umgebung können auftreten als Folge von:

- Überlastung von Abgasreinigungsanlagen,
- nicht ordnungsgemäß verschlossenen Öffnungen,
- korrosionsbedingten Leckagen von Dichtungen oder Leitungen,
- temperatur- oder druckbedingtem Versagen von Dichtungen oder Leitungen,
- fehlerhaftem Ansprechen von Druckentlastungseinrichtungen,
- störungsbedingter Strömungsumkehr oder Veränderung der Strömungsführung.

Brände und Explosionen können ausgelöst werden durch:

- Einbringen von (Luft-)Sauerstoff oder sonstigen oxidierenden (brandfördernden) Stoffen,
- Aufhebung der Inertisierung oder unzureichende Inertisierung oder unzureichende Verdünnung durch zu geringe Absaugleistung,
- Vorhandensein von heißen Oberflächen oder sonstigen Zündquellen, insbesondere auch elektrostatische Aufladung,
- Eintrag entzündbarer oder anderer brennbarer Stoffe.

Exotherme chemische Reaktionen sowie Wärmefreisetzungen können die Folge sein von:

- Wechselwirkungen von Abgasströmen oder Ablagerungen/Restprodukten,
- Wechselwirkungen mit Instandhaltungsmaterial, Werkstoffen, Reinigungsmedien, Wasch-, Sperr- oder Ringflüssigkeiten.

Nachfolgend sind beispielhafte Ursachen für Störungen bezogen auf typische Tätigkeiten und Bedingungen im Zusammenhang mit Abgassystemen zusammengestellt. Das Thema „Auslegung“ wird im Folgenden nicht immer gesondert genannt, spielt aber bei nahezu allen Punkten eine Rolle.

2.1 An- und Abfahrvorgänge

Insbesondere bei An- und Abfahrvorgängen in verfahrenstechnischen Anlagen stellen Stoffzusammensetzung, Druck und Temperatur des Abgases zeitveränderliche Größen dar.

Ursachen für Störungen bei An- und Abfahrvorgängen können sein:

- die unzureichende Berücksichtigung der zeitveränderlichen Größen bei der Auslegung der Abgasleitungen und der an das Abgassystem angeschlossenen Apparate,
- eine unzureichende oder fehlende Trennung der an das Abgassystem angeschlossenen Abgasströme hinsichtlich einer unzulässigen Vermischung oder einem unzulässigen Rückströmen,
- die mangelnde Verfügbarkeit der Abgasreinigungsanlagen,
- Fehler im An-/Abfahrprozedere, beispielsweise nicht ausreichendes Inertisieren vor Anfahrprozessen oder vor Wartungstätigkeiten.

2.2 Instandhaltungsarbeiten

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

Ursachen für Störungen im Zusammenhang mit Instandhaltungsarbeiten können sein:

- die Bildung von Zündquellen durch Funkenbildung oder heiße Oberflächen (beispielsweise bei Schweißarbeiten),
- die Bildung eines explosionsfähigen Gemisches durch Öffnen des Systems (beispielsweise Revisionsklappen),
- das Nichtwiederherstellen des bestimmungsgemäßen Zustandes nach Abschluss der Arbeiten (beispielsweise Verbleib von Instandhaltungsmaterial, Nichtverschließen von Öffnungen, Nichtwiederbefüllen von Tauchsicherungen, Nichtöffnen von Abschottungen, Fehler beim Einbau von Komponenten oder Einbau falscher Komponenten).

2.3 Bauliche Änderungen und Prozessänderungen

Durch das Einbinden zusätzlicher Abgasströme, eine geänderte Rohrleitungsführung, den Einbau zusätzlicher oder die Stilllegung vorhandener Einrichtungen (beispielsweise Armaturen, Ventilatoren, Wäscher, Filter) können die Auslegungsrandbedingungen der Anlage verändert werden. Gleiches gilt für die Änderungen von Prozessparametern in vorgeschalteten Anlagenteilen (beispielsweise Stoffe, Katalysatoren, Lösemittel und Wechsel der Prozesse und Verfahren).

