

Baggrund for indsats ved gasudslip

Tilstandsformer

Det er alene kombinationen af temperatur og tryk, der bestemmer, om et givent stof er en gas, en væske eller et fast stof. Ved at sænke temperaturen og/eller hæve trykket kan en gas omdannes til væske. Ved yderligere sænkning af temperaturen eller forøgelse af trykket kan væsken omdannes til et fast stof.

Processen, hvorved et stof går fra gasform til væskeform, kaldes kondensering eller fortætning. Kondensering af gas til væske kan ske ved nedkøling (kuldekondensering) eller ved at hæve trykket (trykkondensering). Kuldekondenseret gas kaldes i transportsammenhæng kølet, flydende gas, mens trykkondenseret gas kaldes fordråbet gas.

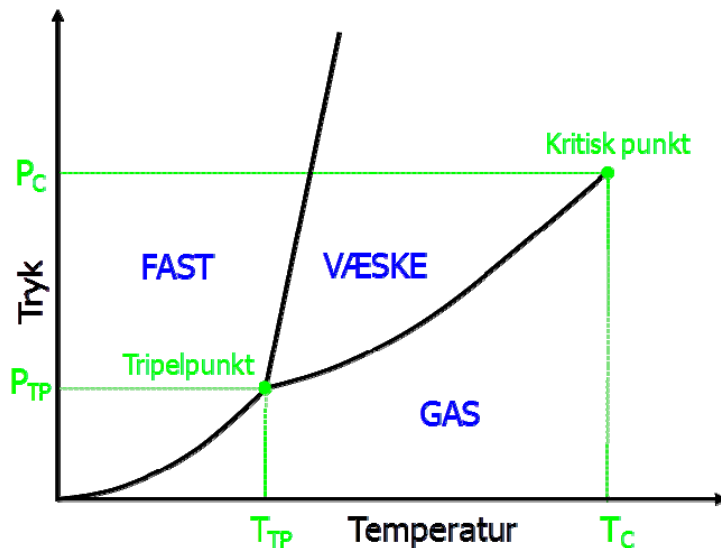
Tabel 1

Terminologi

Gas	Stof, der naturligt optræder som gas ved atmosfærisk tryk (1 bar) og temperatur (20 °C).
Komprimeret gas	Gas, der opbevares eller transporteres under tryk. Gassen findes på gasform i beholderen.
Fordråbet gas	Gas, der opbevares og transporteres som væske. Tilstanden er frembragt ved opbevaring under tryk (trykkondenseret gas).
Kølet, flydende gas	Gas, der opbevares og transporteres som væske. Tilstanden er frembragt ved opbevaring ved lav temperatur (kuldekondenseret gas).
Flydende gas	Fællesbetegnelse for gasser, der opbevares og transporteres som væsker. Betegnelsen dækker over såvel fordråbet gas (trykkondenseret gas) som kølet, flydende gas (kuldekondenseret gas).
Adsorberet gas	Gas, der opbevares eller transporteres adsorberet. Gassen findes adsorberet til et fast, porøst materiale i beholderen. Trykket i beholderen er mindre end atmosfærisk tryk (<1 bar) ved en temperatur på 20 °C.

Kritisk punkt

For alle gasser er der en temperatur over hvilken, det ikke længere er muligt alene med tryk at kondensere gassen til en væske. Denne temperatur kaldes den kritiske temperatur og varierer fra stof til stof. Trykket, der kræves for at holde en gas kondenseret ved den kritiske temperatur, kaldes det kritiske tryk, og kombinationen af kritisk temperatur og kritisk tryk kaldes det kritiske punkt. Dette er illustreret i fasediagrammet i figur 1, hvor trykket er afbildet som funktion af temperaturen. Det kritiske punkt er angivet med en grøn plet og den tilhørende kritiske temperatur angivet ved T_C og det kritiske tryk ved P_C . Når en linje i fasediagrammet krydses som følge af ændring i temperatur og/eller tryk sker der en faseændring.



Figur 1.

