

Kann das Unterkühlen eines Reaktors zu unkontrollierten Reaktionen führen?

Juli 2018

1996 explodierte ein 2,3m³ fassender Batch-Reaktor in einer britischen Anlage zur Farbenherstellung. In diesem Prozess wird Nitrosylschwefelsäure (NSA, NOHSO₄) einer Tankvorlage aus Schwefelsäure und einem Amin bei einer Temperatur zwischen 30°C und 40°C langsam zugesetzt. Die chemische Reaktion (Diazotierung) ist exotherm d.h. sie produziert Wärme. Die manuelle Zugabe der NSA streckt sich typischerweise über ca. 5 Stunden. Der Prozess wurde vor dem Unfall schon seit vielen Jahren betrieben und Hunderte von Ansätzen waren bislang ohne Probleme gefahren worden. Als sich zu Beginn der NSA-Zugabe die Vorlage auf nahezu 50°C erwärmte, wurde das Zutropfen der Säure gestoppt und die Vorlage auf 25°C abgekühlt. Erst dann wurde die Zugabe wieder gestartet. Nachdem die gesamte Säuremenge zugegeben worden war, konnte die Batch Temperatur nicht mehr mittelst der vorhandenen Kühlung kontrolliert werden und schoss über den Messbereich des Temperaturfühlers hinaus. Die chemische Reaktion im Kessel war ausser Kontrolle geraten und dieser zerbarst durch den sich schnell aufbauenden Druck. Das Reaktorunterteil und der Rührer landeten auf dem Gebäudedach, der Deckel wurde in 150m Entfernung gefunden. Es wurde niemand verletzt, jedoch belief sich der Materialschaden auf mehr als 2 Mio€.

Schäden durch unkontrollierte Reaktionen

Jacksonville, Florida, 2007



Morganton, North Carolina, 2006



Ref.: Partington and Waldram, *ICHEME Symposium Series*, No. 148, pp. 81-93, 2001

Wussten Sie, dass...?

- die Geschwindigkeit von exothermen Reaktionen meistens kongruent mit der Temp. ansteigt und abfällt. Wenn die Reaktionstemp. zu niedrig ist, wird sie abgebremst und unreaktiertes Material baut sich im Reaktor auf. Sobald die Temp. ansteigt läuft die Reaktion wieder an und ist umso heftiger je grösser die unreaktierte Vorlagemenge ist. Die dabei freigesetzte Energie kann die Reaktorkühlkapazität schnell übersteigen.
- bei hohen Temp. andere, ungewollte chemische Reaktionen, wie z.B. die Zersetzung der Reagenzien auftreten können. Solche Nebenreaktionen können zusätzliche Energie und Gase freisetzen, die den Druck im Gefäss ansteigen lassen.
- bei diesem Vorfall schätzungsweise 30% der zugegebenen Säuremenge während der Abkühlung der Vorlage nicht abreagierte. Laborstudien und Simulationen haben ergeben, dass diese Menge nicht ausreichend war, um die Kettenreaktion zu starten, und dass eine zusätzliche Wärmequelle, wie z.B. ein Dampfleck im Reaktormantel, dazu gebraucht würde. Nichtsdestotrotz kann die unreaktierte NSA-Menge als Initiator für den Vorfall in Kombination mit einem weiteren Fehler betrachtet werden.
- es unabdingbar ist, dass Reaktionsanlagen in einwandfreiem Betriebszustand sind, da Fehlfunktionen oder Leckagen die Ursache und/oder beitragende Faktoren zu Unfällen in chem. Prozessen sein können.

Was können Sie tun?

- Wissen welche Reaktionen exotherm sind und ausser Kontrolle geraten können, wenn sich unverbrauchte Reagenzien ansammeln. Beisp.: Polymerisationen, Säure/Base Reaktionen, Sulfonation, Nitrierungen, Oxidationen...
- Sich bewusst sein, dass bei manchen Reaktionen sowohl die obere als auch die untere Temperaturgrenze sicherheitskritisch sein kann. Die Unterkühlung eines Reaktors kann eine Reaktion abbremsen, was zu einer hoch reaktiven Vorlage führt die späterhin unkontrolliert mit hoher Wärmeentwicklung abreagieren kann.
- Die Konsequenzen der Abweichung (zu hoch/tief) von sicherheitskritischen Reaktionsparametern (Druck, Temp, Fluss, Durchmischung,...) kennen und Gegenmassnahmen bestimmen
- Auch wenn Sie keine chemischen Prozesse in Ihrer Fabrik fahren, können tiefe Temp. Probleme bereiten: Flüssigkeiten können gefrieren oder dickflüssig werden, Feststoffe aus Lösungen ausfallen,...

'Zu kalt' ist nicht immer der sichere Weg!