Ursachen für Störungen können sein:

- eine vermehrte Staubbeladung des Abgasstromes,
- eine verschlechterte Absaugleistung infolge Ablagerungen (häufig an Einbauten oder anderen Strömungshindernissen) oder zusätzlich eingebundener Absaugstellen,
- eine verstärkte Absaugleistung infolge deaktivierter Absaugstellen,
- die Änderung der Stoffzusammensetzung des Abgasstromes,
- der Einbau zusätzlicher Zündquellen (beispielsweise nicht ex-geschützte Ventilatoren),
- der Einbau oder die Verwendung nicht ableitfähiger Werkstoffe bei Rohrleitungen für elektrostatisch aufladbare Medien,
- die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit oder des Druckgefälles, beispielsweise durch den Einbau von Flammendurchschlagsicherungen,
- eine veränderte Führung oder Verlängerung der Abgasleitungen, was gegebenenfalls eine Kondensation fluider Bestandteile des Abgases begünstigt,
- die Schaffung von Toträumen, was aufgrund des geringen Stoffaustauschs zu erhöhten Verweilzeiten und damit der Möglichkeit von Wechselwirkungen oder Zersetzungsreaktionen führen kann.

2.4 Störungen in vorgeschalteten Anlagenteilen

Da Abgasleitungen die verdrängte Gasphase aus vorgeschalteten Anlagenteilen abführen, können sich Störungen am Quellort in die Leitungen fortpflanzen.

Die Störungen können betreffen:

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

Weiterhin können Zündquellen wie Funken oder glühende Partikel, die in vorgeschalteten Anlagenteilen entstehen, in das Abgassystem eingetragen werden.

2.5 Störungen in den Reinigungsanlagen

Störungen in den Reinigungsanlagen, wie Wäscher, Filter oder Verbrennungsanlagen, können sich auf vor- und nachgeschaltete Abgasleitungen auswirken.

Die Störungen können führen:

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

2.6 Witterungs- und Umgebungseinflüsse

Witterungseinflüsse wie Extremwetterereignisse und Veränderungen der Umgebungsbedingungen können einen Einfluss auf Abgasleitungen und Abgassysteme haben.

Ursachen für Störungen können sein:

- die unzureichende Berücksichtigung von Witterungsbedingungen (beispielsweise niedrige oder hohe Temperaturen, Blitzschlag als Zündquelle),

- eine Veränderung der Umgebungsbedingungen (beispielsweise auch durch temporäre Baumaßnahmen an und in Gebäuden),
- die Entfernung der Isolierung bei beheizten oder gekühlten Systemkomponenten,
- das Vorhandensein von Wespen- oder Vogelnestern oder anderer tierischer Strukturen an oder in Auslässen,
- die Verwendung ungeeigneter Werkstoffe/Materialien.

3 Maßnahmen

3.1 Grundlagen

Bei der Planung von Anlagen und Verfahren sind gemäß Störfall-Verordnung auch Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebs zu berücksichtigen. Dies betrifft auch Änderungen an Anlagen, die im Rahmen eines Management of Change zu bewerten sind [siehe beispielsweise KAS-50 „Beurteilung der sicherheitstechnischen Relevanz von Modifikationen in verfahrenstechnischen Anlagen“]. Die im folgenden aufgeführten Einzelmaßnahmen wurden den Ereignisberichten in Kapitel 4 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 Zusammensetzung des Abgases, die Werkstoffe und mögliche Wechselwirkungen.

3.2 Konzeptionelle und technische Aspekte

- Bei der Planung von Abgassystemen ist dafür Sorge zu tragen, dass sich mitgeführte Feststoffe oder Flüssigkeiten wie beispielsweise Kondensate nirgendwo ansammeln können. Sind Toträume nicht auszuschließen, sind Ablagerungen durch Reinigungs- oder Spülvorgänge in vom Betrieb abhängigen Zeitintervallen zu beseitigen.
- Enthalten Abgasströme Komponenten, die bei tieferen Temperaturen kondensieren oder resublimieren können, sind Leitungssysteme zu isolieren oder zu beheizen.
- Flanschverbindungen sowie Dichtungen in Abgassystemen müssen für die zu erwartenden Temperaturbelastungen und abgeführten Stoffe ausgelegt werden. Gegebenenfalls müssen die Komponenten aus Gründen des Explosionsschutzes ableitfähig sein.

