

Inhoud

1	Module 6: Cluster Fabricage en opslag van gassen	3
2	Installatie 1: productie van gassen	4
2.1	Typen processen voor de fabricage van gassen	4
2.2	LOC Scenario's Pressure Swing Adsorption (PSA-)unit	5
2.3	LOC-scenario's cryogene luchtscheidingsinstallaties	8
2.4	LOC-scenario's elektrolyseproces t.b.v. chloorgasproductie	8
2.5	LOC-scenario's ammoniaksyntheseprocess	9
3	Installatie 2: Biogasopslag	12

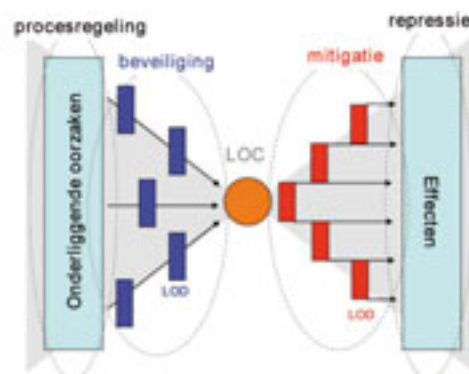


1 Module 6: Cluster Fabricage en opslag van gassen

Deze module dient gehanteerd te worden naast de Algemene Module, die informatie bevat over onder andere:

- Soorten scenario's;
- Ontstekingsbronnen;
- Beoordeling LOD's;
- Vuistregels en schema's.

Deze module beschrijft de denkbare scenario's voor het beperken, beheersen en/of bestrijden van een incident bij de fabricage van gassen. Bij de uitwerking van de verschillende processen wordt een structuur aangehouden die is gebaseerd op het 'vlinderdas'-model. Hiermee wordt beoogd de herkenbaarheid en logische opbouw van een scenario met al zijn deelaspecten te benadrukken.



Het is mogelijk dat op één inrichting verscheidene installaties aanwezig zijn die niet in deze Module voorkomen. In dat geval wordt verwezen naar de overige Modules. De Modules moeten dan in samenhang met elkaar worden gebruikt.

2 Installatie 1: productie van gassen

De onderstaande tabel geeft een overzicht van de scenario's. Het betreft zowel de reële als de typerende, generieke en specifieke scenario's voor de productie van gassen:

Directe oorzaken	type Loss Of Containment			
	Instantaan	10 minuten	D>10 mm	Spill
Corrosie		S (T/E/B)	S (T/E/B)	S (B)
Impact	G (T/E/B)	G (T/E/B)	G (T/E/B)	G (B)
Operatorfout			G (T/E/B)	G (B)
Overdruk	S (T/E/B)	S (T/E/B)	S (T/E/B)	S (B)
Wijziging/onderhoud			G (T/E/B)	G (B)

T = toxische wolk / E = explosie / B=brand / G=generiek / S=specifiek

Naast alle generieke faalorzaken - zoals impact, operatorfout en defecte/foute onderdelen - is de belangrijkste, specifieke en directe oorzaak voor het falen van een productie-unit: acute corrosie-effecten en een te hoge gasdruk. In de paragrafen 2.2 t/m 2.4 zullen de LOC-scenario's voor de verschillende units worden behandeld.

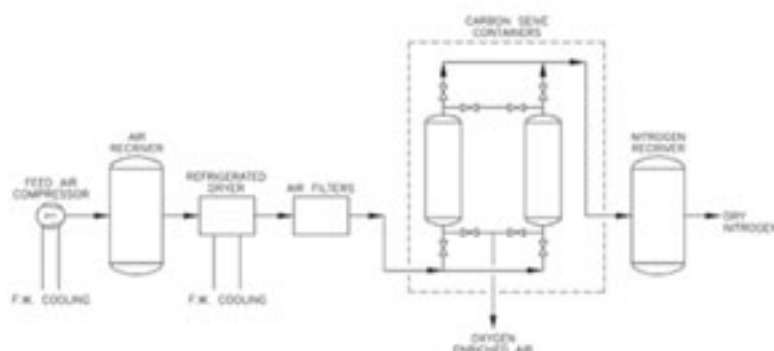
2.1 Typen processen voor de fabricage van gassen

2.1.1 Fysische scheiding

Gassen kunnen worden verkregen door fysische scheidingsprocessen (zoals gefractioneerde destillatie) van gasmengsels en/of gemaakt worden door chemische reacties.

