



Myndigheten för
samhällsskydd
och beredskap

Olycka vid tillverkning av högkoncentrerad väteperoxid

En olycksundersökning



Kontaktperson/författare:
Lorens van Dam, MSB, 010-240 43 44

Publikationsnummer MSB 264-April 2011
ISBN 978-91-7383-136-9

Förord

Denna rapport är frukten av ett samarbete mellan verksamhetsutövarna, Räddningstjänsten och experter från näringsliv och centrala myndigheter. Alla har delat intresset av att bättre förstå vad som hände i syfte att lära av olyckan, och generöst bidragit med tid, material, erfarenheter och kunskaper. De lärdomar som sammanfattas i denna rapport kan förhoppningsvis förhindra upprepandet av liknande händelser och ge en bättre insikt i egenskaperna hos högkoncentrerad väteperoxid.

Lorens van Dam, fysikalisk kemist och handläggare av brandreaktiva varor (bl.a. väteperoxid) på MSB, ledde undersökningen med stöd av **Lennart Evaldsson**, kemist på Arbetsmiljöverket. Till sin hjälp hade de **Stefan Lamnevik**, konsult inom brand- och explosionsrisker. Undersökningen hade dock inte kunnat genomföras utan värdefull information från **Mårten Andersson** och **Martin Lindsten** på Räddningstjänsten Storgöteborg, **Ulf Andersson** på EKA Chemicals, **Håkan Frostman** på Polismyndigheten i Göteborg samt **verksamhetsutövarna** som drev den drabbade fabriken.

Innehållsförteckning

1. Inledning	7
2. Väteperoxid – egenskaper och användning	8
3. Verksamheten.....	10
3.1 Processen	10
3.2 Fabrikens utformning	11
3.3 Fabrikens belägenhet	13
4. Olycksförloppet.....	14
5. Uppkomna skador	15
5.1 Tillverkningscontainern	15
5.2 Förrådscontainern.....	17
5.3 Omkringliggande objekt	19
6. Rekonstruktion av olycksförloppet	20
6.1 Initiering av olyckan – övertryck i jonbytarkolonnen	20
6.2 Övergång från incident till storskalig olycka – sönderfall av väteperoxid.....	21
6.3 Eskalering av förloppet – brand och explosioner	22
7. Diskussion	25
7.1 Olyckliga omständigheter och tveksamma konstruktioner	25
7.1.1 Jonbytaren – initieringen av händelsen	25
7.1.2 Golvet och plasten – från incident till storskalig olycka	26
7.1.3 Förrådscontainern – detonation och konsekvenser utanför verksamheten	26
7.2 Regler, tillstånd och myndigheternas roll	26
7.2.1 Tillståndsplikt enligt lagen om brandfarliga och explosiva varor	26
7.2.2 Förändringar i verksamheten	26
8. Slutsatser	28
9. Referenser	30
Bilaga 1: Detaljerad behandling av olika scenarier	31

Sammanfattning

Sommaren 2010 skedde en dramatisk olycka vid en fabrik i Göteborgstrakten. Den småskaliga fabriken tillverkade 90%-ig väteperoxid ur 50%-ig väteperoxid genom jonbytesrening följt av destillation. Hastig tryckstegring i jonbytarkolonnen medförde att toppen av kolonnen slets av och operatören blev översköld av väteperoxid, även i ögonen. Förblindad lämnade han den container där tillverkningen skedde, varpå en pump lämnades att pumpa ut 50%-ig väteperoxid över det rostiga järngolvet. Den katalyserande verkan av golvet medförde hastig söderdelning av väteperoxiden, med värme, vattenånga och syrgas som produkter. Möjligen har brand inträffat redan i detta skede, då jonbytarmassa låg lagrat i containern. Polyeten från behållare kan också ha bidragit som bränsle till branden.

Sammanlagt inträffade ett tiotal explosioner, varav två noterbart kraftigare. Den första kraftiga explosionen tycks kunna härledas till en gasfasdeflagration i tillverkningscontainern, där reaktionen har varit sönderdelning av väteperoxidånga eller möjligen förbränning av plastångor med syrgas från sönderdelningsprocessen. Den andra kraftigare explosionen tycks sannolikt ha varit ett detonationsliknande förlopp i den närbelägna förrådscontainern, där 90%-ig väteperoxid förvarades i dunkar. Detonationen motsvarar 17 kg TNT liggande på solid mark (30 kg fritt hängande TNT), baserat på att fönster krossade på 100 meters avstånd. Vid tillfället fanns drygt tjugo polyeten-dunkar med 90%-ig väteperoxid i förrådscontainern, och dess träbeklädda fasader brann kraftigt på utsidan. När temperaturen ökade inuti containern, är det troligt att dunkarna smälte, varigenom en explosiv vätskeblandning bildats med den högkoncentrerade väteperoxiden. Gasbubblor i vätskan från den sönderfallande väteperoxiden liksom närvaron av bränsle skulle ha gjort blandningen mer känslig för detonation och alltså minskat initieringsenergin. Gasfasexplosioner i kombination med värme kan ha initierat den detonation som tros ha skett.

Ett antal ogynnsamma faktorer bidrog till händelseutvecklingen, och i efterhand kan konstateras att jonbytaren inte var konstruerad på ett säkert sätt, att jonbytprocessen inte var tillräckligt stabil, att jonbytarmassa inte borde ha förvarats i tillverkningscontainern, och att förrådscontainern inte borde ha varit träbeklädd. Det är känt att blandningar av organiskt material (som t.ex. smält plast) och högkoncentrerad väteperoxid kan vara detonerbara – dock behövs i allmänhet en stark initiering med ett explosivämne dvs. en detonation. Om det är riktigt att detonation har skett på det sätt som här beskrivs finns anledning att se över vilka kärl som är lämpliga för högkoncentrerad väteperoxid. Men innan en sådan process inleds behöver förloppet verifieras med experiment.

Summary

In the summer of 2010, a dramatic accident occurred at a manufacturing facility in the Gothenburg area, Sweden. The small-scale facility produced 90% hydrogen peroxide by ion exchange purification and subsequent distillation of 50% hydrogen peroxide. Rapid pressure rise in the ion exchange column led to the top of the column being blown off, and an operator being splashed with hydrogen peroxide, also in the eyes. Unable to see, he escaped from the container where the manufacturing was conducted, leaving a pump running which discharged 50% hydrogen peroxide over the rusty iron floor. The catalytic effect of the floor caused rapid decomposition of the hydrogen peroxide, producing heat, steam and oxygen. It is possible that the ensuing fire was initiated at this stage, since ion exchange resin was stored in the same container. Polyethylene drums may also have contributed to the supply of fuel for the fire.

Approximately ten explosions occurred, two of notably more energetic. The first energetic explosion seems to be attributable to a gas phase deflagration in the manufacturing container, where the reaction has been decomposition of hydrogen peroxide vapour or possibly combustion of plastic vapours with oxygen from the decomposition process. The second energetic explosion seems likely to have been a detonation-like event within the adjacent storage container where 90% hydrogen peroxide was stored in drums. The detonation corresponds to 17 kg TNT lying on solid ground (30 kg TNT hanging freely), based upon broken windows at a distance of 100 meters. At the time, somewhat more than twenty polyethylene drums of 90% hydrogen peroxide were present in the storage container, and its wooden facades were burning vigorously on the outside. As the temperature increased within the container, it is likely that the polyethylene drums melted, thereby forming an explosive liquid mixture with the highly concentrated hydrogen peroxide. Furthermore, the presence of gas bubbles from the decomposing hydrogen peroxide as well as the presence of a fuel, would have made the mixture more sensitive to detonation thus reducing the required initiation energy. Gas-phase explosions in combination with heat could have initiated the detonation that is believed to have occurred.

A number of unfavourable factors contributed the course of events and, retrospectively, it may be noted that the ion exchange column was not safely constructed, the ion exchange process was not stable enough, the ion exchange resin should not have been stored in the manufacturing container, and the storage container should not have had wooden facades. It is known that mixtures of organic material (e.g. molten plastics) and highly concentrated hydrogen peroxide are able to detonate – however, usually a strong initiation with an explosive, i.e. a detonation, is required. If it is really the case that detonation has occurred in the way described above, there is reason to review which kinds of cans are suitable for highly concentrated hydrogen peroxide. But before such a process is started, the course of events needs to be verified by experiments.

1. Inledning

Väteperoxid är en mycket vanlig kemikalie som i vattenlösning används i allt från hårblekningsmedel till raketmotorer. Den stora användningen är dock som blekningskemikalie vid tillverkningen av pappersmassa. Egenskaperna hos väteperoxid är välkända sedan lång tid tillbaka, men det gäller i huvudsak vattenlösningar med måttliga koncentrationer (upp till 70%). Högkoncentrerad väteperoxid har endast mer exotiska användningar, framför allt som drivmedel till raketer, missiler och u-båtar, och är därför inte lika väl undersökt.