- Ist das Auftreten einer explosionsfähigen Atmosphäre oder eines explosionsfähigen Gemisches möglich, ist ein Explosionsschutzkonzept zu erstellen und im Explosionsschutzdokument zu beschreiben. Gegebenenfalls ist die Zusammensetzung des Abgases messtechnisch zu überwachen, damit die Bildung zündfähiger Gemische ausgeschlossen werden kann.
- Sind Abgasreinigungsanlagen (oder sonstige nachgeschaltete Einrichtungen) im Abgassystem eingebunden, ist ein Konzept zu entwickeln, wie mit den anfallenden Abgasen zu verfahren ist, sofern es zu einem Versagen oder zur Nichtverfügbarkeit der nachgeschalteten Einrichtungen kommt.
- Werden durch das Abgassystem mehrere Betriebe oder Betriebsteile verbunden, so ist sicherzustellen, dass sich Störungen, beispielsweise Brände, nicht durch die Abgasleitungen fortpflanzen können. Zur Vermeidung einer Brandausbreitung können beispielsweise Brandschutzklappen oder Flammendurchschlagsicherungen eingesetzt werden.
- Bei der Auswahl der Flammendurchschlagsicherung ist zu berücksichtigen, ob ein Dauerbrand ausgeschlossen werden kann oder nicht.
- Die Normspaltweite von Flammendurchschlagsicherungen ist auf die im Abgasstrom möglicherweise vorhandenen Stoffe anzupassen.
- Die Anordnung von Flammendurchschlagsicherungen in Abgasleitungen ist fachgerecht zu planen, sodass z. B. ein Deflagrations-/Detonationsübergang vermieden wird oder, falls dies nicht möglich ist, hierfür geeignete Sicherungen eingesetzt werden.
- Feststoffe, die in ein Reaktionssystem eingetragen werden, können in den Abgasweg gelangen und dort unmittelbar oder als Ablagerungen zu Wechselwirkungen mit anderen Stoffen führen. Dies muss sicherheitstechnisch berücksichtigt und gegebenenfalls mittels Filtern oder ähnlichem verhindert werden.
- Nicht mehr benötigte T-Stücke sind durch abzweigungsfreie Rohrelemente zu ersetzen.

3.3 Chemische Aspekte

- Die Wechselwirkung von Abgasen untereinander, mit Arbeitsmedien in Nebenapparaten (beispielsweise Flüssigkeitsringpumpen) sowie katalytische Effekte durch die Werkstoffe der Abgasleitungen sind zu berücksichtigen.
- Können im Abgas Stoffe vorhanden sein, die zur Selbstentzündung neigen (beispielsweise Phosphine und Silane), ist eine Vermeidung von Zündquellen nicht zielführend. Zur Verhinderung von Bränden und Explosionen sind solche Abgasleitungen zu inertisieren.
- In Adsorptionsanlagen für brennbare Lösemittel (beispielsweise Aktivkohlefilter) kann es durch die große Oberfläche zur Selbstentzündung des adsorbierten Lösemittels kommen. In diesem Fall müssen selbsttätig wirkende Einrichtungen zur Früherkennung von Adsorberbränden und Einrichtungen zum gefahrlosen Ablöschen auftretender Brände vorhanden sein. Einrichtungen zur Früherkennung von Adsorberbränden sind z. B. Geräte zur Überwachung der Kohlenmonoxid-Konzentration in der Abluft. Einrichtungen zum Ablöschen von Adsorberbränden sind z. B. Anschlüsse für Stickstoff und Löschwasser am Adsorber, einschließlich der zugehörigen Versorgungsanlagen (z. B. Stickstoff-Flaschenbatterien). Bei dem Fluten mit Wasser muss beachtet werden, dass es zu einer spontanen Wasserdampfentwicklung und ggf. zur Zersetzung des Wasserdampfes an der glühenden Aktivkohle mit Bildung von Wasserstoff kommen kann. Vor dem Löschen mit Wasser muss z. B. mit Stickstoff inertisiert werden.
- Leichtflüchtige reaktive Stoffe können in Abgassystemen beim Zusammentreffen mit anderen Substanzen unerwünschte Reaktionen auslösen. Als typische Beispiele seien hier Chlor, Schwefeloxide und nitrose Gase genannt. Chlor und Schwefeloxide können mit zahlreichen organischen Verbindungen heftig reagieren. Nitrose Gase bildet mit vielen Stoffen instabile Reaktionsprodukte, beispielsweise sind die bei der Umsetzung mit Aminen gebildeten Diazoniumsalze oft schlagempfindlich. Besonders kritisch sind Reaktanden wie Methylnitrit, Diazomethan oder Ethylenoxid zu bewerten. Können reaktionsfreudige Komponenten nicht beseitigt werden, sind diese Abgasströme von Abgasen zu trennen, die mit anderen organischen Verbindungen beladen sind.

