

Toulouse 10 dage efter »9/11« - en ikke helt almindelig eksplosion i et kemisk anlæg

Den store eksplosion i Toulouse har både lokalt og i EU fået vidtrækkende konsekvenser. Her beskrives nogle af ulykkens umiddelbare konsekvenser og officielle og uofficielle teorier om, hvordan det kunne ske. Det vises, hvordan man med simple metoder kan regne på eksplosioner, og hvordan disse beregninger kan bruges i beredskabsplanlægningen

Af Niels Jensen, CAPEC, Institut for Kemiteknik, DTU

Mens det meste af verden stadig var i en tilstand af chok efter angrebet på World Trade Center i New York og Pentagon i Washington, DC tirsdag den 11. september 2001, indtraf en begivenhed i Toulouse i Frankrig, der normalt ville have været forsidestof i aviser over hele verden: En eksplosion i et kemisk anlæg med 30 døde og 2500 skadede samt ødelagte bygninger i et omfang Europa ikke har set i nyere tid.

Eksplosionen fandt sted i en lagerbygning med 200-300 ton off-spec ammoniumnitrat på Azote de Frances (AZF) anlæg i Toulouse fredag den 21. september 2001 10.17 lokal tid, og den medførte at:

- 30 personer blev dræbt, heraf 22 arbejdere i anlægget
- 2500 personer kom til skade, heraf havde omkring 800 personer behov for hospitalsassistance
- 17 folkeskoler blev ubrugelige i kortere eller længere tid
- 26 uddannelsesinstitutioner blev ubrugelige i kortere eller længere tid
- 500 hjem blev ubeboelige, andre 2500 boliger fik betydelige skader
- Et firmahovedkvarter 200 m fra eksplosionen blev ubrugeligt
- Et krater med en diameter på 50 m og en dybde på 10 m blev dannet

Overtryk, kPa	Forventede skader
0,2	Store glasvinduer, som allerede er under stres kan splintres
0,7	Store og små vinduer, under stres splintres
3	Begrænsede mindre strukturelle ødelæggelser
5	Mindre strukturelle ødelæggelser af huse
7	Delvis destruktion af huse, huse er ubeboelig
14	Delvis sammenstyrtning af vægge og tage på huse
16	Nedre grænse for alvorlige strukturelle skader
17	50% ødelæggelse af murede huse
20	Stålrammer i bygninger trukket væk fra fundament
27	Ydre beklædning af lette industrielle bygninger ødelagt
27-48	Næsten fuldstændig ødelæggelse af huse
48-55	Murede vægge, 20-30 cm tykke, ødelægges af stres
70	Sandsynligvis fuldstændig ødelæggelse af huse
2000	Kanten på krateret

Tabel 1. Overtryk fra eksplosioner og de ødelæggelser det kan give anledning til [8].

- Rystelserne fra eksplosionen målt ved Universitetet i Toulouse til 3,4 på Richter skalaen, svarende til et lille jordskælv

Et indtryk af skaderne og reaktionerne i lokalbefolkningen kan man bl.a. få fra web-stedet Montoulouse.com [10].

Beregning af eksplosionskraft

En eksplosion forårsager skader ved to metoder:

- Skarpe genstande, ofte kaldet projektiler, slynges med stor kraft ud fra eksplosionsstedet. Det kan være glassplinter, metalsplinter eller andet
- Eksplosionen skaber en trykbølge, som bevæger sig radiært ud fra eksplosionsstedet, og forårsager ødelæggende overtryk

De forårsagede skader, herunder overtrykket, er en funktion af den eksploderede mængde materiale, normalt udtrykt ved en ækvivalent mængde TNT. Som det fremgår af tabel 1, skal der ikke meget overtryk til at forårsage betydelige skader. Sammenhængen mellem overtryk og ækvivalent mængde TNT er normalt givet ved følgende udtryk [7,8]:

$$d_w = d_o W^{(1/3)}$$

hvor d_w er afstanden i m fra en eksplosion af W kg TNT, der giver samme overtryk, som fås i afstanden d_o fra eksplosion af 1 kg TNT. Sammenhængen mellem afstand og maksimum overtryk fra en referenceeksplosion af 1 kg TNT er vist i figur 4 (side 26).