Betingelsen for at kondensere en gas til en væske er altså først og fremmest, at den afkøles under den kritiske temperatur. For mange gasser (ammoniak, chlor, carbondioxid, svovldioxid, ammoniak m.fl.) ligger den kritiske temperatur over stuetemperatur, hvilket betyder, at de kan kondenseres blot ved anvendelse af et tilstrækkeligt stort tryk. De vil derfor kunne opbevares og transporteres som fordråbet gas. For chlor betyder dette, at der ved 144 °C (chlors kritiske temperatur) kræves et tryk på 77 bar (chlors kritiske tryk) for at omdanne gasformig chlor til væske, mens intet tryk uanset størrelse vil kunne gøre det samme ved temperaturer over 144 °C. Ved lavere temperaturer kræves et mindre tryk, der vil kunne aflæses i fase-diagrammet for chlor.

Tripelpunkt

Carbondioxid opbevares og transporteres også på fast form som tøris. Ved atmosfærisk tryk findes carbondioxid kun som gas og som fast stof. På fase-diagrammet i figur 1 svarer dette til, at atmosfæretryk ligger under punktet mærket tripelpunkt. Carbondioxid kan med andre ord ikke smelte ved atmosfæretryk, men kun ved et højere tryk. Ved at hæve temperaturen vil man derfor se en faseovergang fra fast stof til gas, uden at carbondioxid optræder på væskeform. Carbondioxid sublimerer. En forudsætning for transport af flydende carbondioxid er derfor, at trykket er over tripelpunkttrykket (angivet ved P_{TP} på fase-diagrammet i figur 1), som er 5,185 bar ved tripelpunkt-temperaturen på -56,6 °C (angivet ved T_{TP} på fase-diagrammet i figur 1). For de fleste øvrige stoffer ligger tripelpunktet dog under stuetemperatur og atmosfærisk tryk, hvorfor stofferne ved atmosfærisk tryk ændrer fase fra fast stof til væske til gas i takt med, at temperaturen stiger.

I tabel 2 angives udvalgte gassers smeltepunkt, kogepunkt, kritiske temperatur, kritiske tryk og ekspansionsratio ved tilstandsændring fra væske til gas. Smeltepunkt og kogepunkt er angivet ved atmosfærisk tryk (1 bar). Tabellen er sorteret efter faldende kritisk temperatur og baseret på data fra Air Liquide Gas Encyclopedia.

Tabel 2

Stof	Smeltepunkt °C	Kogepunkt °C	Kritisk temp. °C	Kritisk tryk bar	Ekspansions- ratio*
Carbonylchlorid	-128,0	7,5	182,0	56,7	1:337
Nitrogendioxid	-11,2	21,1	157,8	101,3	1:424
Svovldioxid	-76,0	-10,1	157,6	78,8	1:535
Vinylchlorid	-153,8	-13,8	156,5	55,9	1:365
Butan	-138,0	-0,5	152,0	38,0	1:239
Chlor	-101,0	-34,1	144,0	77,0	1:521
Ammoniak	-78,0	-33,5	132,4	112,8	1:947
Hydrogensulfid	-86,0	-60,2	100,0	89,4	1:638
Propan	-187,7	-42,1	96,6	42,5	1:311
Propen	-185,3	-47,8	91,0	46,1	1:388
Hydrogenchlorid	-114,8	-85,1	51,4	82,6	1:772
Dinitrogenoxid	-91,0	-88,5	36,4	72,5	1:662
Acetylen	-84,0	-83,8	35,1	61,9	1:663
Carbondioxid	Sublimerer	-78,5	31,0	73,8	1:845
Ethen	-169,2	-103,8	9,5	50,8	1:482
Methan	-182,5	-161,6	-82,7	46,0	1:630
Nitrogenoxid	-163,6	-151,8	-93,0	64,9	1:1040
Oxygen	-219,0	-183,0	-118,6	50,4	1:854
Argon	-189,0	-185,9	-122,3	49,0	1:835
Carbonmonoxid	-205,0	-191,6	-140,3	35,0	1:674
Nitrogen	-210,0	-195,9	-147,0	34,0	1:691
Hydrogen	-259,0	-252,8	-240,0	13,0	1:844
Helium	-272,2	-269,0	-268,0	2,3	1:748

*: Volumenforøgelse ved tilstandsændring fra væske til gas.

