

FOD WERKGELEGENHEID, ARBEID EN SOCIAAL OVERLEG
ALGEMENE DIRECTIE TOEZICHT OP HET WELZIJN OP HET WERK
DIRECTIE VAN DE CHEMISCHE RISICO'S

CHECKLIST



ETHYLEENOXIDE

Inleiding

Deze checklist is een inspectie-instrument van de Directie chemische risico's om op systematische wijze te onderzoeken in hoeverre installaties voor het behandelen van ethyleenoxide voldoen aan de huidige normen en de codes van goede praktijk.

In het kader van een open beleid van de dienst wordt de checklist eveneens vrij ter beschikking gesteld van de bedrijven, teneinde hen toe te laten zelf een onderzoek uit te voeren en er de gepaste conclusies uit te trekken ter verbetering van de preventie van zware ongevallen.

De checklist lijst een aantal risico's op die specifiek zijn voor de betrokken installaties en geeft een overzicht van de mogelijke maatregelen die voor deze risico's genomen kunnen worden. Deze risico's en maatregelen zijn grotendeels overgenomen uit standaarden en codes van goede praktijk. De checklist heeft echter niet de pretentie om volledig te zijn en kan dus niet als vervanging gebruikt worden voor een doorgedreven risicoanalyse door de exploitant.

Inhoudstafel

1	EIGENSCHAPPEN VAN ETHYLEENOXIDE	4
1.1	IDENTIFICATIE	4
1.2	FYSISCHE EIGENSCHAPPEN	4
1.3	CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN	6
1.3.1	<i>Reactiemechanisme</i>	6
1.3.2	<i>Typische reacties met verschillende stoffen</i>	6
1.3.3	<i>Polymerisatie</i>	7
1.3.4	<i>Decompositie</i>	7
1.3.5	<i>Isomerisatie</i>	7
1.4	GEVAREN VERBONDEN AAN ETHYLEENOXIDE	7
1.4.1	<i>Ontvlambaarheid</i>	7
1.4.2	<i>Decompositie</i>	8
1.4.3	<i>Exotherme reacties</i>	8
1.4.4	<i>Gezondheidsrisico's</i>	9
1.4.5	<i>Gevaren specifiek verbonden aan isolatiesystemen</i>	9
1.4.6	<i>Classificatie</i>	10
2	TOEPASSING VAN DE CHECKLIST	12
	REFERENTIES	13

BIJLAGE 1: PLANOP-analyse van de installaties

BIJLAGE 2: Veiligheidsafstanden

BIJLAGE 3: Verificatielijsten

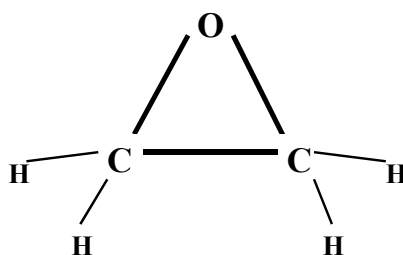
1 Eigenschappen van ethyleenoxide

1.1 Identificatie

Ethyleenoxide (EO) is de simpelste van de cyclische ethers. Het is een kleurloos gas of vloeistof met een zoete etherische geur.

Synoniemen: 1,2-epoxyethaan, oxiraan, dimethyleenoxide, dihydrooxireen, oxidoethaan, oxacyclopropaan.

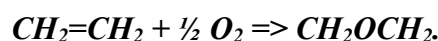
Chemische formule: C₂H₄O of CH₂OCH₂ (zie figuur 1)



Figuur 1: ethyleenoxide molecule

CAS nummer: 75-21-8.
UN nummer: 1040.
EG nummer: 603-023-00-X.
EINECS nummer: 200-849-9.
NFPA code: 3-4-3 ([6]).

Ethyleenoxide wordt tegenwoordig gemaakt door katalytische oxidatie van ethyleen met lucht of zuurstof:



Ethyleenoxide wordt zelf aangewend als ontsmettings- en sterilisatieproduct maar dient eerder als grondstof voor hoofdzakelijk ethyleenglycol (antivriesmiddel). Ethyleenoxide is een veelzijdig scheikundig intermediair dat verdere toepassingen vindt in de fabricatie van polyestervezels, de synthese van glycol ethers (oplosmiddelen, remvloeistoffen), de synthese van ethanolamines (o.a. voor wasmiddelen) en oppervlakteactieve stoffen op basis van ethoxylaten.

1.2 Fysische eigenschappen

Moleculair gewicht:	44
Kookpunt:	10,5 °C
Smeltpunt:	-112,5 °C
Kritisch punt:	195,8 °C bij 72 bar
Soortelijk gewicht bij 4°C	890 kg/m ³

Relatieve dampdichtheid (lucht = 1)	1,49 ([3])
Kubieke uitzettingscoëfficiënt bij 20°C:	0,00161 per °C.
Verdampingswarmte:	569 kJ/kg
Oplosbaarheid in water:	Volledig (zie infra)
Elektrische geleidbaarheid:	10 ⁶ pS/m
Vlampunt:	-17,8°C (open cup), -57°C (closed cup)
Explosiegrenzen in lucht:	2.7 – 100 vol%. [7, 10]
Zelfontstekingstemperatuur in lucht bij 1 atm.:	429°C.

- Ethyleenoxide is in alle verhoudingen volledig mengbaar met water. De eigenschappen van het mengsel veranderen wel.

Het *kookpunt* stijgt met toenemende verdunning [10]:

<i>EO in water (gew%)</i>	9,3	20,4	39,4	75,7	94,5	100
<i>Kookpunt (°C)</i>	50	31	16,4	13,7	12,0	10,7

Het *vlampunt* stijgt eveneens bij toenemende verdunning [10]:

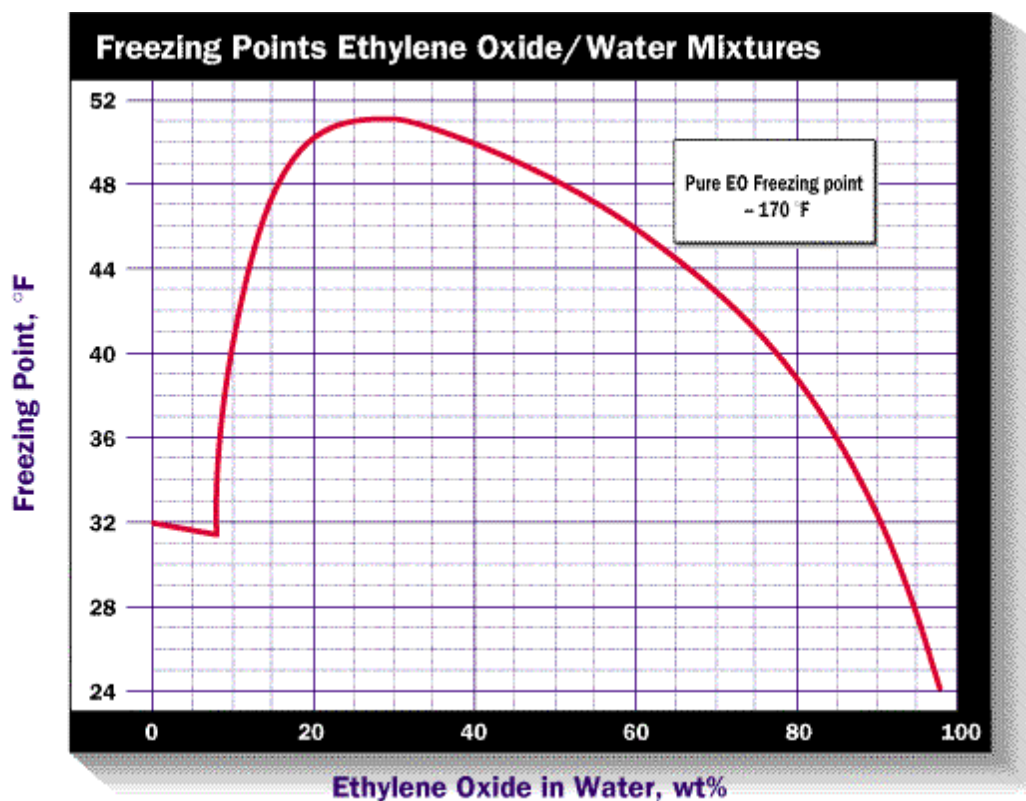
<i>EO in water (gew%)</i>	0,3	0,5	5	12	100
<i>Vlampunt (closed cup °C)</i>	60	41,5	-2	-6,5	-57

- Ethyleenoxide vormt met water hydraten waarvan het smeltpunt tot 11°C kan oplopen in bepaalde concentratiegebieden [8, 10].

<i>EO in water (gew%)</i>	13,5	32,4	44,8	55,7	67,6	74,9	85,4	96,9
<i>Smeltpunt (°C)</i>	-0,2	9,4	10,7	10,5	9,5	8,4	6,0	-0,9

Dergelijke mengsels kunnen dus bij atmosferische omstandigheden bevroren en verstoppingen veroorzaken. Deze hydraten zijn even gevaarlijk als het vloeibare ethyleenoxide [8].

- Ethyleenoxide zal met zijn hoge elektrische geleidbaarheid niet statisch opladen [14].

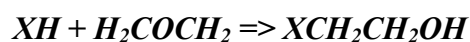


1.3 Chemische eigenschappen

1.3.1 Reactiemechanisme

Door de kleine gespannen ringstructuur is ethyleenoxide een zeer reactieve stof. De reactie gebeurt door ringopening en is zeer exotherm.

Ethyleenoxide reageert met alle stoffen die een mobiel waterstofatoom bezitten. Het waterstofion H^+ wordt geaddeerd op de zuurstof en de ring wordt geopend zodat een hydroxyethylgroep ($-CH_2-CH_2-OH$) wordt gevormd:



Dit product kan dan verder reageren met ethyleenoxide tot vorming van polyether polymeren:



Katalysatoren voor deze reacties zijn zuren en basen, zeolieten, aluminium- en ijzeroxiden [7, 8].

De reactie met een hydroxide-ion OH^- geeft een alkoxide ($HOCH_2CH_2O^-$) dat ook weer in lengte kan groeien.

1.3.2 Typische reacties met verschillende stoffen

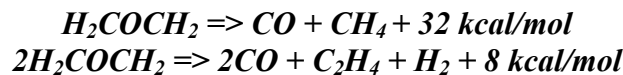
Water (H ₂ O):	trage reactie tot ethyleenglycol.
Alcoholen (ROH):	alkyl- en arylothers.
Ammoniak (NH ₃):	ethanolamine.
HCl:	ethyleenchloorhydrine.
H ₂ S:	2-hydroxyethylmercaptaan en bis-2-hydroxyethylsulfide.
CO ₂ :	cyclisch ethyleencarbonaat (bij temperatuur > 200°C en gekatalyseerd door ammoniumzouten [7]).
Carbonzuren:	esters van deze zuren.

1.3.3 Polymerisatie

Ethyleenoxide *polymeriseert* zeer langzaam bij omgevingstemperatuur ($\Delta H = -2091$ kJ/kg). Om een runaway reactie te initiëren in adiabatische condities is voor een niet-gekatalyseerd gesloten systeem een temperatuur van 200°C vereist [19]. Deze reactie kan echter gekatalyseerd worden door de aanwezigheid van roest (Fe₂O₃), metaalzouten [3], basen [3,7,8] en zuren [7] waardoor een thermische runaway bij lagere temperaturen (bv. 98°C in het geval van ijzeroxide [26]) kan ontstaan. De gevormde polymeren verschillen naargelang omzettingsgraad in molecuulgewicht. De laagmoleculaire polyethyleenoxides zijn nog oplosbaar in water. De hoogmoleculaire oligomeren niet meer. Deze polymeren zijn eveneens ontvlambaar en toxisch [8].

1.3.4 Decompositie

Zuivere ethyleenoxidestof *ontbindt explosief* bij een temperatuur van 560 °C [3] bij 1 atm. ($\Delta H = -1901$ kJ/kg) met vorming van CO, methaan, en waterstof.



Bij stijgende druk daalt de decompositietemperatuur (450°C bij 10 bar) [10]. Bij aanwezigheid van roest kan de decompositietemperatuur nog verlaagd worden (tot 150°C) [23].

1.3.5 Isomerisatie

Ethyleen *isomeriseert* ook tot acetaldehyde CH₃CHO ($\Delta H = -2280$ kJ/kg). Deze reactie wordt gekatalyseerd door aluminium- en ijzeroxide, fosforzuur en fosfaten en in sommige omstandigheden zilver [13].

1.4 Gevaren verbonden aan ethyleenoxide

1.4.1 Ontvlambaarheid

Zuiver ethyleenoxide heeft een vlammpunt van -17.8°C (open cup) en is ontvlambaar vanaf concentraties boven 2.7 vol%. Er is *geen bovenste explosielimiet* wat impliceert dat ook zuivere ethyleenoxide in afwezigheid van zuurstof kan ontvlammen. De ontstekingsenergie in lucht is zeer klein, in de grootteorde van 0.065 mJ, wat vergelijkbaar is met waterstof/lucht mengsels. Kleine lekken van ethyleenoxide dat bij hoge druk vrijkomt zullen dus al door de statische oplading ten gevolge van de verneveling van het lek zelf kunnen ontvlammen [4].

Voor het ontsteken van een zuiver ethyleenoxidegas is een ontstekingsenergie van 800 mJ nodig [17].

Ethyleenoxide is wel volledig mengbaar met water maar de waterige oplossingen zijn eveneens ontvlambaar zij het bij hogere vlampunten. Een bijkomend risico is dat water bijkomende warmte (oplossingswarmte 142.57 kJ/kg [13]) levert die voor verdere verdamping zorgt. Om een waterige ethyleenoxide-oplossing onontvlambaar te maken is een verdunningsgraad van 22:1 een minimum in open lucht, voor gesloten systemen (riolen) dient dit 100:1 te zijn [8, 22].

Zuiver ethyleenoxide heeft een zelfontstekingstemperatuur van 429°C, maar deze waarde is sterk afhankelijk van de industriële omgeving. Zo wordt de zelfontstekingstemperatuur verlaagd door contact met de uitrusting (hoe kleiner de verhouding volume/oppervlak, hoe lager de zelfontstekingstemperatuur [19]), door contaminaties als roest en door contact met isolatie (vooral isolatie met een groot specifiek oppervlak) [22]. Roest met een groot specifiek oppervlak bvb. kan de zelfontstekingstemperatuur van ethyleenoxide naar 140°C doen dalen [22]. Acetaldehyde laat de zelfontstekingstemperatuur eveneens dalen [4].

1.4.2 Decompositie

Decompositie van zuivere ethyleenoxidestof of ethyleenoxidestof gemengd met een inert gas gebeurt op een explosieve manier en kan een drukstijging met een factor 10 teweegbrengen (een factor 20 is mogelijk bij de aanwezigheid van vloeibaar ethyleenoxide [8]). Voor de decompositie van ethyleenoxide is geen enkele aanwezigheid van zuurstof nodig [4, 18]. Door hogere druk en aanwezigheid van katalysatoren (roest, metaalacetyliden) wordt de ontbindingstemperatuur nog verlaagd [4, 22, 26]. Deze ontbinding kan tegengegaan worden (de vereiste ontstekingsenergie verhoogt dan) door verdunning met een geschikt inert gas, meestal stikstof. Het inert gas dient wel voldoende druk in de behouder uit te oefenen. Diagrammen om de juiste inertiseringsdruk te bepalen op een ethyleenoxidetoestel vindt men in [4, 8, 10, 13, 15]. Voldoende inertisatie kan bescherming bieden tegen decompositie voor de meeste ontstekingsbronnen, behalve voor brand, hete oppervlakken en vlammen [4].

1.4.3 Exotherme reacties

Polymerisatie van ethyleenoxide wordt thermisch geïnitieerd vanaf 100°C [14,22]. Bij aanwezigheid van zuren of basen zal de reactie reeds versnellen bij kamertemperatuur. Roest katalyseert eveneens de polymerisatiereactie. De polymeren kunnen afzettingen vormen en pijpen blokkeren. Eenmaal opgewarmd en gepolymeriseerd ethyleenoxide kan na afkoeling verder gaan polymeriseren. Deze polymerisatie kan niet geïnhibiteerd worden [10].

Sterk exotherme zelf versnellende reacties gebeuren tussen ethyleenoxide en oxidantia, zuren, basen en koper acetyleenverbindingen [22]. Katalytische stoffen voor deze reacties en de polymerisatie zijn aluminium- en ijzeroxides en -chlorides, alkalimetalen, basen en zuren, amines en ammoniak [10]. Deze exotherme reacties kunnen ethyleenoxidestof vrijzetten die vervolgens explosief kan ontbinden.

De reactie met water tot ethyleenglycol is bij kamertemperatuur en afwezigheid van katalysatoren traag. In zoet water heeft de reactie een halfwaardetijd van 12-14 dagen bij pH 5-7 [4]. Boven de 50°C kan de reactie, zelfs niet gekatalyseerd, zelfversnellend worden [4, 22].

In sommige gevallen komt het gevaar voor runaway van de reactieproducten van ethyleenoxide. Dit is bijvoorbeeld het geval bij polyethers. Deze worden verkregen uit de polymerisatie tussen ethyleenoxide en alcoholen. Door de aanwezige etherverbinding in de polymeren zijn deze thermisch onstabiel en situeert de ontbindingstemperatuur van deze producten zich tussen de 150 en 350 °C. Bij dergelijke polymerisatiereacties kan de ontbinding van een polyether de eerste ongecontroleerde reactie geven die de nodige warmte voorziet om een ontbinding van ethyleenoxide mogelijk te maken.

1.4.4 Gezondheidsrisico's

Zowel gasvormig als vloeibaar ethyleenoxide is toxisch.

Ethyleenoxide is heel irriterend voor ogen en huid. Bij contact kunnen zich na enkele uren brandzweren en blaren vormen. Ethyleenoxide dringt bovendien gemakkelijk door de meeste kleding, leder en sommige types rubber zoals neopreen, nitrile rubber en natuurrubber [4, 8]. Bovendien heeft vloeibaar ethyleenoxide een vrieseffect door verdamping. Ethyleenoxide werkt in op het centraal zenuwstelsel en inademing van hoge concentraties (vanaf 1000 ppm [3]) leidt tot hoofdpijn, duizeligheid en misselijkheid en evenwichtsstoornissen. Longoedeem kan zich binnen de 48 uur ontwikkelen met fatale afloop.

De reukgrens voor ethyleenoxide ligt rond 500-700 ppm [4, 15]. Bij langer inademen treedt geurgewenning op.

De IDLH (Immediate Dangerous to Life and Health) waarde bedraagt 800 ppm [8]. De "Maximum Exposure Limit" zoals gedefinieerd door de HSE (UK) bedraagt 5 ppm (10mg/m³) voor lange termijn blootstelling. Deze waarde is uitgedrukt als een TWA (Time Weighted Average) over 8 uur met als leidraad 15 ppm (15 minuten TWA) voor korte termijn blootstelling.

In België geldt de grenswaarde van 1 ppm (Bijlage II van titel II, hoofdstuk II*bis* van het A.R.A.B. wat de vaststelling van de grenswaarden voor blootstelling aan chemische agentia betreft).

Voor lange termijn effecten wordt ethyleenoxide aanzien als mutageen en cancerogeen.