I forbindelse med eksplosionen i Toulouse beretter flere kilder [3,12] om følgende specifikke skader:

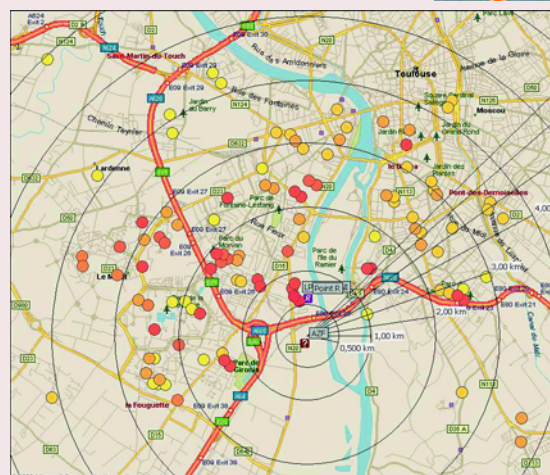
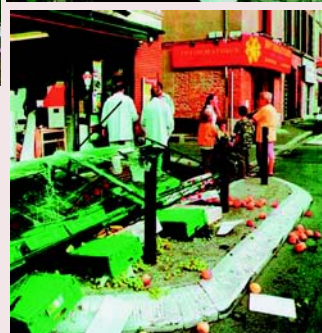
- Vinduer blæst ud i byens centrum - 3 km væk
- Forretningsbygning faldt sammen 45 min efter eksplosionen - 300 m væk
- Mennesker skadet af glassplinter - 4 km væk
- Vinduer knust og indre skillemure ødelagt på college Déodat de Séverac - 2 km væk
- Uddannelsesinstitution ubrugelig - 500 m væk
- Firmaet Prosims hovedkvarter ubrugeligt - 200 m væk
- Eksplosionen dannede et krater med en diameter på 50 m - 25 m væk



Figur 2.
Ødelæggelser på et af de 11
lukkede gymnasier i
Toulouse. To af gymnasierne
var så ødelagte, at de måtte
rives ned [9].



Figur 3.
Her ses nogle af de skader
ulykken forårsagede.
Krateret fra eksplosionen
har en diameter på 50 m
og en dybde på 10 m



Figur 1. Kort over ødelagte og lukkede skoler og andre
uddannelsesinstitutioner [9].

På baggrund af disse observationer kan man beregne TNT-ækvivalentmængden. Eksplosion af ammoniumnitrat er kun 42% så effektiv som en eksplosion af TNT [11]. Det giver de i tabel 2 (side 26) anførte mængder for den eksploderede mængde ammoniumnitrat. Af officielle rapporter fremgår det, at der eksploderede mellem 200 og 300 ton ammoniumnitrat. De estimerede mængder ammoniumnitrat er betydeligt større end den mængde, der var til stede i lagerbygningen på eksplosionstidspunktet. At ammoniumnitraten var off-spec betød sandsynligvis, at dens porøsitet var større end den kvalitet ammoniumnitrat, der anvendes i gødningsprodukter. En mere porøs ammoniumnitrat har lettere ved at detonere – dog ikke uden en tændsats.

En anden metode, der kan bruges til at beregne den ækvivalente mængde TNT, er størrelsen af de kræfter, som eksplosionen resulterede i. Kraterets volumen kan estimeres vha. den såkaldte Olsen-formel (F.P.Lees):

$$V = 0,4 Q^{(8/7)}$$

hvor V er kratervolumenet i kubikfod (ft³), og Q er den eksploderede masse i pund (lb). Krateret i Toulouse har et volumen på omkring 10.300 m³ eller 365.000 ft³, hvilket med en effektivitet af ammoniumnitrats eksplosioner på 42% relativt til TNT-eksplosioner giver en eksploderet mængde på ca. 175 ton ammoniumnitrat. Det er noget mindre end den mængde, der var i lagerbygningen, men ikke helt ved siden af pga. usikkerheden på kraterets størrelse og ammoniumnitrats eksplosionens effektivitet. Følsomheden er ca. 12.000 kg pr. m mht. diameteren og ca. 17.000 kg pr. m mht. til kraterets dybde. I sammendraget fra [13] er kraterets dimensioner betydeligt mindre end i andre kilder: diameter 40 m og dybde 7 m. Anvendes disse informa-

Rådgivning

Sortiment

Logistik

Pumper

PH Scanding as

leverer sanitære kvalitetspumper
til den pharmaceutiske industri
samt til fødevarerindustrien.

