

Full paper

Een aanpak voor het bepalen van een realistische ranking van de gevaarlijkste procesonderdelen van het ammoniakproductieproces

Peter Schmitz^{1,2}, Paul Swuste¹, Jos Theunissen¹, Genserik Reniers^{1,3}, Gerd Decramer⁴, Pieter Uijterlinde⁴

Trefwoorden: Process safety, barrier, bow-tie, process safety indicator, ammonia, effect, Phast

Samenvatting

OCI Nitrogen beoogt om kennis op te bouwen van (leidende) indicatoren die op voorhand inzicht geven in de procesveiligheid prestaties van hun ammoniak productieproces. In dit onderzoek zijn de gevaarlijkste procesonderdelen in kaart gebracht door het berekenen van de effecten als gevolg van het vrijkomen van de inhoud m.b.v. het rekenmodel Phast. Daaruit blijkt dat de effecten die ontstaan als gevolg van het falen van apparatuur in het procesdeel met het op druk gebrachte synthesegas en in het procesdeel met 'warme', tot vloeistof gecompriëerde ammoniak het grootste zijn. De ammoniak buffertanks, productpompen en afscheider behoren tot de meest gevaarlijkste procesonderdelen.

Het is mogelijk gebleken om effecten van verschillende aard zoals warmtestraling, (acuut) toxische concentratie en overdruk met elkaar te vergelijken. Door het effectgebied te berekenen en daar de maximale effectafstand van te nemen, kunnen apparaten van het ammoniak productieproces tegen elkaar worden afgezet en kan bepaald worden welke het gevaarlijkste zijn.

1. Inleiding

In 2015 heeft zich bij een aantal site users van Chemelot, een chemisch industriepark gelegen in Geleen, een aantal grote, proces gerelateerde incidenten voorgedaan. De toename in frequentie en de ernst van de incidenten was aanleiding om een extern onderzoek te laten uitvoeren. Dit onderzoek besluit o.a. dat er zoveel aandacht is voor persoonlijke veiligheid dat procesveiligheid onderbelicht is gebleven (Crisislab, 2016). Blijkbaar is de focus op de uitvoering van karweien zo groot, dat de potentiële gevaren van de installatie of het chemische proces niet de aandacht krijgen die ze verdienen. Er wordt m.a.w. onvoldoende op 'early warnings' vanuit het proces geanticipeerd. De term 'early warnings' is hierbij als synoniem voor 'leading process safety indicators' gebruikt en in deze context niet nieuw. Eerder definieerden Dokas et al. (2013) ze al als een waarneembare verzameling van gegevens die tijdig de fouten en bedreigingen van

Abstract

OCI Nitrogen aims to build up knowledge of (leading) indicators that provide advanced insights into the process safety performance of their ammonia production process. In this study the most hazardous process units were determined by calculating the effects resulting from a loss of containment by using the Phast model. This shows that the effects arising from equipment failure in the process unit with pressurized synthesis gas and in the process unit of 'warm' liquid ammonia seem to be the largest. The ammonia buffer tanks, product pumps and separator are considered the most dangerous process equipment.

It has been possible to compare effects of different nature such as heat radiation, (acute) toxic concentration and overpressure. By calculating the effect area and taking the maximum effect distance, process equipment can be compared with each other and it is possible to determine the most dangerous equipment.

een systeem aangeven. Knegtering et al. (2013), Øien et al. (2011a, 2011b) en Vinnem (2010) koppelen deze 'early warnings' aan indicatoren.

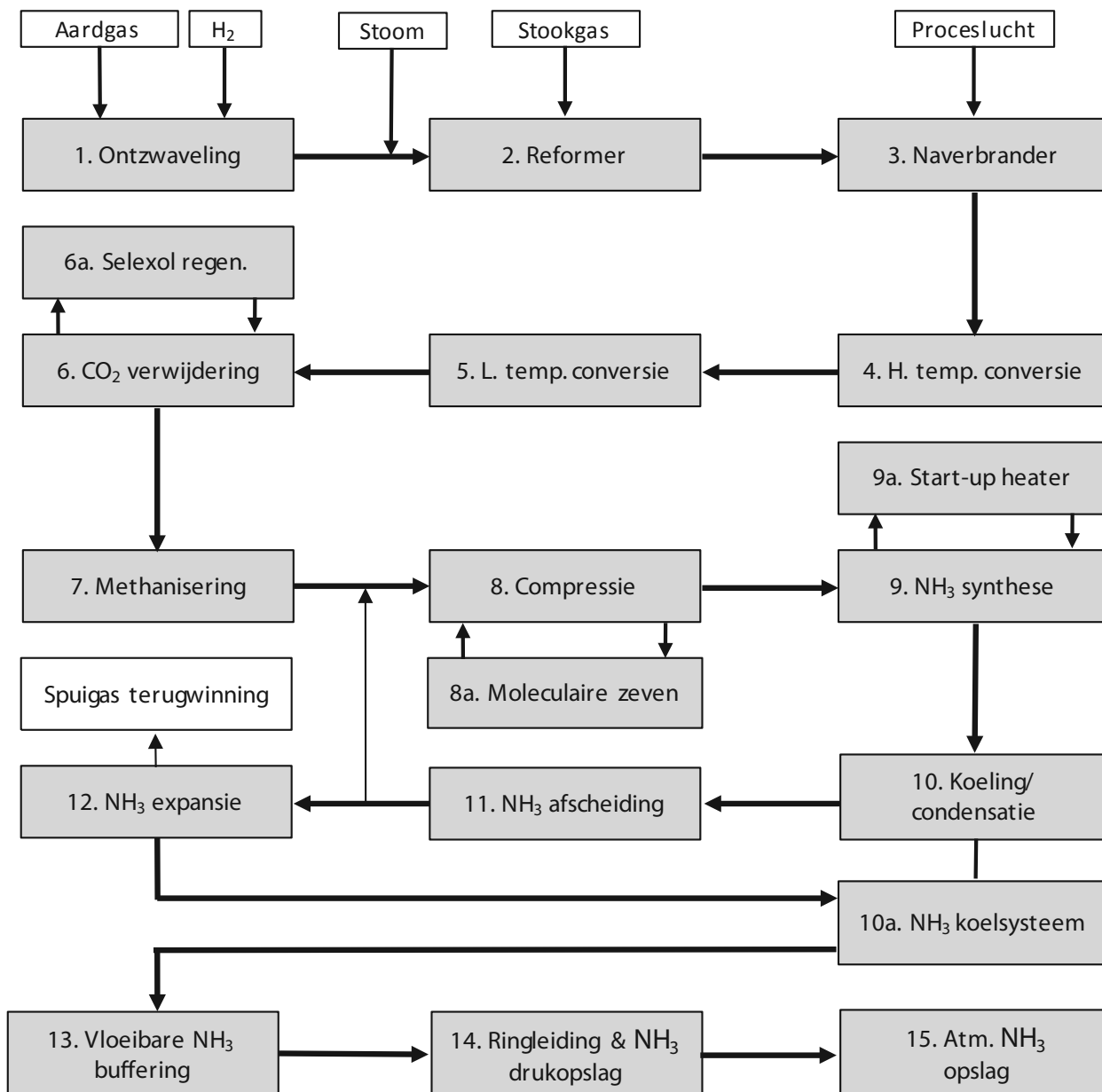
De conclusie van Crisislab van een misplaatste focus is niet onbekend in de chemische industrie: zowel Hopkins (2000) als Baker (2007) komen in eerdere rapporten over het incident bij resp. Esso in Longford (Australië) en BP Texas (VS) met een conclusie van gelijke strekking. HSE UK (2006), CCPS (2010), Cefic (2011), OGP (2011) en ANSI/API (2010) hebben in navolging hierop richtlijnen opgezet om procesveiligheid te meten aan de hand van indicatoren. Swuste et al. (2016) laten in hun literatuuroverzicht zien dat procesveiligheid indicatoren al langer in de schijnwerpers staan. In een speciale uitgave van Safety Science (volume 47, issue 4, april 2009) zijn deze indicatoren vanuit de wetenschap meer prominent op de agenda gezet.

¹ Safety Science and Security Group, TU Delft

² OCI-Nitrogen, Geleen

³ Engineering Management, Universiteit van Antwerpen, België

⁴ Sitech Services, Geleen



Figuur 1 overzicht ammoniakproces

Een deel van de grotere incidenten op Chemelot speelde zich af bij de ammoniakfabrieken en werd volgens een intern onderzoek van OCI Nitrogen veroorzaakt door o.a. verkeerde materiaalkeuze, versnelde slijtage, foutief ontwerp en niet herkende risico's tijdens werkzaamheden. Hoewel er in geen van de incidenten sprake was van lichamelijk letsel, hebben de ammoniakfabrieken in een aantal gevallen langere tijd stil gelegen waardoor buiten de geleden financiële schade, er o.a. ook sprake was van een substantiële productiederving.

Vooruitlopend op de resultaten van het externe onderzoek is een eigen onderzoek gestart, waarbij het management van OCI Nitrogen de vraag stelde of procesveiligheid te meten is. Het achterliggende doel van het onderzoek is om voortijdig gerichte maatregelen te kunnen treffen en daardoor grote procesveiligheidsincidenten in de toe-

komst te voorkomen. Dit manuscript bevat de resultaten van de eerste fase van het onderzoek.

Het technische ammoniakproces

Het ammoniakproces kent aardgas, stoom en lucht als grondstoffen. Het proces, weergegeven in figuur 1, bestaat uit twee hoofdonderdelen: het kraakproces en de synthese. In het kraakproces wordt waterstof bereid uit aardgas en vervolgens in de juiste verhouding met stikstof toegevoegd aan de synthese waar het onder hoge druk en temperatuur reageert tot ammoniak, NH₃. De cijfers tussen haakjes in de onderstaande tekst verwijzen telkens naar de procesonderdelen van figuur 1.

De stappen 1 t/m 7 worden het 'kraakproces' genoemd. Het inkomende aardgas bevat kleine hoeveelheden zwavel. Dit is ongewenst en wordt met behulp van water-

stof en een katalysator omgezet naar H₂S en vervolgens geabsorbeerd (1). Het ontzwavelde aardgas wordt vervolgens in de reformer (2) met stoom en onder invloed van een katalysator bij een hoge temperatuur (825 °C) en onder druk (35 bar) grotendeels omgezet tot CO, CO₂ en waterstof (H₂). De gevormde H₂ is uiteindelijk nodig om ammoniak te maken. In de naverbrander (3) wordt lucht toegevoerd. Op die manier wordt stikstof (N₂) in het proces gebracht, die nodig is om verderop in het proces ammoniak van te maken. De aanwezige zuurstof zal met een hoeveelheid H₂ reageren. Door de hogere temperatuur van 1000 °C wordt de nog in het gas aanwezige methaan gekraakt. De door de kraakreactie ontstane CO wordt in twee seriële reactoren (4 en 5) m.b.v. stoom omgezet in CO₂ en H₂. Om de CO₂ uit het gasmengsel te verwijderen, wordt het procesgas door een fysische wassing geleid (6). De laatste (niet geconverteerde of uitgewassen) resten CO en CO₂ worden in de methanator (7) onder invloed van een katalysator en met behulp van H₂ omgezet tot methaan (CH₄).