Transport af gasser

Gasser transporteres primært som komprimeret gas eller som flydende gas. En given mængde af et stof på gasform fylder langt mere end den samme mængde på væskeform. Fordampning af én liter væskeformig chlor (ved 1 bar og -34,1 °C) giver eksempelvis 521 liter gasformig chlor (ved 1 bar og 15 °C). Rumfangsforøgelsen, eller ekspansionsratioen, ved tilstandsændring fra væske (ved 1 bar og stoffets kogepunkt) til gas (ved 1 bar og 15 °C) for udvalgte gasser er angivet i tabel 2. Der er på grund af denne betragtelige volumenforøgelse store transportmæssige fordele ved at transportere gasser som flydende gas.

Transportformer

En tankvogn med fordråbet gas må maksimalt fyldes 85-90 % med flydende gas. Dette skyldes, at den flydende gas udvider sig, hvis temperaturen stiger. Resten af tankens indhold vil være dampe fra den fordråbede gas og en mindre mængde atmosfærisk luft. Transport af fordråbede gasser sker i uisolerede tanke, hvilket betyder, at indholdet i tanken kan have omgivelsernes temperatur. Ofte vil indholdet dog være kølet ved transportens start, og trykket derfor være mindre. Under transporten vil indholdets temperatur og tryk variere. Hvis tanktemperaturen stiger, medfører dette, at trykket i tanken stiger. Tilsvarende vil et fald i tanktemperaturen medføre et fald i trykket. Eksempelvis vil trykket i en tankvogn med flydende chlor være 1 bar (altså atmosfærisk tryk) ved -34,1 °C (chlors kogepunkt), mens en tanktemperatur på 25 °C medfører et tryk på 7,8 bar (chlors damptryk ved 25 °C). Tankene er udstyret med overtryksventiler, der sikrer, at tanken ved opvarmning ikke risikerer at tryksprænge.

For mange andre gasser ligger den kritiske temperatur betydeligt lavere, så en kondensering først kan gennemføres efter stærk afkøling. Disse gasser transporteres derfor som kølet, flydende gas eller som komprimeret gas afhængig af anvendelse. Kølet, flydende gasser transporteres i termoisolerede cryotanke, der typisk ikke er lavet til højt tryk. Opvarmning af væsken vil medføre trykstigning, hvorfor sikkerhedsventiler bruges til trykaflastning i tilfælde af utilsigtet trykstigning.

Visse gasser til industriel anvendelse transporteres også som adsorberet gas. Ved adsorption forstås, at gassen er bundet til et porøst fast stof, typisk aktiveret kulstof. Trykket i beholderen er under eller lig med atmosfærisk tryk (1 bar) ved 20 °C, og temperaturen vil følge omgivelsernes temperatur. Den adsorbere gas vil derfor ikke optræde som en egentlig gas, men mere som et fast stof, der kan frigive gas ved tilslutning af et vakuum eller ved varmpåvirkning. Gassen er så bundet til adsorptionsmidlet, at den ikke vil afgives til omgivelserne ved utilsigtet skade på beholderen. Varmepåvirkning, eksempelvis fra en brand, vil dog medføre afgivelse af gassen. Indsats ved uheld med adsorbere gas beskrives derfor ikke yderligere.

I tabel 3 angives transportformer for udvalgte gasser grupperet efter gasserens primære fare. Bemærk, at den samme gas kan transporteres på flere forskellige former og derfor optræde i mere end én kolonne.

Tabel 3

Primær fare	Transporteres komprimeret	Transporteres fordråbet	Transporteres kølet, flydende	Transporteres fast	Transporteres opløst
Brandfarlig	Hydrogen Methan Propen	Propan Butan Ethen	Hydrogen Methan Ethen		Acetylen
Giftig	Hydrogensulfid Nitrogenoxid Carbonmonoxid	Ammoniak Chlor* Svovldioxid Nitrogendioxid Carbonylchlorid Hydrogenchlorid Vinylchlorid			
Andet	Nitrogen Oxygen Helium Argon	Carbondioxid Dinitrogenoxid	Nitrogen Oxygen Carbondioxid Argon Dinitrogenoxid	Carbondioxid	

*: Kan også transporteres adsorberet.