Vi står for kompromisløs kvalitet og
stor pålidelighed og leverer fuld back-up.

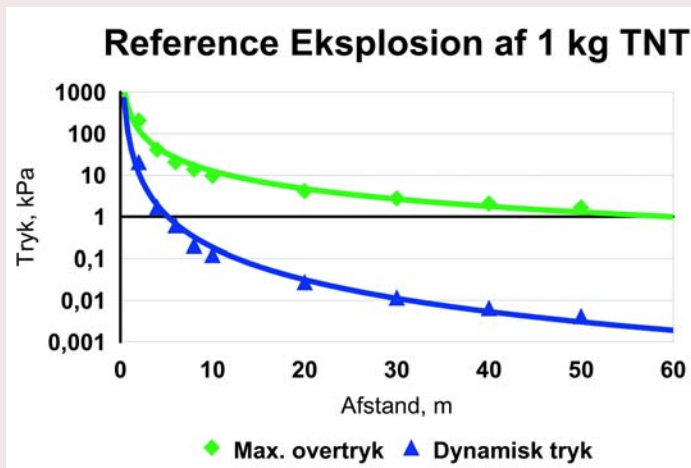


PH Scanding as

INGENIØR- OG HANDELSFIRMA

Park Allé 5 · 8570 Trustrup · Tel. 87 59 22 22

Afdelingskontor i Aalborg



Figur 4. Maksimalt overtryk og dynamisk tryk fra en referenceeksplosion af 1 kg TNT [7].

tioner, så når man med Olsen-formlen frem til, at kun omkring 85 ton ammoniumnitrat eksploderede, og omkring ti gange så meget baseret på overtrykket ved kanten af krateret.

Sådanne beregninger kan, hvis de udføres inden ulykken, danne grundlag for beslutninger om, hvilket beredskab der er behov for, samt hvor store mængder eksplosionsfarlige materialer det er forsvarligt at opbevare på et sted. I den forbindelse skal det bemærkes, at der for anlægget og naboanlæggene i Toulouse blev udført flere risikovurderinger i starten af 80'erne. Ved disse risikovurderinger [9] var de uheldsscenerier, som man beskæftigede sig med:

- Udslip fra en chlorbeholder. Dødelig effekt inden for 2500 m og irreversible helbredseffekter inden for 5000 m
- Udslip fra en ammoniakrørledning. Dødelig effekt inden for 600 m og irreversible helbredseffekter inden for 2500 m
- Momentant udslip af 46 kg fosgen i løbet 5 sek. Dødelig effekt inden for 450 m og irreversible helbredseffekter inden for 1250 m

Uheld med ammoniumnitrat blev ikke studeret, fordi en ammoniumnitrateksplosion kræver en kraftig detonator. Spørgsmålet er derfor: Hvad var detonatoren den 21. september i Toulouse?

Et angreb på Frankrig?

Umiddelbart efter eksplosionen var der rygter om et terroristangreb på Frankrig. Til støtte for denne teori var beretninger om, at en nylig ansat AZF-medarbejder af fransk-arabisk herkomst havde vist sympati for angrebet på Amerika ti dage før og havde brugt flere lag tøj til trods for det milde klima i Toulouse. En anden støtte for denne teori var et pseudo-interview med en medarbejder ved den franske sikkerhedstjeneste, der udtalte, at der havde fundet et terroristangreb sted i Toulouse, hvorfor sikkerheden omkring premierminister Jospin og præsident Chirac var øget. Socialisten Herve Duray [4,5] beretter også, at flere mennesker havde set et projektil over tagene med retning mod AZF. Alle disse informationer blev udbredt via RTL 1 og Europe 1. Rygterne om et terroristangreb har været så stærkt og vedvarende fremført af l'Express og le Figaro, at CGT [1] så sent som den 29. januar i år måtte udsende et dementi.

