

Työpaikkaonnettomuuksien tutkinta (TOT)



**TUTKIEN
TURVALLISUUTTA
VUODESTA 1985**

8/99

Kemianteollisuus

Hienokemikaalitehtaalla sattui räjähdys, jonka yhteydessä reaktorirakennukseen mennyt kenttämiestä menehtyi.

TOT 8/99

1. TAPAHTUMAN KUVAUS

1.1 Yleistä

Hienokemikaalitehdas on toiminut vuodesta 1985 lähtien. Yritys valmistaa ja varastoi valkaisu- ja hienokemikaaleja Suomen metsäteollisuudelle ja vientiin, vedenpuhdistus- ja desinfiointikemikaaleja sekä hienokemikaaleja pääosin vientiin lääketieteellisuudelle. Lisäksi tehtaalta toimittetaan kaukolämpöä läheiseen taajamaan.

Yrityksen hienokemikaalituotanto sisältää natriumboorihydridiliuoksen (SBH-liuos) ja kiinteän natriumboorihydridin (SBH-pulveri, SBH-rae) valmistamisen. Eri tuotelaatua valmistetaan yhteensä alle 15 000 t vuodessa. Vuonna 1998 käynnistyi SBH-liuostehtaan laajennus, jolloin useat yksikköprosessit uudistettiin. Laajennuksesta johtuen rakennettiin myös uusi reaktiorakennus. Reaktiorakennuksessa valmistettiin SBH-synteesimassa ja otettiin talteen prosessilämpö.

1.2 Tapahtumat ennen räjähdystä

Maanantaina (ajankohta alkukesä) laitos toimi normaalisti. Tiistaina vedyn puhdistuslaitos pysäytettiin klo 7.00–17.00 väliseksi ajaksi huoltoa varten. Hydrausta ei tehty tänä aikana, mutta aiemmin hydrattuja panoksia siirrettiin reaktiorakennukseen. Tuotantovauhti oli pieni, koska tehdas haluttiin pitää tasaisessa ajossa. Iltavuorolaiset havaitsivat reaktiorakennuksessa natriumhydridisyöttöputken menneen tukkoon noin klo 20.00, joten prosessi pysäytettiin ja valmistus siirrettiin vanhoille reaktoreille. Reaktorien sekoittimet jätettiin kuitenkin pyörimään ja lämmityskierto jätettiin toimimaan. Putkien aukaisu sovittiin aloitettavan aamulla.

Keskiviikkona valmistusta jatkettiin vanhassa tehdasrakennuksessa panosreaktoreilla normaalisti. Reaktiorakennuksen synteesimassa kierrätys oli lakannut ja siksi kiertopumppu pysäytettiin. Reaktiorakennuksessa alettiin puhdistaa syöttöputkistoa. Erilaisin toimenpitein saatiin natriumhydridin syöttöputki auki kierrätyspumppuun asti. Huoltotyöt keskeytettiin noin klo 16.00 työvuoron päätyttyä.

Kello 20.45 havaittiin natriumboorihydridin synteesireaktoreiden paineen olevan nousussa. Tätä ennen paine oli pysynyt tasaisena ollen 1,78 baria. Kun synteesimassareaktorin paineen ylärajahälytys saavutti 3 baria,

olivat sekä käyttövuoromies että kenttämies NN valvomossa ja he ryhtyivät toimiin paineen alentamiseksi. NN lähti valvomosta ja meni ensin vanhaan tehdasrakennukseen, missä hän avasi synteesimassaventtiilin. Kyseinen toimenpide ei saanut aikaan paineen alenemista. Tämän jälkeen kenttämies lähti reaktiorakennukseen. Käyttövuoromies pyysi radiopuhelimitse NN:ää tarkistamaan, menikö tyypeä johonkin reaktoriin. Käyttövuoromies ei saanut vastausta viestiinsä.

1.3 Räjähdyks, työtapaturma, pelastustoimet

Noin klo 20.51 tapahtui reaktiorakennuksessa räjähdys, jota seurasi tulipalo. NN ehti olla rakennuksessa arviolta 10–30 sekuntia. Aluehälytys annettiin noin 20.53.

Pelastusyksikköjen saapuessa paikalle oli rakennuksessa räjähtänyt ja siellä oli voimakas palo joka aiheutui mm. reaktorin prosessiöljyn ja jäähdytysöljyn palosta.