Acetylen transporteres som opløst gas. Acetylen er meget ustabil under tryk og transporteres derfor opløst i acetone, der er opsugt i en porøs masse. Ved et tryk på 10 bar kan én liter acetone opløse 250 liter acetylen.

Indsats ved gasuheld

Transportformen, udslipsomstændigheder, farlige egenskaber og vandopløselighed har stor indflydelse på den måde den optimale indsats ved gasuheld gennemføres. Konkrete anvisninger for indsats ved specifikke gasser er anført på de enkelte indsatskort. Helt overordnet gælder dog, at den primære indsats ved gasudslip består i at reducere konsekvenserne for personer i fareområdet, hvilket typisk sker ved at begrænse udslippet. Håndtering af udslip af fordråbede gasser vurderes at udgøre en særlig risiko, hvorfor disse er beskrevet særskilt nedenfor.

Transportformen er af afgørende betydning for udslippets samlede størrelse. Indholdet af komprimeret gas i en tank er mindre per volumenenhed end for flydende gas, da de komprimerede gasser fylder mere. Et uheld, der forårsager hul i en beholder med komprimeret gas, giver derfor typisk mindre fareområder, selvom det ikke vil være muligt at opsamle den undslupne gas.

Kølet, flydende gas transporteres stærkt nedkølet og ved lavere tryk, begge dele faktorer, der bevirker en mindre fordampning i forbindelse med et uheld end for fordråbede gasser. Kølet, flydende gasser kan til gengæld kondensere andre gasser grundet den lave temperatur. Kølet, flydende nitrogen (kogepunkt på $-195,9$ °C) vil eksempelvis kunne kondensere oxygen (kogepunkt på $-183,0$ °C) og dermed øge koncentrationen af oxygen og forårsage antændelse. Kølet, flydende gassers lave temperaturer medfører også risiko for stoppede rørføringer grundet dannelse af is fra luftens indhold af fugt.

Med udslipsumstændigheder tænkes primært på, hvorvidt en læk i en tank med flydende gas befinder sig over eller under væskeoverfladen. Såfremt et hul i en tank opstår under væskeoverfladen, vil udslippets størrelse typisk være størst. Et hul på 2 cm i diameter i en tank med 65 t chlor ved en temperatur på 25 °C vil give markant forskellige udslip afhængig af hullets placering. Et hul i toppen af tanken vil i løbet af den første time medføre et udslip på 1.830 kg og en maksimal udslipshastighed på 0,56 kg/s. Var hullet derimod i bunden af tanken, ville der på en time ske et udslip af 29.809 kg chlor med en maksimal udslipshastighed på 8,5 kg/s.

Indsatstaktikken afhænger også af gassens farlige egenskaber, herunder om gassen er brandfarlig, giftig eller blot fortrænger luftens indhold af oxygen. Hvis gassen er vandopløselig, skal det prioriteres at anvende vandtåge til at forsøge at slå skyen ned, både for at minimere fareområdet og for at mindske risikoen for antændelse af brandfarlige gasser. Ved brug af vandtåge til at slå en gassky ned kræves mindst 1.000 L/min. Hvis gassen ikke er vandopløselig, kan skyen ikke slås ned med vand, men søges styret væk fra udsatte personer. Bemærk, at visse gasser, eksempelvis hydrogen, brænder med en usynlig flamme, der kan være svært at erkende uden termiske kamera.