3.4 Organisatorische Aspekte

- Für Instandhaltungsarbeiten an Abgasleitungen sollte ein System für die Freigabe der Arbeiten genutzt werden. Bei Vorhandensein von Gefahrstoffen, die zu Brand- oder Explosionsgefährdungen führen können, ist bei besonders gefährlichen Tätigkeiten ein Arbeitsfreigabesystem mit besonderen schriftlichen Anweisungen des Arbeitgebers anzuwenden. Die Arbeitsfreigabe ist vor Beginn der Tätigkeiten von einer hierfür verantwortlichen Person zu erteilen.
- Apparate, Rohrleitungen und Sicherheitseinrichtungen in Abgassystemen, einschließlich der Flansche und Schweißverbindungen, sind regelmäßig auf Mängel, beispielsweise Korrosion, Verschleiß oder Ablagerungen, zu überprüfen.
- Werden Wasserdruckproben in den Wintermonaten durchgeführt, so sind Schutzmaßnahmen gegen Einfrieren vorzusehen.

4 Ereignisbeispiele

Die nachfolgend beschriebenen Ereignisse stammen überwiegend aus der internen Sammlung des AS-ER sowie dem Informationssystem zum Stand der Sicherheitstechnik infosis des Umweltbundesamtes <https://www.infosis.uba.de/index.php/de/zema/index.html>.

Die Untergliederung lehnt sich an die Störungsursachen des Kapitels 2 an, wobei die Ereignisse in einigen Fällen aufgrund komplexer Ursachen nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

Ereignisse bei An- oder Abfahrvorgängen

4.1 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 Prozessabgase des Betriebes. Durch den damit verbundenen Sauerstoffmangel kam es zum Ansprechen der Sicherheitseinrichtungen der thermischen Abgasreinigung des Betriebs. Die Verbrennungsanlage wurde hierdurch automatisch bestimmungsgemäß stillgesetzt. Der zu entsorgende Abgasstrom 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.

4.2 Produktaustritt durch falsches Anschließen von Schlauchleitungen

Beim Befüllen eines Eisenbahnkesselwagens (EKW) gelangte Produkt in das Abgassystem, trat über einen Filterkasten aus und verteilte sich in der Halle des Abfüllgebäudes. Die vom Schichtführer verständigte Feuerwehr schlug das Produkt mit Wasser nieder und schloss die Handventile am EKW. Das Wasser wurde bestimmungsgemäß in einer Grube aufgefangen und über Saugwagen entsorgt.

Um Emissionen von geruchsintensiven Stoffen zu vermeiden, wurden in dem Betrieb die EKW mittels flexibler Schlauchleitungen für Produkt und Abluft über ein geschlossenes System befüllt („Gaspendingung“). In einer Betriebsanweisung war für das Befüllverfahren festgelegt, dass die produktführende Schlauchleitung am EKW an den rot markierten Stutzen der getauchten Befüllleitung, die Schlauchleitung für die Abluft an den blau markierten Stutzen der Entlüftung des Gasraums anzuschließen war.

Am Tag des Ereignisses wurde ein EKW befüllt, dessen Stutzen keine Farbmarkierungen aufwiesen. Das Handventil des Abluftstutzens verfügte jedoch über einen roten Griff. Wegen dieser missverständlichen Farbgebung schloss der Mitarbeiter die produktführende Schlauchleitung am Abluftstutzen und die Gaspendingleitung an dem Stutzen mit der getauchten Leitung an. Mit steigendem Füllstand und Druck im EKW gelangte das Produkt über das Steigrohr in das angeschlossene Abgassystem und von dort ins Freie.

4.3 Explosion durch fehlerhaftes Abfahren

Nach einem Versuchslauf in einer Stahlproduktionsanlage, der zur Minderung des entzündbaren Anteils des Konvertierungsgases beitragen sollte, wurde eine Anlageneinheit abgefahren. Dieser Schritt erfolgte auf fehlerhafte Weise, wodurch der Druck im Bereich der Abgasreinigung unter den Umgebungsdruck fiel. Durch eine Unterdrucksicherung 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.

Ereignisse im Zusammenhang mit Instandhaltungsarbeiten

4.4 Stofffreisetzung durch Trockenfallen einer Tauchung bei Instandhaltungsarbeiten

Im Abgassystem einer Produktionsanlage zur Herstellung von Farbstoffen wurde ein Ventilator ersetzt. Bei den Instandhaltungsarbeiten wurde vermutlich das Wasser aus einer Tauchung im Abgassystem herausgedrückt, wodurch eine offene Verbindung zu einem Abwasserkanal entstand. Beim Anfahren der Anlage wurde das akut toxische Abgas freigesetzt, welches über eine Öffnung des Abwasserkanals in den Betrieb austreten konnte.