1.4.5 Gevaren specifiek verbonden aan isolatiesystemen

Het ontwerp en de eigenschappen van isolatiesystemen die gebruikt worden voor ethyleenoxide dienen aan een heleboel voorwaarden te voldoen. De belangrijkste voorwaarden waaraan isolatiesystemen dienen te voldoen zijn:

1. Brandweerstand

Men dient ervoor te zorgen dat de temperatuur aan de binnenkant van leidingen of toestellen lager blijft dan de decompositietemperatuur van ethyleenoxide bij een brand. Daarom verlangt men dat de gebruikte isolatie een brandweerstand heeft variërend tussen 0,5 en 2 uur zodat de temperatuur van ethyleenoxide ongeveer 100°C beneden de decompositietemperatuur blijft. Een goede brandweerstand wordt bekomen door minerale wol.

2. Chemisch inert zijn t.o.v. ethyleenoxide

De isolatie mag niet reageren met ethyleenoxide en mag ook niet zorgen voor een verlaging van de zelfontstekingstemperatuur van ethyleenoxide in lucht. Daarom mogen er in de isolatie geen reactieve oxides zoals magnesium- of ijzeroxide aanwezig zijn.

3. Ondoordringbaarheid

Indien de isolatie doordringbaar is voor organische materialen of water, dan is het mogelijk de zelfontstekingstemperatuur van deze contaminaties kan dalen tot 70°C. Door deze zelfontsteking kan de temperatuur in de isolatie oplopen tot meer dan 600°C, waardoor het metaaloppervlak in contact met ethyleenoxide zich boven de decompositietemperatuur kan bevinden. Isolatiematerialen zoals magnesium- en calciumsilicaat, minerale wol en asbest, zijn poreus en absorberen gemakkelijk water waardoor ook exotherme reacties kunnen uitgelokt worden. Deze materialen zijn dus niet geschikt. Men dient er dus voor te zorgen dat men een isolatiemateriaal heeft met een klein specifiek oppervlak, zoals een niet-poreuze, gesloten cel isolatie (vb. schuimglas (foam glass) of cellulair glas). OPGEPAST: cellulair glas is geen glaswol. Glaswol mag niet gebruikt worden voor ethyleenoxide).

4. Corrosiebescherming

Leidingen en toestellen dienen beschermd te worden tegen externe corrosie door een corrosiewerende verf en een damp schild tegen waterinsijpeling. Dit is vooral belangrijk bij lage temperaturen. Daarnaast mag isolatie en damp schilden geen chlorides of halides te bevatten, want deze geven aanleiding tot stress corrosion cracking bij roestvaste stalen.

Als bescherming tegen corrosie worden de isolatiesystemen omgeven door metalen mantels. Gegalvaniseerd staal, roestvaststaal of blikstaal zijn hiervoor geschikt. Aluminiummantels zijn niet geschikt omdat deze een te lage brandweerstand hebben en er kan een chemische reactie optreden met roestvaststaal indien onderworpen aan een brand.

5. Verhinderen van condensatie

Indien er gekoelde ethyleenoxide wordt opgeslagen moet de isolatie ook geschikt zijn voor koude. Hiervoor is een gesloten structuur met een damp schild aangewezen om condensatie onder de isolatie te vermijden.

Deze voorwaarden geven aanleiding tot conflicterende criteria en men moet dus opteren voor een compromis om zo goed mogelijk aan al deze voorwaarden te voldoen [4, 7, 8, 29].

1.4.6 Classificatie

Volgens het KB van 11 januari 1993 tot regeling van de indeling, de verpakking en het kenmerken van gevaarlijke preparaten met het oog op het op de markt brengen of het gebruik ervan (BS. 17-5-1993) is de classificatie van ethyleenoxide:

F+, R12: Zeer licht ontvlambaar.

Carcinogeen Cat. 2, R45: Kan kanker veroorzaken.

Mutageen Cat. 2, R46: Kan erfelijke genetische schade veroorzaken.

T, R23: Giftig bij inademing.

Xi, R36/37/38: irriterend voor de ogen, de ademhalingswegen en de huid.

S53-45

Voor zonering is ethyleenoxide een gas uit groep IIB, temperatuursklasse T2.

IMDG Code, class 2, UN No. 1040

RID/ADR, class 2, number 3 ct, gevaarsaanduidingsnummer 236 (vloeibaar gemaakt gas, licht ontvlambaar, toxisch).

2 Toepassing van de checklist

Deze checklist is een PLANOP-analyse (PLANOP versie 1.1) van enkele typische installaties voor het behandelen van waterstof. PLANOP is een risicoanalysetechniek die binnen de Directie van de chemische risico's werd ontwikkeld en wordt beschreven in de informatienota CRC/IN/012-N "PLANOP".

De installaties zijn opgedeeld in secties en onderdelen. Voor elk onderdeel zijn de verschillende kansbronnen en vrijzettingstappen te behandelen. Bij elk van deze kansbronnen en vrijzettingstappen zijn typische maatregelen gegeven om het risico tot een aanvaardbaar niveau te beperken.

Als algemene regel geldt dat maatregelen die niet aanwezig zijn of criteria waaraan niet voldaan zijn, beschouwd worden als tekortkomingen. Van deze regel wordt afgeweken indien de afwezigheid van een maatregel gecompenseerd wordt door één of meerdere alternatieve maatregelen (al dan niet opgenomen in de checklist) die een gelijkwaardig niveau van risicoreductie garanderen.

Een aantal algemene veiligheidsaspecten worden behandeld op niveau van elke installatie in haar geheel via de aandachtspunten bij installaties.

Na de toepassing van de checklist wordt door de inspecteur(s) een rapport opgesteld met de vastgestelde tekortkomingen. Een termijn wordt afgesproken waarbinnen de onderneming een actieplan zal opmaken om de vastgestelde tekortkomingen te corrigeren. De uitvoering van dat actieplan zal uiteraard ook door de inspecteurs worden opgevolgd.

Indien het aantal en de aard van opmerkingen toelaat om onmiddellijk na de toepassing van de checklist al corrigerende acties vast te leggen, zal geen rapport met tekortkomingen worden overgemaakt maar onmiddellijk een bevestiging van de afgesproken acties.

Referenties

- [1]. **Chemical Process Safety: Fundamentals with applications**, D. A. Crowl, J.F. Louvar, Prentice Hall, p. 393.
- [2]. **Ethylene oxide in the safety spotlight**, Chemical Engineering, *december 1992*, p. 37-38.
- [3]. **Oxide d'éthylène: fiche toxicologique n°70**, Hygiène et sécurité du travail INRS, 1992.
- [4]. **Ethylene oxide: Guidelines for bulk handling**, Chemical Industries Association, 1996.
- [5]. **Responsible Care Report 1998: Plant safety and hazard control**, www.basf.de, 1998.
- [6]. **Guidelines for safe storage and handling of reactive materials**, CCPS, 1995, p. 229 - 234.
- [7]. **Äthylenoxid: Eigenschaften, Lagerung, Transport, Verarbeitung**, BASF.
- [8]. **Ethylene Oxide User's Guide**, Celanese Ltd., The Dow Chemical Company, Shell Chemical Company, Sunoco Inc. and Equistar Chemicals LP., <http://www.ethyleneoxide.com>, Aug. 1999.
- [9]. **Ethylenoxid-Reindestillation: Durch eine ganzheitliche Betrachtungsweise zu einem integrierten Verfahrens- und Sicherheitskonzept**, Bernd Bessling, Ulrich Löffler und Axel Polt, Chemie Ingenieur Technik (67), *Dez. 1995*, p. 1614 - 1618.
- [10]. **Ethylenoxid: Merkblatt M 045**, Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, 1985.
- [11]. **Anlage 1 zu TRB 610**, *Feb. 1997*.
- [12]. **International Chemical Safety Cards: Ethylene Oxide**, International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities, 1993.
- [13]. **Ethylene Oxide**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A10, 1997, p. 117 - 135.
- [14]. **Loss Prevention in the chemical Industry**, F. P. Lees, 1980, 11.18.7, 13.9.9., 22.20.3, 21.12.8, table 22.7.
- [15]. **Richtlijnen voor het transport van ethyleen oxide**, CEFIC Ethyleen oxide & derivaten sector groep, Conseil Européen des Federations de l'Industrie Chimique.

- [16]. **Verslag betreffende de ontploffing bij “BP Chemicals”**, Technische inspectie Directie Antwerpen Noord, 1987.
- [17]. **Explosion at the BASF Antwerp ethylene oxide / glycol plant**, Loss Prevention Bulletin 100.
- [18]. **Lessons learned from the ethylene oxide explosion at Seadrift, Texas**, Viera, Simpson and Ream, Union Carbide Corporation, Chemical Engineering Progress, *Aug. 1993*, p. 66 - 75.
- [19]. **Thermal stability and deflagration of ethylene oxide**, L. G. Britton, Union Carbide Corporation, Plant/Operations Progress, Vol. 9 N° 2, *Apr. 1990*, p. 75 - 85.
- [20]. **Safe Storage of Dilute Ethylene Oxide Mixtures in Water**, James S. Curtis, Hoechst Celanese Chemical Group, Plant/Operations Progress, Vol. 9 N° 2, *Apr. 1990*.
- [21]. **Case History of an ethylene tank car explosion**, R. G. Vanderwater, Shell Oil Co., Chemical Engineering Progress, *Dec. 1989*, p. 16 - 20
- [22]. **Code of practice: Ethyleenoxide**, BP Chemicals, 1993.
- [23]. **Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards**, 5th Edition, 1995, p. 313 - 319.
- [24]. **Fires and explosions of hydrocarbon oxidation plants**, Trevor A. Kletz, Plant/Operations Progress, Vol. 7 N° 4, *Oct. 1988*, p. 226 - 230.
- [25]. **The Accident Database CD-ROM**, The Institution of Chemical Engineers, 1991.
- [26]. **Safety of ethoxylation reactions**, Jean-Louis Gustin, Hazards XV: The process, its safety and the environment - getting it right!, Institution of Chemical Engineers Symposium Series N° 147, 2000, p. 251 - 263.
- [27]. **NFPA 58: Standard for the Storage and Handling of Liquefied Petroleum Gases**, Edition 1989.
- [28]. **The Storage of LPG at fixed installations, HS(G) 34**, Health and Safety Executive (HSE), 1987.
- [29]. **Bulk Storage of Ethylene Oxide**, BP Chemicals Limited, november 1995.
- [30]. **Technische Regeln zur Druckbehälterordnung, Druckbehälter Aufstellung von Druckbehältern zum Lagern von Gasen.**
- [31]. **KB van 13 juni 1999 tot uitvoering van de richtlijn van het Europees Parlement en van de Raad van de Europese Unie van 29 mei 1997 inzake onderlinge aanpassing van de wetgevingen der Lid-Staten betreffende drukapparatuur.**

*Deze checklist is een document van de
Directie van de chemische risico's
Algemene directie toezicht op het welzijn op het werk
FOD Werkgelegenheid, Arbeid en Sociaal overleg
Ministerie van Tewerkstelling en Arbeid
crc@meta.fgov.be*

*Eindredactie: ir. Peter Vansina
Auteur: ir. Martine Mortier*

*Deze checklist wordt ter beschikking gesteld via de website van de FOD Werkgelegenheid,
Arbeid en Sociaal overleg (www.meta.fgov.be) .*

BIJLAGE 1: PLANOP-analyse van de installaties


Inhoudstafel

Checklist: Checklist ethyleenoxide



Directie van de chemische risico's

Opslag en verlading	1
<i>Opslag</i>	3
Opslagtank	3
<i>Verlading</i>	24
Verlading vrachtwagens of spoorwagens	24
<i>Leidingen</i>	37
Leiding	37
Pomp	48
Productie/Verwerking	53
<i>Gebruikers van ethyleenoxide</i>	54
Warmtewisselaar	54
Verdamper	58
Reactor	63
Distillatiekolom, stripper, absorber, scrubber	72

Installatie Opslag en verlading	
	Directie van de chemische risico's

1. Beschrijving

Elke houder voor een grote hoeveelheid ethyleenoxide.

2. Secties en onderdelen

Opslag

Opslagtank

Verlading

Verlading vrachtwagens of spoorwagens

Leidingen

Leiding

Pomp

3. Aandachtspunten

Inplanting

De afstand tot de volgende installaties is groot genoeg om dominoeffecten te vermijden:

- elke naburige eigendom
- tanks met ontvlambare vloeistoffen of gassen
- verlaadstations
- installaties waar met ontvlambare producten wordt gewerkt
- fragiele en hoge structuren (hoge schoorsteen, hoogspanningskabel)

Bepaald door een risicostudie of erkende code (bv. bijlage 2)

Als basis om de veiligheidsafstanden te bepalen wordt er verwezen naar codes voor LPG-opslag.

Ref. [27], [28]

Verlichting en noodverlichting

- Ter hoogte van de verlaadposten
- Explosie veilig of opgesteld buiten de explosiezone

Toegangscontrole

Omheining rond de onderneming

- voldoende hoog (2m)
 - aanduiding van toegangsverbod
 - niet-gecontroleerde deuren en poorten op slot
- Elke bezoeker dient zich aan te melden.

Toegankelijkheid voor interventie

Toegang tot de opslagtanks en de verlaadstations:

- vastgelegd in overleg met de brandweer
- via 2 verschillende richtingen (om de toegang te verzekeren bij verschillende windrichtingen)
- breed genoeg om interventievoertuigen toe te laten
- 6 m voor 2-richtingsverkeer of 4 m voor 1-richtingsverkeer
- geen niet-gesignaleerde doodlopende straten (als onvermijdelijk dan mogelijkheid om te draaien op het einde)
- een vrije hoogte van ten minste 4,2 m (bv. Onder pijpenbruggen).

Vanaf de verlaadinstallatie en opslagplaats is een aanduiding van de windrichting zichtbaar
Interventie en evacuatie gebeurt loodrecht op de windrichting.

Signalisatie van kleppen

Aanduiding van:

- de stand
- eventueel: de functie

Signalisatie van leidingen

Aanduiding van:

- stroomrichting
- aanwezige stof

Signalisatie van tanks

Aanduiding op elke tank van:

- het nummer van de tank
- de naam van de opgeslagen vloeistof
- de gevarensymbolen
- het inhoudsvermogen

Collectieve valbeveiliging bij het betreden van (spoor)tankwagens

Laadplatforms zijn voorzien van collectieve afscherming:

- een neerlaatbare trap om de (spoor)tankwagens te betreden;
- relingen of roosters om vallen van de (spoor)tankwagens te vermijden;
- de afgeschermd zone omvat alle aansluitpunten boven op de (spoor)tankwagens.

Indien geen collectieve afscherming aanwezig is, gebeuren alle handelingen bovenop de (spoor)tankwagens met valbescherming.

Vlamdovers

Alle leidingen met dampvormige ethyleenoxide die in het vrije uitkomen (o.a. ter hoogte van een fakkel) dienen voorzien te zijn van vlamdovers.

Deze vlamdovers dienen getest te zijn om te weerstaan aan ethyleenoxide-decompositievlammen.

Normale vlamdovers zijn hierop niet getest.

Men dient deze wel te inspecteren omwille van het mogelijke opblokkingen door polymerisatie.

Ref. [8], [10]

Constructie van tanks en leidingen


De constructie is gebeurd volgens een constructiestandaard.

De houders en toebehoren in gebruik genomen na 29/5/2002 moeten beschikken over een CE-markering en een EG-verklaring van overeenkomst conform de richtlijn drukapparatuur.

Ref. [31]

Zonering

- Actueel (daterend van de na de laatste aanpassingen)
- Ondertekend door de Technische inspectie
- Keuringsverslag van de elektrische installatie door erkend organisme (min. 5-jaarlijks)

<p>Onderdeel</p> <p>Opslagtank</p>	
	<p>Directie van de chemische risico's</p>

1. Beschrijving onderdeel

Installatie: Opslag en verlading

Sectie: Opslag

Elke houder voor een grote hoeveelheid ethyleenoxide.

Lijst kansenbronnen:

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

- Decompositie van ethyleenoxide
- Thermische expansie ingesloten vloeistof
- Interne explosie
- Externe brand

Fenomenen die leiden tot andere krachten dan druk

- Aanrijding voertuigen
- Verzakking

Openingen in de omhulling

Tijdelijke openingen naar de atmosfeer

- Staalnamepunt

Lijst vrijzettingstappen:

Vrijzetting

- Breuk of lek aan opslagtank

Verspreiding

- Vorming explosieve wolk
- Verspreiding lekvloeistof

Impact

- Ontsteking
- Brand

2. Kansenbronnen en maatregelen

Decompositie van ethyleenoxide

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

C1 Hoge temperatuur (M1)

OF C1.1 Warmteproductie t.g.v. zelfpolymerisatie (M2;M3)

OF C1.1.1 Initiatie door contaminaties

OF C1.1.1.1 Contaminatie vanuit inertisatiesysteem (M4;M5;M6)

OF C1.1.1.2 Roest (M7)

OF C1.1.1.3 Onzuiverheden achtergebleven na reiniging (M8)

OF C1.1.1.4 Metaalacetyliden (M18)

OF C1.1.1.5 Contaminaties in geleverd ethyleenoxide

OF C1.1.1.5.1 Lossen van polymeriserend ethyleenoxide (M9)

OF C1.1.1.5.2 Contaminaties aanwezig in transportrecipient (M10)

OF C1.1.1.5.3 Contaminaties in tijdelijke laad/los-verbinding (M11;M12)

OF C1.1.1.5.4 Lossen ander product (M13)

OF C1.1.2 Initiatie door externe hittebron

C1.1.2.1 Externe brand

De oorzaken van externe brand en de bijhorende preventiemaatregelen worden behandeld bij 'externe brand' als kansenbron die krachten uitoefenen op de omhulling

C1.1.2.2 Brand in isolatie (M17)

OF C1.2 Warmteproductie t.g.v. reactie met ongewenste stoffen

OF C1.2.1 Terugstroming vanuit gebruiker (bv. reactor of processtoestel) (M15;M16)

OF C1.2.2 Reactie van ethyleenoxide met grondwater (M14)

Vrijzettingstappen:

Breuk of lek aan opslagtank

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Temperatuursmeting opslag

In grote tanks (vooral verticale tanks) kunnen temperatuursmetingen op verschillende hoogtes hangen.

Uitvoering:

- de temperatuursmeting gebeurt in de vloeistoffase.

- 2 onafhankelijke metingen: één ter indicatie en één voor een hoog temperatuursalarm

- voor grote opslagtanks en vertikale opslagtanks : meerdere temperatuursmetingen op verschillende hoogtes (slechte mixing).

Ref. [4], [8]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Hoge temperatuur

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Ref. [4], [29]

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

M2 Temperatuurstijgsnelheid

Metten van de temperatuurstijgsnelheid met alarm en actie. Verandering in de temperatuurstijgsnelheid duidt op het intenser worden van een verontreinigingsreactie en geeft aan wanneer het noodplan dient geactiveerd te worden.

Ref. [4], [8]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Warmteproductie t.g.v. zelfpolymerisatie

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Ref. [4], [29]

M3 Gekoelde opslag

Voordelen van gekoelde opslag:

- vermindering van de kans op polymerisatie van ethyleenoxide
- minder ethyleenoxidestof in geval van een lek
- lagere inertisatiedruk vereist
- vertraagt de reactie indien er contaminatie optreedt. Men heeft dus meer tijd om in te grijpen.

