

## GAS- EN STOFEXPLOSIES

door Dr. W. P. Jorissen,  
oud-lector in de anorg. en phys. chemie  
te Leiden.

Spr. wijst er allereerst op dat deze ontploffingen slechts één onderdeel zijn van het uitgebreide onderwerp „Explosieve reacties”.

Indien een stof of mengsel van stoffen, op één plaats tot reactie gebracht, zoveel warmte doet ontstaan dat de reactie door de massa kan voortschrijden, spreekt men van een explosieve reactie. Of de snelheid, groot of klein is, of er gassen ontstaan of niet, is bijzaak (natuurlijk niet voor de praktijk!).

Een eenvoudig voorbeeld is de reactie tussen ijzer en zwavel. In een daartoe geschikte verhouding gemengd, zal men, ook bij buitensluiting van lucht, een plaatselijk door een verwarmde glazen staaf ingeleide reactie zien voortschrijden zonder vorming van gasen (een geringe hoeveelheid zwaveldamp niet in aanmerking nemend).

Een tweede, eveneens gemakkelijk te demonstrenen, voorbeeld is de in kaliumbichromaat voortschrijdende reactie, indien men deze stof plaatselijk op voldoende hoge temperatuur brengt.

Deze proef, die tijdens de voordracht werd getoond, is tevens een voorbeeld van „inwendige verbranding”. Het kaliumbichromaat kan men, om dit duidelijk te maken, beschouwen als een verbinding van ammoniak, water en chroomzuuranhydride. Laatstgenoemde stof kan zoveel zuurstof afstaan als nodig is om de ammoniak tot stikstof en water te verbranden. Zij gaat daarbij over in het groene chroomtrioxyde.

De reactievergelijking  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  geeft alleen het begin en het einde der reactie aan.

Bij het voorbeeld zwavel en ijzer werd reeds gesproken van een „geschikte verhouding”. Slechts tussen twee grenzen neemt men een voortschrijdende reactie waar. Hetzelfde wordt opgemerkt, indien men mengsels van waterstof en zuurstof, waterstof en chloorgas, mijn gas en lucht, enz. op hun ontplofbaarheid onderzoekt. Die grenzen duidt men aan met de namen beneden- en boven-explosiegrens.

Neemt men acetyleen en lucht of zuurstof, dan ligt de benedengrens bij het acetyleen zelf; ook zonder aanwezigheid van zuurstof kan men er een explosieve reactie in opwekken. Bij het uiteenvallen in koolstof en waterstof komt n.l. warmte vrij; het is een endotherme verbinding.

Een geprojecteerde tabel toonde aan, hoe sterk de explosiegrenzen bij de verschillende gasvormige mengsels uiteenlopen en hoe, bijv. bij het bepalen van deze in een buis, de grenzen afhankelijk zijn van boven- en benedenontsteking en de breedte der buis. Door de diameter van deze steeds kleiner te maken, brengt men de grenzen meer en meer naar elkaar toe. Tenslotte wordt een voortschrijdende reactie niet meer waargenomen. Bij een der eerste modellen van de veiligheidslamp van Davy kon het mengsel van lucht en mijn gas slechts toetreden tot de vlam door een aantal nauwe buisjes. Trad nu in de lamp een explosieve reactie op, dan kon deze door de buisjes niet voortschrijden naar buiten en daar een mijn gasontploffing veroorzaken. (Later werd metaalgaas met openingen van zekere grootte gebruikt).

Laat men een brandbaar gas uit een buisje stromen en steekt men het aan, dan heeft men in de vlam weer te maken met een explosieve reactie. Aan het reagerende mengsel wordt door het buisje het brandbare gas toegevoegd, de omringende lucht voert de nodige hoeveelheid zuurstof aan.

Doet men het zuurstofgehalte der lucht dalen door opzettelijke toevoeging van stikstof of (en) koolzuurgas of door de vlam in een besloten ruimte te doen branden, dan vindt bij daling van het zuur-

stofgehalte beneden zekere grens doving van de vlam plaats. Deze grens is zeer verschillend voor verschillende vlammen. Menige vlam wordt in een afgesloten ruimte reeds gedoofd, wanneer het zuurstofgehalte nog groot genoeg is om een mens het ademen mogelijk te maken.

Er zijn ook andere middelen beproefd om de explosiegrenzen van gasvormige mengsels tot samenvallen te brengen, dus het optreden van gasontploffingen te voorkomen.