De stappen 8 t/m 15 vormen samen het zogenoemde 'syntheseprocess'. In dit proces bestaat het procesgas hoofdzakelijk uit de componenten H₂ en N₂, in de juiste verhouding van 3:1. Het synthesesgas wordt gecomprimeerd (8) naar de synthesesdruk en door adsorptie van water ontdaan (8a). De reactie tot ammoniak vindt plaats in de synthesekolom (9) in aanwezigheid van een katalysator bij ca. 200 bar en 515 °C (Haber-Bosch proces). Daar er in een opstart situatie nog onvoldoende warmte in het proces aanwezig is, wordt de opwarmoven (9a) tijdelijk gebruikt voor het op temperatuur brengen van het synthesesgas mengsel. De gevormde ammoniak wordt achtereenvolgens gekoeld (10) en in de NH₃-afscheider (11) gescheiden van de niet-gereageerde en inerte gasen, die worden teruggevoerd naar de compressoren (8). De vloeibare ammoniak uit de NH₃-afscheider (11) wordt voor intrede in het expansievat (12) in druk gereduceerd van 200 bar tot ca. 18 bar. De bij de ammoniak expansie vrijkomende gasen worden naar de spuigas terugwinning gevoerd, die als separate procesinstallatie buiten de scope van deze studie valt. De vloeibare ammoniak doet vanuit de ammoniak expansie dienst als koelmiddel (10a) alvorens het als eindproduct via de buffervaten (13) en de ringleiding (14) naar de atmosferische tankopslag (15) en/of gebruikers gestuurd wordt.

2. Onderzoeksvragen en -aanpak

Bij OCI Nitrogen worden alle incidenten geregistreerd, waarbij de grotere procesveiligheids-incidenten op basis van de Cefic richtlijn⁵ (Cefic, 2011) geclassificeerd worden. Deze monitoring is een vorm van achterafrapportage en de geregistreerde aantallen incidenten (op maandbasis) zijn daarmee te beschouwen als een 'lagging' indicator. Dit onderzoek beoogt echter om grote procesveiligheids-incidenten te voorkomen en daarmee op zoek te gaan

naar leidende indicatoren met een zekere mate van voorspellend vermogen. De hoofdonderzoeksvraag die daarbij hoort, luidt:

Welke indicatoren geven informatie over momentane en potentieel toekomstige, aan procesveiligheid gerelateerde ongevalsprocessen van het ammoniakproductieproces van OCI Nitrogen in Geleen, Nederland?

Aan de hand van empirisch onderzoek wordt getracht om een aanpak te ontwikkelen waarmee indicatoren kunnen worden bepaald, die kennis en inzicht geven in de mate waarin het ammoniakproces presteert als het gaat om procesveiligheid. De resultaten kunnen worden gebruikt om de ontwikkeling van grote incidenten, ook wel 'high consequence – low probability' incidenten genoemd, in een voortijdig stadium in de kiem te smoren. Om de hoofdonderzoeksvraag te beantwoorden is een aantal sub-onderzoeksvragen geformuleerd:

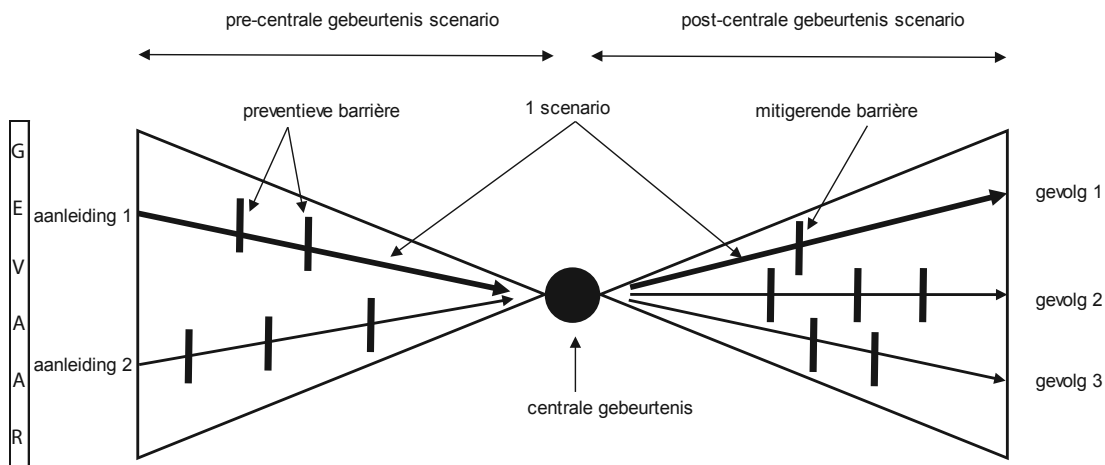
- 1) Bij welke procesonderdelen kunnen de grootste effecten optreden?
- 2) Welke scenario's hebben een geloofwaardige kans om te leiden tot de grootste effecten?
- 3) Welke barrières kunnen de scenario's uit sub-onderzoeksvraag 2 voorkomen?
- 4) Welke indicatoren geven informatie over de kwaliteit van deze barrières?
- 5) Met welke indicatoren kan de instandhouding van barrières gemeten worden?

De eerste sub-onderzoeksvraag zegt dus alleen iets over (de grootte van) effecten en niets over de waarschijnlijkheid van optreden ervan. In die zin wordt in dit manuscript m.b.t. de 'high consequence – low probability' incidenten alleen antwoord gegeven welke scenario's leiden tot 'high consequence' en wordt de waarschijnlijkheid buiten beschouwing gelaten. De hier geselecteerde scenario's zijn derhalve te definiëren als 'worst case' scenario's. De scenario's die met de tweede sub-onderzoeksvraag worden beoogd zijn het beste te omschrijven als 'most credible'. De combinatie van beiden zou kunnen worden betiteld als 'worst credible' scenario's d.w.z. scenario's met het grootste effect en waarschijnlijkheid. Zij vormen de basis voor de te selecteren barrières waar in een latere fase van dit onderzoek indicatoren voor worden afgeleid, die op hun beurt informatie verschaffen over momentane en potentieel toekomstige ongevalsprocessen.

De eerste sub-onderzoeksvraag wordt in dit manuscript beantwoord aan de hand van vier deelvragen:

- 1) Welke intrinsieke gevaren kent het ammoniakproces?
- 2) Tot welke effecten kunnen de gevaren leiden?
- 3) Waar in het proces kunnen de effecten optreden?
- 4) Hoe kunnen de verschillende effecten met elkaar vergeleken worden?

⁵ De Cefic richtlijn categoriseert een procesveiligheidsincident op basis van het vrijkomen van gevaarlijke stoffen, directe kosten, uitvoering van evacuatie en aanwezigheid van gewonden of slachtoffers.



Figuur 2 het bow-tie model

3. Methode en techniek

3.1 Definities

De term 'effect' staat centraal in de eerste sub-onderzoeksvraag. Daar gevaar zich via een scenario kan manifesteren tot een effect en vervolgens tot allerlei gevolgen, leggen we een link naar bow-ties. Bow-ties zijn namelijk aangewezen en gebruikersvriendelijk voor het in kaart brengen van scenario's (Chevreau et al., 2006; de Ruijter et al., 2016) en illustreren daarnaast ook de relatie tussen scenario's en barrières (Swuste et al., 2016), die in het verdere verloop van het onderzoek naar indicatoren van belang is. De eenvoudige, sequentiële opzet van bow-ties doet sterk denken aan het 'Swiss cheese model' van Reason (1990) met de kaasplakken als barrières.

In figuur 2 is een bow-tie geschetst aan de hand waarvan de termen 'gevaar', 'effect' en 'gevolg' nader verklaard worden, gebruik makend van het zogenoemde 'central event', de centrale gebeurtenis. De centrale gebeurtenis bevindt zich in het midden van de bow-tie en kenmerkt zich in een (petro)chemische installatie veelal door een ongewenst en ongecontroleerd vrijkomen van een gevaarlijke stof en/of energie. Er ontstaat als het ware een toestand met een onbeheersbaar gevaar. Gevaar is hierbij het intrinsieke vermogen om materiële schade, slachtoffers en/of gewonden te veroorzaken. Cockshott (2005) omschrijft gevaar als 'a condition that could potentially lead to injury, damage to property or the environment'. Een centrale gebeurtenis definieert hij daarbij als 'the initial consequence which involves the release of a hazard'. Als 'initial consequence' hierbij (vrij) vertaald wordt als effect,

komt effect tot uiting in de centrale gebeurtenis en is het te definiëren als het directe resultaat van het vrijkomen van het gevaar. In het rechterdeel van de bow-tie ontwikkelt het scenario zich verder tot de uiteindelijke gevolgen: slachtoffers, gewonden, schade en/of productiederving.

In tabel 1 zijn de relatie tussen de termen gevaar, effect en gevolg benoemd. Zo kan het vrijkomen van een brandbaar gas leiden tot een fakkel of vuurkegel met een bepaalde warmtestraling, die op haar beurt verbranding en mogelijk de dood tot gevolg heeft.

3.2 Werkwijze

Er zijn diverse gevaar indices ontwikkeld om op een snelle manier de grootste gevaren (in termen van effect) van een (petro)chemische installatie in kaart te brengen. De bekendste is wellicht de Dow Fire & Explosion index (1994), die op basis van stof-, proces- en installatiegegevens een blootstellingsgebied berekent waarmee de eigendomschade kan worden bepaald. Dow's Chemical Exposure index (1994) berekent daarentegen de gevaarlijke effectafstanden als gevolg van een 'airborn' hoeveelheid van een toxische stof en is een eenvoudige methode voor het bepalen van relatieve, acute toxiciteitsgevaaren in naastgelegen plants en gemeenschappen (Marshall et al., 1995). Tevens wordt deze index gebruikt voor het opstellen van noodplannen (Mannan, 2004). De Mond index lijkt sterk op de Dow F&E index, maar is gedetailleerder (Tyler, 1985; Andreasen et al., 1990). Helaas heeft de Mond index

Tabel 1 relatie tussen gevaar, effect en gevolg

Linkerzijde bow-tie	Centrale gebeurtenis	Rechterzijde bow-tie
Gevaar	Effect bij een LoC ⁶	Gevolg
Energie, brandbare & toxische stoffen	Warmtestraling	Verbranding
	Overdruk	Inwendig letsel
	Toxische concentratie	Vergiftiging
		Slachtoffers, gewonden, schade en/of productiederving

⁶ Loss of Containment

geen aparte waardering voor toxiciteit. Khan et al. (1998, 2001, 2003, 2004) ontwikkelden een aantal indices voor gevaaridentificatie, -evaluatie en inherent veilig ontwerp doeleinden: SWeHI, HIRA (FEDI en TDI) en I2SI. Tijdens het Aramis project is eveneens een manier bepaald voor de selectie van gevaarlijke apparatuur (Delvosalle et al., 2006) op basis van procesparameters en stofgegevens. De door Tugnoli et al. (2007) ontwikkelde methode is gestoeld op commerciële software modellen en neemt daarbij thermische radiatie, overdruk en toxische concentratie in ogenschouw.