Det är känt att högkoncentrerad väteperoxid kan fås att fortplanta en detonation vid kraftig initiering, särskilt om den innehåller organiskt material [1, 2]. Vid olyckan skedde ett antal explosioner och de skador uppstod som indikerar att ett detonationsliknande förlopp har utspelat sig. Men har detonation av väteperoxid verkligen skett, och vad har i så fall initierat det? Det är okänt att väteperoxid skulle kunna fås att detonera enbart genom yttre brandpåverkan eller sönderfall – tvärtom tyder genomförda undersökningar att detta inte borde kunna ske.

Olyckan sommaren 2010 fick alltså ett högst oväntat förlopp. I syfte att nå ny kunskap om egenskaperna hos högkoncentrerad väteperoxid och därigenom kunna förhindra framtida olyckor, beslöt sig Myndigheten för samhällsskydd och beredskap (MSB) att tillsammans med Arbetsmiljöverket (distriktet i Göteborg) undersöka olyckan närmare.

Undersökningen baserar sig på diskussioner som förts mellan verksamhetsutövarna som var på plats då olyckan skedde, Räddningstjänstpersonalen som deltog i insatsen, och erfarna experter inom väteperoxid, kemiska processer och explosiva förlopp. Alla har berättat, beskrivit och illustrerat det de känner till och upplevt vid de två möten som hållits, och granskat och kommenterat denna rapport under dess tillkomst.

2. Väteperoxid – egenskaper och användning

Väteperoxid är en genomskinlig vätska som främst förekommer som vattenlösningar av olika halt. Vid en halt på upp till 10% används det för blekning av tänder och för desinfektion. Vid halter på 20-35% används det för blekning av djurkranier och desinfektion av pooler. Halter på 50-70% används främst för blekning av pappersmassa, och detta är den stora mängden som används kommersiellt. Vid högre halter är användningen mer exotisk, däribland som drivmedel till raketer.

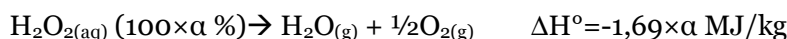
Den molekylära strukturen, H_2O_2 , är lik vattens (H_2O) vilket medför att många fysikaliska egenskaper hos väteperoxid är snarlika vattens. Till skillnad från vatten är väteperoxid dock en inneboende instabil molekyl som med tiden sönderfaller till vatten och syrgas (O_2).



Med reaktionsprodukterna i gasform fås:



I vattenlösningar av väteperoxid fås:



där α är viktsfraktionen väteperoxid. Energiinnehållet i 90%-ig väteperoxid ($\alpha=0,90$) blir därför 1,5 MJ/kg, och i 50%-ig ($\alpha=0,50$) blir den 0,85 MJ/kg. (Procentsatserna avser vikt%.)

Sönderfallshastigheten beror på temperatur, pH m.m., och ökas dramatiskt av vissa föroreningar så som metaller och metalloxider [3]. För att minska känsligheten för föroreningar tillsätts stabilisatorer till kommersiell väteperoxid.

Väteperoxid i tillräckligt hög koncentration är oxiderande och frätande. Regelverken för transport av farligt gods betraktar väteperoxid som oxiderande (Klass 5.1) och frätande (Klass 8) från en halt på 20 vikt%, med UN-nummer 2014 (20-59 vikt%) eller 2015 (60 vikt% och över).¹ Vid en halt av väteperoxid över ca 74 vikt% kan ångfasen i jämvikt med vätskan vara explosiv, då den innehåller minst 40 vikt% väteperoxid (motsvarar minst 26 volym%) [3, 6].

¹MSB föreskrifter (MSBFS 2011:1) om transport av farligt gods på väg och i terräng (ADR-S)

I Tabell 1 nedan har de för undersökningen relevanta fysikaliska egenskaperna hos väteperoxid och dess vattenlösningar (90 och 50 vikt%) sammanställts. Data är hämtade från referens [4].

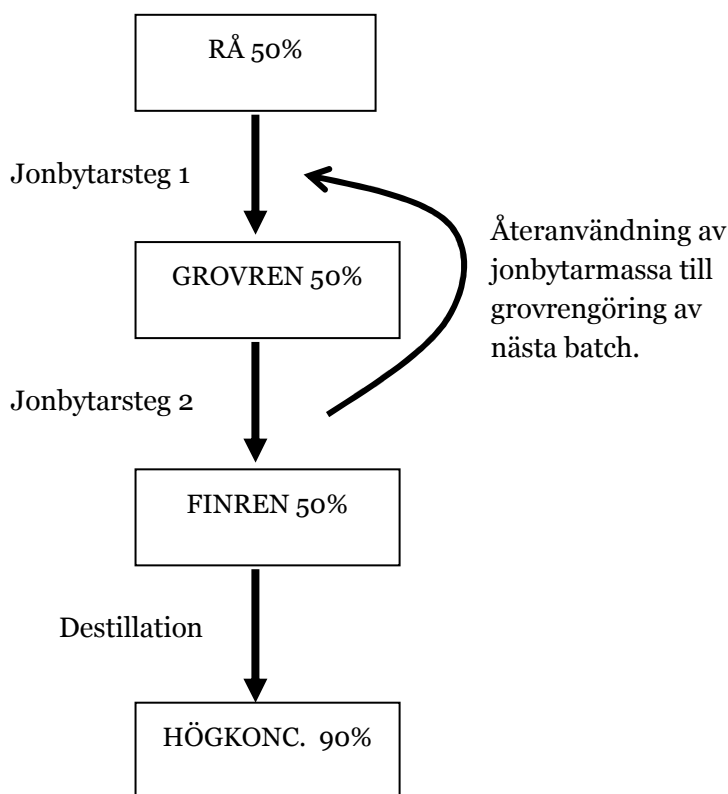
Parameter	100% H ₂ O ₂	90% H ₂ O ₂ (aq)	50% H ₂ O ₂ (aq)
Densitet (kg/dm ³), 20°C	1,450	1,395	1,195
Ångtryck (Pa), 27°C (300 K)	300	530	2000
Partialtryck (Pa) H ₂ O ₂ , 27°C (300 K)	300	240	66
Kokpunkt (°C), 101,325 kPa	150	141	114
Fryspunkt (°C), 101,325 kPa	0	-12	-52
Molfraktion H ₂ O ₂	1,000	0,827	0,346
Genomsnittlig molekylvikt (g/mol)	34,02	31,24	23,56
$\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})})$ (kJ/mol)	98,2		
$\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})})$ (MJ/kg)	2,89	2,58	1,40
$\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})})$ (kJ/mol)	57,6		
$\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})})$ (MJ/kg)	1,69	1,52	0,845

Tabell 1: Fysikalisk-kemiska egenskaper för ren väteperoxid och för vattenlösningar av väteperoxid (i vikt%).

3. Verksamheten

3.1 Processen

Företaget tillverkade 90%-ig väteperoxid ur 50%-ig (egentligen var halten 49,5%, vilket är en vanlig kommersiell halt). Detta skedde genom batchvis vakuumdestillation. Före destillationssteget renades den 50%-iga väteperoxiden genom jonbytare i två steg. Först användes begagnad jonbytarmassa för grovrengöring, sedan ny jonbytarmassa för finare rengöring. Den jonbytarmassa som använts för finrengöringen (det andra reningssteget) användes vid grovrengöringen av nästa batch, dvs. jonbytarmassan användes två gånger.



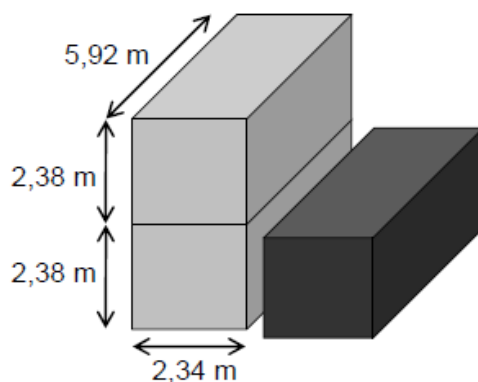
Figur 1: Principskiss av processen.

Jonbytarmassan bytte både an- och katjoner (dvs. både positiva och negativa joner) till vätejoner och hydroxyljoner (H^+ och OH^-), vilka sedan omedelbart bildar vatten (H_2O). Vid jonbytet försvinner även stabilisatorn (en organisk fosfonsyra), vilket gör väteperoxiden mycket känslig för föroreningar. Efter jonbytesstegen men före destillation upp till 90% tillsattes ny stabilisator (natriumstannat). Jonbytarmassan bestod av sfärer av tvärbunden polystyren, med diameter på ca 1 mm, som levererades i 25 kg säckar. En säck användes för

att först finreana 1 m³ 50%-ig väteperoxid (Jonbytarsteg 2) och därefter grovrena ytterligare 1 m³ 50%-ig väteperoxid (Jonbytarsteg 1).

3.2 Fabriken utformning

Verksamheten utövades i ett antal containrar. Tillverkningen av väteperoxid skedde i två plåtbeklädda 20-fotscontainrar (dimension 2,34×5,92×2,38 meter per styck) som staplats ovanpå varandra – härnäst kallad ”tillverkningscontainern”. Precis bredvid tillverkningscontainern stod en plywood-beklädd container för förvaring av färdig produkt – härnäst kallad ”förrådscontainern”. Se Figur 2 nedan.