Best om te koelen via externe koeling:

- kleinere kans op contaminatie bij lekken
- koeling efficiënter bij lage stand opslaghoeveelheid

Opslagtemperatuur : tussen -5°C en -15°C. Bij lagere temperaturen gaan opgeloste polymeren neerslaan. Hogere temperaturen eisen een hogere inertisatiedruk

Ref. [4], [8], [22], [26]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Warmteproductie t.g.v. zelfpolymerisatie

M4 Gedediceerd stikstofsysteem

De stikstof wordt enkel voor inertisering van de ethyleenoxide gebruikt en niet gebruikt voor toepassingen met andere stoffen. Dit kan gerealiseerd worden door een aparte stikstofleiding voor gebruik bij ethyleenoxide of door stikstof uit hoge drukcilinders.

Ref. [8], [22]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Contaminatie vanuit inertisatiesysteem

M5 Stikstof vrij van onzuiverheden

Toegelaten onzuiverheden:

- zuurstof (O₂) maximaal 20 ppm
- water (H₂O) maximaal 5 ppm

De hoeveelheden onzuiverheden worden gecontroleerd via specificaties of door analyzers op het inertisatiesysteem.

Ref. [8], [15]

Laag: Controle

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Contaminatie vanuit inertisatiesysteem

M6 Terugstroombeveiliging in het inertisatiesysteem

Indien men niet beschikt over een gedediceerd stikstofsysteem moet men verhinderen dat:

- andere chemicaliën met de stikstof meegevoerd worden en zo in toestellen komen waarin zich ethyleenoxide bevindt;
- ethyleenoxide met de stikstof meegevoerd wordt naar andere procestoestellen.

Uitvoering:

- terugstroombeveiliging ter hoogte van elke gebruiker van het inertisatiesysteem
- terugstroombeveiliging bestaat uit:
 - dubbel block en bleed systeem geactiveerd door een laag drukverschil over de kleppen (terugslagklep is onvoldoende)
 - knock-out vaten op de stikstoftoevoer, voorzien van niveaumetingen en een hoog niveau alarm of een onafhankelijk lage drukalarm met noodafsluiter

Ref. [4], [7], [8], [15]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Contaminatie vanuit inertisatiesysteem

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

M7 Omhulling uit corrosiebestendig materiaal

Constructiematerialen:

- grondig gereinigd staal
- roestvrij staal verdient de voorkeur indien:
 - lange verblijftijden
 - $T > 50^{\circ}\text{C}$
 - corrosieve mengsels zoals water en ethyleenoxide
 - complexe leidingen die moeilijk te reinigen zijn
 - dunne instrumentatieleidingen
- passivering indien "mild steel" gebruikt wordt.

Ref. [4], [7], [8], [10], [22], [23], [26]

Laag: Omhulling

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Roest

M8 Grondige reiniging en droging vóór indienstname.

Na opening en/of inspectie moet het toestel zorgvuldig gereinigd worden zodat niets (vooral geen vocht) achterblijft.

De noodzaak van een grondige reiniging is opgenomen in de indienstnameprocedure.

De wijze waarop de reiniging dient te gebeuren is opgenomen in een instructie.

Ref. [4], [6], [8], [16]

Laag: Controle

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Onzuiverheden achtergebleven na reiniging

M9 Controle van druk en temperatuur in transportrecipient vóór verlading

Opgenomen in de verlaadprocedure

De waarden van druk en temperatuur worden vergeleken met deze bij het laden van ethyleenoxide.

Ref. [4]

Laag: Controle

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Lossen van polymeriserend ethyleenoxide

M10 Tankwagens of spoorwegwagons exclusief voor ethyleenoxide

ADR certificaat aanwezig

Ref. [7], [8], [15]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Contaminaties aanwezig in transportrecipient

M11 Opbergsysteem voor flexibels

Bij het gebruik van flexibels dient men ervoor te zorgen dat er geen extra spanningen in de slang komen noch dat er vreemde stoffen in de slang komen. Als flexibels over hun lengte worden opgehangen introduceert dit extra trekspanningen in de flexibel.

De manier van opbergen is opgenomen in de verlaadprocedure.

Laag: Proces *Type: Passief*

Invloed op oorzaak: Contaminaties in tijdelijke laad/los-verbinding

M12 Spoelen transferverbinding met stikstof vóór start transfer

Eerst spoelen met stikstof om lucht te verdrijven en daarna opdrukken om een lektest uit te voeren. Opgenomen in de verlaadprocedure.

Ref. [4], [8], [15]

Laag: Beveiliging *Type: Procedureel*

Invloed op oorzaak: Contaminaties in tijdelijke laad/los-verbinding

M13 Aansluitingen exclusief voor ethyleenoxide

Aansluitingen beveiligen tegen verkeerde aansluiting (andere produkten) of andere aansluitingen gebruiken dan degene die normaal in het bedrijf gebruikt worden.

Ref. [4], [15]

Laag: Proces *Type: Passief*

Invloed op oorzaak: Lossen ander product

M14 Dubbelwandige opslagtank

Tussen de twee wanden bevindt zich stikstof en is er een lekdetectie.

Voorzien van mogelijkheid om te draineren.

Ref. [4]

Laag: Proces *Type: Passief*

Invloed op oorzaak: Reactie van ethyleenoxide met grondwater

M15 Opslagdruk groter dan afnamedruk

De druk in de opslagtank dient groter te zijn dan de afnamedruk. Het is best om tussen de opslagtank en de reactor nog een tussenvat te voorzien. In dit tussenvat moet de druk lager zijn dan in de opslagtank.

De druk in de reactor kan echter wel groter zijn dan in het tussenvat. Deze maatregelen sluiten een terugstroombeveiliging niet uit.

Ref. [10], [26]

Laag: Proces *Type: Passief*

Invloed op oorzaak: Terugstroming vanuit gebruiker (bv. reactor of procestoestel)

M16 Terugstroombeveiliging vanuit reactoren

Katalysatoren uit ethyleenoxidereactoren kunnen ethyleenoxidepolymerisatie initiëren indien ze terugstromen naar de opslagtanks.

Eveneens dient er contaminatie van gebruiker naar gebruiker voorkomen worden: dit is vooral zo wanneer een gemeenschappelijke pijpleiding of ringlijn verschillende gebruikers bedient.

Het voeden van ethyleenoxide in de gasfase vermindert de kans op contaminatie, maar sluit een terugstroombeveiliging niet uit.

Geactiveerd door:

- laag drukverschil tussen ethyleen opslagtank en voedingslijn
- laag drukverschil tussen voedingslijn en gebruiker (reactor)

Uitvoering

- terugslagklep is onvoldoende
- twee afsluitkleppen met daartussen een afblaas (voor ethyleenoxide) of een doorblaas (voor stikstof)

Ref. [4], [8]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Terugstroming vanuit gebruiker (bv. reactor of procestoestel)

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Voor terugstroombeveiligingen wordt aangeraden de impulslijnen te maken uit roestvaststaal.

Voor het meten van druk mogen geen manometers gevuld met kwik gebruikt worden.

Drukmetingen kunnen gebeuren door differentiële drukcellen met een dubbel diafragma.

Ref. [4], [29]

M17 Geschikte warmte-isolatiesystemen

Isolatiesystemen die gebruikt worden voor ethyleenoxide dienen aan de volgende voorwaarden te voldoen :

- voldoende grote brandweerstand;
- voldoende koude-isolatie;
- chemisch inert t.o.v. ethyleenoxide;
- ondoordringbaar (geen poreuse isolatie, met groot specifiek oppervlak);
- corrosiebescherming onder de isolatie;
- metalen mantel rond isolatie moet voldoende corrosie- en brandweerstand hebben.

Een meer gedetailleerde beschrijving is te vinden in deel 1 'Eigenschappen van ethyleenoxide'.

Uitvoering:

- schuimglas (foam glass) met gesloten celstructuur
- onder isolatie : corrosiewerende verflaag of roestvrijstaal
- metalen mantel: gegalvaniseerd staal, roestvrijstaal, blikstaal

Te vermijden:

- aluminiummantel, want lage brandweerstand en mogelijke thermische reactie met roestvast staal in geval van brand
- glaswol
- minerale wol, asbest, magnesium- en calciumsilicaat : absorberen water uit de omgeving, dit zorgt voor externe corrosie onder de isolatie;
- isolatie die reactieve oxides bevat zoals magnesiumoxide en ijzeroxide
- isolatie die chlorides of halides bevat, want deze geven aanleiding tot stress corrosion cracking in roestvaststaal

Ref. [4], [6], [7], [8], [10], [22], [29]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Brand in isolatie

M18 Vermijd metalen die acetylides kunnen vormen

Wanneer ethyleenoxide sporen acetyleen kan bevatten (bv. ethyleenoxide gemaakt op basis van acetyleen), dienen metalen die metaalacetylides kunnen vormen vermeden te worden als constructiemateriaal, in fittings, gereedschap of in instrumentatie. Deze acetylides kunnen de ethyleenoxidestamp explosief ontbinden.

De mogelijke metalen zijn:

- koper en legeringen met meer dan 65% koper
- zilver
- magnesium
- kwik.

Ref. [4], [8], [10]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Metaalacetylides

Invloed op een maatregel

M19 Controle afvoer afblaas terugstroombeveiliging

De afblaas tussen de twee afsluitkleppen van de terugstroombeveiliging dient gecontroleerd te worden op aanwezigheid van ethyleenoxide, om een continue afblaas bij falen van een afsluitklep te vermijden.

Uitvoering:

- via gasdetectie;
- via debietmeting;
- via een debietbegrenzer die bij doorstroom een drukverhoging meet.

Ref. [4], [29]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op maatregel: Terugstroombeveiliging vanuit reactoren

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Debietmetingen gebeuren best gebaseerd op coriolis of vortex effecten.

Ref. [4], [29]

M20 Controle doorblaas met stikstof

Tussen de twee afsluitkleppen die zorgen voor de terugstroombeveiliging kan een doorblaas met stikstof voorzien zijn, die zorgt dat de ethyleenoxide naar de reactoren gedrukt wordt. Er dient echter wel altijd gegarandeerd te worden dat de druk in het stikstofsysteem hoger is dan in de ethyleentoevoersysteem en dan in de reactoren bij de gebruikers.

Uitvoering :

- continue drukmeting voedingslijn
- continue drukmeting reactor
- continue drukmeting tussen de twee afsluitkleppen
- continue drukmeting stikstoftoevoer

Ref. [4], [29]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op maatregel: Terugstroombeveiliging vanuit reactoren

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Metten van druk mag niet gebeuren met manometers gevuld met kwik.

Drukmetingen kunnen gebeuren door differentiële drukcellen met een dubbel diafragma.

Ref. [4], [8], [29]

M21 Afvoer van ethyleenoxide naar verbruikers

Dit is een mogelijke actie op een alarm dat wijst op een reactie.

Omzetting van ethyleenoxide tot glycolen.

Dit is alleen mogelijk bij een trage temperatuurstijging te wijten aan een contaminatiereactie.

Ref. [8], [29]

Laag: Schadebeperking

Type: Regelkring

Invloed op maatregel: Temperatuurstijgsnelheid

M22 Drukverlaging in de opslagtank

Dit is een mogelijke actie op een alarm dat wijst op een reactie.

De ethyleenoxide die onderhevig is aan een contaminatiereactie wordt weggeleid naar een scrubber of een fakkel.

Deze oplossing is vrij effectief. De verdamping van ethyleenoxide gedurende deze procedure zorgt voor een koelingseffect, waardoor de temperatuur in de opslagtank daalt en de contaminatiereactie vertraagt.

Ref. [8], [29]

Laag: Schadebeperking

Type: Regelkring

Invloed op maatregel: Temperatuurstijgsnelheid

M23 Dumpen van de inhoud van de opslagtank

Dit is een mogelijke actie op een alarm dat wijst op een reactie.

Ethyleenoxide dumpen in een noodopvang waar het sterk met water verdund wordt. De concentratie van ethyleenoxide moet verlaagd worden tot minder dan 1 vol%.

Ref. [4], [8], [29]

Laag: Schadebeperking

Type: Veiligheidskring

Invloed op maatregel: Temperatuurstijgsnelheid

Opblokkingsafvoer door hydraten

Noodafvoer mondt uit boven het waterniveau of voldoende doorstroomd met water

Om te vermijden dat de afvoer opgeblokt geraakt door de vorming van hydraten. Daarnaast moeten wel watergordijnen ervoor zorgen dat er geen ontvlambare dampen zich verspreiden.

Ref. [4]

Thermische expansie ingesloten vloeistof

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

EN O1 Opslagtank is overvuld (M2;M3;M4)

Overvulling in de betekenis: er is te veel ethyleenoxide aanwezig, zodat bij thermische uitzetting de vrije ruimte volledig zal worden ingenomen (of de niet condenseerbare gassen samengedrukt).

EN O2 Opslagtank is ingeblokt

EN O3 Temperatuurstijging

Vrijzettingsstappen:

Breuk of lek aan opslagtank

Maatregelen:

Invloed op de werkingskarakteristiek

M1 Veiligheidsklep

Een veiligheidsklep kan alleen als maatregel bij een kansbron aanvaard worden als kan aangetoond worden (aan de hand van berekeningen) dat de drukontlasting gedimensioneerd is voor de betrokken kansbron. De berekeningen geven:

- de vereiste capaciteit voor de betrokken kansbron
- de effectieve capaciteit van de geïnstalleerde veiligheidsklep

Ref. [26]

Laag: Beveiliging

Type: Drukontlasting

Verbinding met de te beveiligen ruimte

Verbinding met de te beveiligen ruimte is verzekerd:

- ofwel geen handklep aanwezig om veiligheidsklep af te zonderen
- ofwel een sleutelsysteem dat de open positie van de handklep verzekert.

Waterophoping in de afblaaslijn

Waterophoping is een probleem:

- water kan de klep corroderen
- ijs kan de goede werking van de veiligheidsklep verhinderen

Maatregelen:

- drainhole (niet gericht naar de tank)
- regenafscherming

Betrouwbaarheid

Veiligheidskleppen zijn opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Afblaaslocatie

De drukontlasting blaast af:

- naar een scrubber
- naar een watertank
- naar een fakkel

Verstopping

Door het polymeriserende karakter van ethyleenoxide kunnen veiligheidskleppen vast komen te zitten op hun zitting.

Ethyleenoxide kan ook de afblaasleiding verstopen.

Maatregelen:

- plaatsing van een breekplaat onder de veiligheidsklep met manometeruitleiding
- korte pijpverbinding tot aan de veiligheidsklep waar geen ethyleenoxide kan achterblijven
- continue doorstroming met stikstof onder de veiligheidsklep

Afblaasleiding

- zo ontworpen dat deze niet kan bezwijken bij het afblazen
- uit roestvast staal
- voorzien van stikstofdoorstroming om terugstroming van lucht te vermijden

Invloed op een oorzaak

M2 Voldoende vrij volume om volledige tankwagen/wagon te lossen

Via de bestelprocedure wordt verzekerd dat er steeds voldoende vrije ruimte is in de opslagtank om de volledige tankwagon of spoorwagon in te lossen.

Voor de lossing begint wordt nogmaals gecontroleerd of er voldoende vrij volume in de te vullen tank aanwezig is. Dit is opgenomen in de verlaadprocedure.

Laag: Proces

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Opslagtank is overvuld

M3 Niveaumeting met alarm

Het alarmsignaal wordt gegeven op een plaats waar de operatoren aanwezig zijn.

De alarmwaarde is ingesteld zodat er nog genoeg tijd is om in te grijpen.

Laag: Controle

Type: Regelkring

Invloed op oorzaak: Opslagtank is overvuld

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Niveaumetingen zijn best van het type remote sealed type differential pressure cells, "blubber" dippijpen (gepurgeerd met stikstof), ultrasone, radar of radiactieve metingen, load cells.

Ref. [4], [29]

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

M4 Overvulbeveiliging

Ingesteld op 0,78 kg ethyleenoxide per liter tankvolume (87,6%) vulling.

Stopt automatisch de vulling.

Voor grote tanks dient de overvulbeveiliging redundant uitgevoerd te worden.

Ref. [4], [7], [8], [10], [15], [30]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Opslagtank is overvuld

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Niveaumetingen zijn best van het type remote sealed type differential pressure cells, "blubber" dippijpen (gepurgeerd met stikstof), ultrasone, radar of radiactieve metingen, load cells.

Ref. [4], [29]

Interne explosie

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

EN O1 Ethyleenoxidedamp in het explosiegebied (M1)

EN O2 Aanwezigheid ontstekingsbron (M2)

Vrijzettingstappen:

Breuk of lek aan opslagtank

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Inertisering

Inertgas dient steeds aanwezig te zijn zolang er kans is op aanwezigheid van ethyleenoxidedamp. De regeling van de inertgasdruk is afhankelijk van de druk in de opslagtank en de temperatuur van de vloeibare ethyleenoxide. Dit kan bepaald worden aan de hand van een diagram. Stikstof wordt gebruikt als inert gas, geen CO₂ want dit los op in ethyleenoxide. De drukaanduiding in de opslagtank geeft alarm bij lage druk (tekort aan inert gas) en bij hoge druk (defect aan het drukontlastingssysteem)
Ref. [4], [6], [7], [8], [15]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Ethyleenoxidedamp in het explosiegebied

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat. Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.
Meten van druk mag niet gebeuren met manometers gevuld met kwik.
Drukmetingen kunnen gebeuren door differentiële drukcellen met een dubbel diafragma.
Ref. [4], [8], [29]

M2 Vermijd metalen die acetylides kunnen vormen

Wanneer ethyleenoxide sporen acetyleen kan bevatten (bv. ethyleenoxide gemaakt op basis van acetyleen), dienen metalen die metaalacetylides kunnen vormen vermeden te worden als constructiemateriaal, in fittings, gereedschap of in instrumentatie. Deze acetylides kunnen de ethyleenoxidedamp explosief ontbinden.

De mogelijke metalen zijn:

- koper en legeringen met meer dan 65% koper
- zilver
- magnesium
- kwik.

Ref. [4], [8], [10]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Aanwezigheid ontstekingsbron

Externe brand

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

C1 Brand ter hoogte van pompen of compressoren (M8)

Pompen en compressoren zijn lekgevoelige punten.

C2 Brandbaar materiaal aanwezig rond opslagtank

OF C2.1 Brandbaar afval (M6)

OF C2.2 Droog gras, struikgewas (M7)

C3 Brand van geaccumuleerde vloeistof onder de opslagtank (M5)

C4 Brand van isolatiemateriaal (M4)

Wanneer vloeistoffen geabsorbeerd worden in isolatiemateriaal kan de zelfontstekingstemperatuur aanzienlijk verlaagd worden. Dit is te wijten aan het grote contactoppervlak met de atmosfeer dat door absorptie in isolatiemateriaal gerealiseerd wordt.

EN C4.1 Lek

EN C4.2 Absorptie lekvloeistof door isolatie

Vrijzettingstappen:

Breuk of lek aan opslagtank

Maatregelen:

Invloed op de werkingskarakteristiek

M1 Sprinklers

Dienen ter koeling, verdunning of blussen van ethyleenoxide lekken/branden.

Dit water wordt best opgevangen in een apart watersysteem om te voorkomen dat door ontsnapping van ethyleenoxide uit het water/ethyleenoxide mengsel er zich een explosief mengsel in de riool zou vormen.

Geactiveerd:

- vanop afstand
- door branddetectors
- door hoge temperatuur
- door gasdetectie

Debiet:

-opslag: 8-10 l/min/m²

-pompen: 40 l/min/m²

Ref. [4], [15], [8]

Laag: Beveiliging

Type: Blussystemen

Betrouwbaarheid

Het systeem wordt geregeld getest. Deze tests zijn opgenomen in een inspectieprogramma.