Alle hierboven genoemde indices resulteren in een relatief gevaar en zijn in hun aanname enigszins arbitrair. Dit brengt met zich mee dat de numerieke resultaten niet direct met elkaar vergeleken kunnen worden, ondanks dat elke index richting geeft aan zijn eigen waarde (Hendershot, 1997). In deze studie zijn de effecten met behulp van het software programma Phast berekend, dat gebruik maakt van standaard dispersiemodellen en beschikt over een uitgebreide stoffen database. Phast kan zowel thermische radiatie, overdruk en toxische concentraties berekenen van aparte componenten maar ook van mengsels en dat onder de overwegend heersende weerscondities.

Er is bij de berekening van de effecten m.b.v. Phast gekozen voor een uitstroming via een gedefinieerd gat in de omhulling. Daarbij zijn de gevolgen voor aanwezig personeel meegenomen en is schade, in tegenstelling tot de meeste indices, genegeerd. Evenals bij Tugnoli et al. (2007) zijn deze effecten bepaald op begane grond niveau d.w.z. dat op 1 meter hoogte. Daar bevindt zich het merendeel van de medewerkers en is de kans het grootst dat ze aan deze effecten worden blootgesteld. De berekende effecten zijn weergegeven als contouren waarbinnen er sprake is van een kans van meer dan 95% op letaliteit en dit is veel hoger dan waarvoor Tugnoli et al. (2007) en Khan (1998, 2001) hebben gekozen (1% resp. 50%). De grootste afstand tot de bron is hierbij als maat gesteld voor de grootte van het effect. Op deze wijze kunnen de effecten van de verschillende apparaten als gevolg van een ongecontroleerde emissie met elkaar vergeleken worden of het nu gaat om een warmtestraling, een toxische wolk of een overdruk scenario.

De studie is uitgevoerd in een aantal stappen:
Stap 1. Selecteren van de procesapparatuur
Stap 2. Verzamelen van de benodigde procesgegevens
Stap 3. Opstellen van de uitgangspunten
Stap 4. Berekenen met het rekenmodel Phast

Deze 4 stappen zijn hierna meer gedetailleerd beschreven.

3.2.1 Stap 1: Selecteren van de procesapparatuur

De gevaren van het ammoniakproductieproces zijn zeer divers van aard. Het aardgas en het gekraakte gas vormen zowel een brand- als een explosierisico. Ammoniak is toxisch naast een aantal andere stoffen die zich in het pro-

ces bevinden, zoals CO en CO₂. Daarnaast produceert het ammoniakproductieproces stoom op allerlei drukken en temperaturen, hetgeen niet alleen een (fysiek) explosierisico maar ook een verbrandingsrisico met zich meebrengt voor personeel in de nabijheid.

Een ammoniakinstallatie bestaat uit veel apparaten (vaten, reactoren, warmtewisselaars etc.) en leidingen. Om een inschatting te maken van waar de gevaren van het ammoniakproces zich bevinden en hoe die gevaren zich ten opzichte van elkaar verhouden, is het ammoniakproces opgesplitst in kleinere delen dan die in figuur 1 staan aangegeven en is er gekozen om alle grote, belangrijke apparaten te selecteren die representatief zijn voor het ammoniakproces, 64 in totaal. Het leidingwerk is daarbij uitgesloten omdat de effecten daarvan te herleiden zijn aan de eraan gekoppelde apparaten.

Het ammoniak productieproces is aangesloten op een ringleiding dat de geproduceerde ammoniak naar de gebruikers en de twee atmosferische opslagtanks brengt. De grenzen van het te onderzoeken ammoniak productieproces zijn bepaald op de plaats waar het aardgas binnenkomt enerzijds en daar waar de geproduceerde ammoniak wordt ingevoerd aan de ringleiding anderzijds. De ringleiding zelf, als ook de atmosferische opslag en verlading, zijn buiten beschouwing gelaten.

3.2.2 Stap 2: Verzamelen van de benodigde procesgegevens

Het spreekt voor zich dat de procesdruk, -temperatuur en de samenstelling van de inhoud belangrijke parameters zijn voor het bepalen van de effectcontouren. Ook spelen de massa of hoeveelheid gas en vloeistof een rol alsmede de plaats (d.w.z. de hoogte) waar het medium vrijkomt. Om te bepalen hoeveel er in totaal naar buiten stroomt, wordt ook rekening gehouden met de (geautomatiseerde) reactie van het geregelde proces. Daarbij kan naast de inhoud van het onderhavige apparaat ook nog een deel van de inhoud van aangrenzende apparaten vrijkomen. Dit punt is voorgelegd aan een aantal meetkamer operators en uit de interviews bleek dat ze bij een storing eerst proberen om het ammoniakproces in bedrijf te houden en minder gefocust zijn op de mogelijkheid van een calamiteit. Dat is begrijpelijk omdat uitval van het ammoniakproces (later gevolgd door een opstart) andere veiligheid gerelateerde problemen met zich meebrengt. Pas als ze zien dat er sprake is van een optredend gevaar, zullen ze het ammoniakproces zo snel mogelijk stil leggen waarbij het naar een vooraf gedefinieerde, veilige stand gaat. Deze reactietijd van de meetkamer operators is ingeschat op 5 minuten en dat betekent dat het 5 minuten duurt voordat het ammoniakproces wordt ingeblokkt in zogenoemde 'inluitsystemen' en voordat de belangrijkste pompen en compressoren worden gestopt.

Door het inblokken van de diverse procesdelen worden ze van elkaar geïsoleerd en stroomt er geen vloeistof of

gas meer tussen de verschillende insluitsystemen. Dat kan echter nog wel tussen de apparaten binnen één insluitsysteem. Gassen verplaatsen zich hierbij in principe vrij door een insluitsysteem en vloeistoffen slechts onder bepaalde condities omdat in het algemeen de vloeistof houdende stromen geregeld worden.

3.2.3 Stap 3: Opstellen van de uitgangspunten

De in deze studie berekende effecten van de belangrijkste, kenmerkende apparaten van het ammoniakproductie proces zijn het gevolg van een vrije uitstroming door een rond 50 mm gat dat zich aan de onderzijde van het apparaat bevindt. De diametergrootte is een geaccepteerde praktijk in de chemische industrie en gebaseerd op een gemiddelde diameter van aan apparaten gelaste flenzen t.b.v. leidingen, afsluiters en instrumentatie. Voor de richting van de uitstroming is standaard horizontaal aangenomen (Bevi, 2015).

Voor de met vloeistof gevulde vaten is de vullingsgraad conform normaal bedrijf en doorgaans gesteld op 50%. In de berekeningen is rekening gehouden dat gassen zich vrij door een geïsoleerd segment kunnen bewegen en vloeistoffen alleen onder bepaalde condities. Dat betekent dat alle gasvormige componenten van een geïsoleerd segment naar buiten stromen, terwijl dit voor de vloeistoffen per geval bekeken is. Daar het gat zich aan de onderzijde bevindt, zal de vloeistof er helemaal uitstromen.

Bij een calamiteit wordt het ammoniakproductieproces direct en automatisch veilig gesteld, d.w.z. er wordt een aantal vooraf gedefinieerde kleppen gesloten waardoor de verschillende procesdelen van elkaar geïsoleerd worden. Het (automatische) procesregelsysteem blijft echter te allen tijde werkzaam. Het veilig gestelde ammoniakproces kent in zo'n geval de volgende (geïsoleerde) segmenten (zie figuur 1): procesdelen [1 t/m 5], [6 en 6a], [7], [8 en 8a], [9 t/m 11 (zonder 10a)], [10a en 12] en tenslotte [13].

In geval van een calamiteit zal de operator tijd nodig hebben om de situatie in kaart te brengen en te beoordelen hoe er het beste gehandeld dient te worden. In Dow's Chemical Exposure Index Guide (1994) wordt voor de uitstroombijtijd van toxische scenario's met 5 minuten gerekend. De Bevi (2015) en het paarse boek (VROM, 2005b) hanteren voor de berekening van QRA's verschillende reactietijden, waarbij onderscheid gemaakt wordt in de uitvoering van het inbloksysteem. Het systeem dat het dichtst aansluit bij de situatie van de ammoniakfabrieken is een semi-automatisch inbloksysteem waarbij een lekkage automatisch gedetecteerd en gemeld wordt in een

continu bemenste controlekamer, waarbij de operator na validatie de noodstop activeert met een druk op de knop. De reactietijd van een semi-automatisch inbloksysteem is vastgesteld op 10 minuten.

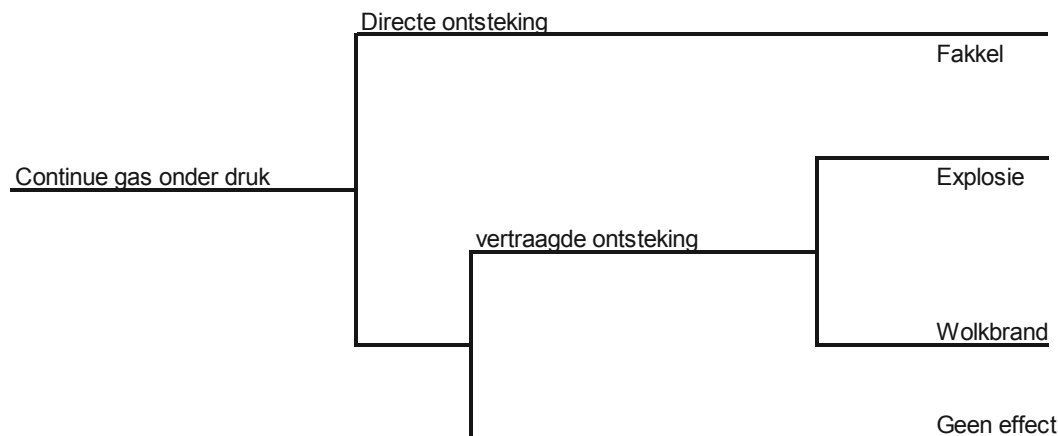
Na overleg met de meetkamer operators is deze tijd van 10 minuten niet als reëel beschouwd en is besloten om in deze studie te rekenen met een reactietijd van 5 minuten voor het uitvoeren van een handmatige handeling om het proces in geval van een calamiteit veilig te stellen. Daarbij is meegenomen dat de reactietijd alleen van belang is in de effectberekeningen van de scenario's waar ammoniak vrijkomt en dat dit, gezien de grote omvang ervan, onherroepelijk leiden zal tot een snelle detectie vanuit het geregelde proces enerzijds en vanuit waarnemingen (geur, geluid) van de buitenoperators anderzijds. Er is maar weinig tijd nodig om zo'n calamiteit te valideren.