De fysische scheiding van gassen uit lucht, zoals zuurstof (O₂) en stikstof (N₂), gaat gepaard met temperatuur- en/of drukeffecten.

Absorptieprocessen, zoals Pressure Swing Adsorption (PSA), vinden plaats onder verhoogde druk en berusten op de selectieve adsorptie.



Cryogene luchtscheiding berust op het verschil in kookpunt tussen zuurstof (-183 °C) en stikstof (-196 °C). Deze vorm van destillatie is meer geschikt voor grootschalige toepassingen dan PSA.

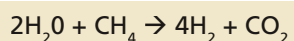
Gasproducenten van industriële gassen zijn verenigd in het EIGA (European Industrial Gases Association). Het EIGA heeft een omvangrijke database met veiligheidsdocumentatie. Deze informatie kan gehanteerd worden bij het beoordelen van de installaties en is dus door de producenten zelf opgesteld (www.eiga.be).

2.1.2 Chemische productie

Voor chemische productie van gassen kunnen drie principes worden onderscheiden:

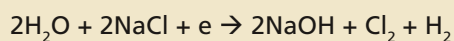
- Reforming;
- Electrolyse;
- Synthese.

Voor bulkproductie van waterstof wordt in de regel 'steam reforming' toegepast waarbij methaan (CH₄) of LPG worden gedehydrogeneerd. Onder toevoeging van oververhitte stoom wordt waterstof gewonnen onder vorming van koolstofdioxide:



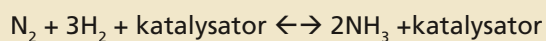
Waterstof, indien gemengd met lucht (knalgas), is uitermate explosiegevoelig.

De elektrolyse van keukenzout (NaCl) levert chloorgas (Cl₂). Het neveneffect van dit proces is waterstof (H₂). Een ander bijproduct is natriumhydroxide (NaOH):



Chloor zelf is een zeer toxisch gas.

Synthese van gassen berust op het samenbrengen van chemische stoffen die reageren tot een gas. Zo wordt ammoniak (NH₃) gevormd door de hydrogenering van stikstof uit de lucht (al dan niet fysisch gescheiden) en waterstof (ontleding) onder toevoeging van een katalysator:



Ammoniak is een toxisch gas.

2.2 LOC Scenario's Pressure Swing Adsorption (PSA)-unit

2.2.1 Ontbranding adsorptiebed (nageschakelde) PSA-unit

Karakteristieken

De winning van zuurstof door gebruik te maken van PSA kan een tweetrapsuitvoering zijn. Na de eerste stap wordt het zuurstofrijke mengsel (95%) over een tweede trap gevoerd om de resterende inerte gassen en kooldioxide te verwijderen. Dit gebeurt typisch over een bed van actieve kool. Bij de 'juiste' temperatuur en zuurstofconcentratie kan het actiefkoolbed ontbranden. Hierdoor kan de druk van dit systeem - dat reeds onder druk staat (1,5 - 3 bar) - oplopen tot boven de ontwerpdruk van de behuizing. Het is heel moeilijk om een brand in een actief koolbed te doven.

Onderliggende oorzaken LOC

- Te hoge procestemperatuur;
- Vervuild koolbed.