4.5 Explosion in einem Lagertank

In einer Formaldehyd-Produktionsanlage wurde Methanol in drei Tanks gelagert, die über eine gemeinsame Abgasleitung mit einer weiter entfernt gelegenen Dampf-Wiederaufbereitungsanlage verbunden waren. Bei Demontgearbeiten in der Nähe der Anlage kam es durch das Herabfallen eines heißen, abgetrennten Bolzens zur Zündung des Dampfes in der Abgasleitung. Die rücklaufende Flammenfront pflanzte sich durch eine Flammendurchschlagsicherung fort und führte in einem Lagertank zur Explosion.

4.6 Explosion in einer Absorptionskolonne

Im Rahmen des Anfahrprozesses einer Absorptionskolonne wurden die Sperrklappen der Prozess- und Abgasleitungen entfernt. Dabei wurde eine Undichtigkeit an einem Ventilflansch festgestellt. Um die Flanschdichtung zu erneuern, wurde zunächst 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 Abgassystem ein explosionsfähiges Gemisch in die Anlage gesaugt werden konnte. Im Bereich einer benachbarten Zirkulationspumpe wurden gleichzeitig Wartungsarbeiten an einer Stopfbuchse durchgeführt. Die Zündung erfolgte vermutlich über Funken, die von den Schweißarbeiten am Ventilflansch ausgingen und im Bereich der Zirkulationspumpe in Kontakt mit dem Gemisch kamen.

Ereignisse im Zusammenhang mit baulichen Änderungen

4.7 Bildung eines explosionsfähigen Gemisches bei der Zusammenführung von Abgasströmen

Die Planung einer Anlage sah vor, zwei anfallende Abgasströme getrennt voneinander der Verbrennungsanlage zuzuführen. Der eine Gasstrom enthielt organische Produkte, war inertisiert und konnte nur im Störfall Sauerstoff enthalten. Deshalb wurde er in Zone 2 eingestuft. Der andere Abgasstrom kam aus einer Vakuumanlage, enthielt 15 Volumenprozent Sauerstoff, aber keine organischen Komponenten und wurde somit ebenfalls in Zone 2 eingestuft.

Um einen Dampferzeuger besser nutzen zu können, wurde während der Bauphase der Anlage beschlossen, die Abgasströme mit identischer Zoneneinstufung zusammenzuführen. Dabei wurde nicht bedacht, dass Zone 2 und Zone 2 nicht notwendigerweise Zone 2, sondern — wie in diesem Fall — Zone 0 ergeben kann. Glücklicherweise kam es zu keinem Ereignis, weil der Fehler noch vor dem Anfahren bei der Sicherheitsbetrachtung bemerkt wurde.

4.8 Brand in der Abgasleitung eines Trockners nach baulichen Änderungen

In einer Anlage kam es zum Brand eines Feststoffes in einer Abgasleitung. Betriebsmannschaft und Feuerwehr löschten den Brand, indem sie Kohlendioxid in das Abgasleitungssystem einleiteten. Personen kamen nicht zu Schaden.

Die betroffene Leitung verband einen Bandrockner mit einem Waschturm. Bei der Schadensaufklärung zeigte sich, dass — abweichend von der ursprünglichen Planung — eine Abgasleitung aus dem Tanklager für organische Ausgangsstoffe nicht direkt an den Waschturm, sondern an die Abgasleitung des Bandrockners angeschlossen worden war. Dies wurde abweichend vom ursprünglichen Sicherheitskonzept vor Ort realisiert, um einer Verstopfungsgefahr zu begegnen. Durch Zusammenführung der Leitungen konnten nun organische Gase und Dämpfe aus dem Tanklager in das Abgassystem des Bandrockners gelangen. Dies führte bei den im Abgassystem des Trockners herrschenden Temperaturen dazu, dass sich der dort abgelagerte Feststoff entzündete.

4.9 Explosion im Abgassystem einer Anlage zur Herstellung pharmazeutischer Grundstoffe

In der Abgasleitung eines pharmazeutischen Betriebes kam es am Eintritt des Wäschers zu einer Deflagration. Kunststoffleitungen sowie Fensterscheiben im Bereich des Wäschers barsten. Es entstand ein Schwelbrand an einer Kabeltrasse, der mittels Feuerlöscher durch das Schichtpersonal unmittelbar gelöscht wurde.