Voor de toxische effecten van ammoniak is gebruik gemaakt van een probitrelatie⁷: $Pr = -16.21 + \ln(\int C^2 \times dt)$ waarbij C de concentratie is in ppm en t de blootstellingstijd in minuten (Bevi, 2015). De blootstellingstijd voor de aanwezige personen in het effectgebied is gelijk aan de bronduur d.w.z. de tijd dat het medium uit een apparaat stroomt, tenzij er sprake is van een significante plasverdamping. In zo'n geval is aan de hand van een dynamische weergave in Phast beoordeeld hoeveel de extra effectieve blootstellingstijd bedraagt. Bij de berekening van de toxische contouren is uitgegaan van een overlijdenskans van 95%. Op basis van bovengenoemde probitrelatie kan vervolgens de concentratie berekend worden die hoort bij de totale blootstellingstijd en de overlijdenskans.

Voor warmtestraling in geval van een vuurkegel is eveneens een probitrelatie aangenomen: $Pr = -6.38 + 2.56 \ln(\int Q^{4/3} \times dt)$, waarbij Q de warmtestraling is in W/m² en t de blootstellingstijd in seconden (Bevi, 2015). Voor warmtestraling zijn de contouren berekend van 35 kW/m². Een blootstellingstijd van 20 seconden binnen de 35 kW/m² contour leidt onherroepelijk tot letaliteit, waarbij is aangenomen dat de daarin aanwezige personen onvoldoende tijd hebben om te ontsnappen.

Door het vrijkomen van brandbaar gas ontstaat mogelijk een explosieve wolk. Uit figuur 3 valt af te lezen dat bij een continue uitstroom een directe ontsteking leidt tot een fakkel (ook wel vuurkegel of 'jet fire' genoemd), terwijl een vertraagde ontsteking een wolkbrand of explosie tot gevolg heeft (Bevi, 2015). Alleen de effecten t.g.v. een fakkel en een explosie zijn berekend.

⁷ De Cefic richtlijn categoriseert een procesveiligheidsincident op basis van het vrijkomen van gevaarlijke stoffen, directe kosten, uitvoering van evacuatie en aanwezigheid van gewonden of slachtoffers. Loss of Containment Een probitrelatie wordt gebruikt voor het berekenen van de overlijdenskans als gevolg van blootstelling aan toxische stoffen, overdruk of warmtestraling. Voor een probitrelatie in relatie met toxische stoffen geeft het RIVM aan dat een probitrelatie het verband weergeeft tussen de concentratie van een stof, de blootstellingsduur en het effect op (in dit geval) de mens. Op deze manier kan met een probitrelatie voor een giftige stof voor iedere willekeurige combinatie van concentratie en blootstellingsduur het percentage mensen worden geschat dat in de omgeving van een ongeval komt te overlijden door blootstelling aan de stof. Bron: <http://www.rivm.nl/Onderwerpen/P/Probitrelaties>. Geraadpleegd op 26 november 2017.



Figuur 3 gebeurtenissenboom voor een continue vrijzetting van ontvlambaar gas (Bevi, 2015)

Bij een berekening van de drukeffecten t.g.v. explosie is niet alleen de groei en verplaatsing van de wolk van belang, maar ook het moment van ontsteking. Dit laatste is in Phast zodanig ingesteld, dat de ontstane drukgolf een maximale afstand bereikt tot locatie van het gat. De combinatie van de ontwikkelende en verplaatsende wolk en de vertraagde ontsteking leidt ertoe dat het middelpunt van de drukcontour zich op enige afstand van het gat bevindt. Van de overdrukkring wordt de grootste afstand van het gat genomen als maat voor de grootte van het overdruk effect.

De belangrijkste lichaamsdelen die directe schade kunnen oplopen door een drukgolf als gevolg van een explosie zijn de oren en longen (HSE, ongedateerd). Daarnaast kunnen explosies ook gepaard gaan met ander letsel als gevolg van projectielen en rondvliegende voorwerpen, fysieke verplaatsing en/of inademing van hete en toxische gassen (Owers et al, 2011; Zuckerman, 1940; Mannan, 2004). Het zijn deze laatst genoemde effecten die in aandeel toenemen naarmate men zich dichterbij de explosie bevindt (Dussault et al, 2014).

Voor overdruk gerelateerde letsel schade hanteert de HSE UK de volgende probitrelatie: $Y = 5.13 + 1.37 \ln(P)$, waarbij P de druk is in barg⁸ (HSE, ongedateerd). Dit levert bij 0.9 barg een overlijdenskans op van 50%, een waarde die ook door Owers et al. (2011) gehanteerd wordt met de vermelding dat het hier alleen om de overdruk effecten gaat. Mannan (2004) refereert aan Eisenberg et al., die bij 1.4 barg een overlijdenskans van 50% hebben vastgesteld op basis van ernstige longbloedingen.

De in de literatuur vermelde waarden verschillen aanzienlijk ten opzichte van elkaar en daarbij is het niet altijd duidelijk of ook andere effecten dan longschade zijn meegenomen in de overlijdenskans. PGS1 (VROM, 2005a) laat aan de hand van diverse probitfuncties voor aan explosie gerelateerde letselsoorten zien, dat allerlei parameters van invloed kunnen zijn. APPEA⁹ (HSE, on-

gedateerd) hanteert 0.7 barg als 100% fataal voor zowel binnenlocaties als onbeschermd constructies, terwijl de Bevi (2015) het plaatsgebonden risico op 1 stelt voor een overdruk groter dan 0.3 bar. En naast deze drukkiveaus worden ook veel hogere overdrukken (tot tientallen bar) vermeld waar de mens nog aan kan worden blootgesteld (HSE, ongedateerd; Zipf et al., ongedateerd; Mannan, 2004; VROM, 2005a). Daarbij wordt gesteld dat niet de overdrukeffecten maar andere explosie effecten meestal een veel grotere overlijdenskans tot gevolg hebben. Van letaliteit is alleen sprake bij hoge overdrukken en lange duur van de golf (VROM, 2005a).

Voor dit onderzoek is aangenomen dat een overdruk van 0.9 bar als gevolg van een explosie een overlijdenskans van 100% heeft. Naast de directe gevolgen voor met name de longen, is hierbij ook ander letsel in ogenschouw genomen. Daarenboven kan de werkelijke, door de schokgolf op de mens uitgeoefende overdruk, door reflectie en omstroming groter zijn dan de berekende overdruk (VROM, 2005a).

In twee apparaten kan sprake zijn van een opgesloten hoeveelheid aardgas (dat als stookgas fungeert) als gevolg van een interne (brander)lekkage: de reformer en de opwarmoven, resp. stap 2 en 9a van fig. 1 (Pattabattula, 2005 en 2015; Williams, 1999). Voor deze 'confined explosion' scenario's is de uitstroomdiameter van 50 mm niet van belang. Er is aangenomen dat de twee apparaten zich in een opstart situatie ongemerkt met het aardgas kunnen vullen tot ca. 10 % van hun volume. Voor de reformer is dat 226 m³ en voor de opwarmoven 8.8 m³. De drukgolf effecten zijn berekend alsof ze in de vrije ruimte plaatsvinden, terwijl in werkelijkheid een groot deel van de energie geabsorbeerd wordt door de omhulling en de effecten waarschijnlijk beduidend kleiner zullen uitvallen.

Bij een aantal apparaten zijn meerdere berekeningen gemaakt. Allereerst kan de samenstelling zo zijn dat er zowel brandbare als toxische componenten vrijkomen.

⁸ Bar gauge of bar overdruk

⁹ Australian Petroleum Production & Exploration Association Limited

In de apparaten van procesdeel 9, 10 en 11 (zie figuur 1) kunnen de brandbare en toxische gassen zich vrij door het geïsoleerde segment verplaatsen, waardoor bij het falen van een apparaat ook verschillende effecten kunnen ontstaan. Voor de berekening van de effecten van warmtestraling en overdruk is uitgegaan van een (constante) gassamenstelling zoals die zich tijdens normaal bedrijf in het betreffende apparaat bevindt. De gevolgen van het effect (overlijden door verbranding resp. inwendig letsel) spelen zich namelijk in zo'n kort tijdbestek af dat hiervoor slechts een korte bronduur nodig is. Daarentegen speelt voor de berekening van de effecten van een toxische ammoniakwolk de bronduur wel een prominente rol en is de gehele gasmassa (van 8500 kg) daarin bepalend. De bronduur bepaalt namelijk de blootstellingsduur en daarmee de concentratie voor een overlijdenskans van 95%. Gezien de langere bronduur is in deze berekeningen geopteerd voor een *gemiddelde* gassamenstelling van het geïsoleerde segment om een betere inschatting van de totale ammoniakhoeveelheid te kunnen maken.

Daarnaast kan ook het uitstroomdebiet van ammoniak variëren. Hiervan kan sprake zijn als er vanuit andere apparaten in het insluitsysteem een nalevering van ammoniak is (procesdeel 10a en 12, zie figuur 1). Als het uitstroomdebiet een stapverstoring laat zien, zijn voor elk uitstroomdebiet (en de bijbehorende bronduur) afzonderlijke contouren berekend. De verschillende contouren zijn vervolgens in de tijd geplaatst om de maximale effectafstand vast te stellen.