Procesregeling (preventieve LOD's)

- Temperatuurbewaking. Een stijging van meer dan 10 oC binnen 10 minuten kan betekenen dat er sprake is van brand. Aantallen en locatie van de thermokoppels voor het detecteren van de temperatuur is hierbij cruciaal;
- CO-meting IN HET BED. Aantallen en locatie van de thermokoppels voor het detecteren van de temperatuur zijn hierbij cruciaal;
- Warmtewisselaar na compressie om warmte te onttrekken aan het gas.

Veiligheden (correctieve LOD's)

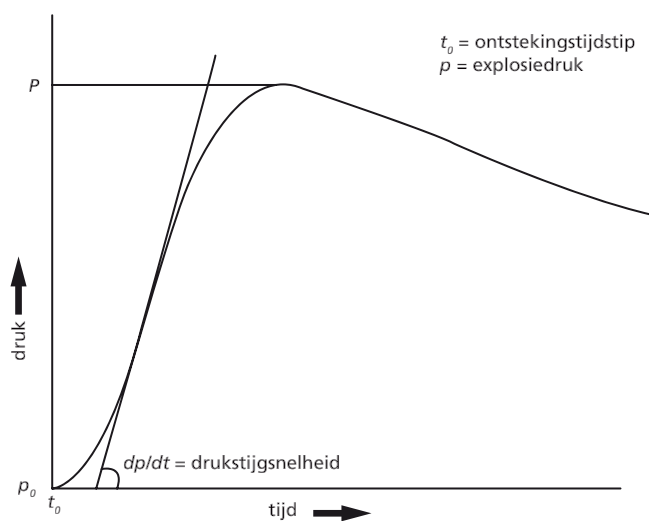
- Drukontlasting;
- Noodstort actief koolbed (is niet altijd mogelijk);
- Stikstofsuppletie. Bij grote systemen (vanaf volume met actieve kool van 1 m3) die beschikken over een stikstofaanvoer per pijpleiding, kan overwogen worden om langdurig stikstof aan het bed te suppleren terwijl de temperatuur in het bed gemonitord wordt.

Waarschijnlijke LOC scenario's

- Drukontlasting naar omgeving. Dit zal doorgaans plaatsvinden op een zogeheten veilige locatie;
- Lekkage. Dit moet worden gezien als een verzamelnaam voor alle LOC's die optreden als gevolg van het falen van 'zwakke' onderdelen die aan de reactor zijn gekoppeld. Denk hierbij aan o.a. lekkende flensverbindingen, pakkingen en lasnaden;
- Falen van de behuizing. Dit is de situatie die de grootste effectafstanden oplevert. Als gevolg van het niet (goed) functioneren van de veiligheidskleppen, zal er verdere drukverhoging optreden met kans op het overschrijden van de ontwerpdruk van de unit.

Kanttekening

Het belangrijkste criterium voor de beheersbaarheid van deze ongewenste reacties is de snelheid waarmee de druk zich opbouwt (dp/dt). We noemen de drukstijging 'explosief', als de $dp/dt > 1\text{bar/s}$ is.



Een vuistregel voor het inschatten van de maximale explosiedruk is dat deze een factor 8-10 hoger ligt dan de oorspronkelijke druk van het gas.

Repressie (beperken, beheersen, bestrijden)

Voor de mobiele bestrijding wordt verwezen naar de Algemene Module. Indien er vast opgestelde koelinstallaties aanwezig zijn, zullen dit deluge-installaties zijn die voor de uitwendige koeling van het systeem kunnen zorgdragen. Deze koeling heeft geen enkel indringend effect op de inhoud van de installatie. De deluge-installatie beschermt eigenlijk alleen tegen warmte-invloeden van buitenaf. De vastopgestelde installaties dienen te zijn gebaseerd op een geschikte norm, zoals de NFPA 15 en/of NFPA 16.