BLEVE

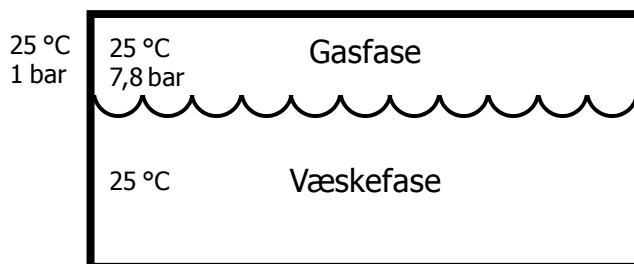
For flydende, brandfarlige gasser er der på indsatskortet angivet risiko for BLEVE. BLEVE er en forkortelse for **B**oiling **L**iquid **E**xpanding **V**apor **E**xplosion, hvilket er tryksprængning af en lukket beholder, hvori en væske er opvarmet til temperaturer væsentligt over væskens kogepunkt ved atmosfærisk tryk. Hvis en BLEVE opstår, kan fragmenter fra tanken udslynges hundredvis af meter. Denne fare bevirker, at risiko for BLEVE udløser en sikkerhedsafstand på 1.000 m i indsatskortene.

Alle væsker opvarmet til temperaturer væsentligt over deres kogepunkt kan give anledning til tryksprængning af en beholder. En særlig risiko opstår, hvis væsken i beholderen er brandfarlig og en gas ved atmosfærisk tryk, da antændelse kan resultere i dannelsen af en stor ildkugle. Størrelsen af ildkuglen afhænger af tanken og mængden af udstrømmende, flydende gas, men ildkugler på op til 100 m i diameter er ikke ualmindelige.

Ved kraftig opvarmning er sikkerhedsventilerne ikke altid tilstrækkelige til at udligne trykket. BLEVE som følge af brandpåvirkning kan i værste fald ske på få minutter, hvis ikke effektiv køling af tanken og slukning af brand i omgivelserne prioriteres højt. Der kræves store mængder kølevand og gerne 2.000 L/min for hvert område af tanken, der brandpåvirkes.

Særlige forhold ved uheld med fordråbet gas

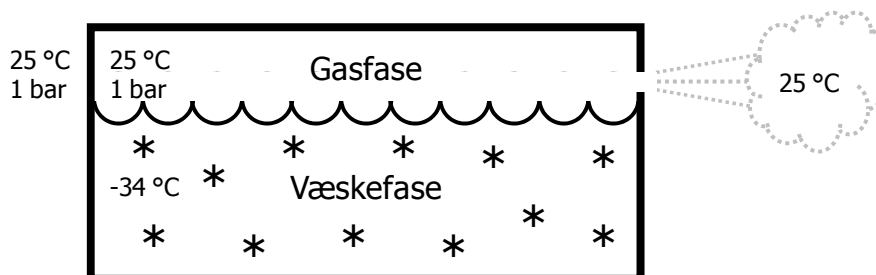
Beskrivelsen af uheld med en fordråbet gas tager udgangspunkt i en transport af chlor. Tankindholdet har omgivelsernes temperatur på 25 °C, og trykket på 7,8 bar inde i tanken svarer til chlores damptryk ved 25 °C. Udgangssituationen er illustreret i figur 2.



Figur 2.

Hul i gasfasen

Et hul i chlortanken over væskeoverfladen vil medføre, at overtrykket af chlor undslipper fra tanken. Chlor er en gas ved atmosfærisk tryk og stuetemperatur og vil derfor naturligt søge at overgå fra væske til gas. Dette kræver en stor mængde varmeenergi fra den væskeformige chlor, der er tilbage i tanken. Den flydende chlor i den trykløse tank vil derfor afkøles under voldsom kogning ned til kogepunktet på -34 °C. Da tanken ikke er isoleret, vil indholdets lave temperatur typisk give frost på ydersiden af tanken under væskeoverfladen. Når væsken har nået kogepunktet, vil den herefter stå og koge på grund af tilførsel af varmeenergi udefra. Ved kogningen sker der en fortsat afdampning, men udslippet vil gradvist aftage, indtil der kun afdamper en ringe mængde. Det vil ikke være muligt at opsamle den undslupne gas. Situationen ved et hul i gasfasen på en chlortank er illustreret i figur 3.