De dampen van talrijke anorganische en organische stoffen zijn op hun dovende werking bijv. ten opzichte van explosieve methaan-lucht-mengsels in spr.'s laboratorium onderzocht. In menig geval bleken weinige procenten van de toegevoegde damp reeds voldoende te zijn voor de doving. Dit opent de mogelijkheid tot het veilig wegventileren van een plaatselijke opeenhoping van methaan na toevoeging van zulk een dover. Al bevindt zich de praktische toepassing nog slechts in een beginstadium, voor de theorie der explosieve reacties, volgens welke deze reacties als kettingsreacties worden beschouwd, zijn de resultaten van groot belang.

Belangstellenden in deze doving vinden nadere bijzonderheden in Dr. P. A. Jonquière's dissertatie „De verhinderingsmiddelen van methaan-lucht-explosies door doovers”. (Leiden, 1934, 111 blz.). Met een der daar genoemde stoffen zijn in een buitenlandse mijn proeven verricht.

Reeds geruime tijd is in steenkolenmijnen een of ander „steenstof” (een uiterst fijn gemalen gesteente) in gebruik ter verhinderingsmiddelen van het voortschrijden ener optredende mijngasontploffing. De plotselinge luchtverplaatsing doet n.l. het op de steenstofgordels liggend stof verstuiven en een stofgordijn ontstaan dat bij voldoende dichtheid de doving teweeg brengen.

In spr.'s laboratorium is op verschillende wijzen de dovende invloed van een aantal stoffen dienaangaande onderzocht. Het toestel, dat praktisch de beste reproduceerbare resultaten gaf is afgebeeld in bijgaande figuur.

Het voornaamste onderdeel is een verstuiwingsinrichting, die reeds bij onderzoekingen over stofexplosies in spr.'s laboratorium dienst deed. Een kolf (inhoud bijv.  $\frac{1}{2}$  liter) met twee zijtuben is in de naar beneden gekeerde hals voorzien van een stop P, die een koperen buis F doorlaat. De afsluiter D bestaat grotendeels uit week ijzer. Het bovenste conische gedeelte bestaat uit eboniet; het past nauwkeurig in het conische gedeelte van de buis F (voor volkomen afsluiting dient een geringe hoeveelheid vet). De conus wordt aangedrukt door de veer E, waarvan de spanning wordt geregeld door de schroef G. Stelt men een electromagneet in werking, dan wordt de afsluiter D omlaag getrokken en kan een hoeveelheid gas of gasmengsel, dat onder zekere druk staat, door de buis F in de kolf stromen. bevindt zich op het schaalte H een hoeveelheid stof, dan wordt deze verstoven.

Twee platina draden, die bij N elkaar op zekere kleine afstand naderen (rechts van de kolf afzonderlijk getekend), veroorloven het overspringen van elektrische vonken van bepaalde intensiteit.

Bij de toepassing van dit toestel voor het thans beoogde onderzoek, geschiedde de verstuiwing van gewogen hoeveelheden van verschillende gedroogde zouten (bepaalde zeeffractie) door middel van een gedurende zeer korte tijd (0.27 sec.) uit de drukfles A (overdruk 13.3 cm. kwik) toestromende hoeveelheid methaan. Deze hoeveelheid methaan gaf met de in de kolf aanwezige lucht een ontplofbaar mengsel (bij een overdruk van 13.0 cm. werd slechts nu en dan een ontploffing waargenomen). De vonken, waarmede de ontplofbaarheid onderzocht werd, begonnen over te springen 0.03 sec. voordat de electromagneet in werking trad en eindigden 0.06 sec., nadat de methaantoevoer weer was afgesloten. Kwam de hoeveelheid der op het schaalte (juist onder de verstuiwingsbuis) gebrachte stof boven zekere grens, dan geschiedde geen ontploffing. Desgewenst kon men na 0.64 sec. (in welke tijd de stof gelegenheid had te bezinken) de vonken nog eens doen overspringen; steeds trad dan een explosie op.

Bijzonderheden over de hierboven aangeduide handelingen, o.a. de wijze, waarop gezorgd werd, dat de genoemde tijden steeds dezelfde waren, vindt men in de oorspronkelijke verhandeling \*) beschreven.