Figur 2: Uppställning av de containrar som verksamheten bedrevs i. Till vänster tillverkningscontainern bestående av två 20-fotscontainrar staplade ovanpå varandra. Till höger den plywood-beklädda förrådscontainern.

Uppställningen av apparatur och kemikalier i de båda containrarna visas i Figur 3. I tillverkningscontainern fanns två IBC:er² av polyeten (B och C i Figur 3), ett mindre kärl för mellanlagring (D), en destillationskolonn (E), ett kärl för destruktion av väteperoxidrester (F) och en jonbytarkolonn (G). Där mellanförvarades också ett tjugotal 25-litersdunkar av polyeten (HDPE, high-density polyethylene) med ca. 90%-ig väteperoxid. Innehållet i dessa dunkar skulle finjusteras till mer exakt 90% innan produkten var helt färdigställd, och hade därför löst liggande förslutningar.

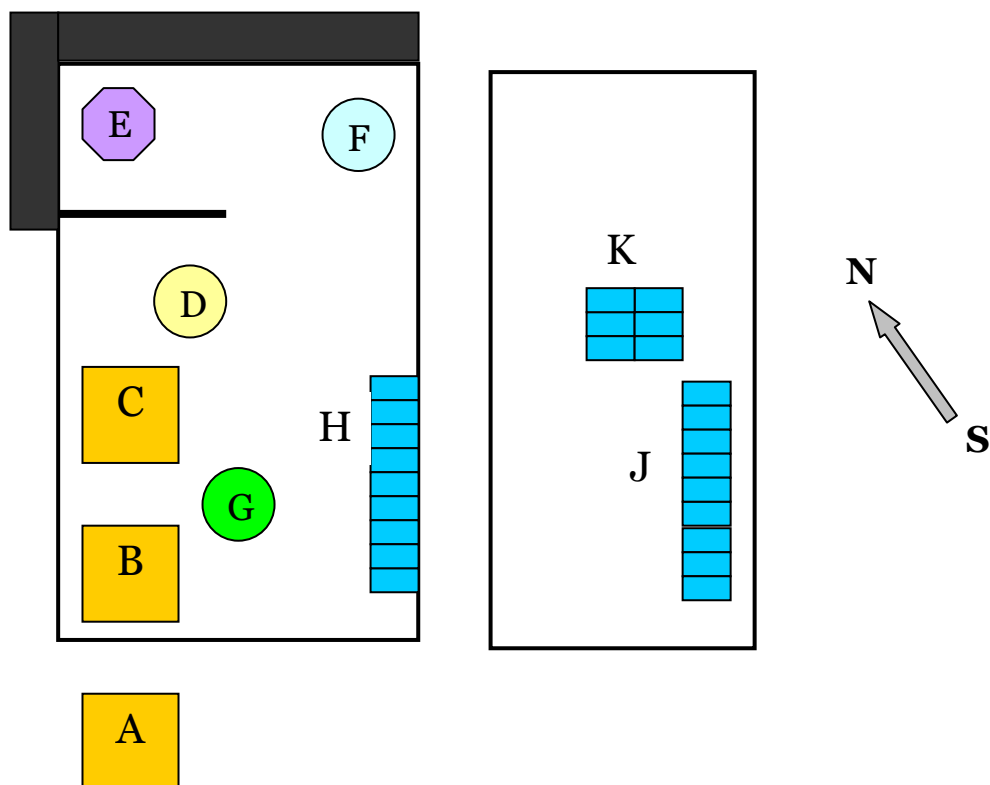
Väggarna runt destillationskolonnen i tillverkningscontainern var bepansrade på utsidan med 50 cm sand, se Figur 3, i syfte att skydda mot splitter och stötvåg från kolonnen om den skulle explodera. Inuti containern fanns även en järnvägg som skärmade av kolonnen från resten av containern i syfte att fånga upp eventuella splitter.

I förrådscontainern förvarades färdig produkt, som bestod i 90%-ig väteperoxid i 25-litersdunkar av polyeten (samma sort som ovan). Förslutningarna på dessa dunkar var ordentligt åtskruvade. Ett tjugotal dunkar

² Intermediate Bulk Container, typiska transportkärl för bl.a. väteperoxid

förvarades i två lager längs ena väggen, och ytterligare sex dunkar förvarades i ett spilltråg.

Då olyckan inträffade var förhållandena som nedan angivet:



Figur 3: Uppställning av materiel i containrarna. Till vänster den nedre av tillverkningscontainrarna. Till höger förrådscontainern.

A: 1 m³ IBC av plast innehållande ca 1000 liter 49,5% väteperoxid direkt från leverantör.

B: 1 m³ IBC av plast innehållande ca 800 liter grovrenad 49,5% väteperoxid.

C: 1 m³ IBC av plast innehållande ca 100 liter finrenad 49,5% väteperoxid.

D: 200-litersfat innehållande ca 200 liter grovrenad 49,5% väteperoxid.

E: Destillationskolonn av glas, tom och trycklös.

F: Behållare 200 liter med järnfragment för destruktion av väteperoxidrester.

G: Jonbytarkolonn, fylld med 25 kg jonbytarmassa och 49,5% väteperoxid.

H: 25-litersdunkar med 30 kg ca 90% väteperoxid med lösa korkar, ca 20 st. i två lager.

J: 25-litersdunkar av polyeten med 30 kg 90% väteperoxid med fastskruvade korkar, ca 20 st. i två lager.

K: 6 st. 25-litersdunkar av polyeten med 30 kg 90%-ig väteperoxid i ett spilltråg 60×80 cm bottenarea och 15 cm högt. Spillträget var av bockad plåt, invändigt beklätt med polyetenfilm.

4. Olycksförloppet

På förmiddagen olycksdagen skedde jonbyte av 50%-ig väteperoxid. Väteperoxiden pumpades från en IBC in till jonbytarkolonnen. Vid utpumpning av väteperoxiden behöver byte av kärl ske, varför operatören stoppade pumpen. Detta var standardproceduren, och stoppet varade 10-15 sekunder. När omkoppling av slangar till nytt kärl skett startades pumpen igen. Ca 15 sekunder efter det att pumpen återstartats skedde en kraftig tryckökning i jonbytaren varvid toppen av jonbytarkolonnen, som var fjäderupphängd för att tjäna som tryckavlastning (se Figur 5), helt slets av och flög iväg. Operatören översköldes av väteperoxid blandat med jonbytarmassa i ansikte och ögon, och lämnade förblindad containern vars ena halva kortsida (en dörr) stod öppen.

Klockan 10:26 mottogs larm till Räddningstjänsten, som var på plats 10:42 enligt insatsrapporten. Ett foto togs vid ankomsten klockan 10:42, se Bild 1. Vid denna tidpunkt förekom en mindre brand under ägarens bil, som stod parkerad framför tillverkningscontainern. Vita ångor syntes komma från tillverkningscontainern. Ungefär i detta skede stoppades väteperoxidpumpen genom att huvudströmmen bröts. Då hade ca 150 liter väteperoxid pumpats ut på golvet – ett rostigt järngolv.



Bild 1: Situationen vid Räddningstjänstens ankomst kl. 10:42.

Klockan 10:45, dvs. ett par minuter efter Räddningstjänstens ankomst, inträffade en kraftig explosion, varvid full brand i bil och containrar uppstod. Minuterna därefter, klockan 10:45 – 10:59, skedde ett tiotal mindre och ytterligare en kraftig explosion. Klockan 11:00 gjordes den första vattenbegjutningen, och någon minut därefter var förloppet över.

5. Uppkomna skador

Som tur var skadades ingen människa av explosionerna som skedde, men däremot kunde en hel del materiella skador konstateras efteråt. Dessa skador ger värdefulla ledtrådar till vad som egentligen hände, dvs. till undersökningen och rekonstruktionen av olyckan.

5.1 Tillverkningscontainern

Tillverkningscontainern var förhållandevis intakt i att samtliga väggar fanns kvar, se Bild 2-4. Den nedre tillverkningscontainerns väggar var dock utbuktade, och plåten på den långsida som vette mot förrådscontainern var avsliten nedtill och tryckt in i containern, vilket tydligt framgår i Bild 5 och 7. I stort sett allt brännbart inuti tillverkningscontainern hade brunnit upp, inklusive de två IBC:er (B och C i Figur 3) som fanns därinne. Den IBC som stod direkt utanför tillverkningscontainern (A i Figur 3) hade också helt brunnit upp. Skador fanns också på täckplåtar på den övre tillverkningscontainerns tak.



Bild 2: Tillverkningscontainern, den utbrända bilen (t.h.) och stålramen runt den IBC som stod utanför containern (A i Figur 3). I den övre tillverkningscontainern syns gult isoleringsmaterial av stenullstyp (inte brännbart).



Bild 3: Tillverkningscontainern och förrådscontainern. I den nedre tillverkningscontainern syns stålramen av en IBC.



Bild 4: Containrarna sedda från "baksidan", dvs. från öst.