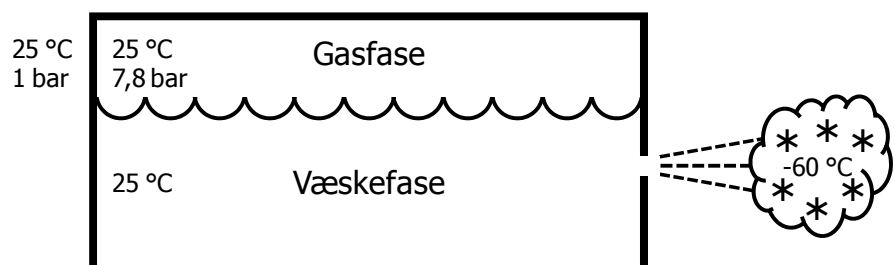
Figur 3.

Afhængig af stoffets vandopløselighed kan gassen eventuelt slås ned med vandtåge. Dette vil være effektivt ved ammoniakudslip, men ikke have effekt på chlor. Ved anvendelse af vand er det vigtigt ikke at ramme direkte på tanken, da vandet vil bevirke en markant opvarmning af tankens indhold og derved øge afdampningen. Vær i den forbindelse opmærksom på frost på ydersiden af tanken, der indikerer, at hullet er i gasfasen.

Ved udslip af en brandfarlig gas kan gasskyen forsøges styret med spredte vandstråler, hvilket giver en mindre risiko for antændelse. Hvis gassen allerede er antændt, stoppes gasudstrømningen, inden branden slukkes, da der ellers er fare for genantændelse og eksplosion. Kan udslippet ikke stoppes, afbrændes den udstrømmende gas under effektiv køling af tanken med vand.

Hul i væskefasen

Et hul i chlortanken under væskeoverfladen vil medføre, at tankens overtryk vil presse den flydende gas ud af tanken. Overtrykket i tanken afhænger meget af indholdets temperatur. Når væsken forlader tanken, typisk som en voldsom jetstråle med en hastighed på op til 100 m/s, vil den omdannes til gas under voldsom afkøling ned til temperaturer på -60 til -70 °C. Den flydende gas i tanken vil derimod ikke nedkøles, da tanken fortsat er under tryk. Udstrømningen fortsætter, indtil væskeoverfladen er under hullet, hvorefter udslippet minder om et udslip i gasfasen som beskrevet ovenfor. Ved hul i væskefasen bør impaktering (genkondensering) forsøges. Om muligt kan det forsøges at vende tanken, så hullet kommer over væskeoverfladen. Den chlor, der omdannes til gas, kan ikke opsamles. For ikke-vandopløselige gasser som eksempelvis chlor kan gassen ikke slås ned med vandtåge, men i bedste fald søges styret væk fra truede personer. Ved udslip af vandopløselige fordråbede gasser kan gassen slås ned med vandtåge. Dette vil eksempelvis være effektivt ved ammoniakudslip. Ved anvendelse af vand i forbindelse med udslip fra væskefasen er det mindre kritisk at ramme tanken. Al unødvendig opvarmning af tankens indhold, med øget afdampning til følge, bør dog søges minimeret. Ved udslip af en brandfarlig gas kan gasskyen forsøges styret med spredte vandstråler, hvilket giver en mindre risiko for antændelse. Brandfarlige gasser bør ikke forsøges impakteret (genkondenseret), da der ved brug af impakteringstragt kan være risiko for antændelse grundet statisk elektricitet. Hvis gassen er antændt, stoppes gasudstrømningen, inden brand slukkes, da der ellers er fare for genantændelse og eksplosion. Kan udslippet ikke stoppes, afbrændes den udstrømmende gas under effektiv køling af tanken med vand. Hul i væskefasen på beholdere indeholdende fordråbede gasser resulterer i en meget hurtig frigivelse af store mængder gas og medfører derfor risiko for meget store fareområder. Situationen ved et hul i væskefasen på en chlortank er illustreret i figur 4.