M2 Ingegraven tanks

Ondergrondse tanks zullen geen last hebben van externe opwarming; andere maatregelen ter voorkoming van externe opwarming zijn dan niet nodig.

Laag: Proces

Type: Passief

M3 Veiligheidsklep

Een veiligheidsklep kan alleen als maatregel bij een kansenbron aanvaard worden als kan aangetoond worden (aan de hand van berekeningen) dat de drukontlasting gedimensioneerd is voor de betrokken kansenbron. De berekeningen geven:

- de vereiste capaciteit voor de betrokken kansenbron
- de effectieve capaciteit van de geïnstalleerde veiligheidsklep

Ref. [26]

Laag: Beveiliging

Type: Drukontlasting

Aandachtspunten: zie kansenbron Thermische expansie ingesloten vloeistof

Invloed op een oorzaak

M4 Geschikte warmte-isolatiesystemen

Isolatiesystemen die gebruikt worden voor ethyleenoxide dienen aan de volgende voorwaarden te voldoen :

- voldoende grote brandweerstand;
- voldoende koude-isolatie;
- chemisch inert t.o.v. ethyleenoxide;
- ondoordringbaar (geen poreuse isolatie, met groot specifiek oppervlak);
- corrosiebescherming onder de isolatie;
- metalen mantel rond isolatie moet voldoende corrosie- en brandweerstand hebben.

Een meer gedetailleerde beschrijving is te vinden in deel 1 'Eigenschappen van ethyleenoxide'.

Uitvoering:

- schuimglas (foam glass) met gesloten celstructuur
- onder isolatie : corrosiewerende verflaag of roestvrijstaal
- metalen mantel: gegalvaniseerd staal, roestvrijstaal, blikstaal

Te vermijden:

- aluminiummantel, want lage brandweerstand en mogelijke thermische reactie met roestvast staal in geval van brand
- glaswol
- minerale wol, asbest, magnesium- en calciumsilicaat : absorberen water uit de omgeving, dit zorgt voor externe corrosie onder de isolatie;
- isolatie die reactieve oxides bevat zoals magnesiumoxide en ijzeroxide
- isolatie die chlorides of halides bevat, want deze geven aanleiding tot stress corrosion cracking in roestvaststaal

Ref. [4], [6], [7], [8], [10], [22], [29]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Brand van isolatiemateriaal

M5 Ondergrond onder opslagtank afhellend

Ref. [4], [27]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Brand van geaccumuleerde vloeistof onder de opslagtank

M6 Periodieke inspecties op aanwezigheid brandbare rommel

Laag: Controle

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Brandbaar afval

M7 Afwezigheid brandbare begroeiing

Laag: Proces

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Droog gras, struikgewas

M8 Pompen en compressoren op veilige afstand van opslagtank

Ref. [4], [27]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Brand ter hoogte van pompen of compressoren

Aanrijding voertuigen

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot andere krachten dan druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Impact

Oorzaken:

Vrijzettingstappen:

Breuk of lek aan opslagtank

Maatregelen:

Invloed op de kansbron

M1 Geen (interne of externe) verkeerswegen in de buurt van de opslagtanks

Ref. [27]

Laag: Proces

Type: Passief

M2 Robuuste afscherming

Ref. [27]

Laag: Proces

Type: Passief

M3 Snelheidsbeperking

Laag: Controle

Type: Procedureel

Verzakking

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot andere krachten dan druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Complexe spanningen

Oorzaken:

C1 Onstabiele grond

OF C1.1 Opgespoten grond

Vrijzettingstappen:

Breuk of lek aan opslagtank

Maatregelen:

Invloed op de kansbron

M1 Stabiele fundering

Laag: Proces

Type: Passief

M2 Meetprogramma om verzakking op te volgen

Laag: Beveiliging

Type: Inspectie & onderhoud

Staalnamepunt

Openingen in de omhulling

Tijdelijke openingen naar de atmosfeer

Beschrijving:

Gebruiksfrequentie: Bij elke staalname

Oorzaken:

OF C1 Accidenteel openen van staalnamepunt (M1)

OF C2 Vrijzetting tijdens staalname (M2;M3;M4)

Vrijzettingsstappen:

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 "Open loop" staalnamepunten vermijden

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Accidenteel openen van staalnamepunt

M2 Gesloten staalnamesysteem

Ref. [8], [10]

Laag: Omhulling

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Vrijzetting tijdens staalname

M3 Staalnameprocedure

Beschrijft:

- de te gebruiken PBM's
- het vervoer van de stalen
- de juiste werkwijze

Is aanwezig ter hoogte van het staalnamepunt.

Stalen dienen bewaard te worden in de koelkast voordat deze onderworpen worden aan tests.

Ref. [29]

Laag: Controle

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Vrijzetting tijdens staalname

M4 Systeem dat overlopen van de staalnamehouder verhindert

Ref. [8]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Vrijzetting tijdens staalname

3. Vrijzettingsstappen en maatregelen

Breuk of lek aan opslagtank

Vrijzetting

Beschrijving:

Details:

D1 In aangesloten leidingen (M2;M3;M4)

Maatregelen:

M1 Gasdetectie

Acties:

- geven alarm in de controlekamer
- sluiten automatisch de van op afstand gestuurde kleppen
- stoppen automatisch het verladen

Ref. [4]

Laag: Schadebeperking

Type: Veiligheidskring

Betrouwbaarheid

Opgenomen in een inspectieprogramma

Plaatsing meetpunten

- rond de pomp
- dicht bij de grond

M2 Inbloksysteem opslagtank

Activatie:

- door noodstop verlading
- door noodstop in controlekamer (of ander permanent bemande plaats)
- door detectiesysteem

Activatie van het inbloksysteem activeert automatisch het stoppen van pompen en compressoren.

Ref. [4], [10], [27], [28]

Laag: Schadebeperking

Type: Veiligheidskring

Invloed op detail: In aangesloten leidingen

Plaatsing afsluitklep

Zo dicht mogelijk bij de opslagtank of in de opslagtank

Brandbestendigheid van de afsluitkleppen

- aangetoond aan de hand van een testcertificaat
- de pakkingen tussen de houder en kleppen zijn brandbestendig.

Signalisatie

De stand van de kleppen (open/dicht) is duidelijk weergegeven.

Betrouwbaarheid

Het inbloksysteem is opgenomen in een inspectieprogramma.

Fail safe positie afsluitklep

De faalpositie van de kleppen is gesloten.

De klep sluit bij brand, bijvoorbeeld door het wegsmelten van de luchttoevoerleiding sluit de klep.

M3 Excess-flow valve in de afvoerleiding

Op uitgaande leidingen. Dit is geen alternatief voor een inbloksysteem wegens de te lage betrouwbaarheid.

Ref. [28]

Laag: Schadebeperking

Type: Zelfwerkende afsluiters

Invloed op detail: In aangesloten leidingen

Plaatsing

Zo dicht mogelijk tegen de tank

Betrouwbaarheid

Opgenomen in een inspectieprogramma.

M4 Terugslagklep

Op ingaande leidingen. Dit is geen alternatief voor het inblokstelsel opslagtank (wegens onvoldoende betrouwbaar).
Ref. [4], [28]

Laag: Schadebeperking

Type: Zelfwerkende afsluiters

Invloed op detail: In aangesloten leidingen

Vorming explosieve wolk

Verspreiding

Beschrijving:

Details:

D1 Onvoldoende ventilatie (M1)

Maatregelen:

M1 Geen of beperkt gebruik van muren rond de tank

Een muur mag enkel geplaatst worden indien deze noodzakelijk is om de nodige brandpreventie of scheidingsafstand te verzekeren en aan slechts één kant van de houder. In dat geval moeten de muren beschikken over de nodige brandweerstand. Muren hinderen niet alleen de ventilatie maar kunnen ook vluchten en brandbestrijding bemoeilijken.

Ref. [27], [28]

Laag: Schadebeperking

Type: Passief

Invloed op detail: Onvoldoende ventilatie

Verspreiding lekvloeistof

Verspreiding

Beschrijving:

Details:

Maatregelen:

M1 Dubbelwandige opslagtank

Tussen de twee wanden bevindt zich stikstof en is er een lekdetectie. Voorzien van mogelijkheid om te draineren.
Ref. [4]

Laag: Proces

Type: Passief

M2 Inkuiping

De inkuiping dient groot genoeg te zijn om ethyleenoxide en bluswater op te vangen. Minimaal dient een verdunning met water van 22:1 tot 30:1 voorzien te zijn. Indien men echter een groot lek heeft en men de nodige verdunning niet kan garanderen, dan dient er een schuimdeken aangelegd te worden in de inkuiping.
Ref. [4], [8], [14]

Laag: Schadebeperking

Type: Passief

M3 Gecontroleerde verwijdering van water in inkuiping

De afwatering is in normale omstandigheden steeds gesloten. De gesloten stand wordt gecontroleerd via regelmatige inspectierondes. De inkuiping wordt enkel leeggelaten onder toezicht van een operator. Hiervoor bestaat een geschreven instructie.
Ref. [4], [29]

Laag: Schadebeperking

Type: Procedureel

M4 Water uit de inkuiping afgevoerd in gesloten systeem

Gesloten systemen zijn bijvoorbeeld: een apart leidingnet, een zuigwagen.
Ref. [4], [29]

Laag: Schadebeperking

Type: Passief

Ontsteking

Impact

Beschrijving:

Details:

- D1 Statische elektriciteit (M2;M3)
- D2 Vonken van elektrische apparatuur (M1;M4;M5)
- D3 Open vuur (M6)

Maatregelen:

- M1 Vloerbekleding voldoende geleidend
Voldoende geleidend: onbehandeld beton
Onvoldoende geleidend: asfalt, epoxyharsen
Laag: Schadebeperking *Type: Passief*
Invloed op detail: Vonken van elektrische apparatuur
- M2 Het dragen van antistatisch schoeisel
- voor eigen personeel
- voor derden (vb. vrachtwagenchauffeurs)
Laag: Schadebeperking *Type: Procedureel*
Invloed op detail: Statische elektriciteit
- M3 Aarding van de opslagtank
Maximale weerstand 10 ohm.
Ref. [4], [8], [29]
Laag: Schadebeperking *Type: Passief*
Invloed op detail: Statische elektriciteit
Betrouwbaarheid
Opgenomen in een inspectieprogramma
- M4 Elektrische installatie explosie veilig uitgevoerd
Ref. [8], [10]
Laag: Schadebeperking *Type: Passief*
Invloed op detail: Vonken van elektrische apparatuur
Zoneringsplan voor het betrokken onderdeel
- goedgekeurd door de Technische inspectie
- actueel
Verslag elektrische keuring voor het betrokken onderdeel
- laagspanning 5-jaarlijks, tenzij anders vermeld op laatste keuringsverslag
- keuringsverslag vermeldt geen inbreuken
- M5 Verbod op gebruik van niet-explosie veilige draagbare toestellen
- communicatiemiddelen
- radio's
- zaklampen
- GSM's

- Aangeduid ter plaatse met pictogram
- Aangeduid aan de ingang van het terrein
Laag: Schadebeperking *Type: Procedureel*
Invloed op detail: Vonken van elektrische apparatuur
- M6 Rookverbod
- Aangeduid ter plaatse met pictogram
- Aangeduid aan de ingang van het terrein
Laag: Schadebeperking *Type: Procedureel*
Invloed op detail: Open vuur

Impact

Beschrijving:

Details:

Maatregelen:

M1 Vaste blussystemen

- delugesysteem
- monitoren
- hydranten (binnen 50 m van het brandrisico)

Laag: Schadebeperking

Type: Blussystemen

Dimensionering

Brandbestrijdingsmiddelen vastgelegd in samenwerking met de brandweer (verslag).

Voorraden bluswater en/of blusschuim

Voorraden bluswater en/of blusschuim:

- voldoende groot waterreservoir en/of natuurlijke reserve (kanaal, stroom,...)
- voldoende grote voorraad blusschuim
- aanzuigpunt voor bluswater is beveiligd tegen inname brokstukken
- aansluitpunt voor blusboot
- regelmatige controle van de voorraden water en blusschuim
- poederbluswagens
- reservepompen, die ook bij elektriciteitsuitval werken (diesel)

Bescherming van de blussystemen

Bescherming blusmiddelen tegen:

- corrosie
 - kathodische bescherming
 - beschermende dekkingslaag
- vorst (zijn voldoende diep ingegraven, verwarmd, droog systeem,...)
- tegen mechanische schade van wegverkeer
- brand/explosie
 - brandweerstation, bluswaterpompen,... zijn:
 - buiten elke gevaarlijke zone gelegen
 - min. 30 m van dichtste brandrisico
 - in een explosie- en brandbestendig gebouw ondergebracht
 - leidingen beschermd tegen gevolgen van een explosie

Het bluswaternet is in lus(sen) aangelegd en voorzien van sectiekranen.

Ref. [27], [28]

Inspectie van brandbestrijdingsmiddelen

- volgens een inspectieprogramma
- inspecties worden geregistreerd
- inspectieprogramma omvat o.a.
 - bluswaterpompen (werking, dieselvoorraad) (wekelijks)
 - sprinklerinstallaties/brandbestendige isolatie (maandelijks)
 - aansluiting voor blusboten operationeel

Signalisatie

- bluswaterleidingen en hydranten zijn rood geverfd

M2 Draagbare blusapparaten

Laag: Schadebeperking

Type: Blussystemen

Locatie


- strategisch opgesteld

Opleiding

Werknemers krijgen periodiek training in het gebruik van draagbare blusapparaten.

Inspectie en onderhoud

- De draagbare blusapparaten zijn opgenomen in een inspectie- en onderhoudsprogramma.
- maandelijks visuele controle op aanwezigheid en goede staat
- jaarlijkse controle

<p>Onderdeel</p> <p>Verlading vrachtwagens of spoorwagens</p>	 <p>Directie van de chemische risico's</p>
---	---

1. Beschrijving onderdeel

Installatie: Opslag en verlading

Sectie: Verlading

Lijst kansenbronnen:

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

- Decompositie van ethyleenoxide
- Interne explosie
- Warmte-input van externe brand

Fenomenen die leiden tot andere krachten dan druk

- Beweging aangekoppelde voertuigen

Openingen in de omhulling

Tijdelijke openingen naar de atmosfeer

- Aansluitpunt voor flexibel of laadarm

Zwakke punten

Onderdelen van de omhulling in zwakkere materialen

- Flexibels

Lijst vrijzettingstappen:

Vrijzetting

- Lek of breuk tijdelijke verbinding

Verspreiding

- Verspreiding vloeistoflek

Impact

- Ontsteking
- Brand
- Contact ethyleenoxide met ogen of huid

2. Kansenbronnen en maatregelen

Decompositie van ethyleenoxide

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

C1 Hoge temperatuur door zelfpolymerisatie (M1)

OF C1.1 Initiatie door contaminaties

OF C1.1.1 Tankwagengebruik voor ander product (M2)

Bevat nog resten incompatibel product

OF C1.1.2 Vervuiling of water in de verlaadflexibels of laadarmen (M3;M4)

OF C1.2 Initiatie door hoge temperatuur

C1.2.1 Externe brand

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Meten van de temperatuur tijdens belading

Geeft een indicatie of er in de tankwagengebruik een reactie aan de gang is. Is opgenomen in verlaadprocedure.
Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Hoge temperatuur door zelfpolymerisatie

M2 Tankwagengebruik of spoorwegwagons exclusief voor ethyleenoxide

Ref. [7], [8], [15]

Laag: Proces

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Tankwagengebruik voor ander product

Betrouwbaarheid

ADR certificaat aanwezig

M3 Spoelen transferverbinding met stikstof vóór start verlading

Opgenomen in de verlaadprocedure

Ref: [15], 46, 47, 63; [8], 9-10; [4], 29, 36

Laag: Proces

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Vervuiling of water in de verlaadflexibels of laadarmen

M4 Opbergsysteem voor flexibels

Bij het gebruik van flexibels dient men ervoor te zorgen dat er geen extra spanningen in de slang komen noch dat er vreemde stoffen in de slang komen. Als flexibels over hun lengte worden opgehangen introduceert dit extra trekspanningen in de flexibel.

De manier van opbergen is opgenomen in de verlaadprocedure

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Vervuiling of water in de verlaadflexibels of laadarmen

Interne explosie

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten:

Oorzaken:

EN C1 Ethyleenoxidedamp in explosiegebied (M1;M2;M3)
2,7% - 100%

EN C2 Interne ontstekingsbron (M4)

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Testen zuurstofconcentratie vóór belading

De concentratie aan zuurstof moet lager zijn dan 0,3 vol %

Dit is mee opgenomen in de verlaadprocedure

Ref. [15]

Laag: Beveiliging

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Ethyleenoxidedamp in explosiegebied

M2 Inertisering

Inertgas dient steeds aanwezig te zijn zolang er kans is op aanwezigheid van ethyleenoxidedamp.

Druk van het inertgas te bepalen (bv. aan de hand van een diagram) zodat men steeds uit het explosiegebied blijft.

Ref. [4], [6], [7], [8], [15]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Ethyleenoxidedamp in explosiegebied

M3 Spoelen transferverbinding met stikstof vóór start transfer

Opgenomen in de verlaadprocedure

Ref. [4], [8], [15]

Laag: Controle

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Ethyleenoxidedamp in explosiegebied

M4 Aarden van vrachtwagen of spoorwagon

Opgenomen in de verlaadprocedure

Ref. [4], [8], [14], [15]

Laag: Beveiliging

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Interne ontstekingsbron

Warmte-input van externe brand

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

C1 Brand in nabijgelegen installatie

C2 Brand door lek aan vrachtwagen/spoorwagon (M2)

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de kansenbron

M1 Sprinklers

Dienen ter koeling, verdunning of blussen van ethyleenoxide lekken/branden.

Dit water wordt best opgevangen in een apart watersysteem om te voorkomen dat door ontsnapping van ethyleenoxide uit het water/ethyleenoxide mengsel er zich een explosief mengsel in de riool zou vormen.

Geactiveerd:

- vanop afstand
- door branddetectors
- door hoge temperatuur
- door gasdetectie

Debiet:

-opslag: 8-10 l/min/m²

-pompen: 40 l/min/m²

Ref. [4], [15], [8]

Laag: Beveiliging

Type: Blussystemen

Betrouwbaarheid

Het systeem wordt geregeld getest. Deze tests zijn opgenomen in een inspectieprogramma.

Invloed op een oorzaak

M2 Ondergrond onder verlaadplaats afhellend naar opvang

Lekkende ethyleenoxide dient opgevangen te worden, voldoende verdund te worden met water en nadien op een veilige manier geloosd te worden.

Verharde ondergrond zodat er geen lekken zijn naar de grond en ethyleenoxide zo kan weggespoeld worden.

Verdunning met water minstens: 22 /1 tot 30/1 in open lucht

Ref. [4], [10], [27]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Brand door lek aan vrachtwagen/spoorwagon

Beweging aangekoppelde voertuigen

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot andere krachten dan druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Trekkrachten

Oorzaken:

C1 Aanrijding van aangesloten voertuig door ander voertuig (M3;M4;M5)

C2 Vertrek van aangekoppeld voertuig (M1;M2)

Vrijzettingstappen:

Lek of breuk tijdelijke verbinding

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Opzetten handrem tijdens laadoperaties

Opgenomen in de verlaadprocedure

Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Vertrek van aangekoppeld voertuig

M2 Wielblokken

Opgenomen in de verlaadprocedure

Ref. [4], [8]

Laag: Beveiliging

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Vertrek van aangekoppeld voertuig

M3 Geen intern verkeer nabij verlaadplaats

Er moet voldoende afstand zijn tot de interne wegen. Tevens moet er een goede toegankelijkheid tot de verlaadplaats en voldoende manoeuvreerruimte zijn.

