

Brand på kemikaliefabrik

Start datum:20000510

Händelse kod: DE/2000/003-[01]

Kort rapport

Typ av händelse

Brand i färgsyntesanläggning.

Inblandade ämnen

Förbränningsgaser
Polypropylen-rör, produktrester.

Olycksobjekt

Den 11 maj 2000 inträffade en brand i en färgsyntesanläggning.

I anläggningen i fråga p-nitroanilin (p-NA) är diazotat. Den diazotata reaktionen inträffade i en isvatten lösning, natriumnitrat (i vattenlösning) och väteklorid syra (34%) användes som diazotationsmedel. Under diazotation nitrogösagaser släpptes ut och sändes tillsammans med saltsyraånga till alkaliskuppsugning genom ett rörsystem.

Under startandet av utrustning för en ny syntes process, rengjordes en tom behållare (18,5 m³) med varmvatten och fylldes med natriumhydroxid (ca. 200l). Efter behållaren fylldes till ca 2/3 av sin volym, blåstes ånga med lågt tryck in i behållaren genom öppning av en manuell ventil. Ångan matades in genom ett rör direkt in i rengöringslösning.

Det flytande liksom rörväggarna, vilka inte ingick i uppvärmningen, hade en förväntad temperatur runt 100 °C.

Efter ett par minuter efter det att ånginmatningen startat, upptäckte operatören uppkomsten av en flamma vilken rörde sig mot sugöppningen. Kort efter (ett par minuter) anlände flammor åtföljda av detonationsljud i sugröret. Direkt efter detta brann sugröret av med blixtnliknande eld.

Operatören berättade dessutom att det släpptes ut stora mängder kväveoxid under diazotation och att under de senaste 10 startprocesserna uppträdde stora mängder damm under dosering på grund av användandet av torkad p-NA. Dammen trängde igenom in i sugsystemet.

Olycksorsak

Beläggningar av p-NA bildades på över delen av reaktorn, speciellt i anslutning med ånginjektionsröret. Dessutom trängde viss mängd av p-Na igenom sugröret och formade sätta på insidan. Bildandet av NO₂ under diazotation följdes av beläggningar på ångrör och i avgassystemet och blev till en mer reaktiv produkt.

Tester visade att utsätta fast p-NA (har en liknande konsistens som p-Na beläggningar) för NO₂ (g) leder till bildandet av en ytterst reaktiv produkt

Skador

De materiella skadorna var 1 000 000 EURO.

Akutåtgärder

2 grupper räddningskårer kom till platsen. Flambara material nära elden skyddades med vatten som kylmedel och hölls våt. Den elektriska tillförseln kopplades bort. Kanalsystemet som lede vatten från Rhen stängdes av.

Föroreningen disponerade på lämpigt sätt,.

Erfarenheter

Primär åtgärd

Avgaslufts-system; Hindra bildning av damm genom att använda fuktig anilin. Installation av separat avgassystem för att undvika kontakten mellan avlagringar och NOx. Kontinuerlig kontroll och rening. Installation av sprayande munstycke vid sugrörshållaren för avlägsnande av damm. Förhindra reaktiva avlagringar med fuktning/tvättning. Diazotation reaktorn: Hindra bildandet av avlagringar/beläggningar genom att spola av reaktorväggen och reaktorns inre.

Sekundär åtgärd :

Avgaslufts-system; Upptäck exotermiska reaktioner genom installation av temperatursensorer i kritisk områden. Översvämning i rörsystemet vid en tröskeltemperatur utlöser automatiskt/manuellt utsläpp. Hindra att avgasluftsventiler från att vara potential antändningskälla (undvika gnistbildning, Placera drivande motorer utanför avgaslufts-systemet). Diazotation reaktor: Hindra upphettning av utsidorna genom att temperaturkontroll av skafet till omröraren; låta ångröret gå horisontalt under vätskeytan; använda ett rör med dubbla väggar som ångrör. Klara och strikta regler angående upprätthållande -, rening - och annan operation.