Bild 5: Den nedre tillverkningscontainern sedd från den öppna kortsidan. Det är tydligt att väggplåten bågnar utåt, och den högra långsidan har slitits upp i nederkant och sedan tryckts tillbaka in i containern igen. Endast stålramarna av de två IBC:er som fanns i containern återstår (B och C i Figur 3).

5.2 Förrådscontainern

Förrådscontainerns stålreglar i väggar och tak var kraftigt utbuktade från centrum, vilket framgår tydligast i Bild 8. Väggar och tak, som var av trä (plywood), var helt uppbrunna, se Bild 6-8. Två kraterliknande ovala skador fanns på golvet orsakade av brand och/eller tryckverkan, se Bild 9.



Bild 6: Den i stort sett helt uppbrunna förrådscontainern.



Bild 7: Förrådscontainern i förgrund och tillverkningscontainern bakom. Här syns tydligt hur tillverkningscontainerns långsida tryckts in.



Bild 8: Förrådscontainern sedd från ena kortsidan. Stålramen har tydligt bågnat utåt åt alla håll.



Bild 9: Kratrar i förrådscontainern.

5.3 Omkringliggande objekt

Den bil som stod parkerad utanför tillverkningscontainern var helt utbränd, se Bild 2. Väggen på grannfastigheten som vette mot containrarna (korrugerad plåt) var bucklad och delvis spräckt, se Bild 10.



Bild 10: Grannfastighetens (en verkstad) vägg som vette mot containrarna.

Fönster krossades i den privata bostaden 100 meter sydöst om verksamheten, men inte i kontorsfastigheten 90 meter nordväst om händelserna (se situationskartan i Figur 4). Splittret från de krossade fönstren i bostaden låg dock nästan uteslutande på utsidan av fastigheten, och endast de rutor som vette direkt mot verksamheten hade krossats (uppgifter från de boende).

6. Rekonstruktion av olycksförloppet

Det är svårt att rekonstruera precis vad som hände och beräkningar kan bara ge en uppskattning av effekterna. Det finns osäkerheter i ingående data, vilket gör utkomsten minst lika osäker. Men genom beräkningar, uppskattningar och erfarenheter kan ändå vissa scenarier uteslutas och andra framstå som mer troliga. I bilaga 1 behandlas olika möjliga scenarier i detalj, och här nedan används resultaten från dessa beräkningar för att skissera ett troligt händelseförlopp.

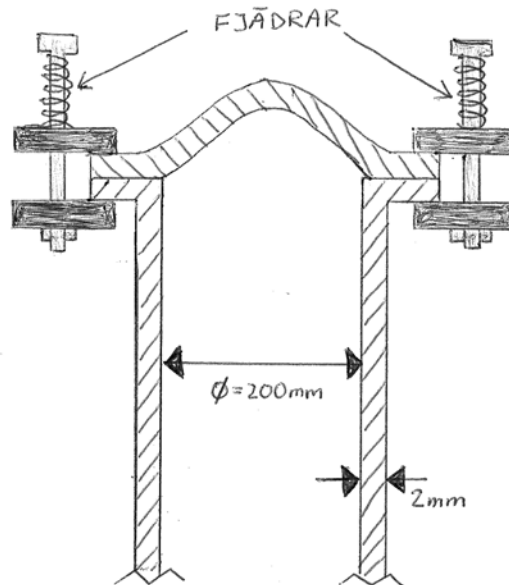
6.1 Initiering av olyckan – övertryck i jonbytarkolonnen

Jonbytarkolonnen bestod av ett rör av syrafast stål med innerdiameter 200 mm och godstjocklek 2 mm. Jonbytar massan var av typen blandad bädd ("mixed bed") som byter både kat- och anjoner, och massan bestod av polystyren korsbunden med divinylbensen.

Vid passage av väteperoxid genom jonbytarkolonnen, som skedde nedifrån och upp, utvecklas värme. Detta beror dels på jonbytarprocessen i sig men även på att väteperoxiden reagerar med jonbytar massan som med vilket organiskt material som helst. Fenomenet var känt av verksamhetsutövarna, och med en tidigare jonbytarkolonn av plast kunde temperaturökningen regelmässigt konstateras på utsidan av röret. Det tidigare röret hade en mer primitiv tryckavlastning bestående av igenkorkade öppningar, och korkarna flög i regel alltid av på grund av övertrycket från reaktionen.

Den vid olyckstillfället aktuella (dvs. nya) jonbytarkolonnen av stål var också försedd med tryckavlastning i form av en topp som via flänsringar och kragar satt fast med fjäderbelastade bultar, se Figur 5. Flödet genom stålröret var högre än det genom det tidigare använda plaströret, och någon värmeutveckling hade aldrig konstaterats i den nya stålkolonnen.

Det som initierade olyckan var att den fjäderupphängda toppen av jonbytarkolonnen först öppnade (så som avsett) och sedan slets av pga. det kraftiga övertrycket. Den krage på kolonnen som toppen flänsring satt fast i hade delvis raknat, då den pressats igenom flänsringen och sedan kastats iväg.



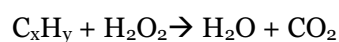
Figur 5: Tvärsnitt av jonbytarkolonnen (skiss).

Det är svårt att förklara det plötsligt uppkomna och mycket kraftiga trycket i jonbytarkolonnen, men väteperoxiden måste ha sönderfallit hastigt alternativt reagerat häftigt med jonbytarmassan. Att väteperoxiden kan reagera med jonbytarmassan är känt, men en våldsam reaktion vid dessa halter är inte förväntad [1]. Då reaktionen i jonbytarkolonnen normalt sett inte var så våldsam är det sannolikt att föroreningar har spelat in. Det är välkänt att vissa (katalyserande) föroreningar, som t.ex. järn och tungmetaller samt deras oxider, kan få väteperoxid att sönderfalla mycket hastigt [3, 6].

6.2 Övergång från incident till storskalig olycka – sönderfall av väteperoxid

Den tjocka men vita röken vid Räddningstjänstens ankomst (Bild 1) tyder på att väteperoxid sönderfaller till syrgas och vattenånga, där vattenångan är det som syns som vit rök. Då pumpen i detta skede ännu inte stängts av, pumpas 13 liter 50%-ig väteperoxid per minut ut över golvet. Golvet är täckt med järnplåt som på sina ställen är rostig (Fe_2O_3), och rost är en mycket effektiv katalysator av väteperoxids sönderfall ("Fentons reagens").

Vid en väteperoxidkoncentration på 50% räcker sönderfallsenergin inte till för att förånga allt vatten (det som finns i lösningen från början och det som bildas från reaktionen) [3, 6]. Det får till följd att väteperoxiden späds ut vartefter reaktionen fortgår. Om organiskt material finns närvarande sker dock en förbränningsreaktion, som för ett kolväte, C_xH_y (t.ex. polyeten), kan skrivas:



Förbränning av kolväte med väteperoxid genererar närmare 60 MJ/kg kolväte (se bilaga 1), dvs. långt mer energi än sönderfall av väteperoxid (1-3 MJ/kg, se Kapitel 2). De enda kolväten som fanns närvarande var polystyren (jonbytarmassa) och polyeten (plastbehållare), och en kombination av sönderfall av väteperoxid och förbränning av kolväten med väteperoxid som oxidationsmedel kan sannolikt ha förekommit i detta skede av olyckan. Det är känt att jonbytarmassa kan reagera kraftigt med högkoncenterad väteperoxid [1], och om 90%-ig väteperoxid redan i detta skede av olyckan kommit ut på golvet bäddar det för en våldsamt reaktion i kontakt med brännbara material, där brand troligen utbrutit. Även med deltagande av endast 50%-ig väteperoxid är det möjligt att brand har uppstått i detta skede.

6.3 Eskalering av förloppet – brand och explosioner

Att fönster krossades 100 meter bort, i den privata bostaden sydöst om företagets containrar, ger en bra indikation på kraften i den kraftigaste explosionen. Splittret från de fönster som krossades i bostaden hade dessutom uteslutande fallit på utsidan av huset, dvs. rutorna hade ”sugits ut” snarare än tryckts in. Endast de fönster som vette direkt mot olycksplatsen hade krossats. Detta ger vid handa att reflektionstrycket på 100 meters avstånd var minst 5 kPa, vilket är det tryck vid vilket ca 50% av normala fönsterrutor krossas [5], men att side-on trycket inte varit så högt som 5 kPa (då hade fler rutor krossats). För att åstadkomma ett reflektionstryck av 5 kPa på 100 meters avstånd krävs en detonation motsvarande 30,5 kg TNT (trinitrotoluen, eller ”trotyl”) fritt hängande i luft (se bilaga 1). Detta motsvarar 17 kg TNT liggande på hård mark (markreflektionsfaktor 1,8) [5]. Minst en av explosionerna har alltså motsvarat en detonation av minst ca 17 kg TNT liggande på marken.