Palopaikalle tullessaan tehtaalla henkilökunta kertoi yhden henkilön olevan reaktiorakennuksessa, joka oli räjähtänyt (palokunta löysi sammutustöiden aikana NN:n reaktiorakennuksen tiloista). Aluksi NN:n pelastamiseksi ei voitu tehdä mitään tulipalon vuoksi. Tilanneselvityksen tehtyään sammutusjohto ja vuoromestari totesivat, että sisäpuolisiin rakenteisiin ei saa päästää vettä, koska prosessissa käytettävät aineet reagoivat veden kanssa. Sammutuslaitos tehtaassa toimii tyypellä.

Palomiesten tehtäväksi alkuvaiheessa jäi ulkopuolisten kattorakenteiden sammuttaminen ja tulen leviämisen estäminen. Tehtaan prosessista vastaavien henkilöiden saavuttua paikalle tilanteen alkuvaiheessa, hoidettiin johtaminen heidän ja sammutusjohdon kautta. Räjähdyksistä seurannut tulipalo talttui noin puolessatoista tunnissa palavan aineen loputtua sisältä. Jälkivartiointinissa tehtävänä oli seurata säilyneiden reaktoreiden lämpöä ja jäähdyttää niitä vedellä. Palokunta siirsi jälkivartiointitehtävät tehtaalla suoritettavaksi klo 7.00.

Pelastustöihin osallistui 20 yksikköä ja 50 sammutusmiestä.

1.4 Kokemus

Räjähdyksessä kuollut kenttämies oli 62-vuotias ja työskennellyt 33 vuotta kemikaalitehtaassa.

2. RÄJÄHDYKSEEN JOHTANEITA TEKIJÖITÄ

Paineen nousu, räjähdys

Tutkimuksessa todettiin, että räjähdysten syynä oli synteessimassareaktorin 1 lämpötilan nousu yli 300 °C, jolloin alkaa natriumtrimetoksiboorihydridin (jatkossa lyhyesti trimetoksidia) eksotermisen reaktion sekä hajoamisesta johtunut kaasujen muodostus. Voimakas kaasumaisten aineiden aiheuttama paineen nousu rikkoi reaktorin. Reaktorin paineeksi ennen räjähdystä on arvioitu 41–46 bar. Reaktorin mitoituspaine oli 6 bar ja normaali käyttöpaine alle 3 bar. Reaktoria ei oltu mitoitettu tällaisen eksotermisen reaktion varalta.

Sakan syntyminen

Normaalikäytössä reaktoriin 1 syötetään natriumhydridi-prosessiöljyisestä ja trimetyyli-boraattia (TMB). Reaktiolämpötila on 250–280 °C ja reaktiopaine on 2–3 bar. Syöttösuhde on 4:1 (NaH:TMB, mol/mol). Tuotteiksi saadaan natriumboorihydridiä (NaBH₄) ja natriummetoksidia (NaOCH₃) moolisuhteessa 1:3 mol/mol. Reaktio on eksotermisen eli lämpöä tuottava.

$$R = \frac{Na(mol)}{B(mol)} = 4$$

Onnettomuuden jälkeen näytteistä saatu Na/B-suhde oli noin 2:1 eli booria on kaksinkertainen määrä normaaliin nähden.

Mikäli Na/B-suhde jää tasolle kaksi, normaalin neljän asemasta, eli TMB:a on liikaa reaktioseoksessa, ei normaalisti nelivaiheinen reaktio pääse loppuun vaan jää kesken. Tällöin jotain välituotetta (sakkaa) jää reaktioseokseen.

Normaalisti aineiden syöttösuhdetta kontrolloitiin jatkuvasti. TMB:n syöttömäärälle oli laskettu kerroin. Tätä kerrointa korjattiin kaksi kertaa vuorokaudessa tehtävän tuoteanalyysin molekyyli-suhteen perusteella. Tätä suhdetta valvoja seurasi aktiivisesti. Viime aikoina suhdetta säädettiin automaatiojärjestelmän avulla syöttämällä kyseinen kerroin sinne, jolloin NaH-öljyvirtaus määräsi TMB-virtauksen.

Yhteenvedon mahdollisesta reaktion kulusta on arvioitu, että liian alhainen lämpötila on johtanut trimetoksidin akkumuloitumiseen. Boorin mahdollinen ylimäärä on edesauttanut tätä reaktiota.

Lämpötilan nousu

Reaktorissa olleen liuoksen lämpötilan nousun syytä olivat reaktoriin kertynyt sakka, joka muodosti eristävän kerroksen, sekä reaktorin sekoittajan mekaanisesta kitkasta syntynyt lämpö. Lämpötilan nousua ei todettu valvomosta, koska lämpötilan mittausanturi oli sakan sisässä. Sakkautuma oli syntynyt vähitellen prosessin alhaisessa lämpötilassa ja hitaassa läpimenovirtauksessa.

