



Explosie en brand door de ongewenste vorming van waterstofazide (HN₃)

Na de vorming en de accumulatie van een schokgevoelige stof ontstond een explosie met daaropvolgend een brand in een productie-eenheid van farmaceutische verbindingen. De chemische reactie die de oorzaak was van de vorming van deze stof was vóór het ongeval niet voldoende gekend bij de onderneming.

De explosie vernietigde de leidingen en apparaten verbonden met de reactor. Een hevige brand ontstond in de reactorcel door de aanwezigheid van brandbaar koelmedium en bracht grote schade toe aan de binnenzijde van de reactorcel. Het ongeval veroorzaakte geen slachtoffers, maar een aantal tijdelijke maatregelen werden getroffen voor de veiligheid van de omwonenden. Gezien de schade aan het gebouw, werd de productie onderbroken voor enkele maanden.

Verslag van de feiten

Beschrijving van de installatie

De vorming van een gehydrateerd azide wordt uitgevoerd in een batch reactor bij atmosferische druk. Het eindproduct van de reactie wordt bekomen door verhitting van de oxazoline in de aanwezigheid van trimethylsilyl azide (TMSA) en een protisch oplosmiddel (t-butanol). Eenmaal gemengd, worden de producten geleidelijk aan verhit tot een temperatuur van 82 °C. De temperatuur wordt dan gestabiliseerd gedurende enkele uren tot het einde van de reactie. De temperatuur en druk worden bewaakt tijdens het ganse verloop van de reactie.

Aangezien de temperatuur zeer dicht bij het kookpunt van het oplosmiddel ligt, worden de dampen naar een condensor geleid en daar opnieuw vloeibaar gemaakt. Het condensaat wordt vervolgens teruggestuurd naar de reactor bij een temperatuur van 46°C. De dubbelwandige reactor wordt met stikstof geïnertiseerd. De binnenwand is uit email vervaardigd en de uitwendige leidingen zijn gemaakt van glas om de vorming van explosieve metaalaziden te voorkomen.

Oorsprong en beschrijving van het ongeval

De chemische reactie is gedurende vele jaren talloze malen uitgevoerd zonder incidenten. Desondanks was de kinetika van de reactie niet volledig gekend. Men meende dat het gebruik van TMSA niet tot een ongeval kon leiden in tegenstelling tot andere aziden die bekend stonden voor hun risico op explosieve ontbinding. Men was verder van de overtuiging dat het TMSA direct wegreageerde met de oxazoline met vorming van het afgewerkte product. Het oplosmiddel werd beschouwd als een louter oplosmiddel dat zelf niet reageerde.

Het onderzoek van het ongeval (ondersteund door talrijke laboratoriumstudies volgens de huidige technologie) heeft tot een beter begrip geleid van de kinetika van de reacties. Het bleek dat in aanvulling op de voorheen gekende reactie een parallelle reactie optreedt, met name dat de TMSA ook reageert met het oplosmiddel met vorming van waterstofazide (HN₃). Dit is een stof bekend voor zijn giftigheid en voor zijn instabiliteit en explosieve karakter. In vloeibare vorm, kan deze stof door trillingen of schokken explosief ontbinden. Alhoewel het bedrijf reeds in het verleden de aanwezigheid van HN₃ in kleine hoeveelheden had waargenomen via de aanwezige werkplaats-monitoring, werd vóór het ongeval de concentratie aan HN₃ in de gasfase in de reactor niet gecontroleerd. De aanwezigheid van NH₃ werd verklaard door de reactie van TMSA met vocht in de omgevingslucht.

De reactiesnelheid van de reactie die het HN3 produceert is in normale omstandigheden laag. Eenmaal gevormd, reageert het HN3 snel met de oxazoline met vorming van het eindproduct. Hierdoor treedt normaal geen accumulatie van HN3 op.

Om onbekende redenen, was de oxazoline grondstof gebruikt in de batch van het ongeval niet geheel gelijk aan die gebruikt in de vorige batchen. Het onderzoek heeft aangegeven dat de concentratie van kaliumzouten in de oxaline veel hoger was dan voorheen.

Testen werden uitgevoerd om het effect van dit hogere gehalte aan kalium op de reactie te bepalen. De resultaten toonden aan dat de snelheid van de reactie die het HN3 produceert zeer sterk toeneemt. Daarentegen is er geen invloed op de snelheid van de reactie tussen HN3 en oxazoline. Omdat hierdoor de productie van HN3 groter is dan het verbruik, was er vermoedelijk een opbouw van HN3 in de installatie.