Ref. [4], [15]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Aanrijding van aangesloten voertuig door ander voertuig

M4 Plaatsen van tijdelijke wegversperringen en waarschuwingsborden

Afzettingen en waarschuwingsborden dienen te voorkomen dat er ander verkeer is nabij de losplaats tijdens belading/lossing.

Opgenomen in de verlaadprocedure

Ref. [4], [15]

Laag: Beveiliging

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Aanrijding van aangesloten voertuig door ander voertuig

M5 Ontsporingmechanisme

Maatregel voor spoorwegwagon.

Opgenomen in de verlaadprocedure

Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Aanrijding van aangesloten voertuig door ander voertuig

Aansluitpunt voor flexibel of laadarm

Openingen in de omhulling

Tijdelijke openingen naar de atmosfeer

Beschrijving:

Gebruiksfrequentie:

Oorzaken:

C1 Loskoppelen terwijl er nog ethyleenoxide aanwezig is in de tijdelijke verbinding

Vrijzettingstappen:

Lek of breuk tijdelijke verbinding

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Leegmaken tijdelijke verbinding voor ontkoppeling

Als alle ethyleenoxide verladen is, dienen de lijnen doorgeblazen te worden naar de opslagtank met stikstof. Ook de lege vrachtwagen of spoorwagon dient onder stikstofdruk geplaatst te worden.

Daarna dient de stikstof in deze lijnen geventileerd te worden naar een veilige plaats.

Opgenomen in de verlaadprocedure.

Ref. [8], [15]

Laag: Controle

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak:

Flexibels

Zwakke punten

Onderdelen van de omhulling in zwakkere materialen

Beschrijving:

Aard van het zwak punt: Gevoelig voor slijtage

Oorzaken:

C1 Aantasting wanneer niet gebruikt (M4)

C2 Frequent gebruik

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de kansenbron

M1 Flexibels vermijden

Losarmen gebruiken in plaats van flexibels.

Ref. [4], [27]

Laag: Proces

Type: Passief

M2 Druktest met stikstof vóór start transfer

Opgenomen in de verlaadprocedure

Ref. [4], [8], [15]

Laag: Beveiliging

Type: Procedureel

M3 Hydraulische drukproeven

Deze drukproeven zijn opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

De frequentie is overeenkomstig de instructies van de leveranciers (richtwaarde jaarlijks).

Ref. [8], [27]

Laag: Controle

Type: Inspectie & onderhoud

Invloed op een oorzaak

M4 Opbergsysteem voor flexibels

Bij het gebruik van losslangen dient men ervoor te zorgen dat er geen extra spanningen in de slang komen noch dat er vreemde stoffen in de slang komen. Als flexibels over hun lengte worden opgehangen introduceert dit extra trekspanningen in de flexibel.

De manier van opbergen is opgenomen in de verlaadprocedure.

Om contaminatie in de flexibels te verhinderen dienen deze na gebruik ook voorzien te worden van blindflenzen.

Ref. [29].

Laag: Controle

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Aantasting wanneer niet gebruikt

3. Vrijzettingsstappen en maatregelen

Lek of breuk tijdelijke verbinding

Vrijzetting

Beschrijving:

Details:

Maatregelen:

M1 Operator van de onderneming aanwezig gedurende de hele verlaadoperatie

Indien de aansluitingen gemaakt en verbroken worden door de chauffeur oefent de operator van de onderneming toezicht uit.
Ref. [4], [15]

Laag: Schadebeperking

Type: Procedureel

M2 Break-away koppeling

Ref. [4]

Laag: Schadebeperking

Type: Zelfwerkende afsluiters

M3 Interne excess flow valve

Doorstroombegrenzer die in noodsituaties de vloeistofstroom onmiddellijk stoppen. Voor kleine lekken (bvb. aan flenzen) moet er nog een blokafsluiter voorzien zijn.

Dit is een alternatief voor een break-away koppeling.

Ref. [8], [15]

Laag: Schadebeperking

Type: Zelfwerkende afsluiters

M4 Inbloksysteem tijdelijke verbinding

Afsluitkleppen:

- aan de zijde van de tankwagen of spoorwagon

- aan de zijde van de aansluiting met de vaste installatie

Activatie:

- door noodstop

- door gasdetectie

- door meting lage druk in tijdelijke verbinding

Laag: Schadebeperking

Type: Veiligheidskring

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

M5 Gasdetectie

Acties:

- geven alarm in de controlekamer

- sluiten automatisch de van op afstand gestuurde kleppen

- stoppen automatisch het verladen

Ref. [4]

Laag: Schadebeperking

Type: Veiligheidskring

Betrouwbaarheid

Opgenomen in een inspectieprogramma

Plaatsing meetpunten

- rond de pomp

- dicht bij de grond

M6 Sprinklers

Dienen ter koeling, verdunning of blussen van ethyleenoxide lekken/branden.
Dit water wordt best opgevangen in een apart watersysteem om te voorkomen dat door ontsnapping van ethyleenoxide uit het water/ethyleenoxide mengsel er zich een explosief mengsel in de riool zou vormen.
Geactiveerd:
- vanop afstand
- door branddetectors
- door hoge temperatuur
- door gasdetectie
Debiet:
-opslag: 8-10 l/min/m²
-pompen: 40 l/min/m²
Ref. [4], [15], [8]

Laag: Beveiliging

Type: Blussystemen

Betrouwbaarheid

Het systeem wordt geregeld getest. Deze tests zijn opgenomen in een inspectieprogramma.

M7 Noodstop vrachtwagen- of spoorwagonverlading

Acties:
- sluiten automatisch de van op afstand gestuurde afsluitkleppen
- stoppen automatisch de pompen
- geven alarm in de controlekamer

Laag: Schadebeperking

Type: Veiligheidskring

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Locatie

- gesitueerd op de ontruimingswegen

Verspreiding vloeistoflek

Verspreiding

Beschrijving:

Details:

D1 Over de grond (M1)

D2 Via de riolen (M2)

Maatregelen:

M1 Ondergrond onder verlaadplaats afhellend naar opvang

Lekkende ethyleenoxide dient opgevangen te worden, voldoende verdund te worden met water en nadien op een veilige manier geloosd te worden.
Verharde ondergrond zodat er geen lekken zijn naar de grond en ethyleenoxide zo kan weggespoeld worden.
Verdunning met water minstens: 22 /1 tot 30/1 in open lucht
Ref. [4], [10], [27]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op detail: Over de grond

M2 Apart afwatersysteem voor ethyleenoxide

Ethyleenoxide niet in de gewone riolen laten lopen.
Verdunning met water in gesloten systeem : 100/1
Apart afwatersysteem waar ethyleenoxide gecontroleerd kan wegreageren tot glycol.

Laag: Schadebeperking

Type: Passief

Invloed op detail: Via de riolen

Ontsteking

Impact

Beschrijving:

Details:

- OF D1 Door elektrische vonken (M4)
 - D1.1 Elektrotatische oplading (M3;M7;M9;M10)
 - D1.2 Elektrische uitrusting (M1;M2;M6)
 - D1.3 Zwerfstromen (M8)
- OF D2 Door open vlam (M5)

Maatregelen:

- M1 Elektrische installatie explosie veilig uitgevoerd
 - Ref. [8], [10]
 - Laag:* Schadebeperking *Type:* Passief
 - Invloed op detail: Elektrische uitrusting
 - Zoneringsplan voor het betrokken onderdeel
 - goedgekeurd door de Technische inspectie
 - actueel
 - Verslag elektrische keuring voor het betrokken onderdeel*
 - laagspanning 5-jaarlijks, tenzij anders vermeld op laatste keuringsverslag
 - keuringsverslag vermeldt geen inbreuken
- M2 Verbod op gebruik van niet-explosie veilige draagbare toestellen
 - communicatiemiddelen
 - radio's
 - zaklampen
 - GSM's
 - Aangeduid ter plaatse met pictogram
 - Aangeduid aan de ingang van het terrein
 - Laag:* Schadebeperking *Type:* Procedureel
 - Invloed op detail: Elektrische uitrusting
- M3 Het dragen van antistatisch schoeisel
 - voor eigen personeel
 - voor derden (vb. vrachtwagenchauffeurs)
 - Laag:* Schadebeperking *Type:* Procedureel
 - Invloed op detail: Elektrotatische oplading
- M4 Gebruik vonkvrij gereedschap
 - Ref. [7], [10]
 - Laag:* Schadebeperking *Type:* Procedureel
 - Invloed op detail: Door elektrische vonken
- M5 Vuurverbod en verbod op open vlam
 - Aangeduid door middel van pictogrammen.
 - Laag:* Schadebeperking *Type:* Procedureel
 - Invloed op detail: Door open vlam
- M6 Pompen explosie veilig uitgevoerd
 - ook indien de verlading gebeurt met de pomp van de vrachtwagen
 - de vrachtwagen kan niet de eigen motor gebruiken om de pomp aan te drijven (tenzij ze uit het gezoneerde gebied blijft).
 - Laag:* Schadebeperking *Type:* Passief
 - Invloed op detail: Elektrische uitrusting

- M7 Aarding van de spoorwegrails
Ref. [8]
Laag: Schadebeperking *Type: Passief*
Invloed op detail: Elektrotatische oplading
- M8 Elektrische isolatie van spoorwegrails van de rest van het spoorwegnet
Deze maatregel is des te belangrijker in de buurt van geëlektrificeerde spoorlijnen.
Laag: Schadebeperking *Type: Passief*
Invloed op detail: Zwerfstromen
- M9 Plaatsing equipotentiaalverbinding
Tussen vrachtwagen en spoorwagon en vaste installatie
Laag: Schadebeperking *Type: Procedureel*
Invloed op detail: Elektrotatische oplading
Betrouwbaarheid
De meting van de aardingsweerstand is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.
- M10 Vergrendeling equipotentiaalverbinding
Een interlock die de verlading verhindert zolang de weerstand van de equipotentiaalverbinding te hoog is.
Laag: Schadebeperking *Type: Veiligheidskring*
Invloed op detail: Elektrotatische oplading
Betrouwbaarheid
- Opgenomen in een inspectieprogramma.

Impact

Beschrijving:

Details:

Maatregelen:

M1 Draagbare blusapparaten

Laag: Schadebeperking

Type: Blussystemen

Locatie

- strategisch opgesteld

Opleiding

Werknemers krijgen periodiek training in het gebruik van draagbare blusapparaten.

Inspectie en onderhoud

- De draagbare blusapparaten zijn opgenomen in een inspectie- en onderhoudsprogramma.
- maandelijks visuele controle op aanwezigheid en goede staat
 - jaarlijkse controle

M2 Vaste blussystemen

- delugesysteem
- monitoren
- hydranten (binnen 50 m van het brandrisico)

Laag: Schadebeperking

Type: Blussystemen

Dimensionering

Brandbestrijdingsmiddelen vastgelegd in samenwerking met de brandweer (verslag).

Voorraden bluswater en/of blusschuim

Voorraden bluswater en/of blusschuim:

- voldoende groot waterreservoir en/of natuurlijke reserve (kanaal, stroom, ...)
- voldoende grote voorraad blusschuim
- aanzuigpunt voor bluswater is beveiligd tegen inname brokstukken
- aansluitpunt voor blusboot
- regelmatige controle van de voorraden water en blusschuim
- poederbluswagen
- reservepompen, die ook bij elektriciteitsuitval werken (diesel)

Bescherming van de blussystemen

Bescherming blusmiddelen tegen:

- corrosie
 - kathodische bescherming
 - beschermende dekkingslaag
- vorst (zijn voldoende diep ingegraven, verwarmd, droog systeem, ...)
- tegen mechanische schade van wegverkeer
- brand/explosie
 - brandweerstation, bluswaterpompen, ... zijn:
 - buiten elke gevaarlijke zone gelegen
 - min. 30 m van dichtste brandrisico
 - in een explosie- en brandbestendig gebouw ondergebracht
 - leidingen beschermd tegen gevolgen van een explosie

Het bluswatermet is in lus(sen) aangelegd en voorzien van sectiekranen.

Ref. [27], [28]

Inspectie van brandbestrijdingsmiddelen

- volgens een inspectieprogramma
- inspecties worden geregistreerd
- inspectieprogramma omvat o.a.
 - bluswaterpompen (werking, dieselvoorraad) (wekelijks)
 - sprinklerinstallaties/brandbestendige isolatie (maandelijks)
 - aansluiting voor blusboten operationeel

Signalisatie

- bluswaterleidingen en hydranten zijn rood geverfd

Contact ethyleenoxide met ogen of huid

Impact

Beschrijving:

Details:

Maatregelen:

M1 Aanwezigheid in de omgeving van oogspoelers en nooddouches

Ref. [4], [7], [8], [29]

Laag: Eerste hulp

Type: Blussystemen

M2 PBM's tegen de gevaren van ethyleenoxide

Oogbescherming:

- Veiligheidsbril bestand tegen spatten
- Gelaatsscherm indien er mogelijk contact is met vloeibare ethyleenoxide

Als materiaal gebruikt men best: gefluoreerd ethyleenpropyleen, polycarbonaatcomposiet of polyvinylchloride.

Ademhalingsbescherming:

- volgelaatsscherm met filter voor ethyleenoxide (blootstelling < 50 ppm)
- volgelaatsscherm met perslucht (blootstelling > 50 ppm)

Huidbescherming:

- volledig pak (butylrubber is goed)
- handschoenen (butylrubber is goed)
- laarzen (butylrubber of gechlorineerd polyethyleen)


Het is niet aangeraden PVC, nitrilerubber, neopreen of Viton te gebruiken voor contact met ethyleenoxide omdat de doorbraaktijd van deze producten lager ligt dan van bijvoorbeeld butylrubber.

Leder mag helemaal niet gebruikt worden in kledij of schoenen, want dit kan niet meer gedecontamineerd worden.

Ref. [4], [8], [10]

Laag: Persoonlijke bescherming

Type: PBM

Onderdeel Leiding	
	Directie van de chemische risico's

1. Beschrijving onderdeel

Installatie: Opslag en verlading

Sectie: Leidingen

Lijst kansenbronnen:

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

- Thermische expansie ingesloten vloeistof
- Decompositie van ethyleenoxide
- Vloeistofslag

Fenomenen die leiden tot andere krachten dan druk

- Impact van voertuigen
- Bovengrondse belasting op ondergrondse leiding
- Externe brand

Zwakke punten

Onderdelen van de omhulling in zwakkere materialen

- O-ring, pakking, dichting
- Flensverbindingen

Lijst vrijzettingstappen:

2. Kansenbronnen en maatregelen

Thermische expansie ingesloten vloeistof

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

EN O1 Vloeibare ethyleenoxide ingesloten (M3)

Stilstaande ethyleenoxide voert slecht de warmte af. Iedere warmtebron (intern of extern) zal de ethyleenoxide snel doen opwarmen. De ingesloten vloeibare ethyleenoxide zal expanderen en de leidingen of flensverbindingen doen breken.

OF O1.1 In klephuis

OF O1.2 Tussen twee kleppen

EN O2 Warmte input

O2.1 Zonnewarmte

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de werkingskarakteristiek

M1 Leiding bestand tegen resulterende overdruk

De resulterende overdruk moet gekend zijn.

Laag: Omhulling

Type: Passief

M2 Drukontlasting door thermische expansie

Voorzie een drukontlastingsklep naar een veilige omgeving op plaatsen waar ethyleenoxide kan gevangen zitten tussen 2 afsluiters.

Ref. [4],[7], [8], [10]

Laag: Beveiliging

Type: Drukontlasting

Betrouwbaarheid

Opgenomen in een inspectieprogramma.

Invloed op een oorzaak

M3 Keuze kleppen

Als een klep ethyleenoxide kan insluiten bestaat het risico van thermische expansie en zelfpolymerisatie. Daarom kan men beter bol- en plugkleppen vermijden en gate, globe of vlinderkleppen gebruiken.

Ref. [8]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Vloeibare ethyleenoxide ingesloten

Decompositie van ethyleenoxide

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

C1 Hoge temperatuur door zelfpolymerisatie ethyleenoxidevloeistof (M1)

EN C1.1 Aanwezigheid stationaire ethyleenoxidevloeistof (M2)

Waar ethyleenoxide stationair is in een leiding kan door polymerisatie de leiding dichtslibben. Vervolgens kan de ingesloten ethyleenoxide door thermische invloeden verder polymeriseren. De warmteafvoer gebeurt slecht in zones met stilstaande ethyleenoxide.

OF C1.1.1 Dode punten (M3)

In dode punten kan ethyleenoxide lange tijd stilstaan. Hierdoor kunnen ook eventueel aanwezige katalytische stoffen (bv. roestdeeltjes) accumuleren.

OF C1.1.2 Geen stroming (M4)

OF C1.1.3 Ingesloten in kleppen (M5)

OF C1.1.4 Opgeblokte leiding (M6)

EN C1.2 Initiatie door contaminaties

OF C1.2.1 Leidingen gebruikt voor andere producten (M7;M8)

OF C1.2.2 Roestdeeltjes

OF C1.2.3 Contaminaties achtergebleven na onderhoudswerken (M9)

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Koeling op leidingen die lange tijd stilstaande ethyleenoxide bevatten

Om polymerisatie te beperken

Ref [8]

Laag: Proces

Type: Regelkring

Invloed op oorzaak: Hoge temperatuur door zelfpolymerisatie ethyleenoxidevloeistof

M2 Leidingen aflopend naar drainagepunt

Leidingen zijn aflopend naar een drainagepunt waar dan met stikstof kan gepurgeerd worden. Deze procedure wordt meestal uitgevoerd voor shut-downs. Op momenten dat men het drainagepunt en het purgeerpunt niet nodig heeft zijn deze afgeblind.

Ref. [4], [8], [14]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Aanwezigheid stationaire ethyleenoxidevloeistof

M3 Vermijd dode punten

Dode punten zijn: doodlopende stukken, lage punten.

Maak leidingen zo kort mogelijk en zelfafvoerend.

Ref. [6], [8], [22]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Dode punten

M4 Recirculatie van ethyleenoxide naar opslagtanks

Voor lange voedingsleidingen naar reactoren.