Utifrån de relativt lindriga skadorna på tillverkningscontainern (Bild 2-5) är det inte troligt att någon kraftigare detonation av en kondenserad fas (dvs. vätska eller fast fas) har skett i denna. En detonation av motsvarande 17 kg TNT (på mark) hade fullständigt demolerat containern och dess innehåll, och tryckt ut alla väggar – men som syns i Bild 2-5 är dess väggar kvar, även om plåten på den ena långsidan har öppnat upp. Att containern var öppen mot omgivningen hade inte kunnat tryckavlasta en detonation, eftersom den sker i överljudsart (luften hinner inte flytta på sig i detta snabba förlopp).

Det är dock uppenbart av den utåtbuktade plåtfasaden och den öppnade långsidan att en snabb expansion av gas (en ”explosion”) skett i tillverkningscontainern. Ett troligt scenario är att en gasfasdeflagration skett av sönderfallande väteperoxid möjligen i kombination med förbränning av ångor från smälta polyetenbehållare/jonbytarmassa. Ett sådant scenario skulle ge ett topptryck (”peak pressure”) på 2-13 bar (se bilaga 1), vilket kan förklara skadorna på containern. Detta tryck räcker dock inte för att krossa rutor 100 meter längre bort. Deflagrationen måste dock ha varit mycket snabb eftersom den öppna dörren på kortsidan inte kunnat tryckavlasta tillräckligt.

Det verkar troligt att 90%-ig väteperoxid har varit inblandad i en gasfasdeflagration, eftersom halten i gasfas behöver nå över 26 volym% (40 vikt%) för att explosivt sönderfall ska kunna ske [3, 6]. För detta krävs en halt i vätskefasen på minst 74 vikt% vid jämvikt med ångfasen [4, 6]. Då dunkarna med 90%-ig väteperoxid inne i tillverkningscontainern hade löst sittande förslutningar ("lock") är det enkelt att föreställa sig att de antingen öppnats upp av tryckkärlexplosioner, vält p.g.a. explosioner i närheten eller smält av värmen från reagerande väteperoxid eller brand. Vätskan kan också ha stötts ut ur behållarna som följd av våldsamt reaktion eller kokning.

En explosiv deflagration av gasfas skulle medföra att större mängder väteperoxid, både 50 och 90%-ig, kommit ut i tillverkningscontainern och även slungats ut ur denna genom öppningarna i containern. Flytande 90%-ig väteperoxid som kommit ut i containern skulle mer eller mindre omgående sönderfalla under kraftig värmeutveckling. I kontakt med brännbart material så som plastbehållare och jonbytarmassa skulle brand sannolikt uppstå. Värme från sönderfall och brand skulle smälta platsbehållare och jonbytarmassa, och i den syrerika atmosfären skulle deflagration av plastångor lätt ske. En del av väteperoxiden skulle förångas och bilda nya sönderfallsbenägna gasfaser. Både i vätske- och i ångfasen skulle alltså mindre explosioner kunna ske, och kärlsprängningar av behållare som värms upp är också sannolika. Det stora antalet mindre explosioner (ett tiotal) som observerades är förenliga med detta scenario.

Utifrån den kraftigt och ut från centrum bågnade stålramen av förrådscontainern (se Bild 8) är det troligt att det är i denna, och inte i tillverkningscontainern, som det detonationsliknade förlopp skett som krossade rutor 100 meter längre bort. De kratrar som fanns i förrådscontainern (se Bild 9), samt den intryckta långsidan av tillverkningscontainern (se Bild 5 och 7) ger ytterligare stöd för detta scenario. Det faktum att rutor krossades i bostaden sydöst om företaget, men inte i kontorsfastigheten något närmare (90 meter) nordväst om detsamma, tyder också på att den kraftigaste explosionen – detonationen – skett i förrådscontainern. Tillverkningscontainern har agerat som en skyddande barriär för fastigheterna nordväst om detonationen, medan bostaden i sydöstlig riktning haft i stort sett fri sikt mot förrådscontainern (se Figur 4).

Väteperoxid som slungats ut ur den öppna långsidan vid gasfasexplosioner i tillverkningscontainern har träffat förrådscontainern, vars plywood-fasader antänds av värmen från reaktionen med väteperoxid. I detta skede har de dryga tjugotalet behållare med 90%-ig väteperoxid som stod i förrådscontainern värmts upp av minst tusengradig brand utifrån – som i en ugn. Efter en tid har polyetendunkarna smält (smältpunkten för polyeten är ca 140°C [8]) och varm, högkoncentrerad väteperoxid kommer ut. Tillsammans med smält polyeten har väteperoxiden på detta sätt kunnat bilda en kondenserad fas med känd förmåga att kunna detonera [1, 2]. Bubblorna från sönderfall och kokning kan också ha verkat känsliggörande på denna blandning, och därmed underlättat initiering.

Precis hur detonationen har kunnat ske är svårt att rekonstruera, men högkoncentrerad väteperoxid, smält polyeten, känsliggörande bubblor och värme är ingredienser som bäddar för att en detonerbar kondenserad fas ska kunna uppstå [1, 2]. Det bör noteras att väteperoxid är mycket polärt (mer polärt än vatten), medan polyeten är opolärt. Det betyder att de två komponenterna inte blandar sig, varför en emulsion snarare än en blandning borde ha uppkommit. Gasbubblor och hög temperatur underlättar omblandningen och då även formandet av en emulsion. Initieringen till ett detonationsliknande förlopp kan sedan ha kommit från en gasfasexplosion av väteperoxid (som i tillverkningscontainern, se ovan) i kombination med den stora mängden termisk energi som fanns i den kraftiga hettan.

Energiinnehållet av en blandning av en 25-litersdunk och den väteperoxid den innehåller motsvarar TNT-faktorn 0,77 (bilaga 1). Detonation av 22 kg eller mer av denna blandning skulle motsvara detonation av 17 kg TNT och krossa rutor 100 meter bort. Dessa beräkningar, som indikerar att en dunk är tillräcklig för att åstadkomma den detonation som skett, återspeglar dock ett "idealfall" där all polyeten förbränns och all återstående väteperoxid sönderfaller. I verkligheten borde verkningsgraden vara betydligt lägre och flera dunkar måste då ha samverkat för att åstadkomma detonationen. Vidare behövs i allmänhet en kritisk diameter (i alla dimensioner) för att en detonation ska kunna fortplanta sig. Kanske har det spilltråg vari sex behållare stod (K i Figur 3) varit den plats där flera dunkar kunnat smälta och en kritisk diameter samtidigt har kunnat uppnås för den explosiva blandningen.

7. Diskussion

Händelseförloppet, så som det rekonstruerats i föregående kapitel, kan sammanfattas:

1. Övertyck i jonbytaren → 50%-ig väteperoxid pumpas ut på golvet.
2. Väteperoxid på golvet sönderfaller och förbränner ev. plaster → värme, väteperoxid i gasfas, vattenånga, syrgas och möjligen plastångor.
3. Gasfasexplosion sker i tillverkningscontainern → 50% och 90% väteperoxid kommer ut på förrådscontainern.
4. Förrådscontainern fattar eld → 90%-ig väteperoxid och smält polyeten blandas till en explosiv cocktail inuti containern.
5. Detonation av kondenserad fas sker i förrådscontainern.

Enligt vittnen var två explosioner kraftigare än de övriga ca tio som inträffade. Utifrån det som ovan skisserats är den första kraftigare explosionen alltså en gasfasexplosion i tillverkningscontainern. Den andra explosionen är en detonation av motsvarande 17 kg TNT liggande på golvet i förrådscontainern (30,5 kg fritt hängande). Övriga explosioner är mindre gasfasexplosioner, hastigt sönderfall av väteperoxid då behållare smält/brustit, explosioner av mindre ansamlingar av flytande väteperoxid och plast, eller kärlsprängningar av behållare.

Detta tycks stämma med de uppgifter som finns från vittnen och med de skador som uppstått, men det kan trots detta finnas andra förklaringar till det som hände. Vissa saker tycks dock vara svåra att förklara på annat sätt än ovan, varför händelseförloppet åtminstone kan förmodas ligga nära sanningen.

7.1 Olyckliga omständigheter och tveksamma konstruktioner

7.1.1 Jonbytaren – initieringen av händelsen

Den initierande händelsen var tveklöst den snabba och mycket kraftiga tryckhöjningen i jonbytarkolonnen. Operatören förblindades av den väteperoxid han fått i ögonen, och lämnade 50%-ig väteperoxid att pumpas ut över ett delvis rostigt järngolv. Det var känt att jonbytarprocessen genererade värme, men varför det just denna dag blev en så kraftig reaktion är oklart. Katalyserande föroreningar kan mycket väl ha spelat in. Klart står att jonbytarens konstruktion var olämplig, inte minst eftersom tryckavlastningen satt i höjd med operatörens ansikte och bål.

7.1.2 Golvet och plasten – från incident till storskalig olycka

Att start och stopp av den pump som pumpade väteperoxiden genom jonbytaren var manuell var en konstruktion som bidrog till olyckans eskalering. Det rostiga järngolvet ledde till katalyserat sönderfall av väteperoxid, och bidrog också till att olyckan fick den omfattning den fick. Detsamma kan sägas om förvaringen av jonbytermassa i tillverkningscontainern – vilken troligen agerade bränsle i den brand som så småningom ledde till att 90%-ig väteperoxid kom ut i, och ut ur, containern.