In der Gefährdungsbeurteilung zum Umbau des Abgassystems der Anlage war angenommen worden, dass keine Partikel oder Tröpfchen im Abgasstrom vorhanden sind. Aufgrund dieser Einschätzung wurde die Entscheidung getroffen, elektrisch nicht ableitfähige Kunststoffrohrleitungen verbauen zu können. Nicht berücksichtigt wurde, dass eine veränderte, verlängerte Rohrleitungsführung die Kondensation von Lösemitteldämpfen begünstigt und sich somit Tröpfchen bilden können. Die neue Leitung wurde darüber hinaus dicht an einer Fensterfront verlegt. Als diese witterungsbedingt auskühlte, kam es zur Kondensatbildung.

Die hexanhaltigen Tröpfchen luden sich beim Strömen durch die elektrisch nicht ableitfähige Rohrleitung stark auf. Dabei wurde auch die Rohrleitung aufgeladen. Der Wäscher war zu diesem Zeitpunkt bestimmungsgemäß nicht in Betrieb, wodurch sich im Sumpf des Wäschers Lösemittel ansammeln konnten. Es bildete sich eine Hexanschicht an der Oberfläche des Wäschersumpfes und dadurch ein explosionsfähiges Gemisch.

Die elektrostatische Aufladung der Hexanschicht führte zu einer Büschelentladung, die in der Lage war, das explosionsfähige Gemisch zu zünden. Es kam zu einem Schaden, da der entstehende Überdruck größer als der Auslegungsdruck der Anlage war.

Ereignisse im Zusammenhang mit Ablagerungen

4.10 Brand von Staubablagerungen in einer Abgasleitung

In einer Abgasleitung eines Reaktionsbehälters hatte sich über einen längeren Zeitraum Produktstaub abgelagert. Über eine Absaugung, die an das gleiche Abgassystem angeschlossen war, gelangten Lösemitteldämpfe in das System. Dies begünstigte durch Wechselwirkungen einen Brand der Staubablagerungen. Zündursache war ein Defekt am Ventilator.

4.11 Reaktion mit Ablagerungen führt zum Versagen einer Abgasleitung

Abgelagerte Edelmetallreste brachten durch eine exotherme Reaktion mit dem Prozessgas Wasserstoff eine Abgasleitung aus Polypropylen zum Schmelzen. Dadurch konnte Luft einströmen und sich das Gas-Luft-Gemisch entzünden.

4.12 Explosion in einer Abgasleitung aufgrund thermisch sensibler Ablagerungen

Mehrere Rührkessel für Diazotierungsreaktionen waren in einem Betrieb an derselben Abgasleitung angeschlossen. Im Laufe der Zeit wurde ein Teil der Rührkessel stillgelegt, ohne die Leistung der angeschlossenen Absaugung zu ändern.

Als zu einem späteren Zeitpunkt die Absaugung an einem Kessel unzureichend funktionierte, wurde eine Verstopfung im Kunststoffrohr der Abgasleitung vermutet. Beim Versuch, das Kunststoffrohr zu demontieren, kam es zu einer heftigen Explosion.

Eine analytische Untersuchung des festen Rückstandes in dem noch verbliebenen Rohrleitungsstück ergab, dass es sich hierbei im Wesentlichen um schlag- und stoßempfindliches Diazoniumsalz handelte. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass aufgrund der Stilllegung von Rührkesseln im Gebäude bei gleichbleibender Ventilatorleistung im Abgassystem der Sog an den verbliebenen Kesseln stärker war als zuvor.

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, zum anderen das Reaktionsprodukt durch den verstärkten Luftstrom auch noch getrocknet wurde, was unbemerkt und unbeabsichtigt zu thermisch instabilem Diazoniumsalz in fester Form führte.

4.13 Explosion und Brand in einem Abgassystem

In einem Produktionsgebäude zur Herstellung von Zwischenprodukten für optische Aufheller kam es zu einem Brand mit Explosion und sehr starker Rauchentwicklung.

Der gestörte Anlagenteil diente der Sammlung nichtlösemittelhaltiger Prozessabgase, welche einem Wäscher zur alkalisch-wässrigen Reinigung zugeführt und anschließend über einen Kamin abgeleitet wurden.

Im horizontalen Sammelstrang der "Allgemeinen Abluft" kam es lokal zu einem Brand, der sich innerhalb kurzer Zeit über das Abgassystem im gesamten Bereich ausbreitete. Die Brandgase traten als schwarze Wolke über dem Gebäude aus. Die im Produktionsraum vorhandenen Chemikalien wurden von dem Brand nicht erfasst.