Ref. [8]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Geen stroming

- M5 Keuze kleppen
 Als een klep ethyleenoxide kan insluiten bestaat het risico van thermische expansie en zelfpolymerisatie. Daarom kan men beter bol- en plugkleppen vermijden en gate, globe of vlinderkleppen gebruiken.
 Ref. [8]
Laag: Proces *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Ingesloten in kleppen
- M6 Leidingen met een diameter van minimaal 25 mm of 1 inch
 Ref. [14]
Laag: Proces *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Opgeblokte leiding
- M7 Leiding enkel gebruikt voor ethyleenoxide
 Ref. [8]
Laag: Proces *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Leidingen gebruikt voor andere producten
- M8 Duidelijke signalisatie van ethyleenoxideleidingen
 Ref. [8], [10]
Laag: Controle *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Leidingen gebruikt voor andere producten
- M9 Procedure voor het ledigen van leidingen/apparaten die ethyleenoxide bevatten
 De wijze waarop apparaten of leidingen vrij van ethyleenoxide worden gemaakt, moet het voorwerp uitmaken van een geschreven procedure.
 Deze bevat de volgende stappen:
 - ethyleenoxide draineren uit de leiding of het toestel
 - de leiding of het toestel spoelen met stikstof
 - spoelen met warm water ($T > 11^{\circ}\text{C}$) of met methanol
 - het is niet aan te raden de hydraten volledig uit te smelten, want daarvoor is een te hoge temperatuur vereist
 - het spoelwater moet met dezelfde voorzorgsmaatregelen behandeld worden als zuivere ethyleenoxide
 - om neergeslagen polymeren te verwijderen : was met condensaat van maximaal 40°C
 - geen stoom gebruiken vanwege het risico op polyglycolvorming (moeilijk te verwijderen)
 - draineren van het spoelwater
 - watervrij en zuurstofvrij maken van de leiding of het toestel door droging met inert gas.
 Dit voorkomt roest. De zuurstofconcentratie moet lager zijn dan 0,3%.
 Ref. [4], [8], [10], [22]
Laag: Proces *Type: Procedureel*
 Invloed op oorzaak: Contaminaties achtergebleven na onderhoudswerken

Vloeistofslag

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

C1 Snel sluiten van kleppen in lange leidingen (M2)

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de werkingskarakteristiek

M1 Leiding bestand tegen resulterende overdruk

De resulterende overdruk moet gekend zijn.

Laag: Omhulling

Type: Passief

Invloed op een oorzaak

M2 Sluitingssnelheid van automatische kleppen aangepast aan leidingnet

Sluitingstijd van meerdere seconden afhankelijk van: snelheid vloeistof, lengte leiding, aard van de vloeistof.

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Snel sluiten van kleppen in lange leidingen

Impact van voertuigen

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot andere krachten dan druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Impactkrachten

Oorzaken:

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de kansbron

M1 Bescherming tegen wegverkeer

Laag: Proces

Type: Passief

M2 Geen (intern en extern) wegverkeer in de buurt van leidingen

Laag: Proces

Type: Passief

M3 Robuuste afscherming

Ref. [27]

Laag: Proces

Type: Passief

Bovengrondse belasting op ondergrondse leiding

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot andere krachten dan druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Externe druk

Oorzaken:

OF C1 Verkeer boven ondergrondse leidingen

OF C2 Opslag boven ondergrondse leiding

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de kansbron

M1 Geen verkeer boven ondergrondse leidingen

Laag: Proces

Type: Passief

M2 Geen opslag boven ondergrondse leidingen

Laag: Proces

Type: Passief

M3 Diepte of afscherming aangepast aan bovengrondse belasting

Laag: Proces

Type: Passief

Externe brand

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot andere krachten dan druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Daling treksterkte door stijging temperatuur

Oorzaken:

OF C1 Brand van isolatiemateriaal (M2)

OF C2 Brand in omgeving van leiding

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de kansenbron

M1 Leidingen voldoende ver van potentiële brandhaarden

Geen potentiële brandhaarden onder pijpenbruggen, zoals:

- verlaadposten

- containers met brandbaar afval (karton, verpakkingen, enz.)

Geen leidingen door of over inkuipingen behalve leidingen van en naar de tanks in de inkuiping.

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op een oorzaak

M2 Geschikte warmte-isolatiesystemen

Isolatiesystemen die gebruikt worden voor ethyleenoxide dienen aan de volgende voorwaarden te voldoen :

- voldoende grote brandweerstand;

- voldoende koude-isolatie;

- chemisch inert t.o.v. ethyleenoxide;

- ondoordringbaar (geen poreuze isolatie, met groot specifiek oppervlak);

- corrosiebescherming onder de isolatie;

- metalen mantel rond isolatie moet voldoende corrosie- en brandweerstand hebben.

Een meer gedetailleerde beschrijving is te vinden in deel 1 'Eigenschappen van ethyleenoxide'.

Uitvoering:

- schuimglas (foam glass) met gesloten celstructuur

- onder isolatie : corrosiewerende verflaag of roestvrijstaal

- metalen mantel: gegalvaniseerd staal, roestvrijstaal, blikstaal

Te vermijden:

- aluminiummantel, want lage brandweerstand en mogelijke thermische reactie met roestvast staal in geval van brand

- glaswol

- minerale wol, asbest, magnesium- en calciumsilicaat : absorberen water uit de omgeving, dit zorgt voor externe corrosie onder de isolatie;

- isolatie die reactieve oxides bevat zoals magnesiumoxide en ijzeroxide

- isolatie die chlorides of halides bevat, want deze geven aanleiding tot stress corrosion cracking in roestvaststaal

Ref. [4], [6], [7], [8], [10], [22], [29]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Brand van isolatiemateriaal

O-ring, pakking, dichting

Zwakke punten

Onderdelen van de omhulling in zwakkere materialen

Beschrijving:

Aard van het zwak punt: Gevoelig voor slijtage

Oorzaken:

EN C1 Aantasting door ethyleenoxide

Ethyleenoxide tast veel materialen (organische polymeren en elastomeren) aan die normaal gebruikt worden voor O-ringen, pakkingen en dichtingen.

EN C2 Beperkte levensduur

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de kansenbron

M1 Geschikte dichtingsringen

Het dichtingsmateriaal moet expliciet (attest van fabrikant) getest zijn voor gebruik met ethyleenoxide in de gegeven omstandigheden van druk en temperatuur.

Te gebruiken:

- polytetrafluorethyleen (PTFE) is chemisch bestand tegen ethyleenoxide. Het is echter gemakkelijk vervormbaar. PTFE kan wel zo in kleppakkingen gebruikt worden. Om meer vormstabiliteit te bekomen kan een PTFE spiraaldichting met binnen- en buitenring in metaal gebruikt worden.
- grafoil: grafiet gevulde roestvast stalen ringen (98% zuivere grafiet)
- bij hoge drukken : tand en groef (nut und feder) flenzen

Niet te gebruiken:

- asbest of asbestgepulde materialen zoals Compressed Asbestos Fibre (CAF)
- PTFE-pakkingen gevuld met glas- of keramiekvezels. De vulmatrix neemt ethyleenoxide op, het polymeer zwelt en de dichting faalt.
- gummi

Ref. [4], [8], [10], [15], [22], [29]

Laag: Proces

Type: Passief

M2 Inspectieprogramma o-ringen, pakkingen, dichtingen

De gebruiker dient een inspectieprogramma te hebben om de duurzaamheid van dichtingen op te volgen en de vervangfrequentie vast te leggen.

Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Inspectie & onderhoud

Flensverbindingen

Zwakke punten

Onderdelen van de omhulling in zwakkere materialen

Beschrijving:

Aard van het zwak punt: Lekgevoelig punt

Oorzaken:

C1 Flensverbindingen slecht aangespannen

C2 Aantasting of veroudering pakkingsmateriaal

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de kansbron

M1 Geen ondergrondse flensverbindingen

Onder de grond uitsluitend gelaste verbindingen (boven de grond zo veel mogelijk vaste verbindingen).

Laag: Proces

Type: Passief

M2 Beperking flensverbindingen


Zo weinig mogelijk flensverbindingen, maar toch nog voldoende om lijnen te openen voor het verwijderen van polymeren.

Ref. [4], [16], [17], [19], [25]

Laag: Proces

Type: Passief

3. Vrijzettingstappen en maatregelen

Onderdeel Pomp	
	Directie van de chemische risico's

1. Beschrijving onderdeel

Installatie: Opslag en verlading

Sectie: Leidingen

Voor het verpompen van ethyleenoxide worden meestal centrifugaalpompen met een betrouwbare mechanische pakking of een pakkingsloze pomp gebruikt.

Lijst kansenbronnen:

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

- Decompositie van ethyleenoxide

Zwakke punten

Afdichtingen van bewegende delen

- Asafdichting

Lijst vrijzettingstappen:

Vrijzetting

- Lek of breuk pomp

2. Kansenbronnen en maatregelen

Decompositie van ethyleenoxide

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

O1 Hoge temperatuur

O1.1 Zelfpolymerisatie

O1.1.1 Initiatie door hoge temperatuur

O1.1.1.1 Oververhitting van de pomp (M2;M3)

OF O1.1.1.1.1 Pompen tegen gesloten pers of laag debiet (M4;M5)

OF O1.1.1.1.2 Slechte asuitlijning (M6)

OF O1.1.1.1.3 Verlies van magnetische koppeling (M7)

Vrijzettingstappen:

Lek of breuk pomp

Maatregelen:

Invloed op de kansbron

M1 Transfer via graviteit of gasdruk

Ref. [6]

Laag: *Proces*

Type: *Passief*

Invloed op een oorzaak

M2 Hoge temperatuursbeveiliging

Het aanspreken van deze beveiliging stopt de voeding van vloeibare ethyleenoxide.

Twee onafhankelijke afsluiters in serie in de uitgaande leiding sluiten de ethyleenoxide toevoer af.

Ref. [4], [8], [10]

Laag: *Beveiliging*

Type: *Veiligheidskring*

Invloed op oorzaak: Oververhitting van de pomp

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn

Bij terugstroombeveiligingen wordt aangeraden om de impulslijnen uit roestvaststaal te maken.

Om de druk te meten mogen geen manometers met kwik gebruikt worden.

Ref. [4], [29]

M3 Motorvermogenbeveiliging

Voor magnetisch gekoppelde pakingsloze pompen kan laag debiet of verlies van magnetische koppeling leiden tot een heel snelle stijging van de temperatuur, wat soms niet gedetecteerd kan worden voordat al belangrijke schade is aangebracht. Daarom is het beter in die gevallen niet temperatuur maar het motorvermogen te gebruiken als afschakelparameter van de pomp.

Laag: *Beveiliging*

Type: *Veiligheidskring*

Invloed op oorzaak: Oververhitting van de pomp

M4 Terugstroomvoorziening pomp

Een voorbeeld is een automatische terugstroomleiding naar de zuigzijde bij laag debiet of bij hoge persdruk. Deze terugstroomleiding kan terugvoeren naar het zuigvat dat dan als koeling dient of er kan een aparte koeling voorzien zijn.

Ref [4], [6], [7], [8], [10], [14], [22]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Pompen tegen gesloten pers of laag debiet

M5 Laag debietsbeveiliging

De pompt wordt uitgeschakeld indien het debiet te laag is of als er geen debiet is.

Ref. [8], [15]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Pompen tegen gesloten pers of laag debiet

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Debietsmetingen gebeuren best gebaseerd op coriolis of vortex effecten.

Ref. [4], [29]

M6 As- en lageruitlijningsdetectie

Ref. [4]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Slechte asuitlijning

M7 Detectie van verlies van magnetische koppeling

Bij magnetisch aangedreven pakkingsloze pompen kan verlies van magnetische koppeling tot extreem snelle temperatuurstijgingen leiden.

Detectie van verlies van magnetische koppeling stopt de pomp.

Ref : [4]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Verlies van magnetische koppeling

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Asafdichting

Zwakke punten

Afdichtingen van bewegende delen

Beschrijving:

Aard van het zwak punt: Lekgevoelig

Oorzaken:

- OF O1 Faling pakkingsring (M2)
 - OF O1.1 Aantasting door ethyleenoxide
 - OF O1.2 Slijtage
- OF O2 Faling mechanische afdichting (M3)

Vrijzettingstappen:

Lek of breuk pomp

Maatregelen:

Invloed op de kansenbron

M1 Afdichtingsloze pomp

Als afdichtingsloze pompen kunnen magnetisch gekoppelde pompen en natte rotorpompen (canned pumps) worden gebruikt.

Het voordeel is dan dat er geen atmosferische emissies zijn van ethyleenoxide, maar er dient wel advies ingewonnen te worden door specialisten omwille van bijkomende veiligheidsmaatregelen die nodig zijn om te beschermen tegen laag debiet, rollagerslijtage, slechte rotoruitlijning en verlies van magnetische koppeling.

Ref [6], [8]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op een oorzaak

M2 Geen gebruik van pakkingen voor asafdichtingen

Geen pakkingen: dit wil zeggen ofwel afdichtingsloze pomp (magnetisch gekoppeld of hermetisch) ofwel met mechanische asafdichting.

Indien toch pakkingen gebruikt worden moet de pakking compatibel zijn met ethyleenoxide bv. flexibel grafiet.

Ref. [8]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Faling pakkingsring

M3 Dubbele mechanische afdichting

Men dient wel rekening te houden met het feit dat de afdichtingsvloeistof inert dient te zijn tegenover ethyleenoxide.

Geschikte afdichtingsvloeistoffen zijn: 50% oplossing van ethyleenglycol in water of 100 % ethyleenglycol

Ref. [4], [8], [22]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Faling mechanische afdichting

3. Vrijzettingsstappen en maatregelen

Lek of breuk pomp

Vrijzetting

Beschrijving:

Details:

Maatregelen:

M1 Inbloksysteem pomp

Afsluitkleppen:
- op de ingaande leiding
- op de uitgaande leiding

Activatie:
- gasdetectie
- branddetectie
- noodstop

Ref. [4], [22], [29]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectiesysteem.

M2 Gasdetectie

Acties:
- geven alarm in de controlekamer
- sluiten automatisch de van op afstand gestuurde kleppen
- stoppen automatisch het verladen

Ref. [4]

Laag: Schadebeperking

Type: Veiligheidskring

Betrouwbaarheid

Opgenomen in een inspectieprogramma

Plaatsing meetpunten

- rond de pomp
- dicht bij de grond

M3 Branddetectie

Bijvoorbeeld via smeltverbinding ter hoogte van afsluitkleppen.
Ref [4], [29]

Laag: Schadebeperking

Type: Veiligheidskring

M4 Sprinklers

Dienen ter koeling, verdunning of blussen van ethyleenoxide lekken/branden.

Dit water wordt best opgevangen in een apart watersysteem om te voorkomen dat door ontsnapping van ethyleenoxide uit het water/ethyleenoxide mengsel er zich een explosief mengsel in de riool zou vormen.

Geactiveerd:
- vanop afstand
- door branddetectors
- door hoge temperatuur
- door gasdetectie


Debiet:
-opslag: 8-10 l/min/m²
-pompen: 40 l/min/m²
Ref. [4], [15], [8]

Laag: Beveiliging

Type: Blussystemen

Betrouwbaarheid

Het systeem wordt geregeld getest. Deze tests zijn opgenomen in een inspectieprogramma.

Installatie Productie/Verwerking	
	Directie van de chemische risico's

1. Beschrijving

2. Secties en onderdelen

Gebruikers van ethyleenoxide


Warmtewisselaar

Verdamper

Reactor

Distillatiekolom, stripper, absorber, scrubber

3. Aandachtspunten

Onderdeel Warmtewisselaar	
	Directie van de chemische risico's

1. Beschrijving onderdeel

Installatie: Productie/Verwerking

Sectie: Gebruikers van ethyleenoxide

Lijst kansenbronnen:

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

- Decompositie van ethyleenoxidestamp

Lijst vrijzettingstappen:

2. Kansenbronnen en maatregelen

Decompositie van ethyleenoxidedamp

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

C1 Hoge temperatuur

OF C1.1 Reactie met warmtewisselend medium (M1)

C1.1.1 Lek in de warmtewisselaar (M2)

OF C1.2 Opkoken ethyleenoxide (M3;M4;M5;M8)

OF C1.3 Lokaal slechte warmteoverdracht (M6;M7)

Bij bepaalde warmtewisselaars, zoals reboilers, is de verhouding tussen de vloeibare (V) en gasvormige (G) ethyleenoxide een bepalende factor voor het veilig gebruik van een dergelijk toestel. Deze verhouding V/G moet groot genoeg zijn en wordt zowel bepaald door ontwerp- als gebruiksparementers. De aanwezigheid van condensaat of inerte gassen aan de zijde van het warmtewisselend medium verlagen de verhouding V/G.

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Neutraal koelmiddel

Gebruik als warmtewisselend medium van:

- glycol-water mengsel

- methanol-water mengsel

Deze mengsels reageren niet met ethyleenoxide.

Geformuleerde antivriesmiddelen zijn te vermijden daar inhibitoren die aan deze producten zijn toegevoegd reactief zijn met ethyleenoxide.

Ref. [4], [7], [14]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Reactie met warmtewisselend medium

M2 Werking warmtewisselaar: druk hoger langs ethyleenoxide zijde

Ref. [4], [10]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Lek in de warmtewisselaar

Betrouwbaarheid

De concentratie aan ethyleenoxide in het koelmiddel wordt regelmatig getest.

M3 Ontwerp warmtewisselaar

Als warmtewisselaar wordt best één bestaande uit vaste een pijpenplaat of een U-bundel gekozen.

Warmtewisselaar is zo ontworpen dat:

- dode zones vermeden zijn

- ethyleenoxide zich langs de pijpenzijde bevindt. Dit vergemakkelijkt het leegmaken.

Bovendien is er een verhoogde brandveiligheid doordat ethyleenoxide omgeven is door koelmiddel. Luchtkoelers zijn niet aan te raden: ze zijn niet geïsoleerd tegen brand.

Ref. [22]


Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Opkoken ethyleenoxide

- M4 **Beperk temperatuur warmtewisselend medium**
 Gebruik bijvoorbeeld lage druk stoom of heet water voor verwarming.
 Geen elektrische of vuurverhitting.
 Ref. [4], [6]
Laag: Proces *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Opkoken ethyleenoxide
- M5 **Circulatie van vloeibare ethyleenoxide is gegarandeerd**
 De circulatie van ethyleenoxidevloeistof voorkomt dat de warmtewisselaar droogkookt en de ethyleenoxidedamp zal verhitten.
 Ref. [18]
Laag: Controle *Type: Regelkring*
 Invloed op oorzaak: Opkoken ethyleenoxide
- M6 **Purgeren van inerte gassen uit warmtewisselaar**
 Inerte gassen aan de kant van het warmtewisselend medium, zorgen daar lokaal voor een slechte warmte-overdracht. Hoe meer inert gas aanwezig hoe lager de V/G verhouding wordt.
 Ref. [18]
Laag: Controle *Type: Procedureel*
 Invloed op oorzaak: Lokaal slechte warmteoverdracht
- M7 **Vermijden opbouw condensaat in warmtewisselend medium**
 Condensaat in het warmtewisselend medium heeft hetzelfde effect als de aanwezigheid van inerte gassen. Zij verlagen lokaal de warmte-overdracht, met als gevolg een lagere waarde van V/G.
 Ref. [18]
Laag: Proces *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Lokaal slechte warmteoverdracht
- M8 **Beveiliging vloeistofniveau**
 Men dient ervoor te zorgen dat er aan de ethyleenoxidekant voldoende vloeistofcontact is met alle warmtewisselende oppervlakken. Op die manier wordt verhinderd dat de dampen temperaturen bereiken die beduidend hoger liggen dan deze van het kookpunt van de evenwichtsvloeistof.
 Ref. [18]
Laag: Beveiliging *Type: Veiligheidskring*
 Invloed op oorzaak: Opkoken ethyleenoxide
Betrouwbaarheid
 Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.
Uitvoering
 Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.
 Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.
 Het gebruik van "remote diaphragm sealed differential" druktransmitters, "blubber" dippijpen, ultrasone, radar en nucleaire niveaumeters reduceren de mogelijkheid van een foute niveau indicatie veroorzaakt door polymeervorming.
 Ref. [4], [29]

3. Vrijzettingstappen en maatregelen

Onderdeel Verdamper	
	Directie van de chemische risico's

1. Beschrijving onderdeel

Installatie: Productie/Verwerking

Sectie: Gebruikers van ethyleenoxide

Verdamper om vloeibare ethyleenoxide naar gasvorm om te zetten.

