

VOORVAL: BUTAAN/BUTEEN EMISSIE

bij Shell Nederland Chemie B.V. te Rotterdam, 1 april 2006

AANLEIDING ONDERZOEK

Het in dit rapport besproken voorval valt onder de definitie van een zwaar ongeval als bedoeld in richtlijn nr. 96/82/EG van de Raad van de Europese Unie (Seveso II richtlijn).¹ Artikel 8 van het Besluit Onderzoeksraad voor veiligheid schrijft voor dat de Onderzoeksraad onverwijld een onderzoek instelt naar een zwaar ongeval als bedoeld in de genoemde richtlijn. De bevindingen van het onderzoek naar het voorval zijn in dit rapport weergegeven.

ALGEMENE GEGEVENS

Nummer voorval:	M2006IN0401-03
Datum rapport:	13 oktober 2010
Datum voorval:	1 april 2006
Plaats voorval:	Shell Nederland Chemie B.V., Vondelingenweg 601, Vondelingenplaat - Rotterdam
Type industrie:	Chemische industrie
Type installatie:	Oplosmiddelenfabriek waar Secundair Butyl Alcohol (SBA) en Methyl Ethyl Keton (MEK) geproduceerd worden voor gebruik in verf-, farmaceutische, cosmetische en rubberindustrie.
Installatieonderdeel:	Kogelafsluiter in leidingwerk
Procesfase installatie:	Opstartfase
Hoeveelheid vrijgekomen stof:	8000 kg butaan/buteen mengsel ²
Drempelwaarde stof voor kennisgeving ongeval conform Seveso II richtlijn:	2500 kg.
Directe gevaren voorval:	Vrijkomen van zeer licht ontvlambare gaswolk met de kans op een explosie of een wolkbrand.
Gevolgen van voorval voor omgeving:	Er vond geen ontsteking plaats, zodat het voorval beperkt bleef tot een emissie. Eén persoon liep een eerste graad brandwond op aan de rechterzijde van zijn gezicht doordat een deel van de vrijgekomen stof in zijn gezicht terecht kwam. Verladingen in een aangrenzende haven werden tijdelijk stilgelegd en een weg op het terrein van Shell werd afgesloten. Bij DCMR ³ is één melding binnengekomen uit Schiedam over een vreemde geur.

¹ De Europese Seveso II richtlijn stelt eisen aan het veiligheidsbeleid van bedrijven die op grote schaal met gevaarlijke stoffen werken. Doelstelling is het voorkomen en beperken van ongevallen met gevaarlijke stoffen.

² Deze hoeveelheid is gebaseerd op emissieberekeningen gemaakt door Shell.

³ DCMR is de milieudienst in het Rijnmondgebied. In opdracht van de Provincie Zuid-Holland en gemeentes maakt de DCMR milieuvergunningen en controleert DCMR of bedrijven zich aan de regels houden. Bij de meldkamer van de DCMR kunnen inwoners van het Rijnmondgebied milieuklachten (zoals stankoverlast) indienen.

FEITELIJKE INFORMATIE

Omschrijving van het voorval

Na een onderhoudstop werd de productie van Secundair Butyl Alcohol (SBA) opgestart. Tijdens het opstarten moest een kogelafsluiter bediend worden. De hendel van deze afsluiter schoot los en het aanwezige butaan/buteen mengsel in de leiding spoot naar buiten.

De operator die de afsluiter bediende, kreeg het vrijgekomen butaan/buteen in zijn gezicht en liep een brandwond op. Er heeft geen ontsteking plaatsgevonden, zodat het voorval beperkt is gebleven tot een emissie van een zeer licht ontvlambare gaswolk.