Kaasujen muodostus

Räjähätäneen reaktorin putkiyhteestä saadusta näytteestä sekä reaktorista lähteneistä putkiyhteistä otetuissa näytteissä todettiin trimetoksidia. Tästä voidaan päätellä, että myös reaktorissa on sitä ollut. Voimakas paineen nousu reaktorissa voi tapahtua ainoastaan kaasunmuodostuksen kautta. Trimetoksidin eksotermisen hajoamisen tuloksena syntyy kaasuja (Tukesin niitä koskeva tutkimus on kesken).

Varoventtiilin kapasiteetti ei riittänyt

Varoventtiilin mitoitus perustui siihen, että se pystyy suunnittelupaineessa ja käyttölämpötilassa purkamaan kaiken syötettävän TMB:n tilanteessa, jossa reaktiota ei tapahdu tai konversio on epätäydellinen (esimerkiksi sekoitin pysähtyy).

Varoventtiilin avautumispaineeksi oli valittu 6 bar. Tällöin synteessimassasäiliön paine oli jo 6,9 bar ja sitä edeltävissä reaktoreissa vielä suurempi. Suurimmaksi sallituksi paineeksi oli kuitenkin hyväksytty 6 bar. Varoventtiilin koko oli DN 32. Varoventtiilin ulospuhallusteho on riittävä suunnittelu-arvo huomioiden. Varoventtiilin todellisesta ulospuhallustehosta ja käytetystä jousesta ei ole saatu sen valmistajalta selvitystä.

Reaktorissa 1 tapahtunutta eksotermistä reaktiota ja sitä seurannutta paineen nousua ei olisi pystytty estämään, vaikka varoventtiili olisi ollut suorassa yhteydessä reaktoriin niin kuin alkuperäisissä suunnitelmissa oli esitetty.

Ennen räjähdystä on paineeksi arvioitu 41–46 bar suunnittelupaineen ollessa siis 6 bar. Kaasun muodostus oli niin nopeaa ja runsasta, ettei varoventtiili pystynyt purkamaan ylipainetta vaikka toimikin suunnitellulla tavalla.

Yhteenvedo räjähdykseen johtaneista tekijöistä

Onnettomuuteen vaikuttivat ratkaisevasti reaktoriin saostunut kiintoaine, joka sisälsi trimetoksidia, pitkäkö seisonta-aika (huoltoseisakki), sekoittajan mekaanisen kitkan aiheuttaman lämmön jääminen reaktioliuokseen sekä reaktorin varojärjestelmän riittämätön kapasiteetti syntyneeseen kaasumäärään ja sen aiheuttamaan paineeseen nähden.

Prosessissa tapahtuvia reaktioita ei tunnettu tarpeeksi, eikä toimintaa ollut suunniteltu tällaisten odottamattomien eksotermisten reaktioiden varalta. Sen takia järjestelmän varo- ja valvontalaitteet eivät olleet riittäviä eksotermisen reaktion hallintaan. Myöskään työ-, huolto- tai kunnossapidon ohjeissa ei ollut varauduttu tähän eksotermiseen reaktioon.

3. VASTAAVIEN RÄJÄHDYSTEN ESTÄMINEN

3.1 Prosessilaitteisto

Yrityksen vanhempi SBH:n valmistuslaitteisto perustuu panosreaktoreihin. Niissä ei ole todettu käytön aikana tapahtuneen vastaavaa onnettomuutta tai vaaratilannetta. Toisaalta jatkuvatoiminen reaktori on todettu turvallisiksi ja helpommaksi hallita varsinkin voimakkaasti eksotermisissä reaktioissa. Uutta valmistuslaitteistoa suunniteltaessa on otettava huomioon tutkimuksessa saatu tieto eksotermisten reaktioiden mahdollisuudesta. Prosessin suunnitteluvaiheessa on käytettävä riittävästi erityyppisiä vaarojen tunnistamismenetelmiä.

Prosessin valvonta edellyttää jatkuvaa tietoa ajoparametreista. Prosessin hallinnan kannalta kriittiset muuttujat on määriteltävä ja niiden mittauksen luotettavuus on toteutettava myös häiriö- ja poikkeustilanteiden varalta.

Sellaiset säiliöt ja reaktorit, joissa on eksotermisen reaktion mahdollisuus, on mitoitettava riittävää hätätyhjennystä varten. Hätätyhjennysjärjestelmä tulee suunnitella niin, ettei siitä aiheudu henkilö- tai ympäristövahinkoa. Prosessilaitteistoa kehittämällä on pyrittävä sakkautuman syntymisen minimointiin.