Lijst kansenbronnen:

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

- Decompositie van ethyleenoxidestamp

Lijst vrijzettingstappen:

2. Kansenbronnen en maatregelen

Decompositie van ethyleenoxidedamp

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

O1 Hoge temperatuur (M1;M2)

OF O1.1 Oververhitting in verdamper (M3)

OF O1.2 Onvoorziene reactie (M4)

O1.2.1 Contaminaties komende van stroomafwaarts gelegen toestellen (M5)

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Meten temperatuur ethyleenoxide

Ref. [10]

Laag: Controle

Type: Regelkring

Invloed op oorzaak: Hoge temperatuur

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Ref. [4], [29]

M2 Hoge temperatuursbeveiliging

Actie:

- alarm bij te hoge temperatuur;

- sluiten van twee onafhankelijke afsluiters in serie op de vloeibare ethyleenoxide toevoerleiding.

Ref. [4], [8], [10]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Hoge temperatuur

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Ref. [4], [29]

M3 Controle temperatuur warmtewisselend medium

Gebruik bijvoorbeeld lage druk stoom of heet water voor verwarming.

Geen elektrische of vuurverhitting.

Ref. [4], [6]

Laag: Proces

Type: Regelkring

Invloed op oorzaak: Oververhitting in verdamper

M4 Geschikt ontwerp verdamper

De verdamper is dusdanig ontworpen dat men maar één doorgang heeft van ethyleenoxide doorheen de verdamper. Op deze manier wordt vermeden dat dat residues accumuleren en heeft men een slechts een kleine hoeveelheid ethyleenoxide in de verdamper.

De verdamper dient periodiek gereinigd te worden om polymeervorming te verwijderen.

Ref. [4]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Onvoorziene reactie

M5 Terugstroombeveiliging na de verdamper

Geactiveerd door :

- laag drukverschil tussen gebruiker en verdamper

Uitvoering:

- terugslagklep is onvoldoende;

- twee afsluitkleppen met daartussen een afblaas (voor ethyleenoxide) of een doorblaas (voor stikstof);

Ref. [4], [27]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Contaminaties komende van stroomafwaarts gelegen toestellen

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Bij terugstroombeveiligingen wordt aangeraden om de impulslijnen uit roestvaststaal te maken.

Om de druk te meten mogen geen manometers met kwik gebruikt worden.

Drukmetingen kunnen gebeuren door differentiële drukcellen met een dubbel diafragma.

Ref. [4], [29]

Invloed op een maatregel

M6 Controle afvoer afblaas terugstroombeveiliging

De afblaas tussen de twee afsluitkleppen van de terugstroombeveiliging dient gecontroleerd te worden op aanwezigheid van ethyleenoxide, om een continue afblaas bij falen van een afsluitklep te vermijden.

Uitvoering:

- via gasdetectie;

- via debietsmeting;

- via een debietbegrenzer die bij doorstroom een drukverhoging meet.

Ref. [4], [29]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op maatregel: Terugstroombeveiliging na de verdamper

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Debietsmetingen gebeuren best gebaseerd op coriolis of vortex effecten.

Ref. [4], [29]

M7 Controle doorblaas met stikstof

Tussen de twee afsluitkleppen die zorgen voor de terugstroombeveiliging kan een doorblaas met stikstof voorzien zijn, die zorgt dat de ethyleenoxide naar de reactoren gedrukt wordt. Er dient echter wel altijd gegarandeerd te worden dat de druk in het stikstofsysteem hoger is dan in de ethyleentoevoersysteem en dan in de reactoren bij de gebruikers.

Uitvoering :

- continue drukmeting voedingslijn
- continue drukmeting reactor
- continue drukmeting tussen de twee afsluitkleppen
- continue drukmeting stikstoftoevoer

Ref. [4], [29]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op maatregel: Terugstroombeveiliging na de verdamper

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.


Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Metten van druk mag niet gebeuren met manometers gevuld met kwik.

Drukmetingen kunnen gebeuren door differentiële drukcellen met een dubbel diafragma.

Ref. [4], [8], [29]

3. Vrijzettingstappen en maatregelen

Onderdeel Reactor	
	Directie van de chemische risico's

1. Beschrijving onderdeel

Installatie: Productie/Verwerking

Sectie: Gebruikers van ethyleenoxide

Procesvat waar een gewenste reactie (zoals een ethoxylatiereactie) plaatsgrijpt met ethyleenoxide als reagens (meestal toegevoegd als laatste en snelheidsbepalende stap).

Niet bedoeld zijn de reactoren voor de productie van ethyleenoxide (via directe oxidatie van ethyleen).

Lijst kansenbronnen:

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

- Warmte-input door runawayreactie
- Interne explosie

Lijst vrijzettingstappen:

2. Kansenbronnen en maatregelen

Warmte-input door runawayreactie

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Het gevaar op risicoreacties in ethoxylatieprocessen kan veroorzaakt worden:

- door een decompositie van het substraat (de thermische instabiliteit van het substraat is niet een specifiek probleem van ethoxylatiereacties)

- door een decompositie van de ethoxylaten (zoals ethanolamines, ethyleenglycolen, polyethyleenglycol,...)

- door het te snel verlopen van de ethoxylatiereactie

Ref. [26]

Oorzaken:

O1 Hoge temperatuur (M5)

OF O1.1 Te grote vrijzetting reactiewarmte (normale koeling)

O1.1.1 Opbouw van ongereageerd ethyleenoxide (en hernemen van de reactie) (M6;M7)

Ethyleenoxide wordt meestal als laatste en snelheidsbepalende stof toegevoegd. Als door een storing ethyleenoxide zich in de reactor kan opstapelen zonder te reageren en men daarna de reactie terug opstart of de reactie weer verdergaat, kan dit een runawayreactie teweeg brengen.

OF O1.1.1.1 Geen of slechte mixing (M8)

OF O1.1.1.2 Geen of te weinig katalysator (M9)

OF O1.1.1.3 Te lage temperatuur (M10;M11)

OF O1.1.1.4 Tekort aan reagentia (andere dan ethyleenoxide)

OF O1.1.1.4.1 (continue processen) te laag debiet reagentia (M12)

OF O1.1.1.4.2 (semi batch) initiële lading van reagentia te klein (M13)

OF O1.2 Te weinig koeling (normale reactie) (M14)

OF O1.3 Te grote warmte-input (bv. bij start reactie) (M15)

OF O1.4 Hot spots (M16)

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de werkingskarakteristiek

M1 Reactor bestand tegen druk bij runawayreactie

De reactor heeft een ontwerpdruk die hoger ligt dan de hoogst mogelijke druk ontwikkeld bij een runawayreactie.

Laag: Omhulling

Type: Passief

M2 Regelkring voor de druk in de reactor

De drukaanduiding in de reactor is gerelateerd met de hoeveelheid aanwezige ethyleenoxide in de gasfase.

Ref. [7], [10], [26]

Laag: Controle

Type: Regelkring

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Metten van druk mag niet gebeuren met manometers gevuld met kwik.

Drukmetingen kunnen gebeuren door differentiële drukcellen met een dubbel diafragma.

Ref. [4], [29]

M3 Hoge drukbeveiligingskring

- twee onafhankelijke drukmetingen;
 - sluiten twee onafhankelijke afsluiters in serie op de ethyleenoxide toevoerleiding.
- Ref. [8], [10], [26]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.
Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.
Meten van druk mag niet gebeuren met manometers gevuld met kwik.
Drukmetingen kunnen gebeuren door differentiële drukcellen met een dubbel diafragma.
Ref. [4], [29]

M4 Veiligheidsklep

Een veiligheidsklep kan alleen als maatregel bij een kansenbron aanvaard worden als kan aangetoond worden (aan de hand van berekeningen) dat de drukontlasting gedimensioneerd is voor de betrokken kansenbron. De berekeningen geven:

- de vereiste capaciteit voor de betrokken kansenbron
- de effectieve capaciteit van de geïnstalleerde veiligheidsklep

Ref. [26]

Laag: Beveiliging

Type: Drukontlasting

Verbinding met de te beveiligen ruimte

Verbinding met de te beveiligen ruimte is verzekerd:
- ofwel geen handklep aanwezig om veiligheidsklep af te zonderen
- ofwel een sleutelsysteem dat de open positie van de handklep verzekert.

Waterophoping in de afblaaslijn

Waterophoping is een probleem:
- water kan de klep corroderen
- ijs kan de goede werking van de veiligheidsklep verhinderen
Maatregelen:
- drainhole (niet gericht naar de tank)
- regenafscherming

Betrouwbaarheid

Veiligheidskleppen zijn opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Afblaaslocatie

De drukontlasting blaast af:
- naar een scrubber
- naar een watertank
- naar een fakkel

Verstopping

Door het polymeriserende karakter van ethyleenoxide kunnen veiligheidskleppen vast komen te zitten op hun zitting.
Ethyleenoxide kan ook de afblaasleiding verstoppen.
Maatregelen:
- plaatsing van een breekplaat onder de veiligheidsklep met manometeruitleiding
- korte pijpverbinding tot aan de veiligheidsklep waar geen ethyleenoxide kan achterblijven
- continue doorstroming met stikstof onder de veiligheidsklep

Afblaasleiding

- zo ontworpen dat deze niet kan bezwijken bij het afblazen
- uit roestvast staal
- voorzien van stikstofdoorstroming om terugstroming van lucht te vermijden

Invloed op een oorzaak

M5 Hoge temperatuursbeveiligingskring

- twee onafhankelijke temperatuursmetingen;
- sluiten twee onafhankelijke afsluiters in serie op de ethyleenoxide toevoerleiding.
Ref. [8], [10]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Hoge temperatuur

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.
Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.
Ref. [4], [29]

M6 Regelkring voor ongereageerd ethyleenoxide in de reactor

- De toevoer van ethyleenoxide dient zo opgevolgd te worden dat:
- er geen opbouw van ongereageerd ethyleenoxide in de reactor kan ontstaan die bij reactie kan aanleiding geven tot te hoge temperaturen;
 - dat er geen explosief mengsel kan ontstaan in de dampfase door verdamping van ethyleenoxide.

Acties:

- ethyleenoxide steeds als laatste en snelheidsregulerende stap toevoegen;
- beperken ethyleenoxidestroom door bepalen van de hoeveelheid ongereageerd ethyleenoxide in de reactor
- hoeveelheid ongereageerd ethyleenoxide in de reactor bepalen door :
 - drukmeting
 - temperatuursmeting
 - totale hoeveelheid toegevoegd ethyleenoxide

Ref. [7], [10], [26]

Laag: Controle

Type: Regelkring

Invloed op oorzaak: Opbouw van ongereageerd ethyleenoxide (en hernemen van de reactie)

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.
Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.
Debietsmetingen gebeuren best gebaseerd op coriolis of vortex effecten.
Meten van druk mag niet gebeuren met manometers gevuld met kwik.
Drukmetingen kunnen gebeuren door differentiële drukcellen met een dubbel diafragma.
Ref. [4], [29]

M7 Beveiligingskring hoeveelheid ongereageerd ethyleenoxide

Dit is de meest cruciale beveiliging van de reactor. De toevoer van ethyleenoxide moet zodanig beveiligd zijn dat de hoeveelheid ongereageerd ethyleenoxide in de reactor onder adiabatische omstandigheden bij uitval van koeling nooit een temperatuur kan veroorzaken die aanleiding geeft tot de ontbinding van ethyleenoxide of van een reactieproduct.

Actie:

- sluiten twee onafhankelijke afsluiters in serie op de ethyleenoxide toevoerleiding.
Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Opbouw van ongereageerd ethyleenoxide (en hernemen van de reactie)

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.
Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.
Debietsmetingen gebeuren best gebaseerd op coriolis of vortex effecten.
Meten van druk mag niet gebeuren met manometers gevuld met kwik.
Drukmetingen kunnen gebeuren door differentiële drukcellen met een dubbel diafragma.
Ref. [4], [29]

M8 Beveiligingskring op werking mixer

De werking van de mixer wordt op twee onafhankelijke wijzen opgevolgd.

Acties:

- meten van het vermogen (werking van de motor)
- meten van de draaiing van de as
- alarm op de metingen stoppen de toevoer van ethyleenoxide

Ref. [8], [26]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Geen of slechte mixing

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

M9 Laag katalysatordebiet beveiligingskring

- Bij continue processen: interlock als het katalysatordebiet te klein is of stopt;
- Bij (semi-)batch processen: controle voor de toevoeging van ethyleenoxide of er voldoende katalysator aanwezig is.

Een alternatief is om de reactie-initiatie te volgen na toevoeging van een beperkte hoeveelheid ethyleenoxide.

Actie :

- alarm laag katalysatordebiet
- sluit twee onafhankelijke afsluiters in serie op de ethyleenoxide toevoerleiding

Ref. [8], [26]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Geen of te weinig katalysator

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in periodiek inspectieprogramma.

M10 Regelkring voor de temperatuur in de reactor

Ref. [7], [8]

Laag: Controle

Type: Regelkring

Invloed op oorzaak: Te lage temperatuur

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Ref. [4], [29]

M11 Lage temperatuursbeveiligingskring

Als beveiliging om de de opbouw van ongereageerd ethyleenoxide te vermijden indien de reactie aan het 'inslapen' is.

Acties :

- alarm bij te lage temperatuur in de reactor
- sluit de twee onafhankelijke afsluitkleppen in de toevoerleiding van ethyleenoxide.

Ref. [8], [10], [26]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Te lage temperatuur

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Ref. [4], [29]

M12 Laag reagentiadebiet beveiligingskring

Acties:

- alarm bij laag reagentiadebiet;
 - sluit de twee onafhankelijke afsluiters in serie op de ethyleenoxide toevoerleiding.
- Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: (continue processen) te laag debiet reagentia

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

M13 Beveiliging op (te) kleine initiële lading reagentia

De beveiliging moet verhinderen dat de reactie start indien er geen of te weinig reagentia initieel geladen zijn in de reactor.

Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: (semi batch) initiële lading van reagentia te klein

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

M14 Controle reactorkoeling

De regeling van de reactorkoeling gebeurt op basis van de temperatuur in de reactor.

De capaciteit van de koelkring is zodanig gedimensioneerd dat deze in staat is om de warmte-ontwikkeling bij een beginnende runawayreactie af te voeren.

Ref. [8], [10]

Laag: Controle

Type: Regelkring

Invloed op oorzaak: Te weinig koeling (normale reactie)

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Ref. [4], [29]

M15 Beperk temperatuur warmtewisselend medium

Gebruik bijvoorbeeld lage druk stoom of heet water voor verwarming.

Geen elektrische of vuurverhitting.

Ref. [4], [6]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Te grote warmte-input (bv. bij start reactie)

M16 Gelokaliseerde temperatuursmetingen om hot spots te detecteren

Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Hot spots

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Ref. [4], [29]

Interne explosie

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

EN C1 Ethyleenoxide in het explosiegebied (M2)

2.7 - 100 vol%

OF C1.1 Te veel ethyleenoxide aanwezig in gasfase (M5)

Ethyleenoxide reageert normaal zeer snel weg en accumuleert niet in de gasfase.

C1.1.1 Te veel ethyleenoxide aanwezig in de vloeistoffase (M3;M4)

EN C2 Aanwezigheid ontstekingsbron

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op de werkingskarakteristiek

M1 Reactor bestand tegen druk bij explosie in gasfase

De reactor heeft een ontwerpdruk die hoger ligt dan de hoogst mogelijke druk ontwikkeld door een explosie in de gasfase van ethyleenoxide.

Dit komt slechts bij de meest recent gebouwde installaties voor.

Ref. [26]

Laag: Omhulling

Type: Passief

Invloed op een oorzaak

M2 Regeling druk inertgas (stikstof) in de reactor.

De hoeveelheid inertgasdruk om een niet ontvlambaar mengsel te bekomen varieert met de temperatuur en de concentratie aan ethyleenoxide.

Men dient te voorzien in een controlesysteem voor het inerte gas dat over het hele reactieprofiel een voldoende inertgasdruk garandeert.

Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Regelkring

Invloed op oorzaak: Ethyleenoxide in het explosiegebied

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

M3 Regelkring voor ongereageerd ethyleenoxide in de reactor

De toevoer van ethyleenoxide dient zo opgevolgd te worden dat:

- er geen opbouw van ongereageerd ethyleenoxide in de reactor kan ontstaan die bij reactie kan aanleiding geven tot te hoge temperaturen;
- dat er geen explosief mengsel kan ontstaan in de dampfase door verdamping van ethyleenoxide.

Acties:

- ethyleenoxide steeds als laatste en snelheidsregulerende stap toevoegen;
- beperken ethyleenoxidestroom door bepalen van de hoeveelheid ongereageerd ethyleenoxide in de reactor
- hoeveelheid ongereageerd ethyleenoxide in de reactor bepalen door :
 - drukmeting
 - temperatuursmeting
 - totale hoeveelheid toegevoegd ethyleenoxide

Ref. [7], [10], [26]

Laag: Controle

Type: Regelkring

Invloed op oorzaak: Te veel ethyleenoxide aanwezig in de vloeistoffase

Aandachtspunten: zie kansbron Warmte-input door runawayreactie

M4 Beveiligingskring hoeveelheid ongereageerd ethyleenoxide

Dit is de meest cruciale beveiliging van de reactor. De toevoer van ethyleenoxide moet zodanig beveiligd zijn dat de hoeveelheid ongereageerd ethyleenoxide in de reactor onder adiabatische omstandigheden bij uitval van koeling nooit een temperatuur kan veroorzaken die aanleiding geeft tot de ontbinding van ethyleenoxide of van een reactieproduct.

Actie:

- sluiten twee onafhankelijke afsluiters in serie op de ethyleenoxide toevoerleiding.

Ref. [8]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Te veel ethyleenoxide aanwezig in de vloeistoffase

Aandachtspunten: zie kansbron Warmte-input door runawayreactie

M5 Maximale concentratie ethyleenoxide in dampfase

Men kan continue analyzers gebruiken om de concentratie aan ethyleenoxide in de gasfase te controleren.

Indien men opteert voor niet-continue analyzers, dan dient er speciaal aandacht besteed te worden aan de tijdsyclus van de analyzer om onveilige situaties te vermijden.

Acties :

- geven alarm indien concentratie het exposiegebied nadert;

- sluiten twee onafhankelijke afsluitkleppen in serie op de ethyleenoxide toevoerleiding.

Ref. [8]

Laag: Beveiliging


Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Te veel ethyleenoxide aanwezig in gasfase

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

3. Vrijzettingsstappen en maatregelen

<p>Onderdeel</p> <p>Distillatiekolom, stripper, absorber, scrubber</p>	 <p>Directie van de chemische risico's</p>
--	---

1. Beschrijving onderdeel

Installatie: Productie/Verwerking

Sectie: Gebruikers van ethyleenoxide

Procestoestellen waarin een ethyleenoxide-bevattende stroom aan een bewerking (zuivering) wordt onderworpen. Zuivering van ethyleenoxidestromen vindt men in installaties waar ethyleenoxide gemaakt wordt en vervolgens gepurifiëerd wordt. In installaties die enkel ethyleenoxide gebruiken vindt men enkel eventueel een scrubber om restgassen te zuiveren van sporen ethyleenoxide.

