



## Zelfonderhoudende ontbinding van meststoffen in een droger

Het ongeval deed zich voor in de granulatieafdeling van een bedrijf dat samengestelde meststoffen produceert. Tijdens normale productieactiviteiten is in een droger ontbinding van meststoffen opgetreden. De daarmee gepaard gaande rookontwikkeling bemoeilijkte de evacuatie van de werkplaats en leidde tot intoxicatie van verscheidene operatoren.

### ***Relaas van de feiten***

Rond 7u 's morgens stelde de operator bij het opstarten van de afklophamers van de droger een aanzienlijke rookontwikkeling vast aan de inlaat van de droger. Hij herkende onmiddellijk de karakteristieke geur van rookgassen die gevormd worden bij de ontbinding van meststoffen. De rook vulde zeer snel de werkhal. Er werd daarop beslist het algemene evacuatiealarm voor de ganse site te activeren.

Twee operatoren vluchtten naar de controlekamer, maar moesten ook deze verlaten toen bleek dat ze onvoldoende hermetisch afgesloten was. Een van de operatoren hoorde net voor het verlaten van de controlekamer de bestuurder van de rolbrug via zijn walkie-talkie melden dat de ganse productiehal met rook gevuld was en dat hij overging tot evacuatie. Door de aanzienlijke rookontwikkeling in die hal en de beperkte zichtbaarheid, vluchtte de bestuurder niet via de normale evacuatieweg. Hij beschikte enkel over een filtervluchtmasker zonder oogbescherming. Niets meer ziend en bijna stikkend, besliste hij ten slotte om een gevelplaat te breken en op het dak van een tank te springen. Hij werd kort daarop gered door de interventiediensten en onmiddellijk door de hulpdiensten verzorgd (geschatte evacuatie-tijd: 20 à 25 minuten).

Na de evacuatie van de site besliste men de droger met water te blussen via een daartoe voorziene inlaat. De rookgassen die in de droger aanwezig waren, werden naar de gaswasser gestuurd, waar een groot deel van de rookgassen geresorbeerd werden. Door water toe te dienen aan de droger en door de automatische watertoevoer naar de gaswasser, werd de ontbinding gestopt en bleven de externe gevolgen beperkt (er werden geen stikstofdioxiden gemeten).

De meststof die op de dag van het ongeval werd gedroogd, was een samengestelde NPK meststof met samenstelling 12/12/17. Dit soort meststof is niet in staat tot zelfonderhoudende ontbinding. De meststof werd al gedurende 15 uren voor het ongeval geproduceerd.

Daarvoor werd een product met samenstelling 15/7/10 geproduceerd. Hoewel ook dit type theoretisch niet in staat is tot zelfonderhoudende ontbinding, hadden testen tijdens de productie aangewezen dat het ontbond met een snelheid van 5 tot 10 cm/u (wat gering is). De voeding van de grondstoffen werd daarom aangepast. Van de 900 ton die tijdens die batch werd geproduceerd, was slechts 600 ton van het type met mogelijkheid tot zelfonderhoudende ontbinding. De volgende 300 ton was niet langer in staat tot een dergelijke ontbinding, zoals bleek uit de testen op het product.

Dit betekent dat er in de droger al gedurende 15 uren geen meststof meer aanwezig was met gevaar voor zelfonderhoudende ontbinding.

Het is echter mogelijk dat een zekere hoeveelheid meststof met gevaar voor zelfonderhoudende ontbinding van de voorgaande productie (15/7/10) accumuleerde aan de schrapers van de droger. Een lange blootstelling aan een hoge temperatuur kan geleid hebben tot de ontbinding van dit stagnerend product. De temperatuur aan de tweede rij schrapers (plaats waar ontbindingsproducten werden teruggevonden) moet ongeveer 250 °C geweest zijn, gegeven dat de temperatuur aan de ingang van de droger 300 °C bedroeg. De stagnatie van deze stoffen in de droger gedurende een abnormale lange tijd en bij een hogere temperatuur dan normaal, leidde tot een trage en latente zelfonderhoudende ontbinding. Door de daarbij gepaard gaande temperatuurstijging zijn de meststoffen die in productie waren, beginnen te smelten.

De vrijzetting van de rook in de werkhal was te wijten aan het niet detecteren van de ontbinding en het smelten van de meststoffen in de droger, ondanks de temperatuursmeting aan de ingang en aan de uitgang van de droger. In normale omstandigheden is de droger in lichte onderdruk. Door de grote hoeveelheid bij de ontbinding gevormde rookgassen en omdat de toevoer van verdunningslucht aan de ingang van de droger niet werd gestopt door de operatoren, kwam de droger in overdruk. De verdunningslucht wordt in normaal bedrijf continu toegevoegd om de verbranding in de brander te bevorderen en in het bijzonder om een warme stroom van lucht te creëren ter droging van het product.

De operatoren konden niet in de controlekamer blijven omdat deze niet gasdicht was. Ze konden hierdoor niet de nodige handelingen uitvoeren om de installatie veilig te stellen. Er was in de controlekamer ook geen ademhalingsbescherming aanwezig om op een veilige wijze te kunnen evacueren. Een veilige evacuatie van de rolbrug werd bemoeilijkt door een tekort aan licht en een niet adequaat PBM.

Drie werknemers werden een dag gehospitaliseerd voor observatie (geen werkverlet) en één werknemer werd zwaar vergiftigd. Omdat de aan de droger verbonden gaswasser gedurende de ontbinding is blijven werken en voortdurend gevoed werd met water, werden de gassen gewassen en was er nagenoeg geen emissie naar de omgeving.