Prosessin hälytystietoja ei ollut käytettävissä, koska hälytyskirjoitin oli sammutettu värin loppumisen takia ja tietojärjestelmä ei tallentanut trendinäyttöjä asetteluarvoja pidempään. Hälytysten tallennus riittävän pitkäksi ajaksi on varmistettava.

3.2 Organisaatio ja työohjeet

Työohjeet laaditaan prosessisuunnittelun ja vaarojen arvioinneissa saatujen tietojen pohjalta. Onnettomuuksiin varautuminen, vaaratilanteiden tunnistaminen sekä toimintaohjeet vaaratilanteissa on ohjeistettava.

Prosessimuutosten käsittelyä ja dokumentointia on täsmennettävä. Myös hälytystietojen muuttaminen ohjausjärjestelmään on ohjeistettava.

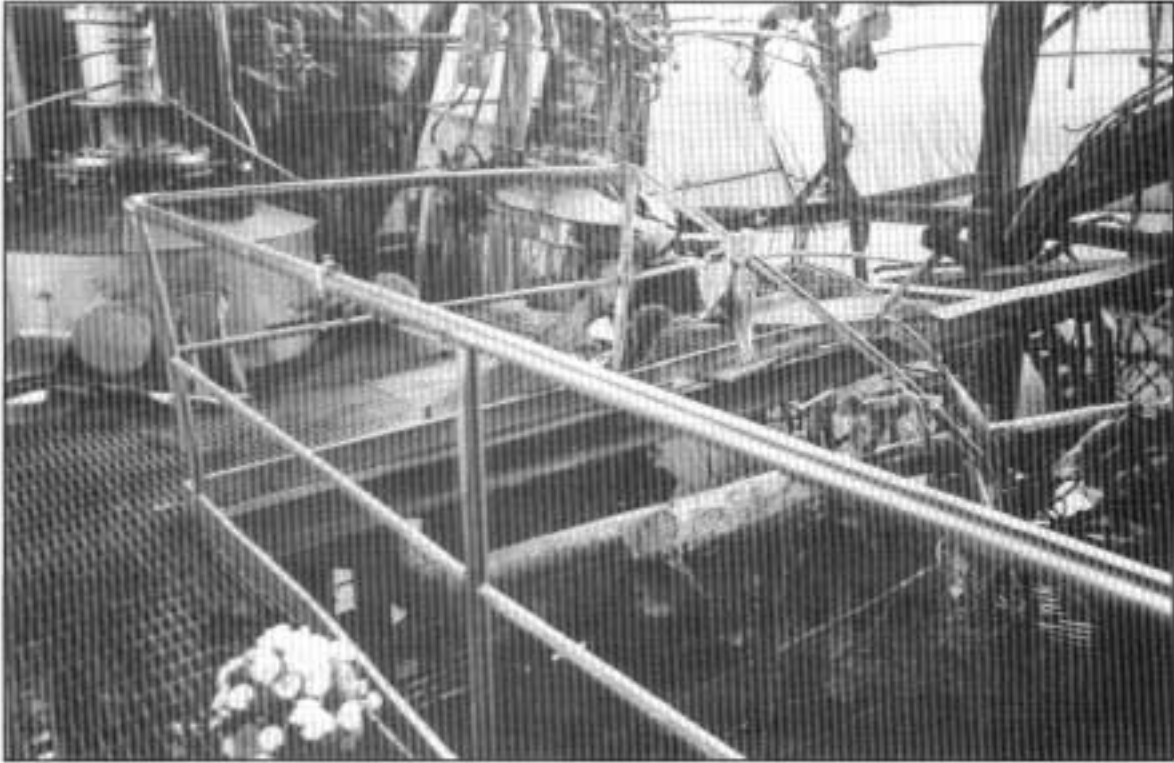
3.3 Uuden toiminnan aloittaminen

Yritykseltä edellytetään lupahakemusta mahdolliselle uudelle valmistuslaitokselle. Sen tulee sisältää asetuksen (59/1999) liitteen II mukaisen lupahakemuksen, liitteen III mukaisen turvallisuusjohtamisjärjestelmän sekä liitteen IV mukaisen turvallisuus selvityksen suunnitellusta valmistuslaitoksesta.