7.1.3 Förrådscontainern – detonation och konsekvenser utanför verksamheten

Förrådscontainern började brinna av den väteperoxid som kastats ut på den från händelserna i tillverkningscontainern, och hade den varit av ett obrännbart material hade detta inte kunnat ske. Den kraftiga detonation som skett har sannolikt sprungit ur en cocktail av högkoncentrerad väteperoxid och smält polyetenplast, möjligen känsliggjord med gasbubblor. Detta ger vid handa att plastdunkar kan vara olämpliga som förvaringskärl för väteperoxid av hög koncentration. Det behöver dock verifieras att det verkligen förhåller sig på detta sätt innan mått möjligen vidtas för att undvika plastdunkar som förvaringskärl.

7.2 Regler, tillstånd och myndigheternas roll

7.2.1 Tillståndsplikt enligt lagen om brandfarliga och explosiva varor

Tillverkning av väteperoxid är tillståndspliktigt enligt lagen om brandfarliga och explosiva varor³, genom MSB:s föreskrifter (SÄIFS 1999:2) om hantering av väteperoxid [6]. Företaget hade beviljats tillstånd för verksamheten på basis av en uttömmande riskutredning och efter remiss till Räddningsverket (numera MSB) och Räddningstjänsten.

Innan tillståndet gavs bedömdes verksamheten utifrån de handlingar som inkom, bland annat riskutredningen. Då verksamheten av allt att döma levde upp till de krav som ställs i lag, förordning och föreskrifter, meddelade Räddningsverket (efter flera kompletteringsomgångar) att det inte förelåg hinder för att ge verksamheten tillstånd. Följaktligen gav Göteborgs Stadsbyggnadskontor tillstånd, och avsyning gjordes innan verksamheten påbörjades.

7.2.2 Förändringar i verksamheten

Företaget hann verka i fem år innan olyckan inträffade. Vartefter åren gick skedde dock förändringar i verksamheten. En träbeklädd förrådscontainer införskaffades och ställdes bredvid tillverkningscontainern. Större kärl för

³ SFS 1988:868, ersatt av SFS 2010:1011 sedan den 1/9 2010.

50%-ig väteperoxid började användas, och en ny jonbytarkolonn togs i bruk. Inget av detta meddelades dock myndigheterna, och någon tillsyn av företaget från Räddningstjänsten skedde aldrig.

Den dag olyckan var framme skiljde sig verksamheten väsentligt från den för vilken tillstånd ursprungligen gavs. Det tycks i efterhand ha spelat en stor roll för både den incident som startade olyckan och för olyckans stora konsekvenser.

Den nya jonbytaren var av större dimension än den som angavs i tillståndshandlingarna, och gjord av stål istället för plast. Denna konstruktion medgav inte att operatören kunde känna att kolonnen blev varm, och tålde även ett större övertryck än den tidigare plastkolonnen. Detta möjliggjorde i sin tur ett stort övertryck innan tryckavlastningen öppnade. Medan kolonnen konstruerats för ett övertryck på maximalt 0,3 bar är det troligt att öppningstrycket i realiteten var högre.⁴

De större behållarna med väteperoxid gav givetvis större mängder väteperoxid i tillverkningscontainern, vilket möjliggjorde ett mer dramatiskt sönderfalls- och brandförlopp i denna och att mer väteperoxid kom ut ur containern när den öppnade upp. Att jonbytarmassa förvarades i samma utrymme som väteperoxid gjorde att det fanns bränsle till en brand.

Det som allra mest avviker från de förutsättningar under vilka tillståndet gavs är tillkomsten av förrådscontainern. Någon sådan fanns överhuvudtaget inte med i tillståndsansökan. En träcontainer är uppenbart olämplig för förvaring av väteperoxid, och bör inte ens finnas i närheten av verksamhet med högkoncentrerad väteperoxid, då den är brännbar.

⁴ För anordningar med ett övertryck på maximalt 0,5 bar gäller AFS 2005:2. Om övertrycket är över 0,5 bar gäller AFS 1999:4, om tryckbärande anordningar,

8. Slutsatser

Flera faktorer har samverkat ogynnsamt för att den incident som inledde händelserna kunde eskalera till ett så pass dramatiskt olycksförlopp.

Den incident som inledde händelsekedjan – den kraftiga och snabba tryckökningen i jonbytarkolonnen – är svår att förklara. Det är svårt att se att en så kraftig och snabb tryckökning skulle kunna uppkomma utan förorening av väteperoxiden med ett kraftigt sönderfallskatalyserande material. Var och när en sådan förorening uppstått är oklart, men klart är att konstruktionen av kolonnen var olycklig.

- **Behållare med väteperoxid måste vara tillräckligt tryckavlastade och öppna vid ett så lågt tryck som praktiskt möjligt.**
- **Tryckavlastningen måste konstrueras så att den inte orsakar följdverkningar som kan förvärra situationen.**
- **Föroreningar, framför allt sönderfallskatalyserande, måste undvikas från att komma i kontakt med väteperoxid.**

Att ett delvis rostigt järngolv lagts in i den container där tillverkning skedde har fått väteperoxiden att söderfalla accelererat – järnjoner är välkända katalysatorer av sönderfallet. Den jonbytarmassa som fanns i lagrad i containern har kunnat förbrännas med hjälp av väteperoxiden, sannolikt har den även börjat brinna.

- **Material som katalyserar sönderfall måste undvikas där väteperoxid hanteras.**
- **Brännbart material ska inte finnas där väteperoxid hanteras.**

Värme från reaktionerna och troligen även bränder, har på något sätt gett upphov till att högkoncentrerad väteperoxid kommit ut på det rostiga järngolvet. Detta kan ha skett genom att dunkarna smält av yttre brand, vält av mindre explosioner i omgivningen eller av kärlsprängning. Högkoncentrerad väteperoxid har då sönderfallit mycket hastigt och en explosiv gasfas har uppstått i containern. Den explosiva gasfasen har antänts av pågående bränder och i denna första kraftigare explosion har väteperoxid slungats ut på förrådscontainern.

- **Mer väteperoxid än nödvändigt ska inte förvaras där kemiska processer bedrivs.**

Den träbeklädda förrådscontainern har självantänt i kontakten med väteperoxid, och branden har gjort containern till en ugn. Hettan har smält

behållarna innehållande 90%-ig väteperoxid, och en blandning av högkoncentrerad väteperoxid och smält polyeten har uppstått. Sönderfalls- och förbränningsreaktioner har gett upphov till gasbubblor i blandningen.

→ Förråd för väteperoxid ska inte vara brännbara eller innehålla brännbart material.

Det tycks som att blandningen av högkoncentrerad väteperoxid och smält polyeten har initierats till ett detonationsliknande förlopp. Möjligen har gasbubblor verkat känsliggörande.

→ Polyeten och annan plast kan vara olämpligt som förpackningsmaterial för högkoncentrerad väteperoxid.

Det mesta av det ovanstående reflekteras i de säkerhetsåtgärder som rekommenderas och föreskrivs [3, 6]. De grundläggande farliga egenskaperna hos väteperoxid, dvs att den är oxiderande, frätande och kan sönderfalla, är välkända sedan lång tid tillbaka. Men att ett detonativt förlopp kan åstadkommas i en situation som den olycka som här beskrivits är inte känt sedan tidigare. Det är därför en viktig insikt och förhoppningsvis kan den olycka som här undersökts förebygga liknande händelser i framtiden.

9. Referenser

1. Concentrated Hydrogen Peroxide – Summary of Research Data on Safety Limitations (revised), Shell Chemical Company.
2. Flammability and Detonability Studies of Hydrogen Peroxide Systems Containing Organic Substances, J.M. Kuchta et al., Bureau of Mines.
3. H₂O₂ Bulk Storage Guideline, CEFIC Peroxygens – Hydrogen Peroxide Subgroup, September 2005.
4. Hydrogen Peroxide/Peroxyde d'Hydrogen, Data Manual, Solvay Interox.
5. Konsekvensanalys Explosioner, Stefan Lamnevik AB, 2004.
6. Sprängämnesinspektionens föreskrifter (SÄIFS 1999:2) om hantering av väteperoxid, 1999.
7. Gasexplosioner, Stefan Lamnevik, Intresseföreningen för processäkerhet (IPS), 2002
8. Introduction to Polymers (second edition), R.J. Young and P.A. Lovell, Chapman & Hall, 1991.

Bilaga 1: Detaljerad behandling av olika scenarier

Beräkning av laddningsstorlek i detonation

Rutor krossades i bostaden på 100 meters avstånd, och glaset låg uteslutande på utsidan. Bostaden hade i stort sett fri sikt mot olycksplatsen, och endast de rutor som vette direkt mot olycksplatsen krossades. På basis av dessa fakta dras slutsatsen att reflektionstrycket på 100 meters avstånd har varit minst 5 kPa, men att side-on trycket inte nått lika högt. Genom att korrelera detta med detonationsexperiment som gjorts med TNT (trinitrotoluen) [5], kan en indikation om storleken på detonationen erhållas. Resultatet av detta är att skadorna på bostaden motsvarar de som fås från detonation av minst 30,5 kg TNT som fritt hängande laddning. Med en markreflektionsfaktor på 1,8 motsvarar detta minst 17 kg TNT liggande på en hård markyta. En större laddning än 80 kg TNT liggande på mark hade dock krossat fler rutor (genererat ett side-on tryck på minst 5 kPa på 100 meters avstånd), varför detta kan betraktas som en övre gräns.