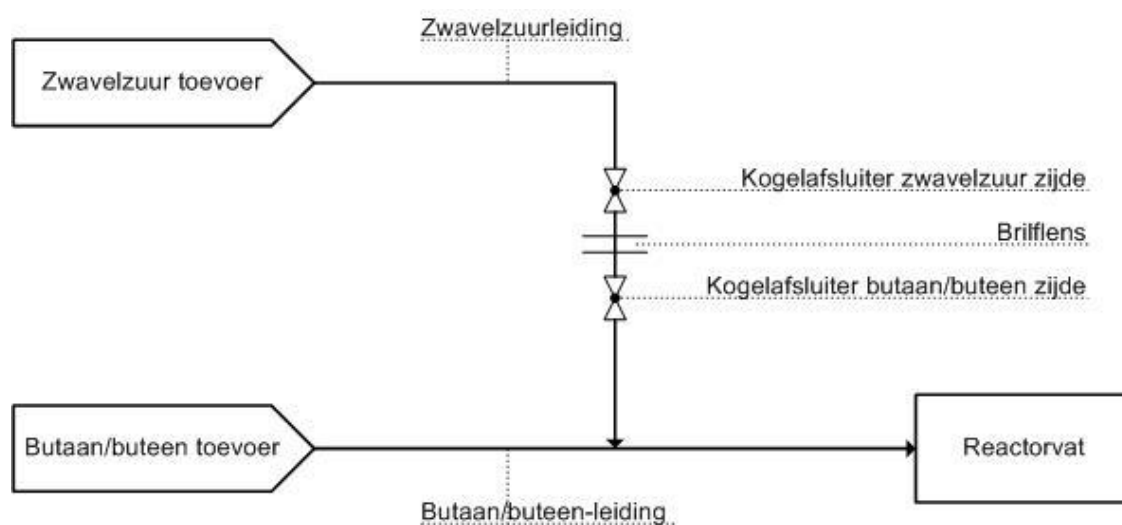
Gebruikte informatie

Voor het opstellen van dit rapport is gebruik gemaakt van het onderzoeksrapport van Shell Nederland Chemie, de informatie uit het proces-verbaal dat is opgesteld door de Zeehavenpolitie en het materiaalonderzoek dat is uitgevoerd op de betreffende kogelafsluiter in opdracht van Shell en de Zeehavenpolitie. Daarnaast heeft de Onderzoeksraad het bedrijf bezocht en is het voorval met hen doorgenomen.

Het proces

Het voorval heeft plaatsgevonden in de fabriek waar ruwe SBA⁴ geproduceerd wordt. De ruwe SBA wordt gemaakt door een mengsel van vloeibaar butaan en buteen te laten reageren met zwavelzuur in drie reactorvaten na elkaar. Voor elk reactorvat worden de voedingsstromen (butaan/ buteen en zwavelzuur) samengevoegd in één leiding en worden samen verpompt naar een reactor. In het leidingwerk naar één van de reactoren heeft het voorval zich voorgedaan.

In de zwavelzuurleiding zitten twee kogelafsluiters met daartussen een briflens, alvorens aan te sluiten op de butaan/buteen leiding. In het onderstaande figuur is het betrokken leidingwerk schematisch weergegeven.



Figuur 1. Schematisch weergave verbinding zwavelzuurleiding en butaan/buteenleiding met dubbele afsluiter

Het voorval vond plaats tijdens de opstartfase van de productie, waarbij de installatie reeds was gevuld met het butaan/buteen mengsel. Na het vullen was de druk in de butaan/buteen-leiding 8-8,5 bar. Vervolgens diende zwavelzuur gedoseerd te worden door twee kogelafsluiters in de zwavelzuurleiding open te draaien.

⁴ Ruwe SBA is SBA dat nog niet is ontdaan van verontreinigingen.

De zwavelzuurleiding met twee kogelafsluiters en een brilflens

Een brilflens bestaat uit twee ronde schijven. Eén schijf is volledig dicht en de ander is een ring. De ringzijde wordt in de leiding geplaatst indien de leiding in bedrijf is. Om leidingsystemen voor bijvoorbeeld onderhoud te kunnen scheiden, wordt de brilflens gedraaid waarmee het dichte deel (blindplaat) de leiding afdicht. Tijdens het draaien van de brilflens ontstaat kortstondig een opening met de buitenlucht. Om ervoor te zorgen dat zo weinig mogelijk inhoud van de leiding tijdens het draaien naar buiten kan komen, is er een kogelafsluiter aan weerszijden van de brilflens in de leiding gemonteerd. Door de afsluiters te sluiten voor het draaien van de brilflens blijft de emissie beperkt.