Den manglende detonator

Det er klart, at et missil fyret direkte ind i lageret med ammoniumnitrat sandsynligvis kunne igangsætte reaktioner

i ammoniumnitraten og medføre en detonation af hele lageret. Især da lageret indeholdt ammoniumnitrat med stor partikelstørrelse, der ikke umiddelbart ville kunne bruges i gødningsprodukter.

Spørgsmålet er imidlertid, om en proces startende med en kemisk reaktion kunne forårsage ulykken?

Nogle oplysninger tyder på, at der i bygningen kan have været nogle urene materialer indeholdende svovl- eller phosphorsyre samt nogle basiske produkter. Syrebaseraktionerne ville muligvis kunne generere den varme, der er nødvendig for at opvarme ammoniumnitraten til dekomponeringstemperaturen. Det ville resultere i en deflagration, som ved visse omstændigheder kan overgå til en detonation. En sådan overgang kræver, at ammoniumnitraten er over en kritisk størrelse.

Den hollandske forskningsinstitution TNO har demonstreret denne mulighed i laboratoriet [13]. En detonation giver anledning til betydeligt kraftigere trykbølger end en deflagration og ville derfor kunne forklare de betydelige skader eksplosionen i Toulouse forårsagede på større afstande. Ifølge TNO er detonationstrykket mellem 1 og 40 GPa, hvilket er betydeligt større end trykket ved en deflagration. En eftervisning af denne teori vil formodentlig kræve, at de forsøg TNO har udført gennemføres i noget større skala på et egnet sted og med materialer som ligner dem, der var til stede i lagerbygningen i Toulouse.

Foreløbigt resultat

Foreløbig har eksplosionen i Toulouse medført, at det i EU overvejes, om man bør skærpe kravene til planlægning af placering af farlige industrielle anlæg. Jeg tvivler dog på, at det hjælper, idet historien, både i Toulouse og andre steder i verden, viser, at selv om der er lavet regler for begrænsning af bymæssige aktiviteter i nærheden af et kemisk anlæg, så er politikere ofte, i evig jagt efter arbejdspladser, parat til at lave undtagelser for sådanne regler. Det skete også i Toulouse, efter der var indført begrænsninger i 1990.

En anden mulighed for at øge sikkerheden omkring ammoniumnitratfabrikation og -lagre, som er foreslået på baggrund af franske og hollandske undersøgelser [13] af sikkerheden omkring specielt off-spec ammoniumnitrat, ville være at ændre grænserne for ammoniumnitrat i Seveso II direktivet til betydeligt lavere grænser end de nuværende.

Det lyder sandsynligt, at overgangen fra deflagration til detonation er nødvendig for at forklare de observerede ødelæggelser i Toulouse. Forhåbentligt vil det lykkes Atofina-ELF, som ejer Azote de France, endeligt at bestemme mekanismen for eksplosionen i Toulouse. Det vil gavne

Afstand, m	Ødelæggelser	Forventet overtryk, kPa	Afstand ved ref. eksplosion, m	Mængde eksplo-deret, tons AN
25	Kraterrand	2.000	0,3	1.685
200	Firmahovedkvar-ter ubrugeligt	48	3,9	325
300	Forretning faldt sammen	69	3,0	2.370
500	Uddannelsesin-stitution ubruge-lig	34	4,9	2.460
2.200	Mindre ødelæg-gelser af uddan-nelsesinstitution	4,8	19,6	3.350
3.000	Knuste vinduer	0,7	76,0	145

Tabel 2. Beregnet mængde eksploderet ammoniumnitrat (AN) på baggrund af de observerede skader i forskellig afstand fra eksplosionen. Afstand ved referenceeksplosion er den afstand fra eksplosion af 1 kg TNT, der giver samme overtryk. Der er ved beregning af den eksploderede mængde AN taget hensyn til eksplosionens relative styrke sammenlignet med TNT.

alle andre producenter af ammoniumnitrat og derved også skabe et videnskabeligt grundlag for fremtidig lovgivning mht. lagring af forskellige typer ammoniumnitrat. Behovet for yderligere viden om ammoniumnitrat er bl.a. kommet til udtryk i et forslag til forskningsprojektet SAFRAN: Safety Research into Ammonium Nitrate under EU's 6. rammeprogram [6].