2.2.2 Overige overdrukscenario's

Voor alle overige, generieke overdrukscenario's gelden in hoofdlijnen dezelfde overwegingen. Ook hier zal in de overweging van maatregelen rekening moeten worden gehouden met de snelheid van drukopbouw (dp/dt) en de dynamiek van de drijvende kracht achter de drukopbouw (instantaan, continue, discontinue). Voorbeelden van overige onderliggende oorzaken voor drukopbouw zijn o.a.:

- Drukpuls uit andere delen van de installatie;
- Falende drukregeling (gas);
- Overcompressie van gassen door verstoppingen of te hoge compressorinstellingen;
- Overvullen van (atmosferische) vaten.

2.2.3 Corrosie PSA unit

Karakteristieken

PSA is geschikt voor het scheiden van toxische en niet-toxische gassen. De gevolgen van uitstroom van bijvoorbeeld gevaarlijke stoffen als ammoniak (NH₃) en chloor (Cl₂), zijn alom bekend. Aan de scheiding van omgevingslucht zijn echter ook risico's verbonden. Zo is zuurstof (O₂) een brandbevorderend gas. Verhoogde concentraties zuurstof zijn ook schadelijk voor de mens (verbranding luchtwegen). Verder zijn stikstof (N₂) en koolstof-dioxide (CO₂) zuurstofverdringers.

Letaliteit	30 minuten	10 minuten	1 minuut
1%	15,4 vol%	14,1 vol%	10,2 vol%
50%	12,2 vol%	10,2 vol%	4,1 vol%
95%	9,0 vol%	6,1 vol%	-

Tabel 2.1 Relatie tussen letaliteit, concentratie zuurstof in lucht en tijdsduur

Onderliggende oorzaken LOC

- Ontwerpfout (o.a. verkeerd materiaal, verkeerde/ontbrekende lining);
- Installatiefout (o.a. beschadiging, slechte kwaliteit);
- Beschadiging (bijvoorbeeld tijdens onderhoud);
- Afwijkende procescondities (met name temperatuur);
- Vervuild actief koolbed.

Procesregeling (preventieve LOD's)

- Procedures voor ontwerp, inkoop, installatie en gebruik;
- Periodiek onderhoud en periodieke inspectie;
- Drukmeting.

Veiligheden (correctieve LOD's)

- Noodstop (stoppen compressor + drukontlasting unit)

Waarschijnlijke LOC scenario's

- Drukontlasting naar omgeving. Dit zal doorgaans plaatsvinden op een zogeheten veilige locatie;
- Lekkage. Dit moet worden gezien als een verzamelnaam voor alle LOC's die optreden als gevolg van het falen van 'zwakke' onderdelen die aan de reactor zijn gekoppeld. Denk hierbij aan o.a. lekkende flensverbindingen, pakkingen en lasnaden;
- Falen van de behuizing. Dit is de situatie die de grootste risicoafstanden oplevert. Een zwak punt in een lasnaad kan voldoende zijn om de gehele lasnaad te doen bezwijken (openscheuren).

Repressie (beperken, beheersen, bestrijden)

- PBM's (bijv. onafhankelijke adembescherming);
- Gasmeting met alarmering en/of systeemactie;
- Ventilatie;
- Verdunnen/neerslaan gaswolk middels waterscherm.

Kanttekening

- Ventilatie is veelal berekend op diffuse bronnen bij normale procesvoering. Bij significante LOC's is dit niet in alle gevallen toereikend;
- Bij scheiding van lucht zal - omdat de lucht onder druk komt - de in de lucht aanwezige olie (als aerosol aanwezig) vrijkomen. In de praktijk staan PSA-installaties in gesloten ruimtes waar de olie wordt afgetapt in open bakken. Omdat er zuurstof wordt verrijkt in deze ruimtes heerst er altijd een licht verhoogde zuurstofconcentratie en wel zodanig dat daarbij de olie gemakkelijker kan ontsteken.

2.3 LOC-scenario's cryogene luchtscheidingsinstallaties

Voor cryogene luchtscheidingsinstallaties gelden in hoofdlijnen dezelfde risico's als bij het PSA-proces (m.u.v. inwendige ontbranding zoals in paragraaf 2.2.1 aangegeven). Cryogene luchtscheidingsinstallaties bezitten wel een grotere doorzet.