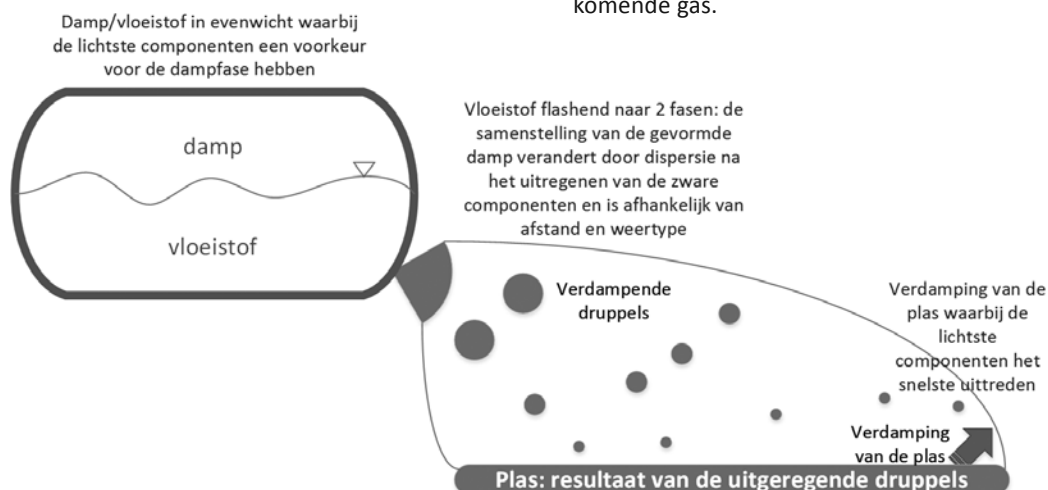
De toxische concentratie, warmtestraling en overdruk zijn berekend op een hoogte van 1 meter (Bevi, 2015; Tugnoli et al., 2007). De compressoren vormen hierop een uitzondering omdat ze staan opgesteld in een overdekte hal met een verhoogde vloer (8 meter peil). Aangezien deze verhoogde vloer als de werkvloer van de operators gezien wordt, zijn de berekeningen uitgevoerd alsof de compressoren op begane grond niveau staan. Daarnaast is aangenomen dat ze in de vrije ruimte staan opgesteld, terwijl ze in werkelijkheid opgesteld staan in een (gesloten) hal.

3.2.4 Stap 4: Berekenen met het rekenmodel Phast

Er is gerekend met versie 7.21 van Phast. Het rekenmodel kan worden gebruikt om situaties te analyseren en te kwantificeren waar potentiële gevaren voorkomen voor mens, milieu en installatie (DNV GL, 2014). In figuur 4 staan enkele kenmerken beschreven waar Phast in zijn modellering rekening mee houdt. Zo zal tijdens een uitstroom van bijvoorbeeld een tot vloeistof verdicht gas (waaronder ammoniak) een gedeelte direct naar een gasfase 'flashen', terwijl de overige fractie uitregent en er een plas ontstaat waaruit vervolgens plasverdamping optreedt. In de modellering van de dispersie spelen naast de procesgegevens en stoffeigenschappen, weersomstandigheden en windsnelheid een belangrijke rol. In de berekeningen is uitgegaan van de gemiddelde weersomstandigheden zoals deze zijn bijgehouden en vastgelegd in de meteo database van vliegveld Beek (Maastricht Aachen airport). Het meest voorkomende weertype is D ("pasquill stability D neutral little sun and high wind or overcast/windy night"). De gemiddelde temperatuur bedraagt 10 °C.

Het rekenmodel Phast kent, zoals alle modellen, een aantal beperkingen waar rekening mee gehouden dient te worden. Zo zijn omringende constructies, gebouwen, kolommenbanen, aanplant en dergelijke niet meegenomen in de berekeningen. Dit is niet mogelijk in Phast tenzij de data handmatig worden ingevoerd.

De gevaren van de meeste mengsels zijn bepaald aan de hand van de afzonderlijke componenten. Dit betekent dat bij de dispersie van bijvoorbeeld ammoniak geen rekening gehouden wordt met de absorptie van ammoniak door vocht in de buitenlucht. De effecten die berekend worden d.m.v. Phast, kunnen in de praktijk daardoor afwijken. Tot slot kan Phast weliswaar rekenen met wisselende samenstellingen maar alleen als stapverstoring en niet volgens een (vooraf opgegeven) curve. Dit is vooral voor toxische effecten met een langere blootstellingstijd van belang waar de uittredende gasmassa wijzigt in samenstelling. Om dit te ondervangen is er bij toxische effecten gerekend met gemiddelde samenstellingen van het vrijkomende gas.



Figuur 4 grafische weergave van het Phast rekenmodel

Tabel 2 input gegevens voor de Phast berekeningen

Procesdeel	Naam	Central event	Druk (bar)	Temp (°C)	Hoogte (m)	Samenstelling (mol%)						massa gas totaal (kg)	massa NH3 vlb. (kg)	Nalevering (kg/h)	
						CH4	CO2	CO	H2	N2	H2O				NH3
1	Ontzavelingsinstallatie	Jetfire/exp	38	320	3	83.8	1.4	0	3.5	4	0	0			
2	Reformer (TS)	Jetfire/exp	38	800	3	11.9	3.6	2.8	21.2	0.8	59.1				
2	Reformer (SS)	Explosie	0	15	3	100						151			
3	Naverbrander	Jetfire/exp	37	950	3	2.7	4.9	7.1	32.5	14.6	37.1				
3	Gekraaktgas stoomketel	Jetfire/exp	37	620	4	0.2	4.9	10.1	35.2	14.2	37.1				
4	Hoge temperatuur Converter	Jetfire/exp	35	360	3	0.2	8.0	6.1	38.3	14.2	34.0				
5	Lage temperatuur converter	Jetfire/exp	33.5	240	3	0.2	12.0	1.1	42.3	14.2	30.0				
6	Waskolom	Jetfire/exp	31.7		4.5	0.2	10.1	0.3	67.1	22.0	0				
6	Afscheider achter waskolom	Jetfire/exp	31		1	0.3	0.1	0.3	74.6	24.4	0				
7	Methanator	Jetfire	30	270	4	0.5	0.1	0.1	74.2	24.5	0.3				
7	Synthesegas eendkoeler	Jetfire	30	30	2	0.7	0	0	73.9	24.6	0.5				
8	Synthesegas compressor	Jetfire/exp	200	40	1	0.7	0	0	73.9	24.6	0.5				
8a	Moleculair zeven	Jetfire/exp	72	5	3	0.7	0	0	73.9	24.6	0.5				
9a	Opwarmoven (TS)	Jetfire/exp	200	270	2	0.7	0	0	73.9	24.6	0.5				
9a	Opwarmoven (SS)	Explosie	0	15	2	100						6			
9	Warme warmtewisselaar (TS)	Jetfire/exp	200	31	3	8.9			63.7	21.2	1.3				
9	Warme warmtewisselaar (TS)	Tox. wolk	200	31	3	9.5			57.5	21.5	8.5			8500	
9	Synthesereactor	Jetfire/exp	200	450	1	9.5			57.5	21.5	8.5				
9	Synthesereactor	Tox. wolk	200	450	1	9.5			57.5	21.5	8.5			8500	
10	Circulatiegas stoomketel	Jetfire/exp	200	300	1.5	10.1			51.6	17.3	15.5				
10	Circulatiegas stoomketel	Tox. wolk	200	300	1.5	9.5			57.5	21.5	8.5			8500	
10	Warme warmtewisselaar (SS)	Jetfire/exp	200	175	3	10.1			51.6	17.3	15.5				
10	Warme warmtewisselaar (SS)	Tox. wolk	200	175	3	9.5			57.5	21.5	8.5			8500	
10	Circulatiegas NH3 verdamper (TS)	Jetfire/exp	200	-25	3	11.3			58.0	19.0	5.7				
10	Circulatiegas NH3 verdamper (TS)	Tox. wolk	200	-25	3	9.5			57.5	21.5	8.5			8500	
11	Ammoniak afscheider	Jetfire/exp	200	-25	1	11.8			60.4	19.9	1.7				
11	Ammoniak afscheider	Tox. wolk	200	-25	1	9.5			57.5	21.5	8.5			1500	
12	Ammoniak expansievat	Jetfire/exp	18	-22	5	23.5			42.3	15.8	11.1				
12	Ammoniak expansievat	Tox. wolk	18	-22	5	23.5			42.3	15.8	11.1			2300	68000
10a	Circulatiegas NH3 verdamper A (SS)	Tox. wolk	5.2	10	3									5650	68000
10a	Circulatiegas NH3 verdamper B (SS)	Tox. wolk	2.3	-7	3									4600	0
10a	Circulatiegas NH3 verdamper C (SS)	Tox. wolk	0.8	-21	3									4200	0
10a	Circulatiegas NH3 verdamper D (SS)	Tox. wolk	0.1	-32	3									2200	0
10a	Ammoniak compressor	Tox. wolk	9.3	105	1										50000
10a	Ammoniak condensor	Tox. wolk	9	25	9									5	50000
10a	Ammoniak verzamelvot	Tox. wolk	9	25	5									2200	50000
10a	Ammoniak productpompen	Tox. wolk	17	10	1									3700	50000
13	Ammoniak buffertanks	Tox. wolk	16	10	1.5									32200	0