Tertiär åtgärd :

De följande åtgärderna är till för att undvika/begränsa eldspridningen inne i av sugsystemet: -- inre släcksystem aktiveras automatisk av temperatursensorn

- länkad till en automatisk fläktavstängare
- att använda svårantändligt eller eldtåligt material till rören och adsorberade utrustning
- att använda av automatisk stängning av elddämpare
- installation av vertikal avgaslufrör på den yttre väggen av byggnaden (avgaslufrör borde inte passera igenom brandväggar)
- installation av sprejmunstycken i vertikal rör med hänsyn till eventuellt vattenblastning i struktur beräkningar

English summary

Start date: 11/05/2000

Accident code. DE/2000/003-[01]

Accident type(s)

Fire in a dye synthesis plant

Substance(s) direct involved

Combustion gases
polypropylene-piping, product residues

Immediate source(s) of accident

On 11/05/00 a fire occurred in a dyes synthesis plant.

In the plant in question, p-nitro aniline (p-NA) is diazotated. The diazotation reaction occurs in an iced hydrous solution, sodium nitrite (in hydrous solution) and hydrochloric acid (34%) are used as diazotation agents. During the diazotation reaction, nitrous gases are released and sent, together with the hydrochloric acid vapors, to the alkaline absorption through a piping system.

During the start-up operations of the apparatus for a new synthesis process, an empty container (18,5 m3) had to be cleaned with pre-heated water added with a sodium hydroxide solution (approx. 200 l).

After filling the container to approximately 2/3 of its volume, low pressure vapor was blown into the container by opening a manual valve. The steam is fed through a pipe directly into the cleaning solution. The liquid phase as well as the pipe-walls which are not covered by the liquid heat up, temperatures expected are around 100°C.

A few minutes after the steam feeding started, the operator observed the appearance of a flame which moved towards the suction opening. Shortly afterwards (a few minutes), flames accompanied by detonating sounds appeared in the suction pipe. Immediately after, the suction pipe completely burnt with a flash-like fire.

The operator declared, moreover, that during diazotation reaction large amounts of nitric oxides are released and that during the last 10 start-ups large amounts of dust occurred during dosage because of the use of dry p-NA. Dust was aspirated and penetrated into the suction system.

Suspected cause(s)

Incrustations of p-NA built-up in the upper part of the reactor, particularly in correspondence with the steam injection pipe. Moreover, certain amounts of dry p-NA penetrated into the suction pipe and formed deposits inside it. Consequent to the formation of NO₂ during diazotation, the incrustations on the steam pipe and in the exhaust system were transformed into a more reactive product. Tests have shown that exposing solidified p-NA surfaces (having a similar consistency of p-NA incrustations) to NO₂ gas, leads to the formation of an extremely reactive product.

Immediate effects

1.000.000 EURO material damage

Emergency measures taken

2 Fire brigade teams came to the scene of the accident, flammable material in proximity to the fire was protected by means of refrigeration with water and was maintained wet, the electric supply was switched off, the channel system conveying water from the Rhine was shut off. The contaminants were disposed of properly.

Immediate lessons learned

Primary measures:

Exhaust air system: Prevent the formation of dust by using moist anilines. Installation of separate exhaust systems in order to avoid the contact between deposits and NO_x. Continuous monitoring and cleaning. Installation of spraying nozzles at the socket of the suction pipe for dust abatement. Inhibition of the deposit reactivity by moistening/washing.

Diazotation reactor: prevent the formation of deposits/incrustations by flushing of the reactor wall and the reactor internals.

Secondary measures:

Exhaust air system: Signal/detect exothermic reactions by installing temperature-sensors in critical areas. Flooding of the piping system at a threshold temperature by means of an automatic/manual release. Prevent exhaust air ventilators from being potential ignition sources (avoid spark formation, arrange driving motors outside the exhaust air system).

Diazotation reactor: Prevent heating of surfaces by temperature-monitoring of the shaft of the stirrer; insert the steam pipe horizontally under the surface of the liquid; use a double walled pipe as steam pipe .

Unequivocal and restrictive regulations concerning maintenance-, cleaning- and other operations.

Tertiary measures:

The following measures are intended to avoid/limit the fire propagation in the suction system:

- internal extinguishing system automatically activated by a temperature sensor
- linked to an automatic fan switch-off
- use of certified inflammable or fire resistant materials for the piping and the adsorbed equipment
- use of automatically closing fire dampers
- installation of the vertical exhaust air duct on the external wall of the building (exhaust air ducts should not pass through firewalls)
- installation of spray nozzles in vertical pipes - consider eventual water loads in structural calculations