2.4 LOC-scenario's elektrolyseproces t.b.v. chloorgasproductie

2.4.1 Brand/explosie door waterstof (snelle ontbranding)

Karakteristieken

De vorming van waterstof (H_2) is inherent aan de productie van chloorgas uit een keukenzoutoplossing ($NaCl$ aq). Waterstof is uitermate explosiegevoelig indien dit is gemengd met lucht (knaalgas). Dit kan leiden tot het exploderen van één of meerdere elektrolysecellen met als mogelijke gevolgen vervolgvand, letstel door fragmentatie en opspattend natronloog ($NaOH$) of vergiftiging door vrijkomend chloorgas.

Onderliggende oorzaken LOC

- Vorming explosief mengsel met zuurstof

Procesregeling (preventieve LOD's)

- LEL meting;
- Explosie veilige instrumentatie en zonering.

Veiligheden (correctieve LOD's)

- Noodstop

Waarschijnlijke LOC scenario's

- Het falen van één of meerdere electrolysecellen

Kanttekening

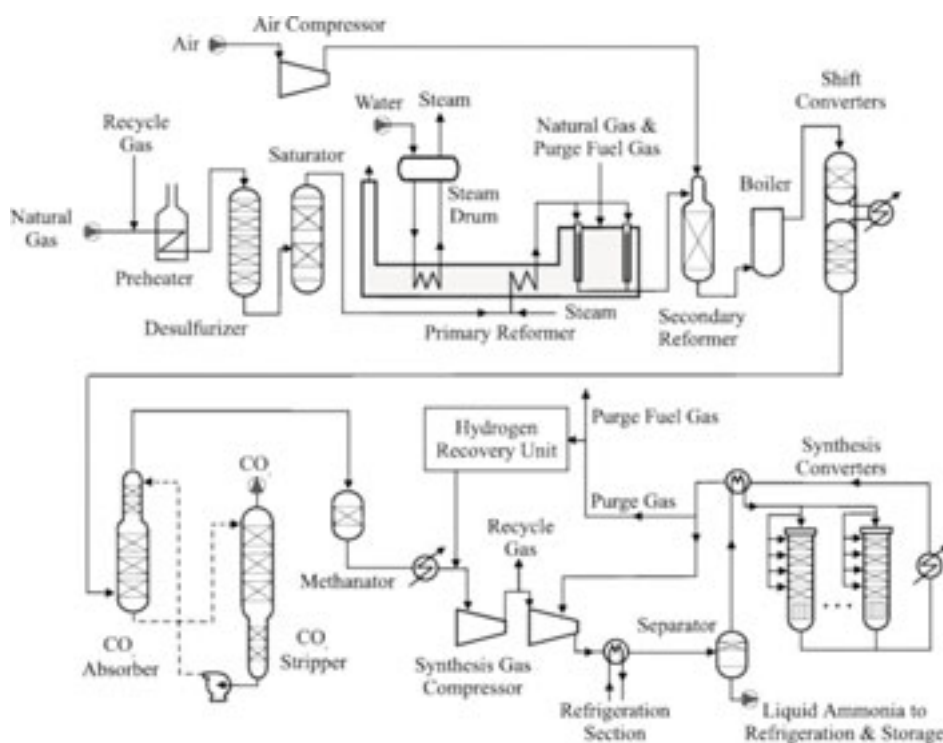
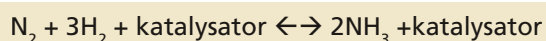
Een cel bevat zowel chloorgas als natronloog (ca. 30%). Bij een explosie spat het natronloog in het rond en zal het chloorgas zich snel verspreiden in het gebouw waar de elektrolyse staat.