Mit hoher Zuverlässigkeit kann folgendes Szenario als Ablauf rekonstruiert werden:

In der Abgasleitung befanden sich abgelagerte Rückstände, was auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden kann:

- Die bisher zur Verhinderung derartiger Ablagerungen regelmäßig durchgeführten Reinigungen der Abgasleitungen waren ungenügend wirksam.
- Bei Unregelmäßigkeiten im Produktionsablauf kam es zum Überschäumen der Reaktionsmischung oder zu einer übermäßigen Staubentwicklung beim Eintrag pulverförmiger Feststoffe.

Die Zugabe von Wasser zur Mischsäure im Reaktor (eingebunden in die Abgasleitung am Brandentstehungsort) führte zur Bildung von Stickoxiden. Diese entwichen bestimmungsgemäß in die Abgasleitung, um in der Waschanlage neutralisiert zu werden.

Die nitrosen Gase (oder mitgeschleppte Flüssigkeitstropfen) reagierten exotherm mit den in der Abgasleitung abgelagerten Rückständen und bewirkten eine Temperaturerhöhung von etwa 40 K. Da die gebildeten Produkte thermisch instabil waren, setzte eine Zersetzungsreaktion ein, die sowohl weitere Energie in Form von Wärme als auch eine beträchtliche Menge entzündbarer Gase freisetzte. Wie sicherheitstechnische Untersuchungen zur Aufklärung des Ereignisses zeigten, kann die Zersetzung zu Temperaturen von über 500 °C führen, sodass sich die Gase und die Ablagerungen entzünden konnten. Dadurch entstand ein Brand in der Abgasleitung, die in der Folge zerstört wurde, wodurch sich der Brand außerhalb der Abgasleitung ausbreitete.

4.14 Explosion mit Brand in einer Abgasleitung

Beim Eintrag einer pulverförmigen Komponente in den Rührreaktor über das offene Mannloch war der Reaktor „unter Zug“, sodass aufgewirbelte Feststoffpartikel in die Aufbauten des Reaktors mitgerissen wurden. Beim anschließenden Inertisierungsschritt (mehrfaches Evakuieren des Behälters und Aufheben des Vakuums mit Stickstoff) wurden diese Partikel in die zur Erzeugung des Vakuums verwendete Flüssigkeitsstrahlpumpe gesaugt.

Nach der Inertisierung wurde die Entlüftung des Reaktors zur Durchführung des Reaktionsschrittes zu einem anderen Abgasweg geschaltet. Währenddessen reagierte der Feststoff in der stillstehenden Vakuumpumpe unter Freisetzung von Wasserstoff. Hierdurch kam es im Abgassammelrohr zur Bildung eines explosionsfähigen Gemisches. Als die Vakuumpumpe für den folgenden Destillationsschritt wieder in Betrieb genommen wurde, kam es zur Entzündung des Gemisches.

Ereignisse durch unerwünschte chemische Reaktionen

4.15 Explosion in einem Behälter aufgrund einer Selbstentzündung in der Abgasleitung

In dem Behälter A wurde eine entzündbare Flüssigkeit 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 dem benachbarten, mit demselben Abgassystem verbundenen Behälter B wurde ein Stoff gelagert, von dem bekannt war, dass er sich an Metalloxiden (Rost) katalytisch entzünden kann. Zur Vermeidung einer Selbstentzündung waren im Behälter B entsprechende Maßnahmen getroffen worden (Inertisierung).

Durch Atmungsvorgänge oder auch Überfüllung des Behälters B gelangte der Stoff jedoch in den belüfteten Abgassammelstrang aus Normalstahl, es kam zur Selbstentzündung. Der lokale Brand entzündete ein beim Atmen des Behälters A austretendes explosionsfähiges Gemisch. Die Flammendurchschlagsicherung des Behälters A konnte eine Rückentzündung in den Behälter A nur kurzfristig verhindern, es kam zu einer Explosion im Behälter.

Die Möglichkeit des Vorhandenseins einer für einen Selbstentzündungsprozess ausreichenden Stoffmenge in der Abgasleitung war unterschätzt worden.

4.16 Explosion in einer Abgasleitung infolge chemischer Reaktion

In einer Abgassammelleitung wurde ammoniakalisches Abgas mit methylnitrithaltigem Abgas zusammengeführt. Zu einem späteren Zeitpunkt erfolgte eine Explosion mit lokaler Zerstörung der Leitung. Die Schadensanalyse ergab, dass sich in der Abgasleitung thermisch und mechanisch instabiles Ammoniumnitrit gebildet hatte, dessen Zersetzung für das Ereignis ursächlich war.