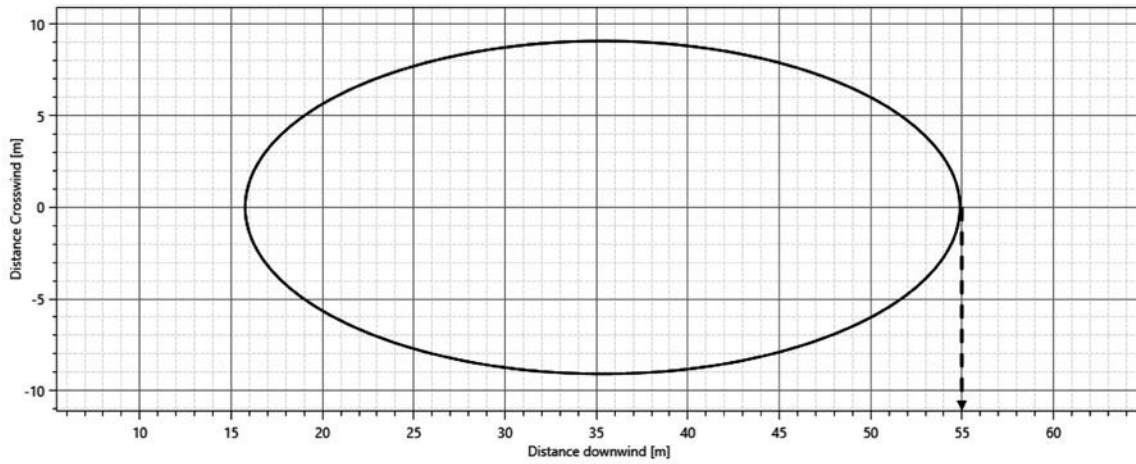
Tabel 3 output gegevens uit Phast

Procesdeel	Naam	Central event	Effect afstand (m)	Uitstroomdebiet (kg/s)	Bronduur (s)	conc. @ 95% letaliteit (ppm)
1	Ontzwavelingsinstallatie	Jetfire/expl	32/8	8.16	>20	
2	Reformer (TS)	Jetfire/expl	0/0	6.42	>20	
2	Reformer (SS)	Explosie	15			
3	Naverbrander	Jetfire/expl	0/0	6.39	>20	
3	Gekraaktgas stoomketel	Jetfire/expl	0/0	6.41	>20	
4	Hoge temperatuur convertor	Jetfire/expl	0/0	7.23	>20	
5	Lage temperatuur convertor	Jetfire/expl	0/0	7.7	>20	
6	Waskolom	Jetfire/expl	0/12	8.79	>20	
6	Afscheider achter waskolom	Jetfire/expl	30/19	7.21	>20	
7	Methanator	Jetfire/expl	0/6	4.95	>20	
7	Synthesegas eindkoeler	Jetfire/expl	22/13	6.62	>20	
8	Synthesegas compressor	Jetfire/expl	61/49	41.3	>20	
8a	Moleculair zeven	Jetfire/expl	34/19	16.3	>20	
9a	Opwarmoven (TS)	Jetfire/expl	53/32	31.6	>20	
9a	Opwarmoven (SS)	Explosie	5			
9	Warme warmtewisselaar (TS)	Jetfire/expl	61/37	47.8	>20	
9	Warme warmtewisselaar (TS)	Tox. wolk	2	49.6	171	53000
9	Synthesereactor	Jetfire/expl	55/26	31.3	>20	
9	Synthesereactor	Tox. wolk	2	31.3	271	41100
10	Circulatiegas stoomketel	Jetfire/expl	57/26	37	>20	
10	Circulatiegas stoomketel	Tox. wolk	2	37	230	46000
10	Warme warmtewisselaar (SS)	Jetfire/expl	57/20	42	>20	
10	Warme warmtewisselaar (SS)	Tox. wolk	2	40	212	49000
10	Circulatiegas NH3 verdamper (TS)	Jetfire/expl	66/38	57	>20	
10	Circulatiegas NH3 verdamper (TS)	Tox. wolk	2	57	148	58000
11	NH3 afscheider	Jetfire/expl	68/55	55.9	>20	
11	NH3 afscheider	Tox. wolk	34	218 - 56.4	7 - 150	270000 - 57000
12	NH3 expansievat	Jetfire/expl	0/5	4.1	>20	
12	NH3 expansievat	Tox. wolk	34	65 - 19	50 - 250	101000 - 41000
10a	Circulatiegas NH3 verdamper A (SS)	Tox. wolk	84	33.8	336	38800
10a	Circulatiegas NH3 verdamper B (SS)	Tox. wolk	51	22.9	200	50000
10a	Circulatiegas NH3 verdamper C (SS)	Tox. wolk	41	13.7	307	41000
10a	Circulatiegas NH3 verdamper D (SS)	Tox. wolk	14	4.9	449	33600
10a	Ammoniak compressor	Tox. wolk	11	2.8	300	41000
10a	NH3 condensor	Tox. wolk	0	13.9	300	41000
10a	NH3 verzamelvat	Tox. wolk	27	43.8 - 13.9	74 - 226	83000 - 41000
10a	NH3 productpompen	Tox. wolk	128	61	300	41000
13	Buffertank	Tox. wolk	156	59	542	30500

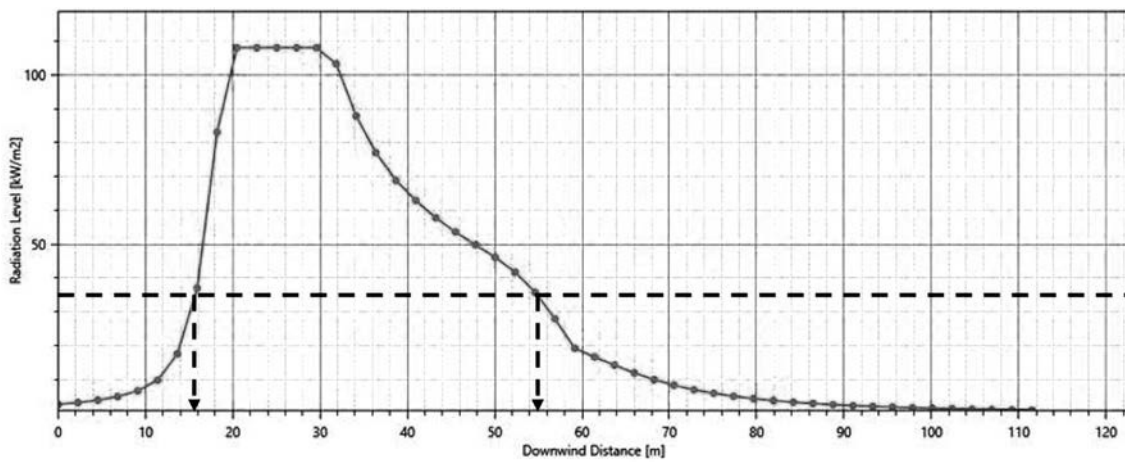
4. Resultaten

In tabel 2 en 3 zijn de gegevens opgenomen van een aantal apparaten die representatief zijn voor het ammoniakproductieproces. Tabel 2 bevat de belangrijkste input gegevens zoals de procesdruk en –temperatuur en de hoogte waar het gat ontstaat. De hoogte van deze locaties (onderzijde apparaat) zijn in de installatie opgemeten. Daarnaast zijn niet alle maar wel de belangrijkste componenten genoemd die in de gassamenstelling zitten en vrijkomen. De totale massa gas en de massa vloeibare ammoniak zijn vermeld in geval het een berekening van een interne explosie of van een toxische wolk betreft. En tot slot is voor een deel van de apparaten opgegeven hoe groot de nalevering van ammoniak is vanuit andere apparaten in het betreffende insluitsysteem.

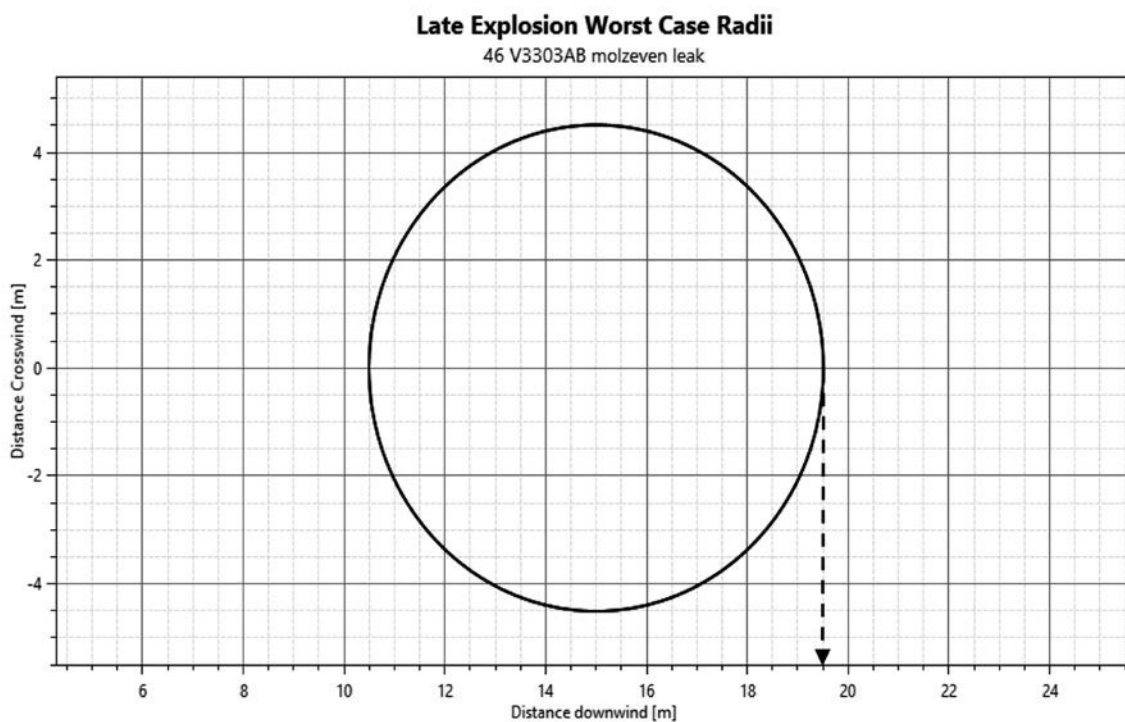
In tabel 3 staan de berekende effectafstanden vermeld, d.w.z. de horizontale afstand van de bron tot aan de contour (d.w.z. de tegenover het gat gelegen rand van het effectgebied) op een hoogte van één meter. Verder zijn in tabel 3 tevens de berekende uitstroomdebieten met hun bronduur vermeld. De bronduur voor de berekening van de effecten van warmtestraling en overdruk is niet nader berekend en altijd veel groter dan 20 seconden. Deze tijdspanne is namelijk groot genoeg voor een overliddenskans van 100% bij een vuurkegel van 35 kW/m² maar ook voldoende lang om te garanderen dat er een (vertraagde) ontsteking zal zijn op het moment dat de (tot dan toe niet ontstoken) gaswolk stabiel geworden is en zijn maximum bereikt heeft.



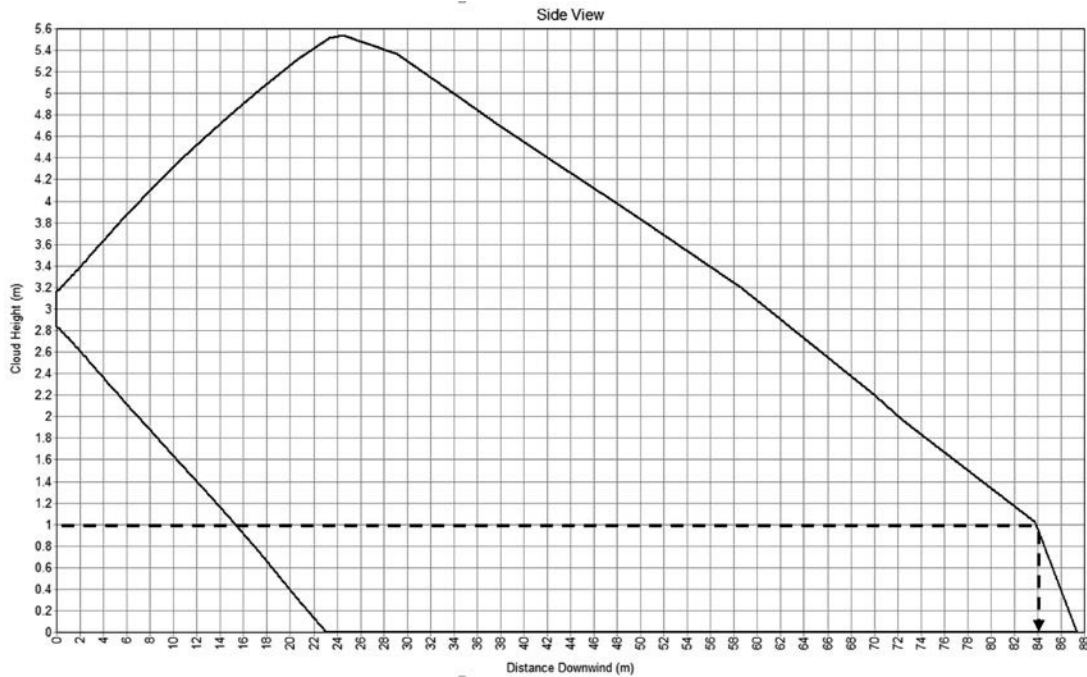
Figuur 5 bovenaanzicht op 1 meter hoogte van de 35 kW/m² contour van de synthesereactor



Figuur 6 maximale stralingsintensiteit van de synthesereactor als functie van de afstand



Figuur 7 bovenaanzicht op 1 meter hoogte van de 0.9 barg contour van de moleculair zeven



Figuur 8 zijaanzicht van de 38800 ppm contour van de circulatiegas NH_3 verdamper A (SS)

In de laatste kolom staan de concentraties van ammoniak vermeld die horen bij de blootstellingstijd. Wanneer er door een nalevering een wisselend uitstroomdebiet is, is zowel de concentratie van de eerste als van de totale bronduur gegeven.