Omdat de temperatuur in de reactor hoger is dan het kookpunt van HN3 (36 °C), is het HN3 verdampt en kwam het in de condensor en het nakoelsysteem terecht. Daar werd het vloeibaar en een deel accumuleerde vermoedelijk in vloeibare vorm in een koud punt na het koelsysteem. Uit het onderzoek bleek dat enkele tientallen grammen HN3 voldoende zijn om een explosie te veroorzaken. Schokken of trillingen in het systeem waren voldoende om de explosie te initiëren. Terwijl de reactor niet beschadigd werd, werden de glazen leidingen en de randapparatuur volledig vernietigd door de ontploffing en kwam het tot een plotse vrijzetting. Zo heeft onderzoek op de vervormingen van beschadigde glaspartikels van de leidingen aangewezen dat het glas het vermoedelijk als gevolg van de inwendige hoge druk moet begeven hebben.

De explosie veroorzaakte ook de ontsteking van de overige producten (o.a. t-butanol, licht ontvlambaar) die uit de leidingen na de reactor vrijkwamen. Het koelmiddel, hoewel niet ingedeeld als ontvlambaar, heeft een voldoende laag vlampunt om de brand die volgde op de explosie te blijven voeden. Omdat het circuit van het koelmiddel beschadigd was, kwam dit koelmiddel nog gedurende een beduidende tijd (maximum 30 minuten) vrij. De vrijstelling van koelmiddel werd gestopt via een laagniveau-beveiliging op de voorraadtank. Gezien het niveau-verschil tussen het werkniveau en het laag niveau is de vrijzetting van koelmiddel niet automatisch gestopt bij aanvang van het incident. Het vuur werd aldus verder onderhouden. De brandschade was voornamelijk aan de binnenzijde van de gecompartmenteerde reactorcel. De explosie zelf heeft het glaswerk van de installatie vernield en ook de metalen panelen weggeblazen van de gevel van de reactorruimte. Deze waren ontworpen als explosiepanelen.

Lessen

- Hoewel de chemische reactie reeds vele jaren toegepast werd, was vóór het ongeval de kinetica van de reactie niet volledig gekend. Door het gebrek aan deze kennis was het specifieke gevaar van de aanwezigheid van vloeibaar HN3 niet geïdentificeerd en waren er geen adequate maatregelen getroffen die dit ongeval hadden kunnen voorkomen. Elke chemische reactie moet in voldoende detail bestudeerd worden vóór de uitvoering ervan in een productie-installatie, om alle risico's te kunnen identificeren.
- Het mengsel van TMSA en een protisch oplosmiddel kan onder bepaalde voorwaarden aanleiding geven tot de vorming van HN3. Deze verbinding kan in vloeibare vorm een explosie veroorzaken door een schok. Het is noodzakelijk om de concentratie ervan bij de uitvoering van chemische reacties te controleren. Het bedrijf heeft besloten om aanvullend op de detectie van HN3 in het kader van de werkplaatsmonitoring (omwille van het toxische karakter van HN3), ook HN3-detectie in de gasfase van de reactor te voorzien. Afhankelijk van de gemeten concentratie zal het systeem een waarschuwing geven, de reactie afremmen of abrupt stoppen. Verwarming werd bijgeplaatst op kritische punten (koude plekken, lage punten, ...) om zoveel mogelijk te voorkomen dat HN3 condenseert en er een risico op explosie ontstaat.
- De concentratie van kaliumzouten verhoogt de productiesnelheid van HN3 maar heeft geen invloed op het verbruik ervan. Dit bevordert de ophoping van het product in de installatie. Om dit te voorkomen, zou voor elke batchvoeding de controle van de kaliumconcentratie moeten worden uitgevoerd. Er is een zeer groot aantal onzuiverheden die in kleine hoeveelheden aanwezig zijn in de grondstoffen. Om deze te controleren, heeft het bedrijf besloten om een methode van trendopvolging van de monsters (Statistical Process Control)

uit te werken. Hierdoor kan nagegaan worden of de samenstelling stabiel blijft zodat de reacties niet afwijken van hun normaal gedrag.

- Uiteraard, is het best om zo veel mogelijk het gevaar bij de bron te verwijderen en indien mogelijk gevaarlijke producten te vervangen door niet of minder gevaarlijke. In dit voorbeeld was het gebruik van een niet brandbare koelvloeistof beter geweest. Als het onmogelijk is deze vervanging door te voeren, dienen maatregelen genomen te worden om de risico's voldoende te beheersen. Een snelle detectie van een lek van de koelvloeistof en/of een detectie van de brand had bijvoorbeeld gekoppeld kunnen worden aan het afsluiten van de voeding van het koelmiddel (op voorwaarde dat een dergelijke beveiliging geen andere risico's introduceert). Aldus had de omvang van de brand beperkt kunnen worden.

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

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/039-N
Verantwoordelijke uitgever: FOD Werkgelegenheid, Arbeid en Sociaal Overleg
Redactie afgesloten op 8 februari 2012