Tutkintaraportti perustuu tutkintaryhmän käyntiin tapahtumapaikalla ja Turvatekniikan keskuksen (TUKES) tutkimusraporttiin. Koko tutkimusraportti saatavissa osoitteesta http://www.tukes.fi/kemikaaliturvallisuus/tiedotteet/aetsan_rajahdysonnettomuus.htm

LIITTEET

- Kaavio tapahtumista ja niihin vaikuttaneista tekijöistä
- Valokuvia

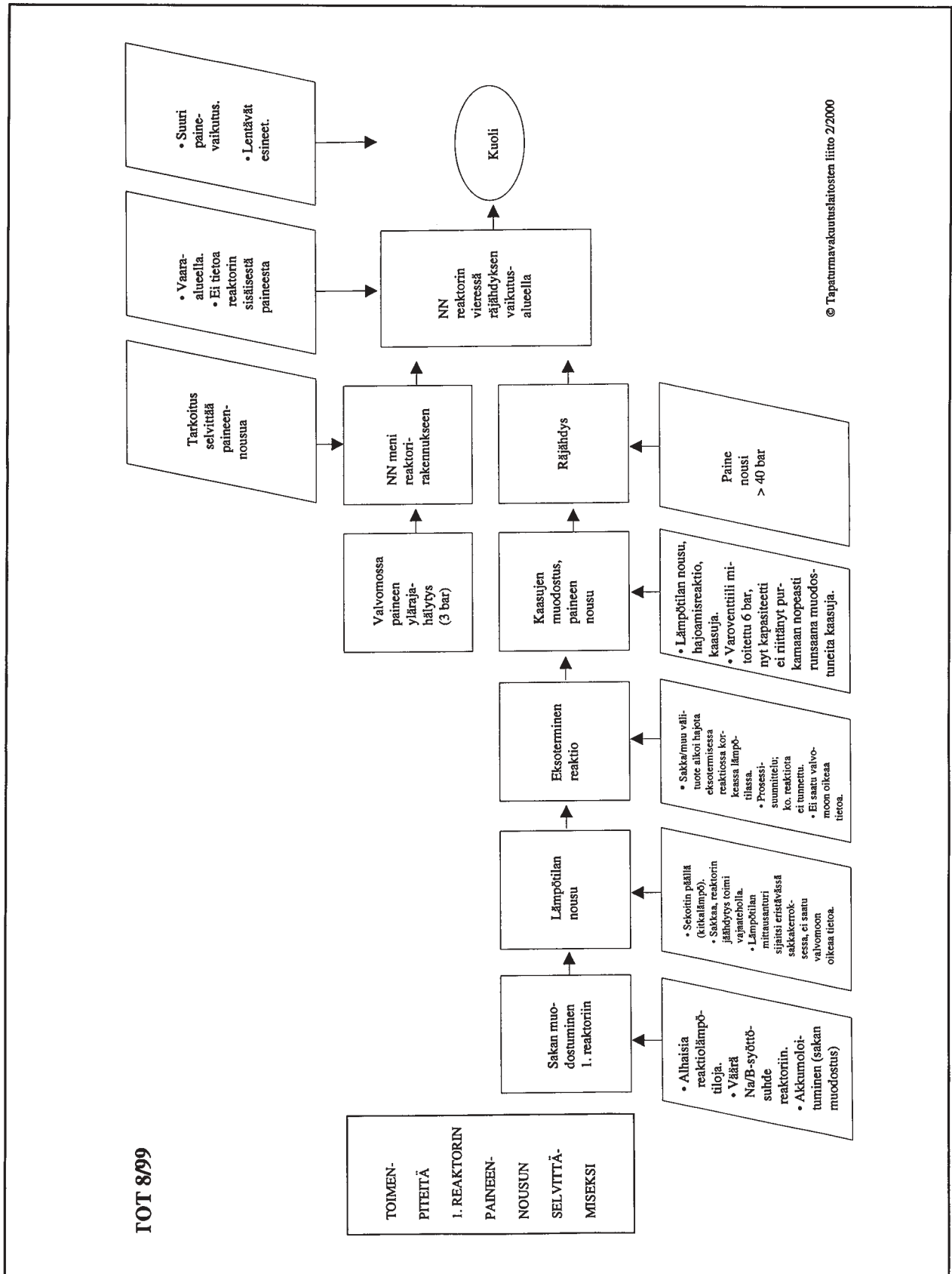


Kuva 1. Räjähäntäen reaktorin paikka taustalla, Niin löytöpaikka edessä vasemmalla.



Kuva 2. Reaktorin vaippaa tutkitaan.

Kemian teollisuus



Bulevardi 28, 00120 Helsinki • Puhelin (09) 680 401 • Faksi (09) 6804 0389

Lisätietoja: Osastopäällikkö Hannu Tarvainen, puh. (09) 6804 0388 tai työturvallisuusinsinööri Sakari Seppänen, puh. (09) 6804 0377 • **Tilaukset:** Osastosihteeri Terttu Kumlin, puh. (09) 6804 0385

Sähköposti: etunimi.sukunimi@vakes.fi