Figuur 5 laat het bovenaanzicht van de 35 kW/m^2 contour zien op één meter hoogte van de synthesereactor (stap 9 van fig. 1), die een druk heeft van 200 barg en een temperatuur van $450 \text{ }^\circ\text{C}$ en waar het gas op een hoogte van 1 meter vrijkomt. De gassenstelling bestaat voornamelijk uit waterstof en stikstof in een verhouding van 3:1 met nog ca. 10% methaan. Het uitstroomdebiet bedraagt 31.3 kg/s hetgeen bij een directe ontsteking resulteert in een vuurkegel met een 35 kW/m^2 contour die bereikt wordt vanaf ca. 16 meter en een maximale afstand tot de bron heeft van 55 meter, hetgeen ook blijkt uit figuur 6 waar de maximale stralingsintensiteit als functie van de afstand tot de bron is weergegeven.

Bij de moleculaire zeven (stap 8a van fig. 1) kan een ont-wijkend gas eveneens tot een vuurkegel of explosie leiden t.g.v. resp. een directe of vertraagde ontsteking. Figuur 7 laat de 0.9 barg contour zien met een maximale afstand van ca. 40 meter tot de bron, waarbij de ontstekingsbron zich in het midden van de explosie op 35 meter van de bron bevindt. Het moment van ontsteking is in Phast zo ingesteld dat deze plaats vindt wanneer de afstand van de 0.9 barg contour tot de bron maximaal is. Dit gebeurt na ca. 11 seconden d.w.z. op het moment dat de wolk binnen de explosieve grenzen stabiel geworden is in grootte.

In figuur 8 is een zijaanzicht te zien van een toxische wolk die vrijkomt uit de mantel van circulatiegas ammoniak verdamper A (stap 10 van fig. 1). De verdamper

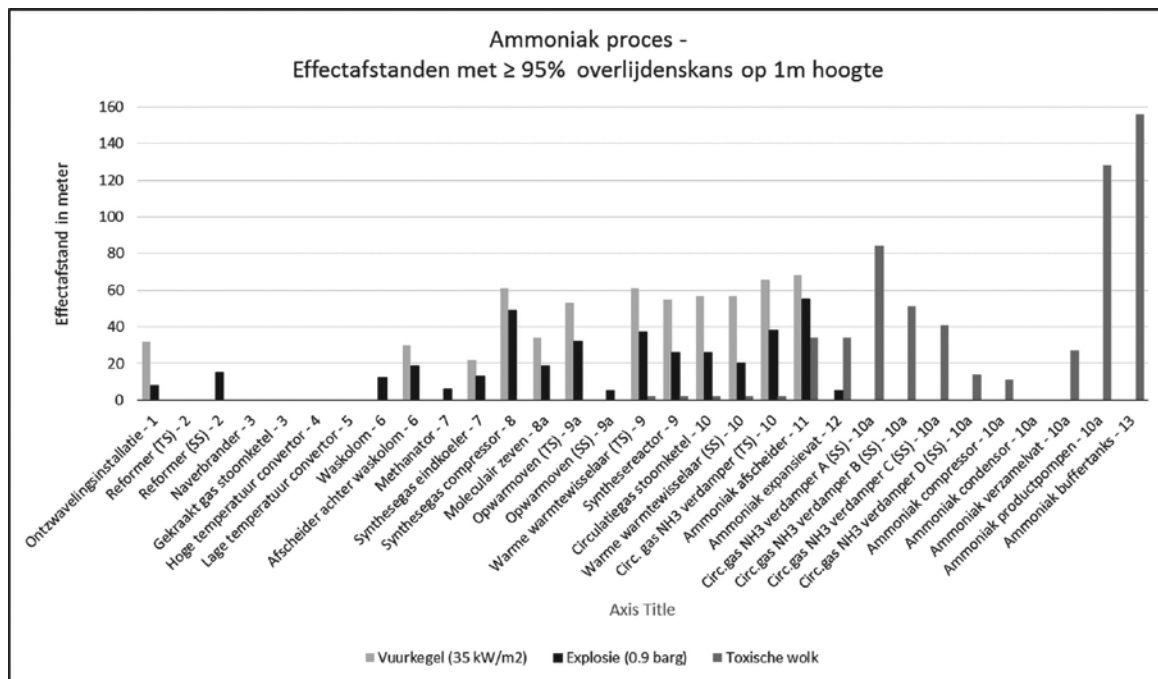
bevat 5650 kg verzadigde ammoniak van $10 \text{ }^\circ\text{C}$ bij een evenwichtsdruck van 5.2 barg, die vrijkomt onderin het apparaat op een hoogte van 3 meter. Er vindt tevens een nalevering van ammoniak plaats van 68 ton/uur gedurende 300 seconden. De totale hoeveelheid ammoniak stroomt met 33.8 kg/s naar buiten gedurende 336 seconden. Er wordt geen plas gevormd waardoor de blootstellings-tijd gelijk is aan de bronduur. Voor een overliddenskans van 95% bedraagt de ammoniakconcentratie 38800 ppm. De effectafstand op één meter hoogte voor deze concen-tratie is 84 meter. De 38800 ppm contour is al na ca. 9 seconden stabiel qua vorm en duurt voort tot de bron er na 336 seconden mee stopt.

5. Discussie

In figuur 9 zijn de berekende effecten naast elkaar gezet in de volgorde van het ammoniakproces. De nummers achter de naam van de apparaten komen overeen met die van figuur 1. De grootste effecten van het ammoniak productieproces door het vrijkomen van brandbare gas-sen zijn te verwachten in het procesdeel met de hoogste drukken: vanaf de compressie tot en met de ammoniak afscheiding. De grootste toxische effecten met betrek-king tot het vrijkomen van ammoniak zijn te vinden in de circulatiegas verdamper, de ammoniak productpomp en de buffertanks.

Met de gegevens van tabel 2 en 3 valt daarnaast het vol-gende af te lezen:

- De grootste effectafstanden komen op het conto van ammoniak;
- De effecten van warmtestraling en overdruk komen wat betreft locatie in het proces en grootte redelijk met elkaar overeen.
- De warmtestralingseffecten tot en met de waskolom



Figuur 9 overzicht van berekende effectafstanden voor het ammoniak proces

(stap 6 van fig. 1) zijn op begane grond niveau kleiner dan 35 kW/m². De aanwezige inertien (CO₂, H₂, en water) absorberen zoveel warmte dat ze een dempend effect hebben op de warmtestraling. Voor de overdruk effecten geldt een soortgelijke redenering waarbij ook de geringe massa van de explosieve (waterstofhoudende) wolk een rol speelt;

- Door de hogere procesdruk zijn de overdruk- en warmtestralingseffecten vanaf de compressie-sectie zijn veel groter dan die ervoor;
- De hold-up van verzadigde ammoniak en de nalevering naar het betreffende apparaat dragen bij aan de bronduur en daarmee aan de effectafstand;
- Hoe hoger de temperatuur van de verzadigde ammoniak is, des te groter de effectafstand is.

De berekende effecten hebben alleen betrekking op letaliteit d.w.z. ernstig persoonlijk letsel. Er is bij de scenario's met overdruk en warmtestraling geen rekening gehouden met daardoor veroorzaakte domino effecten, terwijl die wel mogelijk kunnen zijn (Reniers en Cozzani, 2013). De verwachting is dat domino effecten zeker zullen bijdragen tot een verhoogd schadebeeld. In hoeverre er ook meer slachtoffers zullen vallen is niet onderzocht. De kans op vluchten zal bij secundaire effecten mede een rol spelen. Verder onderzoek is nodig om hier meer duidelijkheid over te krijgen.

De probitrelatie van ammoniak laat bij een stijgende overlijdenskans een asymptotische benadering van de concentratie zien naar één miljoen ppm. De keuze van 95% overlijdenskans is in zoverre arbitrair dat een grotere kans leidt tot onwaarschijnlijk hoge concentraties en daarmee tot veel te kleine effectgebieden. De toxische effecten zouden daarmee onderschat kunnen worden.

Bij de toxische scenario's bepaalt de bronduur in hoge mate de grootte van het effect. De bronduur is voor scenario's met een nalevering van ammoniak vanuit een ander apparaat (procesdeel 10a en 12, zie fig. 1), afhankelijk van de reactietijd van de meetkamer operator om het proces veilig te stellen. Er is in overleg met meetkamer operators geopteerd voor een reactietijd van 5 minuten op basis van een snelle detectie, zowel afkomstig van procesdata als van lokale waarnemingen (geur, geluid) in combinatie met een eenvoudige ingreep. Een grotere reactietijd naar bijvoorbeeld 10 minuten zou de toxische effecten van de procesdelen 10a en 12 weliswaar iets vergroten, maar de overall conclusie niet significant veranderen.

De gekozen grens voor 0.9 barg zou ter discussie kunnen worden gesteld. Niet alleen de in normen en richtlijnen gehanteerde waarden variëren sterk van elkaar, ook de wetenschappelijke onderzoeken laten een ander beeld met vaak veel hogere waarden zien. Echter, daar waar de HSE UK probitrelatie een overlijdenskans vaststelt van 50% voor 0.9 barg op basis van primaire effecten (longschade), lijkt een overlijdenskans van 100% met inachtneming van de secundaire, tertiaire en zelfs quaternaire effecten een verantwoorde keuze. Temeer omdat er een kans bestaat dat in een besloten procesinstallatie de werkelijke, op de mens uitgeoefende overdruk, door reflectie en wervelingen groter is dan de berekende overdruk.

