

# Utsläpp av titanoxid från en kemikalie fabrik

Start datum. 20001023

Händelse kod: BE/2000/001-[01]

## Kort rapport

### Typ av händelse

Under stängningen av titanoxid ( $TiO_2$ ) installation genomfördes en undersökning av nivån av titantetraklorid ( $TiCl_4$ ). När signalen kopplades ifrån ledningsnätet av nivåmättningsanordningen, reagerade processdatorn på signalen som om den var tömd och öppnade kontrollventilen för att fylla på avdunstningsapparaten. Avdunstningsapparaten var inte isolerad för att börja arbeta (ineffektivt arbetssystem), så avdunstningsapparaten startade att fyllas med  $TiCl_4$  utan någon noterade detta. Arbetet fortsatte och mättningsanordningen togs bort. Arbetaren upptäckte överskott av ångan och gick till kontrollrummet för att kontrollera vakuumsystemet. I denna stund släppte avdunstningsapparaten  $TiCl_4$  på andra och första nivån av reaktorbyggnaden (öppet golv runt avdunstningsapparaten).  $TiCl_4$  framställer  $HCl$  och  $TiO_2$  i kontakt med vatten (inklusive luftfuktighet), så ett tjock toxiskt moln formades snabbt inuti reaktorbyggnaden. Två entreprenörer som arbetade på första våningen, lyckades inte att lokalisera en nödutgång nära deras arbetsplats och försökte evakuera till trappan som de använt för att gå in i byggnaden. Båda var nya på installationen, och på grund av utsläppet lede till dålig sikt blev de instängda i för dom obekanta lokalen. Båda hittades döda vid sökning efteråt.

### Inblandade ämnen

7.5 ton av titantetraklorid ( $TiCl_4$  ; CAS nr: 7550-45-0) släpptes ut.

$TiCl_4$  är frätande och vattenreaktivt.

I reaktion med vatten bildas toxisk och frätande väteklorid gas (  $HCl$ , CAS nr: 7647-01-0) och titanoxid pariklen ( $TiO_2$ , CAS nr: 13463-67-7) som reducerar synligheten snabbt.

### Olycksobjekt

Under reparationsarbete på  $TiCl_4$  avdunstningsapparat på grund av orenhet i första steget av processen, var installationerna inte tömt och cirkulationspumparna jobbade att förhindra stängning av utrustningen, även när installationerna var stängt för reparation.

### Olyksorsak

Fel i arbetssystem

Installationen var inte isolerad innan arbete.

Bristfälligt informationssystem gav inte tillräcklig information om säkerhetsåtgärder.

Inget kopplingssystem för att förhindra överflödet av ångan.

Larmsignalen var avstängd via panelen.

### Skador

2 personer döda och flera skadade varav 2 var brandmän.

Vägarna spärrades av i området

Befolkningen skyddades på plats.

Grannanläggningen evakuerades

### Akutåtgärder

Brandkåren började söka efter läckage och saknade personer.

Räddningstjänsten bekämpade toxiska moln (16 personer deltog i operationsarbete).

Polisen spärrade av vägar och larmade invånarna.

### Erfarenheter

Arbetssystemet måste användas rätt.

Skillnaden mellan ingen signal och noll signal skall vara gjord i processdatorn.

Snabb extern alarmsignal är nödvändigt.

Entreprenörer är inte att lita på vad gäller att informera sin personal om säkerhetsåtgärder.  
Ett strikt kontrollsysteem är nödvändigt.  
Många anställda evakuerades till kontrollrummet vilket belastade personalen i kontrollrummet.

## **English summary**

Start date: 23/10/2000

Händelse kod: BE/2000/001-[01]

### **Accident type(s)**

During the shutdown of the titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) installation an inspection of the level measurement device of the titanium tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) evaporator was carried out. On disconnecting the signal wiring of the level measurement device the process computer responded to this signal as empty and opened the control valve to fill the evaporator. The evaporator wasn't isolated prior to the start of the work (ineffective work permit system), so the evaporator started to fill with TiCl<sub>4</sub>, without anyone noticing. Meanwhile the work continued and the level measurement device was removed. The workers observed excess vapors to continue their work and went to the control room to check the vacuum system. At this moment the evaporator overflowed releasing TiCl<sub>4</sub> on the second and first level of the reactor building (open floor around the evaporator). TiCl<sub>4</sub> produces HCl and TiO<sub>2</sub> on contact with water (including air humidity), so rapidly a thick toxic white cloud formed inside the reactor building. Two contractors that were working on the first floor didn't manage to locate an emergency ladder near their workplace and tried to evacuate to the stairs they used to enter the building. Both were new to the installation and due to the vicinity of the release to the stairs, they were trapped in an unknown installation with almost zero visibility (thick white cloud). Both were found dead by search parties afterwards.

Some of the emergency responders (company and community) were treated for minor chemical burns.

### **Substance(s) directly involved**

7.5 tons of titanium tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>, C.A.S. No: 7550-45-0) were released.

TiCl<sub>4</sub> is corrosive and water reactive.

The reaction with water produces instantaneously, toxic and corrosive hydrogen chloride gas (HCl, C.A.S. No: 7647-01-0) and titanium oxide particles (TiO<sub>2</sub>, C.A.S. No: 13463-67-7) that reduce visibility quickly

### **Immediate source(s) of accident**

Maintenance work on TiCl<sub>4</sub> evaporator. Because of the solid impurities in that stage of the process, installations are not emptied and circulation pumps are kept running to prevent blocking of equipment, even when the installations are shut down for maintenance.

### **Suspected cause(s)**

Defective work permit system - the installation was not isolated prior to the work.

Defective information system for contractor workers - victims didn't receive safety information about the installation (they didn't use the safe evacuation route).

No interlock system to prevent overflow of evaporator.

The panel operator without action silenced the high level alarm.

### **Immediate effects**

2 deaths

Several injured, including 2 firefighters

Roads surrounding the facility were closed and neighboring inhabitants were sheltered in place.

Neighboring plant was evacuated.

### **Emergency measures taken**

On-site emergency team started the search for the leak and the missing victims.

External firefighting service assisted in fighting the toxic cloud (16 persons).

Several police units blocked roads and alerted neighboring inhabitants.

## **Immediate lessons learned**

Work permit system has to be used strictly.

A difference between no signal and zero signal should be made in the process computer.

Prompt alert of external emergency services is necessary.

Contractors cannot be trusted to inform their personnel about the on-site safety information; a strict control system is necessary

Many employees evacuate to the control room, which adds to the workload of panel operators.