In een kogelafsluiter zit een kogel, met daarin een doorlaat, die kan draaien om de afsluiter te openen of te sluiten. De afsluiter wordt bediend door een hendel die door middel van een spindel vast zit aan de kogel. De spindel wordt op zijn plek gehouden in de afsluiter door een verbreding nabij het uiteinde van de spindel en aanwezige pakkingen.

De hendels van de twee boven elkaar gemonteerde kogelafsluiters in de zwavelzuurleiding waren zodanig gemonteerd dat de hendel van de kogelafsluiter die het dichtst op de butaan/buteenleiding zit, niet geheel geopend kon worden. Deze kogelafsluiters waren in 1991 op deze manier in de leiding gemonteerd.

Gevaarsaspecten van de vrijgekomen stoffen

Butaan en buteen zijn zeer licht ontvlambaar gassen, die de eigenschap hebben om onder druk te verdichten tot een vloeistof. Indien de vloeistof snel verdampt, kan deze bevrozing veroorzaken.

Beschrijving gebeurtenissen

De SBA fabriek was uit bedrijf geweest voor een reparatie aan een pomp en werd daarna op 1 april 2006 weer in bedrijf genomen. De hoofdgebeurtenissen staan vermeld in de volgende tabel vanaf het moment dat de hendel in de zwavelzuurleiding werd bediend.

Figuur 2. Tijdlijn hoofdgebeurtenissen

Tijd	Gebeurtenis
09:51	<ul style="list-style-type: none">• De operator bewoog de hendel van de kogelafsluiter naar de open positie. Op dat moment werd de spindel met hieraan vast de bedieningshendel van de afsluiter uit het huis van de afsluiter geblazen. Uit het ontstane gat in de afsluiter spoot een butaan/buteen mengsel.• De operator werd geraakt door het vrijkomende butaan/buteen mengsel.• De operator belde naar de algemeen wachtchef. Deze zag op de monitor een gasuitstroom (mistvorm). De algemeen wachtchef heeft toen alarm geslagen en de noodstopprocedure werd gestart.• Gaskoppen van het gasdetectiesysteem gaven een alarm.
09:52	<ul style="list-style-type: none">• De meewerkend wachtchef heeft direct na het starten van de noodprocedure het systeem drukloos gemaakt en de inhoud van het vat butaan/buteen naar de fakkel⁶ geleid.
09:55	<ul style="list-style-type: none">• Gasalarm in fabriek initieert automatisch evacuatie alarm (plot clear)• Wegafzetting op het terrein van Shell.
	<ul style="list-style-type: none">• De bedrijfsbrandweer en de gemeentelijke brandweer⁷ zetten een waterscherm op om verspreiding van de gaswolk tegen te gaan.
10:38	<ul style="list-style-type: none">• Plot clear alarmen uit
11:25	<ul style="list-style-type: none">• De brandweer van Shell heeft een houten spie in het gat aangebracht.
12:05	<ul style="list-style-type: none">• De gemeentelijke brandweer meldt einde incident.

⁵ Spindel is de benaming voor de as van een afsluiter

⁶ De fakkel is er om overtollig materiaal uit de installatie te verbranden zodat deze geen gevaar voor de omgeving vormt.

⁷ Uit de beschikbare gegevens is niet gebleken op welk tijdstip de gemeentelijke Brandweer ter plaatse arriveerde.

ONDERZOEK EN ANALYSE

Uit materiaalkundig onderzoek is gebleken dat de kogelafsluiter inwendig is aangetast door zuurcorrosie. De kogelafsluiter bestond uit zowel koolstofstalen (binnenoppervlak huis van de afsluiter) als roestvast stalen (spindel, kogel) onderdelen en beide staalsoorten zijn door het zwavelzuur in de leiding aangetast.