## **Productie van meststoffen**

In de granulatieafdeling worden samengestelde meststoffen geproduceerd. Deze samengestelde meststoffen hebben een zogenaamde formule NPK, NP, NK of PK. De "N" staat voor de samenstelling aan nitraat, de "P" voor fosfaat (in de vorm van superfosfaat of  $P_2O_5$ ) en de "K" voor kalium (die vaak wordt toegevoegd in de vorm van kaliumchlorides). Deze samenstellingen worden bereikt door in de granulator de benodigde grondstoffen, in vaste of vloeibare vorm, toe te voegen. De grondstoffen zijn:  $NH_3$ ,  $NASC$ ,  $P_2O_5$ ,  $KCL$ ,  $H_2SO_4$ .

Sommige samengestelde meststoffen (met nitraat, NPK) zijn gevoelig voor zelfonderhoudende ontbinding wanneer ze worden blootgesteld aan een warmtebron. Eens gestart, blijft de ontbindingsreactie doorgaan ook zonder verdere warmtetoevoer. De NPK meststoffen die in staat zijn tot een dergelijke ontbinding hebben doorgaans een "V" samenstelling, zijnde een min of meer equivalent gehalte aan "N" en "K" en een kleiner gehalte aan "P". Deze samenstelling wordt geanalyseerd en berekend aan de hand van de zogenaamde Morillon vergelijking. Deze vergelijking laat toe te bepalen of een bepaalde samenstelling al dan niet gevoelig is voor zelfonderhoudende ontbinding. Men tracht steeds buiten dit samenstellingsgebied te blijven.

De smeltemperatuur van meststoffen is ongeveer 170 °C. Eens deze meststoffen verhit worden tot boven hun smeltemperatuur, start de ontbinding. Bij 170 °C is de ontbindingsreactie endotherm en omkeerbaar. Bij een temperatuur hoger dan 185 °C is de reactie exotherm en irreversibel. De ontbindingsreactie van ammoniumnitraatmeststoffen gaat dan wel niet gepaard met significante mechanische effecten, er worden wel warme irriterende gassen gevormd (NH<sub>3</sub>, salpeterzuur, stikstofoxides). Deze NO<sub>x</sub> kunnen een soms rosse en irriterende rook veroorzaken. Hoe hoger de temperatuur, hoe groter de rookproductie. Inademing van de rook kan longoedeem veroorzaken.

Bepaalde elementen zoals koper en zwavel kunnen dit fenomeen katalyseren.

## Lessen

Verscheidene lessen kunnen getrokken worden uit dit ongeval:

- o Indien een afwijking van de procesparameters tot een gevaarlijke situatie kan leiden, is het belangrijk dat deze parameters continu worden opgevolgd en elke afwijking van de normale procesvoering snel wordt gedetecteerd. In voorliggend geval had een snelle detectie van de start van de ontbinding het ongeval kunnen voorkomen, of in elk geval de gevolgen kunnen beperken. De operatoren hadden, zoals voorzien in de procedure, na het stoppen van de verwarming (wat ze gedaan hebben) eenvoudigweg de toevoer van verdunningslucht kunnen stoppen. Het is dus nodig om, binnen de grenzen van de beschikbare technologie, geschikte detectiemiddelen te implementeren voor de kritieke procesparameters.
- o Indien acties getroffen moeten worden vanuit de controlekamer, moet de locatie en bescherming (bijvoorbeeld door overdruk) zodanig zijn dat ze ook bij een noodsituatie veilig is. Indien dit niet kan gegarandeerd worden, moeten noodmaatregelen kunnen geactiveerd worden van op een veilige plaats. Meer algemeen is de onafhankelijkheid en de effectiviteit van de maatregelen systematisch te analyseren in kader van de procesveiligheidsstudie.
- o Een veilige evacuatie is te allen tijde te garanderen. Bijzondere aandacht is nodig voor geïsoleerde werkposten en posten met beperkte toegankelijkheid zoals in dit geval de rolbrug. Ook de evacuatie van de controlekamer is te beschouwen. Een veilige evacuatie houdt in: voldoende verlichting en – indien er een risico is op intoxicatie of blootstelling aan gevaarlijke stoffen - adequate PBM's zoals autonome ademhalingsbescherming.
- o De basisles is dat de meest geschikte interventiestrategie en de benodigde interventiemiddelen bepaald moeten worden voor elk scenario van zwaar ongeval dat in de risicoanalyse wordt geïdentificeerd.

Deze nota verschijnt in de reeks "Lessen uit ongevallen". In deze reeks worden incidenten en ongevallen beschreven die zich in Belgische Seveso-bedrijven voordeden en onderzocht werden door de Afdeling van het toezicht op de chemische risico's. De bedoeling van deze nota's is het toegankelijk maken van lessen uit deze incidenten en ongevallen voor een groot publiek.

Deze nota werd opgesteld in samenspraak met het bedrijf waar het incident of ongeval zich voordeed. Om redenen van privacy en confidentialiteit werden gegevens die een identificatie van het betrokken bedrijf mogelijk maken en die niet nodig zijn voor de duidelijkheid van de lessen, niet opgenomen (zoals de plaats en datum van het ongeval, bepaalde technische gegevens van de installatie).

Meer "Lessen uit ongevallen" en informatie over preventie van zware ongevallen vindt u op: [www.werk.belgie.be/acr](http://www.werk.belgie.be/acr)

Deze nota mag vrij verspreid worden op voorwaarde dat het om de volledige nota gaat.  
Cette note est aussi disponible en français.

Kenmerk: CRC/ONG/022-N

Verantwoordelijke uitgever: FOD Werkgelegenheid, Arbeid en Sociaal Overleg

Publicatiedatum: september 2008