Det bör sägas att trycket (p) av stötvågen från en detonation beror grovt sett av avståndet (R) genom tredje roten av laddningens storlek (Q), dvs. $p \propto R/\sqrt[3]{Q}$. Detta får till följd att förhållandevis små ändringar i trycket och/eller avståndet medför ganska stora ändringar i laddningens storlek, då $Q \propto (R/p)^3$. I denna undersökning är just trycket och avståndet de ingående (kända) parametrarna, och laddningens storlek den eftersökta (okända). Det finns alltså en förhållandevis stor osäkerhet i laddningens storlek – uppskattningsvis $\pm 25\%$.

Scenario 1: Detonation i tillverkningscontainern

Tryck från detonation

En detonation motsvarande 17 kg TNT liggande i centrum tillverkningscontainern, dvs. ca. en meter ifrån de bägge långsidorna, skulle ge ett side-on övertryck på ca 6 MPa (60 bar) och ett side-on impulsmoment på närmare 400 Pas mot dessa [5]. Detta tryck skulle fullständigt ha demolerat containern och allt som fanns i den, och dess väggar skulle ha blåsts ut. Av Bild 2-5 framgår dock att tillverkningscontainerns (den nedre av de två) samtliga väggar finns kvar, även om den långsida som vetter mot förrådscontainern helt har öppnat upp i nederkant. Att kortsidans dörr stod öppen, och möjligen även långsidan var öppen, har ingen betydelse, då en detonation inte går att tryckavlasta (luften hinner inte flytta på sig).

Slutsats scenario 1

Att döma av den förhållandevis intakta tillverkningscontainern tycks det vara osannolikt att den explosion som orsakade de krossade rutorna på 100 meters avstånd skedde i denna.

Scenario 2: Gasfasexplosion av väteperoxid i tillverkningscontainern

Energiinnehåll i gasfas av väteperoxid

Det är känt att gasfaser innehållande minst 26 volym% (40 vikt%) väteperoxid kan deflagrera på ett explosivt sätt [3, 6]:



Vid normalt tryck (101,3 kPa) fås en sådan gasfas om vätskefasens väteperoxidhalt överstiger 74 vikt%, förutsatt att vätskefasen är i jämvikt med ångfasen (t.ex. kokar). Kokpunkten för 74%-ig väteperoxid är 128°C [4].

Den nedre tillverkningscontainerns volym var $V = 2,34 \times 5,92 \times 2,38 = 33,0 \text{ m}^3$, vilket ger vid handa att minst 8,6 m³ väteperoxid (0,26 × 33,0) behöver ha funnits i gasfasen för att den ska kunna deflagrera. Genom allmänna gaslagen, antagande att temperaturen var minst 128°C (401 K, kokpunkten för 74%-ig väteperoxid):

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$

Detta ger $n = 261$ mol väteperoxid i gasfas, vilket motsvarar 8,9 kg väteperoxid. Med sönderfallsenergi på 3,1 MJ/kg blir energiinnehållet i gasfasen 27,5 MJ, vilket motsvarar 5,1 kg TNT (energiinnehållet i TNT är 5,42 MJ/kg [5]). Med ett energiinnehåll på 27,5 MJ i en volym av 33 m³, fås energidensiteten 0,83 MJ/m³. Detta kan jämföras med en explosiv blandning av metan i luft, som har energidensiteten 3,4 MJ/m³ vid ideal blandning (9,5 volym% metan) [7]. En högre temperatur i containern hade gett ett lägre energiinnehåll, eftersom färre gasmolekyler får plats vid samma (atmosfärs)tryck.

Deflagration av gasformiga kolväten i luft vid begynnelsestrycket 1 bar (100 kPa, dvs. normalt lufttryck) ger ett topptryck ("peak overpressure") på ca 8 bar [7]. Med en lägre energidensitet skalas trycket ned proportionellt mot energidensiteten [7]. Deflagration av en gasfas med energiinnehållet 0,83 MJ/m³ ger därför ett topptryck på ca 2 bar = 200 kPa ($8 \times 0,83 / 3,39$).

Det kan ha funnits mer än 26 volym% väteperoxid i gasfasen när deflagrationen skedde. Om atmosfären hade varit mättad med väteperoxid, dvs. 100% väteperoxid i gasfas, hade energiinnehållet i containerns gasfas varit 3,2 MJ/kg, vilket skulle ge ett topptryck på ca 7,5 bar. Det är dock osannolikt att atmosfären helt upptagits av väteperoxid, då sönderfallet genererar mycket gas.

Energiinnehåll i gasfas av kolväten och syrgas

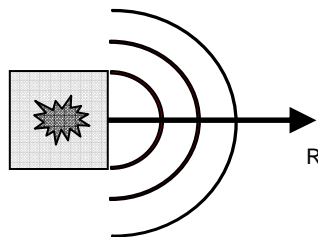
Det kan inte uteslutas att gasfasen i containern också innehållit brännbart material i form av ångor från smälta polyetendunkar (smältpunkt ca 140°C [8]) eller smält jonbytarmassa (smältpunkt polystyren ca 240°C [8]). Detta hade i så fall avsevärt ökat energiinnehållet i gasfasen, och särskilt med tanke på den

syrgas som frigjorts av sönderdelningen av väteperoxid hade en explosiv blandning uppstått i gasfasen.

Antagandes att sönderfallet av väteperoxid trängt undan all luft i containern, bestod atmosfären inne i containern av $1/3$ syrgas och $2/3$ vattenånga (eftersom sönderfall av väteperoxid ger dubbelt så många mol vatten som syrgas). Ett gasformigt kolväte i ideal blandning med denna syrgas-anrikade miljö (33%, jämfört med de 21% syrgas som finns i luft), ger ett högre maximalt tryck än de 8 bar som förbränning i luft ger, eftersom mer gas kan förbrännas per tidsenhet. Då halten syrgas är 1,6 ggr högre än i luft ($33/21$), kan 1,6 ggr mer kolväte förbrännas. Med metan som modellkolväte ger detta vid handa att energiinnehållet blir $5,4 \text{ MJ/m}^3$ ($1,6 \times 3,4$), och topptrycket 12,8 bar ($1,6 \times 8$). Det är därför rimligt att uppskatta det övertryck som en gasfasdeflagration hade orsakat till någonstans mellan 2-13 bar, dvs. 200-1300 kPa.

Fortplantning av stötvågen från deflagration

Som syns i Bild 5 och 7 har den ena långsidan av containern öppnat upp. Det är också känt att den ena kortsidans dörr stod öppen vid olyckstillfället. Den sammanlagda arean av dessa ytor är $5,92 \times 2,38 + 0,5 \times 2,34 \times 2,38 = 16,9 \text{ m}^2$. Om vi modellerar utbredningen av trycket som en halvsfärisk utbredning av ett tryck $p=200 \text{ kPa}$ från en area $A=16,9 \text{ m}^2$ vid radien $R=0$:



Trycket är kraften (F) fördelad över arean (A):

$$p = \frac{F}{A} \rightarrow F = p \times A$$

Arean respektive volymen (V) av en halvsfär på avståndet R ges av:

$$A(R) = 2\pi R^2 \qquad V(R) = \frac{2\pi R^3}{3}$$

Initialt har vi $F=p \times A=200 \times 16,9=3380 \text{ kN}$. Arean av en halvsfär med $R=100$ meter är $2 \times 3,14 \times 100^2 = 62800 \text{ m}^2$. Med kraften $F=3380 \text{ kN}$ blir trycket 100 m längre bort $0,05 \text{ kPa}$ ($3380/62800$). Samma beräkning med initialtrycket 13 bar ger $0,35 \text{ kPa}$ på avståndet 100 meter, vilket är det maximala tryck som kan förväntas från en ideal gasfasdeflagration av ett kolväte (t.ex. metan) i en atmosfär bestående av $1/3$ syrgas och $2/3$ vattenånga (se ovan). Om expansionen får ske sfäriskt istället för halvsfäriskt blir trycket hälften så låg.

Om vi istället tänker oss att initialtrycket 200 kPa i containern med volymen 33 m³ får expandera till volymen av en halvsfär med R=100 m, fås trycket 0,003 kPa. Med initialtrycket 1300 kPa fås 0,02 kPa. Även här ger en sfärisk expansion ett hälften så lågt tryck som en halvsfärisk.

Oavsett beräkningssätt är trycket 100 meter ifrån containern avsevärt mycket lägre än det som krävs för att krossa fönsterrutor (5 kPa). Även om modellen ovan är grov, är marginalen minst en tiopotens.