Bij normale doorvoer van zwavelzuur in een leiding zal het zwavelzuur reageren met het roestvast staal (van onder meer de spindel) en wordt er een chromideoxidelag gevormd op het oppervlak. Deze laag vertraagt de aantasting door zwavelzuur. In het geval van turbulentie in de leiding zal deze laag minder snel worden gevormd, doordat de stroming de laag weer afvoert. Hierdoor wordt het onderliggende roestvast staal volledig blootgesteld aan het zwavelzuur en kan er versneld corrosie optreden. Hetzelfde principe geldt voor koolstofstaal dat bij normale stromingscondities in contact met zwavelzuur een dunne laag ijzersulfaat op het oppervlak vormt met een vergelijkbare vertragende werking op de corrosie.

Kogelafsluiters zijn ontworpen om te worden gebruikt in twee posities: helemaal open of helemaal dicht. De kogelafsluiter in de zwavelzuurleiding aan de butaan/buteen-zijde kon niet helemaal geopend worden omdat de hendel van de hierboven gelegen kogelafsluiter in de zwavelzuurleiding in de weg zat. De opening in de kogel stond daardoor niet evenwijdig met de stroomrichting van het zwavelzuur. Hierdoor ontstonden er turbulente condities in de kogelafsluiter, waardoor corrosie versneld kon optreden. Ook kon de corrosieve vloeistof aan de buitenzijde van de kogel in de afsluiter stromen, waardoor het binnenoppervlak van het huis van de afsluiter werd aangetast door corrosie.

Een correcte bediening is sinds de inbedrijfname van de afsluiter in 1991 niet mogelijk geweest. Sinds deze tijd heeft turbulente stroming ervoor gezorgd dat de kogelafsluiter en met name het uiteinde van de spindel versneld is aangetast door corrosie. De aantasting van het uiteinde van de spindel is zodanig ver doorgevoerd dat ook de verbrede ring is opgelost. De spindel heeft op scherp gestaan. Uiteindelijk is de spindel losgekomen uit de kogelafsluiter bij het bedienen van de hendel.

De situatie dat een afsluiter niet goed kon worden bediend komt volgens medewerkers van Shell vaker voor. Op sommige plaatsen in de fabriek waar de hendels van de afsluiters elkaar in de weg zitten, is ervoor gekozen om de hendels andersom te monteren of in te korten zodat deze wel volledig geopend of gesloten kunnen worden.

Uit het materiaalkundig onderzoek is ook gebleken dat de chemische samenstelling van de spindel niet voldeed aan de eisen voor roestvast staal (type 316). Er was te weinig molybdeen aanwezig in het materiaal van de spindel, waardoor de weerstand tegen corrosie minder was dan van roestvaststaal wat wel voldoet aan de specificatie. Dit heeft bijgedragen aan de vastgestelde versnelde corrosie.

De afsluiter die gefaald heeft, is 15 jaar in gebruik geweest. In deze periode (2003) is de materiaal selectie bij Shell voor afsluiters in de zwavelzurige omgeving, waarin de afsluiter opereerde, gewijzigd. Er worden nu afsluiter types gebruikt die meer bestand zijn tegen corrosie, zoals afsluiters met kunststof binnenwerk. Het is gebruikelijk bij Shell om de conditie van afsluiters af te leiden aan inspecties van het aangrenzende leidingwerk, omdat de levensduur van een afsluiter vrijwel altijd die van de leiding ruim overstijgt. Veelal worden de afsluiters vervangen wanneer de afsluiter zwaar te bedienen is of niet meer goed afsluit (afnemende functionaliteit). Dit geschiedt in de regel veel eerder dan dat vervanging nodig is als gevolg van verlies van de integriteit van een afsluiter. De afsluiters bij Shell die in een corrosief (zwavelzurig) milieu opereren zijn in de loop der jaren vervangen door afsluiters met een kunststof binnenwerk; het gefaalde exemplaar echter niet⁸. Hierdoor is een situatie ontstaan waarbij de afsluiter niet voldeed aan de nieuwe materiaalspecificaties van het bedrijf.