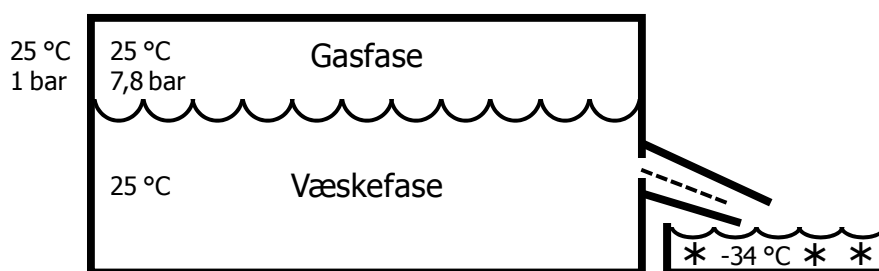


Figur 4.

Impaktering

Impaktering (genkondensering) mindsker afdampning ved udslip af fordråbede gasser, som har et kogepunkt over ca. -40 °C. Impaktering kan alene anvendes ved udslip fra væskefasen og udnytter, at fordråbede gasser nedkøles ved fordampning. Indeslutning i tragt eller presenning samler aerosol-dråberne og holder samtidigt på kulden, hvorved væsentlige mængder af

udslippet bevares på væskeform. Der er således ikke tale om genkondensering i fysisk-kemisk forstand, idet den allerede afgivne gas ikke ændrer tilstandsform fra gas til væske. Impaktering kan således betragtes som "dråbefastholdelse" eller "væskebevarelse". Impakteringstragten ender i et kar, tank eller anden beholder, hvor den fordråbede gas opsamles. Opsamlingsbeholderen kan være tom og blot bruges til opsamling af den flydende gas, eller den kan være delvist fyldt med en væske, der kan binde den opsamlede gas. En beholder med væske til opsamling af gas kaldes en scrubber. Eksempelvis er ammoniak vandopløselig, hvorfor ammoniak forsøges overført til en scrubber med vand. Ved 25 °C kan der bindes op til 300 kg ammoniak per 1.000 L vand. Chlor kræver en scrubber indeholdende en vandig opløsning af natriumhydroxid (kaustisk soda), der kan binde chlor som en opløsning af hypochlorit. Føres den flydende gas over i et tomt opsamlingskar, er situationen i karret den samme som ved et hul i gasfasen beskrevet tidligere. Indholdet vil nedkøles til gassens kogepunkt, og afdampningen vil gradvist aftage. For bedre at kunne holde på kulden kan karret overdækkes med presenning. Låget må dog ikke være tætsluttende, da der så vil opbygges tryk. Impaktering kan ikke anbefales til brandfarlige gasser grundet risiko for antændelse. Situationen under impaktering af en chlortank er illustreret i figur 5.



Figur 5.

Særlige forhold for chlor

For chlor gælder det særlige forhold, at chlor ved temperaturer under 10 °C i kontakt med vand kan danne såkaldt chloris (hydrat dannet af chlor og otte vandmolekyler, $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Dannelse af chloris kan medvirke til at reducere udslippets størrelse og kan ske af sig selv ved reaktion med luftens indhold af vand, men også til en vis grad udnyttes offensivt ved at bruge vandtåge på selve udslipspunktet. Dette skal kun forsøges under helt særlige omstændigheder, da det strider mod den almene regel om at undgå at bruge vand på tanken for at undgå opvarmning.

Kemisk dannelse af gas

Gasuheld kan ske som følge af udslip af gas fra beholdere, men også som følge af kemisk reaktion mellem to eller flere stoffer. Der kan eksempelvis være tale om stoffer, der utilsigtet sammenblandes, eller reaktion mellem et stof og luftens indhold af vand.

Brand er også en kemisk reaktion, der vil medføre dannelse af en lang række gasformige forbrændingsprodukter. Indholdet af gasser i brandrøgen vil være meget afhængig af det brændende materiale, tilførslen af ilt og brandens temperatur.

Fælles for de fleste scenarier, hvor gas dannes som følge af kemisk reaktion,

vil dog være, at den dannede mængde af gas vil være mindre end et udslip fra en tank med en tilsvarende gas. Dette afspejles i den angivne mindste sikkerhedsafstand på indsatskortene, der eksempelvis for fordråbede sundhedsfarlige gasser, reduceres fra 300 m til 100 m.