Repressie (beperken, beheersen, bestrijden)

- Voor de mobiele bestrijding wordt verwezen naar de Algemene Module. Indien er vastopgestelde installaties aanwezig zijn, zullen dit voornamelijk deluge-installaties zijn. De vastopgestelde installaties dienen te zijn gebaseerd op een geschikte norm, zoals de NFPA 15 en/of NFPA 16;
- PBM's (bijvoorbeeld onafhankelijke adembescherming);
- Ventilatie;
- Inblokken.

2.5 LOC-scenario's ammoniaksyntheseproses

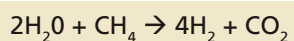
Een synthesegasmengsel van stikstof en waterstof wordt in de juiste verhouding en onder hoge druk over een katalysator geleid, waarop de bindingsreactie plaatsvindt:



Figuur 2.1 Een gangbaar proces voor ammoniaksynthese (Kellogg)

2.5.1 Brand/explosie door waterstof (snelle ontbranding)**Karakteristieken**

Voor bulkproductie van waterstof wordt 'steam reforming' toegepast waarbij methaan (CH_4) of LPG worden gedehydrogeneerd. Onder toevoeging van oververhitte stoom wordt waterstof gewonnen onder vorming van koolstofdioxide:



Waterstof, indien gemengd met lucht (knalgas), is uitermate explosiegevoelig.

Onderliggende oorzaken LOC

- Vorming explosief mengsel met zuurstof

Procesregeling (preventieve LOD's)

- LEL-meting;
- Explosie veilige instrumentatie en zonering;
- Aarding.

Veiligheden (correctieve LOD's)

- Noodstop;
- Drukontlasting (bijv. breekplaat).

Waarschijnlijke LOC scenario's

- Het explosief falen van installatieonderdelen met rondvliegende brokstukken.

Kanttekening

Afhankelijk van de rijkweidte van de explosie, kunnen delen van de fabriek waar ammoniak aanwezig is, worden geraakt door brokstukken. Het gevolg hiervan is het ongewenst vrijkomen van ammoniak, met vooral toxische effecten.

Repressie (beperken, beheersen, bestrijden)

- Voor de mobiele bestrijding wordt verwezen naar de Algemene Module. Indien er vastopgestelde installaties aanwezig zijn, zullen dit voornamelijk deluge-installaties zijn. De vastopgestelde installaties dienen te zijn gebaseerd op een geschikte norm, zoals de NFPA 15 en/of NFPA 16;
- PBM's (bijv. onafhankelijke adembescherming);
- Ventilatie;
- Inblokken.

2.5.2 Overcompressie van de ammoniaksynthese

Karakteristieken

Het betreft hier een zogenaamde evenwichtsreactie. Er stelt zich een evenwicht in, afhankelijk van druk en temperatuur. Door het gasmengsel na de reactie af te koelen wordt het verkregen ammoniakgas vloeibaar. Deze vloeibare ammoniak wordt afgescheiden en naar de verwerkende installaties gevoerd. Het resterende gasmengsel wordt weer teruggevoerd naar de compressor en met het vers aangevoerde mengsel opnieuw over de katalysator geleid, waarbij dan wederom ammoniak wordt gevormd.

Onderliggende oorzaken LOC

- Compressorinstelling;
- Verstopping/blokkade;
- Drukregeling faalt.

Procesregeling (preventieve LOD's)

- Drukregeling.

Veiligheden (correctieve LOD's)

- PSH-actie (compressorstop);
- Drukontlasting.

Waarschijnlijke LOC-scenario's

- Drukontlasting naar de omgeving. Dit zal doorgaans plaatsvinden op een zogeheten veilige locatie;
- Lekkage. Dit moet worden gezien als een verzamelnaam voor alle LOC's die optreden als gevolg van het falen van 'zwakke' onderdelen die aan de reactor zijn gekoppeld. Denk hierbij aan o.a. lekkende flensverbindingen, pakkingen en lasnaden;
- Het falen van de behuizing. Dit is de situatie die de grootste effectafstanden oplevert. Als gevolg van het niet (goed) functioneren van de veiligheidskleppen zal er verdere drukverhoging optreden met kans op het overschrijden van de ontwerpdruk van het systeem.