Stötvåg från detonation

Detonationen av 30,5 kg TNT (fritt hängande) skulle ge side-on trycket 13 bar på 3 meters avstånd ifrån detonationen [5]. Om gasexplosionen hade uppfört sig som en detonation, måste trycket inuti containern alltså ha överskridit 13 bar. Dessa 13 bar är det maximala tryck som en ideal blandning av metan i en atmosfär av 1/3 syrgas och 2/3 vattenånga skulle ge i en gasfasdeflagration. Det tryck som sönderfall av väteperoxid i gasfas uppskattas till 2 bar, vilket är det tryck som skulle fås 6 meter ifrån en detonation av 30,5 kg TNT [5].

Det går alltså inte att generera tillräckligt högt tryck från en deflagration i gasfas för att förklara de skador som uppkommit från detonationen av motsvarande 30,5 kg TNT (fritt hängande).

Stötvåg från exploderande tryckkärl

Ett alternativt sätt att räkna är att uppskatta energin (E) från stötvågen från containern som vore containern ett exploderande tryckkärl [7]:

$$E = \frac{pV}{\gamma - 1}$$

där $\gamma = c_p / c_v$ (värmekapaciteterna vid konstant tryck respektive volym).

Arean på sprickan (tjocklek×längd) är 4×5920=23680 mm². Antagandes att hållfastheten för stålplåt är 400 N/mm², krävs kraften 9470 kN för att öppna upp containern (400×23680). Containerns sammanlagda ytaarea är 2×(2,34×2,38 + 2,34×5,92 + 2,38×5,92) = 67,0 m², men då halva ena kortsidan stod öppen (0,5×2,38×2,34 = 2,8 m²) blir den aktuella ytarean 67,0-2,8 = 64,2 m². Kraften 9470 kN på arean 64,2 m² ger 148 kPa eller 1,5 bar.

Övertrycket vid vilket containern öppnar kan alltså uppskattas till p=1,5 bar, och dess volym är som tidigare 33 m³. För diatomiga gaser är $\gamma=1,4$, och för triatomiga $\gamma=1,3$ [7]. Sönderfall av H₂O₂ ger 2/3 delar H₂O och 1/3 O₂, varför $\gamma=1,33$ används som viktat medelvärde. Detta ger E=14,8 MJ (148×33/(1-1,33)), vilket motsvarar knappt 3 kg TNT som en fri laddning (fritt hängande i luft), dvs. långt ifrån de 30,5 kg TNT som kan förklara de uppkomna skadorna.

Slutsats scenario 2

Deflagration av väteperoxid i gasfas, eller från bränsleångor i syreanrikad atmosfär, genererar 2-13 bars övertryck. Detta scenario kan förklara att tillverkningscontainern gått sönder längs långsidan men inte förstörts mer än

så. Övertrycket räcker dock inte för att krossa rutor 100 meter längre bort, dvs. kan inte förklara skadorna på bostaden sydöst om händelsen. Att containerns långsidor bågnat av trycket, och den ena långsidan helt öppnat upp, trots att ena kortsidans dörr var öppen, tyder på att sönderfallet/deflagrationen måste ha varit mycket hastig.

Scenario 3: Kärlsprängning av dunkar och IBC

Tryckhållfasthet

Dunkarna för 90%-ig väteperoxid var av polyeten (HDPE, high-density polyethylene) med en volym på 25 liter och yttermått 260×295×441 mm. Godstjockleken var minst 1,5 mm. Dunkarna var typgodkända som förpackningstyp 3H1 enligt reglerna om transport av farligt gods (ADR etc.). En plastdunk av HDPE och godstjockleken 1,5 mm bör normalt sett kunna hålla för ett övertyck på flera bar. En kvalificerad gissning är 5 bar, men för att vara på den säkra sidan används 10 bar i beräkningarna.

Om en 25 liters dunk med 10 bars (1 MPa) övertryck går sönder i en container med volymen 33 m³ blir övertrycket i containern inte ens 0,0075 bar = 0,75 kPa. En 1000-literscontainer (en IBC) skulle ge ett 40 ggr högre tryck, dvs. 0,3 bar = 30 kPa inne i containern.

Slutsats scenario 3

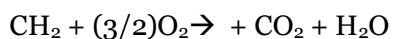
Trycket från kärlsprängningar av de dunkar som fanns till handa räcker inte på långa vägar för att åstadkomma den skada som resulterade från olyckan. Detta scenario kan inte förklara de skador som uppkommit. Däremot kan några av de explosioner som hördes härröra från kärlsprängningar av plastdunkar.

Scenario 4: Detonation av kondenserad fas i förrådscontainern

Energiinnehåll i väteperoxid och dunkar

Sönderfall av 90%-ig väteperoxid i vätskefas till syrgas och vattenånga genererar 1,5 MJ/kg (se Kapitel 2.1). Detonationen av 17 kg TNT liggande på mark motsvarar således sönderfallet av 61 kg 90%-ig väteperoxid (TNT har energiinnehåll 5,42 MJ/kg). Då en 25-liters dunk innehåller 30 kg 90%-ig väteperoxid (densitet ca 1,4 kg/dm³), motsvarar detta sönderfallet av innehållet i två dunkar.

Ovanstående beräkning avser endast energin från sönderfall av väteperoxid. Väteperoxiden förvarades dock i dunkar av polyeten, molekylformel (CH₂)_n, vilket är ett brännbart material med smältpunkt 140°C [8].

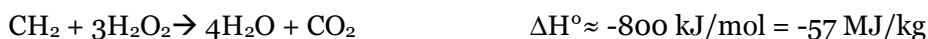


$$\Delta H^\circ = -624 \text{ kJ/mol} = -45 \text{ MJ/kg}$$

Förbränning av polyeten ger alltså ca 30 gånger mer energi än sönderfall av väteperoxid.

Vid värmepåverkan utifrån – från brand eller reaktionsvärme – kommer behållarna att smälta och släppa ut sitt innehåll. Då fås en blandning av högkoncentrerad väteperoxid med smält polyeten som potentiellt är detonierbar [1]. Bubblor från sönderfall, reaktion och kokning kan sannolikt verka känsliggörande på en sådan blandning.

Förbränningen av polyeten med väteperoxid kan skrivas:



En 25-liters dunk väger 1,2 kg, så förbränningen av en dunk genererar 69 MJ. 1,2 kg polyeten motsvarar 85,7 mol eten-enheter (molekylvikt 14 g/mol). För förbränningen med väteperoxid åtgår 257 mol ($3 \times 85,7$) väteperoxid, motsvarande 9,7 kg 90%-ig väteperoxid. Då varje dunk innehöll 30 kg, återstår 20,3 kg 90%-ig väteperoxid som kan sönderfalla i gasfas och ge ytterligare $20,3 \times 3,1 = 63$ MJ.

Kombinationen av förbränning av en dunk med väteperoxid och sönderfallet av väteperoxid i samma dunk ger således $69 + 63 = 132$ MJ. Den totala vikten väteperoxid och dunk är $30 + 1,2 = 31,2$ kg, vilket ger en energidensitet på $132 / 31,2 = 4,2$ MJ/kg. Detta motsvarar TNT-faktorn 0,77 ($4,2 / 5,42$), och energiinnehållet i 22 kg av denna blandning av väteperoxid och polyeten motsvarar det i 17 kg TNT.

Kritisk diameter

För att en detonation ska kunna ske måste den explosiva blandningen uppnå den s.k. kritiska diametern. En energirik blandning, t.ex. av väteperoxid och polyeten, utspild i en pöl kan inte detonera till någon större grad.

Sex stycken dunkar med 90%-ig väteperoxid förvarades dock i ett spilltråg. Detta spilltråg hade dimensionerna $80 \times 60 \times 150$ mm, och rymde således 72 liter. En blandning av 90%-ig väteperoxid och smält polyeten i spilltråget skulle kunna vara detonierbar. Gasbubblor från sönderfallande väteperoxid eller från förbränning av polyeten kan tänkas verka känsliggörande på blandningen.

Slutsats scenario 4

Ren högkoncentrerad ($\geq 90\%$) väteperoxid kan ibland fås att detonera, men det krävs en detonation för att initiera det [1]. Det är därför svårt att se hur endast väteperoxid har kunnat bringas till att detonera under de omständigheter som rådde vid olyckan. En vätskeblandning av väteperoxid och smält polyeten innehåller långt mer energi än ren väteperoxid, och det är känt att många blandningar av organiska ämnen och koncentrerad väteperoxid är detonerbara [1, 2]. Bubblor från sönderfallet av väteperoxid och den intensiva värmen har verkat känsliggörande och på så sätt underlättat initieringen av denna explosiva blandning, som kan ha skett genom gasfasexplosioner eller dylikt. Energiinnehållet i en dunk motsvarar drygt 17 kg TNT, men sannolikt har flera

dunkar samverkat för att åstadkomma de skador som resulterat. Sådan samverkan kan t.ex. ha skett det spilltråg där sex dunkar förvarades, och där kan också den kritiska diametern för detonation möjligen ha uppnåtts. Då polyeten och väteperoxid inte är blandbara måste någon form av emulsion ha bildats, och gasbubblor och värme kan ha inverkat gynnsamt på bildandet av en någorlunda omblandad vätskefas.