Hvor fejlbehæftet vore værktøjer end måtte være mht. at regne på eksplosioner og deres konsekvenser, specielt i bebyggede områder, så er det vigtigt ved planlægning af placering af kemiske anlæg både at tage hensyn til de mest sandsynlige uheld, som udslip af en giftig gas, og til værst tænkelige uheld, som eksplosion af et helt lager. Det er også vigtigt at have mod til at sige nej, selv om det måtte komme til at koste nogle arbejdspladser.

Atofina-ELF har besluttet ikke at reetablere produktionen i Toulouse.

E-mail-adresse

Niels Jensen: nj@kt.dtu.dk

Referencer:

1. A propos de l'explosion d'AZF (fransk regeringsdementi af rygter om at eksplosionen i Toulouse ikke var en ulykke) http://www.cgt.fr/03actual/actupg/france/2003/01/azf_figaro.htm
2. AZF Plant Explosion (billeder fra firmaet Prosims hovedkvarter efter eksplosionen) <http://www.prosim.net/Explosion.htm>
3. Chemical Safety Board's Chemical Incident Report Center (CSB CIRC) (nyhedsklip om eksplosionen) <http://www.csb.gov/circ/index.cfm>, og søg efter Toulouse
4. Explosion d'AZF, Toulouse: La vérité cachée <http://www.onnouncachetout.com/themes/actualite/azf.php>

5. Herve Duray »Explosion d'AZF à Toulouse: L'Etat ment...l'Etat ment... <http://www.pageliberate.org/article.php?aid=163>
6. INIRIS »SAFRAN: Safety Research into Ammonium Nitrate«, Expression of Interest 6th Framework Programme, 7th June 2002
7. Introduction to Naval Weapons Engineering - Warheads, <http://www.fas.org/dod-101/navy/docs/es310/warheads/Warheads.htm>
8. Lees F.P. »Loss Prevention in the Process Industries«, 2 Edition, Butterworths (1996)
9. L'explosion de l'usine AZF de Toulouse, <http://www.ac-toulouse.fr/histgeo/monog/azf/azf.htm>
10. Montoulouse.com - Édition Spéciale: Explosion à La Grande Paroisse (billeder af ødelæggelser fra eksplosionen <http://leterrier.homeip.net/toulouse/explosion.htm>)
11. Relative Effectiveness Factor of Various Explosives, International Hydrocut Technologies Corp.- Terminology and Resource Information <http://www.hydrocut.com/Terms/R.html>
12. Toulouse Accident - UNEP APELL (UNEP APELL) <http://www.unepie.org/pc/apell/disasters/toulouse/home.html>
13. Workshop on »AMMONIUM NITRATE« Joint Research Centre, European Commission 30 January to 1 February 2002 Ispra, Italy <http://mahbsrv.jrc.it/ispra-AN/ispra-AN-overview.html>

Nyt om... organometalliske forbindelser

Michael J. Morris i Sheffield skriver, at et organometallisk stof bør defineres som et stof, der indeholder carbon-metalbindinger.

Derfor er et stof som



ikke organometallisk – i modsætning til, hvad flere forfattere har skrevet. Stoffet er en enkel koordinationsforbindelse.

Bos

M.J. MORRIS 2003: Mislabeled compound. *Chemical & Engineering News*. 31. marts: 4

This is the seal

that helped the engineer | keep out the contamination | that would ruin the batch

that gets made into the vaccine | that keeps this baby healthy

Our selection of high performance seals, including FDA-compliant parts, offers the cleanliness and chemical resistance of PTFE with the added benefit of better sealing capabilities. When you specify Kalrez® perfluoroelastomer parts for pharmaceutical applications, you get more than a range of seals that outperform other elastomers and PTFE. Behind every seal is over 25 years of DuPont Dow experience and commitment, plus R&D teams that are constantly looking to improve performance and keep extractables to a minimum. Please contact our Danish Authorised Distributor: M-Seals at +45 49 13 02 05 or visit www.kalrez.com

Besøg os på
HI Techmessen
Stand F5000

M SEALS

Bybjergvej 13 - DK 3060 Espergærde
Tlf.: +45 49130205 Fax: +45 49130141
E-mail: Sales@M-Seals.dk



Kalrez®

A Product of DuPont Dow Elastomers