Repressie (beperken, beheersen, bestrijden)

- Voor de mobiele bestrijding wordt verwezen naar de Algemene Module. Indien er vastopgestelde installaties aanwezig zijn, zullen dit voornamelijk deluge-installaties zijn. De vastopgestelde installaties dienen te zijn gebaseerd op een geschikte norm, zoals de NFPA 15 en/of NFPA 16;
- PBM's (bijv. onafhankelijke adembescherming);
- Ventilatie;
- Inblokken.

Kanttekening

- Raadpleeg tijdens inspectie de HAZOP van de installatie om een juist beeld te krijgen van de verwachte oorzaken en gevolgen, de gekozen procesregeling en de beveiligingsfilosofie;
- Ammoniak is giftig bij inhalatie. Ook kan ammoniak samen met met lucht een explosief mengsel vormen, maar de ontstekingsenergie die noodzakelijk is voor een explosie is dusdanig groot dat er bij ontlading door statische elektriciteit een zeer kleine kans bestaat op ontsteking. Warmteontwikkeling door wrijvingsenergie en open vuur zijn belangrijkere oorzaken. PGS 13 zegt hierover verder dat de kans op het ontstaan van brand en explosie vrijwel uitsluitend bestaat in slecht geventileerde ruimten.

3 Installatie 2: Biogasopslag

Dit hoofdstuk behandelt alleen de atmosferische opslag van gassen in de bioindustrie. De opslag van cryogene en tot vloeistof verdichte gassen wordt omschreven in Module 1 'Cluster Bulk op- en overslag van vloeibare stoffen'. Voor transport en opslag in emballage wordt verwezen naar Module 3 'Cluster Op- en overslag van verpakte (emballage) gevaarlijke stoffen'.

Biogasproductie komt niet altijd precies overeen met de brandstofbehoefte van de warmtekrachtkoppeling. Het biogas kan worden opgeslagen in een gaszak die bijvoorbeeld boven in de vergister geplaatst kan worden. Als de elektriciteitsproductie op de pieken in de stroomvraag wordt afgestemd, is er een relatief grote gaszak nodig met een opslagcapaciteit van ongeveer één dag. De grootte van de gaszak hangt dus af van het doel dat wordt nagestreefd met de elektriciteitsproductie. Voor de biogasbuffer wordt echter steeds meer een staande vergister gebruikt met als gecombineerd doel vergisting, ontzwaveling en biogasbuffering.

De onderstaande tabel geeft een overzicht van de scenario's. Het betreft zowel de reële als de typerende, generieke en specifieke scenario's voor de opslag van biogas:

Directe oorzaken	type Loss Of Containment			
	Instantaan	10 minuten	D>10 mm	Spill
Betonrot		G (T/E/B)	G (T/E/B)	G (B)
Impact	G (T/E/B)	G (T/E/B)	G (T/E/B)	G (B)
Overdruk	S (T/E/B)	S (T/E/B)	S (T/E/B)	S (B)

T = toxische wolk / E = explosie / B=brand / G=generiek / S=specifiek

Naast alle generieke faaloorzaken - zoals aantasting van betonnen vergisterwand (door o.a. sulfides) en impact (beton en kunststof delen) - is de belangrijkste, specifieke directe oorzaak voor het falen van een gaskoepel: het exploderen van de inhoud.

Gelet op de nagenoeg atmosferische omstandigheden van de opslag, zijn er geen significante effecten voor de externe veiligheid (in het kader van PR, GR en domino-aanwijzing) te verwachten. Letselschade in de nabije omgeving is niet uit te sluiten.

Alle te nemen maatregelen zijn over het algemeen generiek van aard met betrekking tot brand- en explosieveiligheid. Voor mobiele bestrijding: zie de Algemene Module.