Lijst kansenbronnen:

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

- Decompositie van ethyleenoxide

Lijst vrijzettingstappen:

2. Kansenbronnen en maatregelen

Decompositie van ethyleenoxide

Fenomenen die leiden tot krachten op de omhulling

Fenomenen die leiden tot hoge druk

Beschrijving:

Aard van de krachten: Hoge druk

Oorzaken:

O1 Hoge temperatuur

OF O1.1 Contact met heet oppervlak (M1)

EN O1.1.1 Reacties in de isolatie rond het toestel (M2)

Lekkend ethyleenoxide kan in de isolatie complexe reacties teweegbrengen:

- autopolymerisatie
- reactie tot polyethyleenglycol (met water)
- oxidatie.

Het groot specifieke oppervlak van het isolatiemateriaal en eventueel de aanwezig roest spelen hierbij als katalysator. Deze reacties kunnen lange tijd sluimeren en plots aanleiding geven tot lokale hot spots die de toestelwand fel verhitten.

EN O1.1.1.1 Klein lek van ethyleenoxide (M3;M4;M5;M6;M7;M8)

Een heel klein lek zoals een haarscheurtje, dat slechts enkele honderden gram per uur vrijzet, kan volstaan. Na een zekere tijd zal er voldoende ethyleenoxide zijn vrijgezet om de nodige reactiewarmte te produceren.

EN O1.1.1.2 Poreus absorberend isolatiemateriaal met groot specifiek oppervlak (M9)

OF O1.1.2 Externe brand

OF O1.1.3 Oppervlak warmtewisselaar (M10;M11)

OF O1.2 Zelfpolymerisatie van ethyleenoxide

O1.2.1 Katalyse door contaminaties

OF O1.2.1.1 Onzuiverheden achtergebleven na reiniging (M12)

OF O1.2.1.2 Roest

EN O1.2.1.2.1 Aanwezigheid van zuurstof

EN O1.2.1.2.2 Constructiemateriaal onderhevig aan corrosie (M13)

Vrijzettingstappen:

Maatregelen:

Invloed op een oorzaak

M1 Vermijd plaatsen waar ethyleenoxidedamp stagneert.

Wanneer stilstaande ethyleenoxidedamp in contact komt met een warmtebron kan deze damp zeer snel opwarmen tot autodecompositie bereikt wordt.

Actie:

- vermijden van instrumentatielijnen waarin ethyleenoxidedamp kan stagneren;
- vermijden van dode ruimten en ongebruikte pijpstukken.

Ref. [16], [17]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Contact met heet oppervlak

M2 Stikstofmantel rond kolom

Dit is een nieuw concept waarbij er geen isolatie meer gebruikt wordt, maar de kolom is omhuld door een mantel die continu gespoeld wordt met stikstof, waarbij er lekdetectie is.

Ref. [9]

Laag: Proces

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Reacties in de isolatie rond het toestel

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

- M3 Beperking flensverbindingen**
 Zo weinig mogelijk flensverbindingen, maar toch nog voldoende om lijnen te openen voor het verwijderen van polymeren.
 Ref. [4], [16], [17], [19], [25]
Laag: Proces *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Klein lek van ethyleenoxide
- M4 Geen schroefverbindingen**
 Ref. [22]
Laag: Proces *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Klein lek van ethyleenoxide
- M5 Corrosiewerende verf**
 Beschermt het toestel tegen corrosie en voorkomt dus lekken.
 Ref. [22]
Laag: Proces *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Klein lek van ethyleenoxide
- M6 Geschikte dichtingsringen**
 Het dichtingsmateriaal moet expliciet (attest van fabrikant) getest zijn voor gebruik met ethyleenoxide in de gegeven omstandigheden van druk en temperatuur.
- Te gebruiken:
- polytetrafluorethyleen (PTFE) is chemisch bestand tegen ethyleenoxide. Het is echter gemakkelijk vervormbaar. PTFE kan wel zo in kleppakkingen gebruikt worden. Om meer vormstabiliteit te bekomen kan een PTFE spiraaldichting met binnen- en buitenring in metaal gebruikt worden.
 - grafoil: grafiet gevulde roestvast stalen ringen (98% zuivere grafiet)
 - bij hoge drukken : tand en groef (nut und feder) flenzen
- Niet te gebruiken:
- asbest of asbestgevlude materialen zoals Compressed Asbestos Fibre (CAF)
 - PTFE-pakkingen gevuld met glas- of keramiekvezels. De vulmatrix neemt ethyleenoxide op, het polymeer zwelt en de dichting faalt.
 - gummi
- Ref. [4], [8], [10], [15], [22], [29]
Laag: Proces *Type: Passief*
 Invloed op oorzaak: Klein lek van ethyleenoxide
- M7 Testen op vorming polyethyleenglycol in de isolatie**
 Routinetesten op isolatiemateriaal op mogelijke vorming van polyethyleenglycol (enkel waar er isolatie is die vatbaar is voor dit fenomeen)
 Ref. [17]
Laag: Beveiliging *Type: Inspectie & onderhoud*
 Invloed op oorzaak: Klein lek van ethyleenoxide
- M8 Lektecten**
 Routinematig testen van plaatsen waar verhoogd risico is op lekken.
 Ref. [16], [17], [19], [25]
Laag: Beveiliging *Type: Inspectie & onderhoud*
 Invloed op oorzaak: Klein lek van ethyleenoxide

M9 Geschikte warmte-isolatiesystemen

Isolatiesystemen die gebruikt worden voor ethyleenoxide dienen aan de volgende voorwaarden te voldoen :

- voldoende grote brandweerstand;
- voldoende koude-isolatie;
- chemisch inert t.o.v. ethyleenoxide;
- ondoordringbaar (geen poreuse isolatie, met groot specifiek oppervlak);
- corrosiebescherming onder de isolatie;
- metalen mantel rond isolatie moet voldoende corrosie- en brandweerstand hebben.

Een meer gedetailleerde beschrijving is te vinden in deel 1 'Eigenschappen van ethyleenoxide'.

Uitvoering:

- schuimglas (foam glass) met gesloten celstructuur
- onder isolatie : corrosiewerende verflaag of roestvrijstaal
- metalen mantel: gegalvaniseerd staal, roestvrijstaal, blikstaal

Te vermijden:

- aluminiummantel, want lage brandweerstand en mogelijke thermische reactie met roestvast staal in geval van brand
- glaswol
- minerale wol, asbest, magnesium- en calciumsilicaat : absorberen water uit de omgeving, dit zorgt voor externe corrosie onder de isolatie;
- isolatie die reactieve oxides bevat zoals magnesiumoxide en ijzeroxide
- isolatie die chlorides of halides bevat, want deze geven aanleiding tot stress corrosion cracking in roestvaststaal

Ref. [4], [6], [7], [8], [10], [22], [29]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Poreus absorberend isolatiemateriaal met groot specifiek oppervlak

M10 Beperk temperatuur warmtewisselend medium

Gebruik bijvoorbeeld lage druk stoom of heet water voor verwarming.

Geen elektrische of vuurverhitting.

Ref. [4], [6]

Laag: Proces

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Oppervlak warmtewisselaar

M11 Beveiliging vloeistofniveau

Men dient ervoor te zorgen dat er aan de ethyleenoxidekant voldoende vloeistofcontact is met alle warmtewisselende oppervlakken. Op die manier wordt verhinderd dat de dampen temperaturen bereiken die beduidend hoger liggen dan deze van het kookpunt van de evenwichtsvloeistof.

Ref. [18]

Laag: Beveiliging

Type: Veiligheidskring

Invloed op oorzaak: Oppervlak warmtewisselaar

Betrouwbaarheid

Is opgenomen in een periodiek inspectieprogramma.

Uitvoering

Zoveel mogelijk instrumentatie vermijden die impulslijnen met ethyleenoxide bevat.

Indien dit niet mogelijk is, dan dienen de impulslijnen minimaal 12 mm doormeter te hebben en zo kort mogelijk te zijn.

Het gebruik van "remote diaphragm sealed differential" druktransmitters, "blubber" dippijpen, ultrasone, radar en nucleaire niveaumeters reduceren de mogelijkheid van een foute niveau indicatie veroorzaakt door polymeervorming.

Ref. [4], [29]

M12 Grondige reiniging en droging vóór indienstname.

Na opening en/of inspectie moet het toestel zorgvuldig gereinigd worden zodat niets (vooral geen vocht) achterblijft.

De noodzaak van een grondige reiniging is opgenomen in de indienstnameprocedure.

De wijze waarop de reiniging dient te gebeuren is opgenomen in een instructie.

Ref. [4], [6], [8], [16]

Laag: Controle

Type: Procedureel

Invloed op oorzaak: Onzuiverheden achtergebleven na reiniging

M13 Omhulling uit corrosiebestendig materiaal

Constructiematerialen:

- grondig gereinigd staal
- roestvrij staal verdient de voorkeur indien:
 - lange verblijftijden
 - $T > 50^{\circ}\text{C}$
 - corrosieve mengsels zoals water en ethyleenoxide
 - complexe leidingen die moeilijk te reinigen zijn
 - dunne instrumentatieleidingen
- passivering indien "mild steel" gebruikt wordt.

Ref. [4], [7], [8], [10], [22], [23], [26]

Laag: Omhulling

Type: Passief

Invloed op oorzaak: Constructiemateriaal onderhevig aan corrosie

Invloed op een maatregel

M14 Procedure voor het ledigen van leidingen/apparaten die ethyleenoxide bevatten

De wijze waarop apparaten of leidingen vrij van ethyleenoxide worden gemaakt, moet het voorwerp uitmaken van een geschreven procedure.

Deze bevat de volgende stappen:

- ethyleenoxide draineren uit de leiding of het toestel
- de leiding of het toestel spoelen met stikstof
- spoelen met warm water ($T > 11^{\circ}\text{C}$) of met methanol
 - het is niet aan te raden de hydraten volledig uit te smelten, want daarvoor is een te hoge temperatuur vereist
 - het spoelwater moet met dezelfde voorzorgsmaatregelen behandeld worden als zuivere ethyleenoxide
 - om neergeslagen polymeren te verwijderen : was met condensaat van maximaal 40°C
 - geen stoom gebruiken vanwege het risico op polyglycolvorming (moeilijk te verwijderen)
- draineren van het spoelwater
- watervrij en zuurstofvrij maken van de leiding of het toestel door droging met inert gas.

Dit voorkomt roest. De zuurstofconcentratie moet lager zijn dan 0,3%.

Ref. [4], [8], [10], [22]

Laag: Proces

Type: Procedureel

Invloed op maatregel: Grondige reiniging en droging vóór indienstname.

3. Vrijzettingstappen en maatregelen

BIJLAGE 2: Veiligheidsafstanden

Voor de lay-out van de opslagplaatsen voor ethyleenoxide wordt verwezen naar de bestaande codes voor opslag van LPG [4,8].

Tabel 1: veiligheidsafstanden volgens het KB van 21 oktober 1968 betreffende de opslagplaatsen voor vloeibaar gemaakt handelspropan, handelsbutaan of mengsels daarvan in vaste ongekoelde houders

Afstanden tot elke opening van een woon- of werklokaal niet onderworpen aan het open vuurverbod, van elke openbare weg, van elke naburige eigendom en:

Totaal inhoudsvermogen van de houders Q_{tot} (m^3)	de bovengrondse LPG-houders (m)	de ingegraven LPG-houders (m)	kleppen, pompen, vulopeningen voor LPG (m)
$Q \leq 3$	5 (3 m van openbare weg en naburige eigendom)	2,5	5 (3 m van openbare weg en naburige eigendom)
$3 < Q < 5$	5		5
$5 \leq Q < 10$	7,5		
$10 \leq Q < 25$	10		
$25 \leq Q < 50$	15		
$50 \leq Q < 250$	25		
$Q \geq 250$	35		

De afstanden vermeld in punten 1 en 2 mogen verminderd worden indien er een scherm aanwezig is, op voorwaarde dat dit geen obstakel is voor de ventilatie en voor het koelwater van de brandweer. Niettemin moeten de veiligheidsafstanden altijd gerespecteerd worden, **INDIEN MOGELIJK ZONDER GEBRUIK VAN EEN SCHERM.**

Tabel 2: Veiligheidsafstanden volgens een ICI-code

Afstand tussen drukopslag en:

Terreingrens, procesinstallaties en vaste ontstekingsbronnen	45 m	$C_3's$
	30 m	$C_4's$
	23 m	Methylchloride, Vinylchloride en Methylvinylether
	15 m	Ethylchloride en Methylamines
Gebouw dat brandbare stoffen bevat	15 m	
Verladingsinstallatie voor (spoor)tankwagens	15 m	
Hoogspanningslijnen en pijpenbruggen	15 m	
Andere elektriciteitsleidingen en belangrijke pijpleidingen en pijpleidingen die het gevaar verhogen	7,5 m	
Tussen drukopslag	$\frac{1}{4}$ van de som van de diameters van de houders	
Lage druk, gekoelde opslag tanks	15 m van de inkuiping en 30 m van de tankwand	
Opslag tanks voor ontvlambare vloeistoffen	15 m van de inkuiping	

Tabel 3: Afstanden tussen houders en offsite gebouwen (m)

Q (m ³)	5	50	1000	10.000
België	7,5 / 2,5 O	25 / 2,5 O	35 / 2,5 O (vanaf 250 m ³)	
Duitsland	30 O	30 / 50 O	150 / 120 O (vanaf 675 m ³)	300
Nederland	40 (onbeschermd houder) 20 (besproeiing, geen risico op BLEVE)	120 / 90 O (geïsoleerde gebouwen) 300 / 200 O (winkels, scholen, ziekenhuizen)	gebaseerd op het risico	
Engeland	gebaseerd op het risico			
USA	3	15	91	122

O = Ondergronds

Tabel 4: Afstanden tussen houders en onsite gebouwen (m)

Q (m ³)	5	50	1000	10.000
België	7,5 / 2,5 O	25 / 2,5 O	35 / 2,5 O (vanaf 250 m ³)	
Duitsland	5 (vloeistofafname) 3 (dampafname) 3 O	10 5 O	20 10 O	30 15 O
Nederland	15 (vloeistofafname) 7,5 (dampafname, onbeschermd) 5 (dampafname, waterbesproeiing)	15 (vloeistofafname, beschermd of niet) 7,5 (dampafname, beschermd of niet)	Afhankelijk van zones van thermische straling maar steeds minstens 15 m	
Engeland	7,5 (3,75 met brandscherm) 3 O 7,5 O aan kleppen	15 (7,5 met brandscherm) 3 O 7,5 O aan kleppen	30 (15 indien brandscherm) 3 O 15 O aan kleppen	
USA	3	15	91	122

Tabel 5: Afstanden tussen de LPG-houders onderling (m)

Q (m ³)	5	50	1000	10.000
België	Altijd minimum 1 m			
Duitsland	1/2 diameter van de houder met de grootste diameter (minstens 1 m)			
Nederland	Hangt af van vele parameters. Moeilijk samen te vatten.			
Engeland	1 1,5 O	1,5 1,5 O	1/4 van de som van de diameters van de aangrenzende houders	3
USA	1/4 van de som van de diameters van twee aangrenzende houders (min. 1,5 m)			

Tabel 6: Veilige afstanden i.v.m. verlading van brandbare gassen volgens CPR 8-6

<p>Verlaadstations voor tankwagens</p> <ul style="list-style-type: none"> * gesitueerd op minimum 15 m van de terreingrenzen * afstand tussen de tankwagens is minstens 5 m * afstand met bovengrondse of ingegraven houder = 15 m
<p>Verlaadstations voor spoortankwagens</p> <ul style="list-style-type: none"> * gesitueerd op minstens 15 m van de terreingrenzen * afstand tot bovengrondse of ingegraven houder = 15 m * eenzelfde spoor kan tegelijk gebruikt worden voor het verladen van één of meerdere spoortankwagens * de afstand tussen de spoortankwagens die verladen en andere spoortankwagens is minimum 20 m * het spoor dat dienst doet voor het verladen is minimum 30 m verwijderd van het belangrijkste spoor
<p>Verlaadstations voor schepen</p> <ul style="list-style-type: none"> * gesitueerd aan de grenzen van het terrein * minimale afstand tot de houders = 15 m * minimale afstand tussen twee schepen = 10 m <p>De afstand tussen de aanlegplaats van een schip en ...</p> <ul style="list-style-type: none"> * ... de opslaghouders ≥ 15 m ? * ... een verlaadstation voor (spoor)tankwagens ≥ 15 m ? * ... een vulstation voor flessen ≥ 15 m ? * ... een tweede schip ≥ 10 m ?
<p>Vulstations voor flessen</p> <ul style="list-style-type: none"> * minimumafstand tot een ingegraven houder = 5 m * minimumafstand tot een bovengrondse houder met waterbesproeiing = 15 m

GS 40

Min. 20 m tussen scheepsverlading en gebouwen, opslagtanks of -houders en gekende ontstekingsbronnen

Min. 30 m tussen scheepsverlading en de terreingrenzen en tussen schepen

BIJLAGE 3: Verificatielijst

INGANG – ALGEMEEN	
Toegangscontrole	
Aanduiding rookverbod, verbod op open vlam en GSM's	
Hydranten gemakkelijk herkenbaar (rood)	
Hydranten beschermd tegen mechanische schade (wegverkeer)	
Leidingen duidelijk geïdentificeerd (kleur)	
Bovengronds leidingsysteem is beschermd tegen impact van het verkeer	
Geen doodlopende stukken leiding	
Leidingen aflopend naar drainagepunt	

OPSLAGTANKS VOOR ETHYLEENOXIDE	
Aanwezigheid blusapparaten, vaste blusinstallatie	
Aanwezigheid van een sprinklerinstallatie	
Aanduiding op elke tank van : <ul style="list-style-type: none"> • nummer van de tank • naam van de opgeslagen stof • de gevaarssymbolen • de opslagcapaciteit 	
Voldoende afstand tussen de tanks en de terreingrenzen	
Beschermd tegen mechanische impact of wegverkeer	
De veiligheidskleppen onafsluitbaar/met sleutelsysteem	
De afblaas van de veiligheidskleppen gaat naar veilige plaats	
Drukmeting tussen de breeschijf en de veiligheidsklep	
Localisatie van gasdetectoren voldoende dicht bij de grond	
Oppervlak onder opslagtanks voldoende afhellend om te vermijden dat vrijgekomen ethyleenoxide zou accumuleren onder de tanks	
Afwezigheid brandbare rommel of brandbare begroeiing in de inkuiping	
Pompen of compressoren op veilige afstand van de houders	

(SPOOR)TANKWAGENVERLADING VAN VLOEIBARE ETHYLEENOXIDE	
Aanwezigheid van blusapparaten en vaste blusinstallatie	
Aanwezigheid van een sprinklerinstallatie	
Continue bewaking tijdens verlading	

Localisatie van de gasdetectoren	
Localisatie van de noodstoppen	
Aanwezigheid van wielblokken/ontsporingmechanisme	
Aanwezigheid van tijdelijke wegversperringen en waarschuwingsborden	
Aanwezigheid van equipotentiaalverbinding met interlock	
Vloerbekleding voldoende geleidend (geen asfalt, geen epoxyharsen)	
Flexibels in goede staat	
Geschikt opbergsysteem voor flexibels	
Afwatering van vloeistoflekken op een manier zodat deze niet kunnen accumuleren onder de (spoor)tankwagen	
Aanwezigheid van thermische expansiekleppen op leidingen die ingeblokt kunnen worden	
Aanwezigheid van oog- en nooddouches	

POMP	
Localisatie van de gasdetectoren	
Branddetectie	
Aanwezigheid van een sprinklerinstallatie	