4.17 Explosion in einem Abgassystem

In einer Chemieanlage kam es zu einer Explosion in einer Abgasleitung. Es kam zu erheblichem Sachschaden.

Zum Zeitpunkt des Ereignisses lief die Thermische Abluftreinigung (TAR) im automatischen Betrieb. Zugeschaltet war das lösemittelhaltige Abgas aus zwei Produktionsgebäuden. Ursache der Störung lag in einer Überschreitung der unteren Explosionsgrenze (UEG) im Abgas nach Zusammenführung der Apparateentlüftung mit einer Arbeitsplatzabsaugung. Die erhöhte Konzentration kam wahrscheinlich durch die Entspannung eines Apparates nach einem Filtrationsvorgang zustande.

Ereignisse infolge unzureichender Berücksichtigung der Witterungs- und Umgebungsbedingungen

4.18 Gasaustritt aus 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 das Abgasnetz, über welches auch Entspannungsgase einer Hochfackel zugeführt wurden. Aufgrund der niedrigen Außentemperatur kam es in dem Leitungssystem durch Eisbildung zu einem Rohrleitungsverschluss.

Als danach in einem anderen Kugelbehälter Stoffumstellungen durchgeführt wurden und dabei Mischgase zur Fackel entspannt werden sollten, gelang dies aufgrund der Vereisung im Abgasnetz nicht, was zum Druckanstieg im Kugelbehälter und schließlich aufgrund undichter Flanschverbindungen zum Austritt von Gas führte. Durch Anlegen von Dampfschläuchen konnte die Vereisung schließlich beseitigt und der Gasaustritt gestoppt werden.

4.19 Freisetzung von Oleum infolge verstopfter Abgasleitung

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

Um den notwendigen Druckausgleich zu gewährleisten, verfügte der Oleum-Lagertank über eine Entlüftungsleitung, die mit einer Abgasreinigungsanlage verbunden war. Diese Entlüftungsleitung hatte sich aufgrund der tiefen Außentemperaturen mit SO_3 -Kristallen zugesetzt. Aufgrund der verstopften Abgasleitung entstand im Lagerbehälter ein leichter Überdruck, wodurch Oleum aus dem Lagerbehälter in die Abgaswäsche gelangte und dort austrat. In Verbindung mit der Feuchtigkeit der Luft bildete sich "rauchende Schwefelsäure", die das Betriebsgelände und dessen Umgebung vernebelte.

4.20 Produktaustritt aufgrund korrosionsbedingter Leckagen einer Abgasleitung

Am Abgasfilter eines Brennofens wurde eine Freisetzung von Fluorwasserstoff (HF) im Bereich der Abgasleitung festgestellt. Daraufhin wurden alle angeschlossenen Anlagenteile abgeschaltet und die Leckage gesucht.

In der Abgasleitung existierten vermutlich zwei Leckagestellen. Während der Gasaustritt am Flansch eines T-Stückes der Leitung lokalisiert werden konnte, blieb die zweite Leckagestelle zunächst unbemerkt, da sie durch die Wärmedämmschicht der Leitung gemindert wurde.

Nach Abschluss der Reparaturarbeiten am Flansch des T-Stücks kam es beim Wiederaufstart der Anlage zu einer signifikanten Stofffreisetzung über die zweite Leckagestelle, da die Dämmschicht im betreffenden Leitungsabschnitt durch die Reparaturarbeiten am T-Stück vermutlich beschädigt oder teilweise entfernt worden war.

Die Leckagen resultierten aus einer unzureichenden Wärmedämmung in bestimmten Leitungsabschnitten, weshalb HF-Dampf kondensieren konnte und nachfolgend eine örtlich begrenzte Korrosion der Leitung eintrat.

4.21 Explosion mit Folgebrand in einer Polyproduktionsanlage

In einer Polyproduktionsanlage zur Herstellung von Pharmawirkstoffen kam es aufgrund einer Undichtigkeit in einer Rohrleitung zum Austritt von Lösemittel. Die sich bildende Dampfwolke wurde vermutlich durch eine elektrostatische Funkenentladung entzündet.

Durch die folgende Explosion wurde eine Mauer nach außen gedrückt. Über eine vor dem senkrechten Teil eines Scheddaches verlegte Abluftsammelleitung und deren senkrechten Zugänge griff das Feuer innerhalb weniger Minuten auf die oberen Stockwerke des Gebäudes und die anderen Brandabschnitte über.

Innerhalb der Anlage kam es zu Sachschäden in Millionenhöhe. Mehrere Personen wurden bei dem Ereignis verletzt.

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