De effecten zijn berekend met een kans op overlijden van 100% (95% voor toxische concentratie) en dit is veel hoger dan waarvoor Tugnoli et al. (2007) en Khan (1998, 2001) hebben gekozen (1% resp. 50%). Door de keuze van zo'n hoge overlijdenskans staat het niet ter discussie of er een mogelijkheid is om te vluchten of om het gevaar te ontvlieden. Indien het effect optreedt, zullen alle personen in

het effectgebied, ongeacht hun fysieke gesteldheid, direct getroffen worden en met 100% zekerheid aan de gevolgen overlijden.

6. Conclusies

Het ammoniak productieproces heeft door de aanwezigheid van stoom, brandbare gassen en ammoniak een aantal intrinsieke gevaren gerelateerd aan verbranding, inwendig letsel en vergiftiging. Uit berekeningen blijkt dat het vrijkomen van ammoniak en brandbare gassen een significant effect kan hebben in een aantal procesonderdelen in de vorm van een toxische concentratie resp. warmtestraling en overdruk. De effecten van het vrijkomen van stoom zijn niet berekend omdat ze van een veel kleinere orde grootte zijn en daardoor buiten het bestek van deze studie vallen.

De grootste effecten zijn te verwachten in het procesdeel vanaf de compressie tot en met de ammoniak afscheiding (warmtestraling en overdruk) en in de circulatiegas verdamer, de ammoniak productpomp en de buffertanks (alle drie door een toxische ammoniak concentratie). Druk, temperatuur en hold-up spelen een belangrijke rol in zoverre dat bij toename ervan de effecten groter worden.

M.b.v. Phast zijn de effecten berekend voor letaliteit met een kans van meer dan 95%. Dit resulteert in effectgebieden en een daaraan gekoppelde maximale afstand tot de bron. Door deze maximale afstand telkens als (relatieve) maat te nemen, zijn de effecten van het vrijkomen van zowel brandbare als toxische stoffen in de vorm van warmtestraling en overdruk resp. een toxische concentratie met elkaar te vergelijken. Aangenomen dat er niet kan worden ontsnapt aan een optredende effect, bestaat er een 1:1 relatie tussen het optredende effect en het gevolg: verbranding, inwendig letsel en vergiftiging hebben de dood tot gevolg. Met de hier beschreven methode kan dus worden vastgesteld waar de effecten (en de gevolgen) van het vrijkomen van gevaarlijke stoffen vanuit het ammoniakproces het grootste zijn.

Domino effecten zijn hier niet meegenomen maar kunnen op basis van deze methode wel worden bepaald. Phast biedt namelijk de mogelijkheid om effectafstanden te berekenen voor allerlei niveaus van overdruk en warmtestraling aan de hand waarvan een inschatting kan worden gemaakt van de gevolgen voor omliggende apparaten. Aannemende dat een deel mogelijk instantaan zal bezwijken, zullen de daaruit berekende effectafstanden op het conto komen van het falende apparaat dat het domino scenario heeft veroorzaakt. Verdere berekeningen zullen moeten uitwijzen hoe dit voor het ammoniakproces uitpakt.

De resultaten zoals geschetst in figuur 9 geven nieuwe inzichten in de potentiële gevaren van het ammoniakproductieproces. Dat betekent dat naast het feit dat de

resultaten toepasbaar zijn in het onderzoek naar indicatoren die informatie kunnen geven over momentane en potentieel toekomstige ongevalsprocessen van het ammoniakproductieproces, ze ook gebruikt zullen worden om de huidige hazop studies te evalueren inclusief de risicobeoordeling en de daaraan verbonden veiligheidsvoorzieningen.

Literatuur

- American Institute of Chemical Engineers, 1994. DOW's Chemical Exposure Index Guide. New York: AIChE.
- American Institute of Chemical Engineers, 1994. DOW's Fire & Explosion Index, Hazard classification Guide. New York: AIChE.
- Andreasen, P., Rasmussen, B., 1990. Comparison of methods of hazard identification at plant level. *J. Loss Prev. Process Ind.* 3, 339-344.
- ANSI/API, 2010. Process Safety Performance Indicators for the Refining and Petrochemical Industries. ANSI/API RP 754, first edition.
- Baker report, 2007. The report of the B.P. U.S. refineries independent safety review panel.
- Bevi v3.3, 2015. Handleiding Risicoberekeningen Bevi. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport.
- CCPS, 2010. Guidance for Process Safety Metrics. AIChE, New Jersey.
- Cefic, 2011. Guidance on Process Safety Performance Indicators. Brussels.
- Chevreau, F., Wybo, J., Cauchois, D., 2006. Organizing learning processes on risks by using the bow-tie representation. *J. Haz. Mat.* 130, 276-283.
- Cockshot, J.E., 2005. Probability Bow-Ties – A Transparent Risk Management Tool. *Process Safety and Environmental Protection* 83 (B4), 307-316.
- Crisislab, 2016. Toeval of structureel incidentalisme? Negen incidenten uit 2015 bij Chemelot nader beschouwd. <http://crisislab.nl/wordpress/wp-content/uploads/2016-06-07-rapport-Chemelot-def.pdf>. Geraadpleegd op 28 november 2017
- Delvosalle, C., Fievez, C., Pipart, A., Debray, B., 2006. ARAMIS project: A comprehensive methodology for the identification of reference accident scenarios in process industries. *J. Haz. Mat.* 130, 200-219.
- DNV GL, 2014. Phast flier. <https://www.dnvgl.com/services/process-hazard-analysis-phast-1675>. Geraadpleegd op 28 november 2017.
- Dokas, M., Feehan, J., Syed, I., 2013. EWaSAP: An early warning sign identification approach based on a systemic hazard analysis. *Safety Sc.* 58, 11-26.
- Dussault, M.C., Smith, M., Osselton, D., 2014. Blast Injury and the Human Skeleton: An Important Emerging Aspect of Conflict-Related Trauma. *Journal of Forensic Sciences*, Vol. 59, No. 3, 606-612.
- Hendershot, D.C., 1997. Measuring Inherent Safety, Health and Environmental Characteristics Early in Process Development. *Process Safety Progress* vol. 16, No. 2, 78-79.
- Hopkins, A., 2000. Lessons from Longford, the Esso Gas Plant explosion. CCH Australia Ltd, Sydney.
- HSE, 2006. Process safety indicators, a step-by-step guide for the chemical and major hazards industries, HSG 254. The Office of Public Sector Information, Information Policy Team, Kew, Richmond, Surrey.
- HSE. Methods for approximation and determination of human vulnerability for offshore major accident hazard assessment. http://www.hse.gov.uk/foi/internalops/hid_circs/technical_osd/spc_tech_osd_30/spctecod30.pdf. Geraadpleegd op 28 november 2017.

- Khan, F.I., Abbasi, S.A., 1998. Multivariate Hazard Identification and Ranking System. *Process Safety Progress* vol. 17, No. 3, 157-170.
- Khan, F.I., Husain, T., Abbasi, S.A., 2001. SAFETY WEIGHTED HAZARD INDEX (SWeHI), A New, User-friendly Tool for Swift yet Comprehensive Hazard Identification and Safety Evaluation in Chemical Process Industries. *Trans IChemE*, vol 79, Part B, 65-80.
- Khan, F.I., Sadiq, R., Amyotte, P.R., 2003. Evaluation of Available Indices for Inherently Safer Design Options. *Process Safety Progress* vol. 22, No. 3, 83-97.
- Khan, F.I., Amyotte, P.R., 2004. Integrated Inherent Safety Index (I2SI): A Tool for Inherent Safety Evaluation. *Process Safety Progress* vol. 23, No. 2, 136-148.
- Knegtering, B., Pasma, H., 2013. The safety barometer. How safe is my plant today? Is instantaneously measuring safety level utopia or realizable? *J. Loss Prev. Process Ind.* 26, 821-829.
- Mannan, S., 2004. *Lees' Loss Prevention in the Process Industries*. Amsterdam: Elsevier.
- Marshall, J.T., Mundt, A., 1995. Dow's Chemical Exposure Index Guide. *Process Safety Progress* vol. 14, No. 3, 163-170.
- OGP, 2011. *Process safety, recommended practice on key performance indicators*. Report nr 456, November, London.
- Øien, K., Utne, I., Herrera, I., 2011a. Building safety indicators I theoretical foundations. *Safety Sc.*, 49, 148-161.
- Øien, K., Utne, I., Tinmannsvik, R., Massaiu, S., 2011b. Building safety indicators II applications. *Safety Sc.* 49, 162-171.
- Owers, C., Morgan, J.L., Garner, J.P., 2011. Abdominal trauma in primary blast injury. *British Journal of Surgery* 2011, 98, 168-179.
- Pattabathula, V., Rani, B., Timbres, D., 2005. The AIChE Ammonia Safety Symposium 50 Years of Shared Experiences. AIChE Technical Manual 2005, Safety in ammonia plants and related facilities symposium. Volume 46. 12-54.
- Pattabathula, V., Richardson, J., 2015. Sixty Years of History of the AIChE Ammonia Safety Symposium. AIChE Technical Manual 2015, Safety in ammonia plants and related facilities symposium. Volume 56. 1-26.
- Reason, J., 1990. *Human error*. Cambridge: University Press.
- Reniers, G., Cozzani, V., 2013. *Domino effects in the Process Industries*. Amsterdam: Elsevier.
- Ruijter, A. de, Guldenmund, F., 2016. The bowtie method: A review. *Safety Sc.* 88, 211-218.
- Swuste, P., Theunissen, J., Schmitz, P., Reniers, G., Blokland, P., 2016. Process safety indicators, a review of literature. *J. Loss Prev. Process Ind.* 40, 162-173.
- Taylor, J., 2007. Statistics of design error in the process industries. *Safety Sc* 45, 61-73.
- Tugnoli, A., Cozzani, V., 2007. A Consequence Based Approach to the Quantitative Assessment of Inherent Safety. *AIChE Journal*, Vol. 53, No. 12, 3171-3182.
- Tyler, B.J., 1985. Using the Mond Index to Measure Inherent Hazards. *Plant/Operations Progress* Vol. 4, No. 3. 172-175.
- Vinnem, J.E., 2010. Risk indicators for major hazards on offshore installations. *Safety Sc.* 48, 770-787.
- VRM, 2005a. *Publicatie reeks gevaarlijke stoffen 1. Methoden voor het bepalen van mogelijke schade*, Den Haag, Nederland.
- VRM, 2005b. *Publication Series on Dangerous Substances (PGS 3). Guidelines for quantitative risk assessment*.
- Williams, G.P., 1999. Safety Performance in Ammonia Plants: Survey VI. *Process Safety Progress* Vol. 18, No. 1. 78-81.
- Zipf, R.K., Cashdollar K.L.. Effects of blast pressure on structures on the human body. <https://www.cdc.gov/niosh/docket/archive/pdfs/niosh-125/125-explosionsandrefugechambers.pdf>. Geraadpleegd op 28 November 2017.
- Zuckerman, S., 1940. Experimental study of blast injuries to the lungs. *The Lancet*, 219-224.