Een andere bevinding ten aanzien van het onderhouds- en vervangingsbeleid van afsluiters is dat het afwijkend gebruik van de afsluiter dit beleid heeft ondermijnd. Doordat de afsluiter niet geheel geopend kon worden, nam de integriteit van de afsluiter veel sneller af dan dat van het omliggende leidingwerk. Het onderhouds- en vervangingsbeleid is gebaseerd op indirecte indicatoren (conditie van omliggende leidingwerk, functionaliteit van de afsluiter). Hierdoor is de opgetreden corrosie in de afsluiter niet aan het licht gekomen voordat het voorval zich voordeed.

⁸ In dit onderzoek is niet nagegaan waarom de afsluiter niet vervangen is.

Getroffen maatregelen door Shell Chemie Nederland B.V. na het voorval

Naar aanleiding van het incident heeft Shell de volgende acties uitgevoerd:

- De kogelafsluiter aan de buteen/butaan zijde in de zwavelzuurleiding is vervangen en kan nu geheel geopend worden.
- Door middel van niet-destructief onderzoek (NDO⁹) zijn alle afsluiters in de fabriek van het type, dat tijdens het voorval heeft gefaald, onderzocht. Hieruit bleek dat één andere afsluiter in meer corrosief zwavelzurig milieu ook was aangetast. Deze afsluiter is ook vervangen.
- Shell heeft een advies geformuleerd over de materiaalkeuze of andere wijze van veiligstelling van afsluiters in de zwavelzuursectie van de oplosmiddelen fabriek.

CONCLUSIES

Het loskomen van de spindel uit het huis van de kogelafsluiter in de zwavelzuurleiding is het gevolg van versnelde corrosie aan de binnenzijde van de afsluiter. Versnelde corrosie heeft kunnen plaatsvinden door turbulente vloeistofcondities in de afsluiter die de vorming van een tegen corrosie beschermende laag hinderden.

De turbulente vloeistofcondities ontstonden doordat de afsluiter niet in lijn met de ontwerpstandaard functioneerde. De hendels van twee boven elkaar geplaatste kogelafsluiters waren zo gemonteerd dat deze elkaar in de weg zaten en één van de afsluiters niet geheel geopend kon worden. Deze positie van de kogelafsluiter leidde tot de turbulente vloeistofstroom in de afsluiter.

Ook het feit dat de chemische samenstelling van de spindel niet voldeed aan de eisen voor roestvast staal (type 316) heeft eraan bijgedragen dat corrosie versneld plaatsvond.

Ook wordt geconcludeerd dat het feit dat de afsluiter functioneerde op een manier waarvoor het niet bedoeld is, het gehanteerde onderhouds- en vervangingsbeleid van de afsluiters heeft ondermijnd. Dit beleid is gebaseerd op indirecte indicatoren (conditie van omliggende leidingwerk, functionaliteit van de afsluiter) waardoor de opgetreden corrosie in de afsluiter niet aan het licht kwam en deze niet tijdig werd vervangen.

BIJLAGE A: COMMENTAAR BETROKKEN PARTIJ

Een conceptrapport is ter beoordeling op feitelijke onjuistheden aan de direct betrokken partij voorgelegd, conform de Rijkswet Onderzoeksraad voor Veiligheid. De Onderzoeksraad heeft het ontvangen commentaar, voor zover het tekstuele en feitelijke onjuistheden betreft, verwerkt in het definitieve rapport. De letterlijke commentaren die de Raad niet heeft verwerkt worden indien van toepassing in deze bijlage genoemd en voorzien van de redenen hiervoor.

De inzageversie van dit rapport is voorgelegd aan de volgende partij:

- Shell Nederland Chemie B.V.

⁹ NDO is een onderzoeksmethode waarbij m.b.v. röntgenstraling of radioactiviteit een "foto" wordt gemaakt om de kwaliteit van het materiaal te kunnen beoordelen zonder het materiaal te beschadigen.