Vermeld zij nog, dat de gebruikte stoffen bij 120° C. gedroogd waren en dat steeds de zeeffractie 830-831 werd gebruikt, n.l. dat gedeelte, hetwelk door de openingen, wijd 0.105 mm. (normaalzeef 831), heenging en bleef liggen op de zeef met openingen, die 0.075 mm. wijd waren (normaalzeef 830). De volgende dovingsgrenzen werden waargenomen, uitgedrukt in milligrammen:

lithiumfluoride . . . . .	<1
lithiumsulfaat . . . . .	40—42
natriumfluoride . . . . .	<1.5
natriumchloride . . . . .	<2
natriumbromide . . . . .	4—6
natriumjodide . . . . .	5—7
kaliumfluoride . . . . .	1—2
kaliumchloride . . . . .	8—9
kaliumbromide . . . . .	8—9
kaliumjodide . . . . .	9—10
calciumfluoride . . . . .	2—3
gemalen vloeispaath . . . . .	<1
bariumchloride . . . . .	35—38
bariumnitraat . . . . .	35—38
bariumsulfaat . . . . .	38—40
bariumoxyde . . . . .	23—25

Ook enige soorten „steenstof” werden onderzocht (in gebruik in steenkoolmijnen); gevonden werden als dovingsgrenzen voor Hendrikklei 15—18 mg, Duitse kalkstof 12 mg, Mauritsmergel, 4 mg, en Mauritssteenstof 19 mg.

---

\*) In het Engels verschenen in het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 59, 957 (1940).

Tussen de verschillende proeven werd van tijd tot tijd opnieuw de dovingsgrens van kaliumchloride bepaald, ten einde zekerheid te hebben, dat het toestel steeds op dezelfde wijze functioneerde en dus reproduceerbare grenzen leverde.

Opvallend is de dovende werking van de verbindingen van metalen met fluor, waarbij het lithiumfluoride in 't bijzonder de aandacht trekt; ook zou het mineraal vloeispaath (calciumfluoride) zeer fijn gemalen, dienst kunnen doen, of een volgens het beschreven toestel ongeveer even krachtig werkend steenstof.

Alvorens van de gasexplosies af te stappen, moet nog even de aandacht worden gevestigd op een gas, dat meestal als niet brandbaar wordt beschouwd en toch tot ontploffingen aanleiding heeft gegeven, nl. het ammoniakgas. Dit gas is sterk oplosbaar in water; de oplossing is bekend onder de oude naam „ammonia liquida”, daterend uit de tijd toen het in vloeibare toestand gebrachte droge gas nog niet in gebruik was gekomen, zoals thans vooral voor ijsmachines het geval is. Ontsnapt het gas uit de stalen cylinders of andere toestellen, waarin het aanwezig is, dan vormt het in voldoende concentratie met lucht een ontplofbaar mengsel. Bekend is de hevige explosie die een aantal jaren geleden bij het repareren van een ammoniakijsmachine in de kelder van een „lunchroom” te Rotterdam optrad; de ontsteking geschiedde door een bij het solderen toegepaste vlam van hoge temperatuur.

Ook andere koelmiddelen zijn, en naar bleek terecht, op hun gevaarlijkheid voor ontploffingen onderzocht. Men vindt hierover bijzonderheden in de dissertatie van Dr. Ir. A. M. van Deventer „Explosiviteit van koelmedia. Vlamtrajecten en explosiegebieden” (Leiden, 1936, 120 blz).

Van ten minste evengroot belang als de beveiliging van fabrieken en andere bedrijven tegen gasontploffingen is die tegen **s t o f o n t p l o f f i n g e n**. Het stof, dat bij de bewerking van alle brandbare vaste materialen verkregen wordt, kan, mits goed ver-

stuijbaar, aanleiding geven tot een stofontploffing. Slechts is nodig, dat het stof in de stofwolk een zekere concentratie heeft bereikt: de benedenexplosiegrens. De stofconcentratie stijgt in de praktijk zelden tot de bovenexplosiegrens. Treedt door de aanwezigheid van een vlam, een vonk of een voorwerp van voldoende hoge temperatuur een ontploffing van de stofwolk op, dan is de uitwerking veel noodlottiger dan bij een gasexplosie. Naast de drukverhoging tengevolge van de ontwikkelde warmte geeft de omzetting van de vaste stofdeeltjes tot gassen een veel grotere uitzetting dan bij explosieve gasmengsels optreedt.

De gasmengsels die uit de vaste deeltjes ontstaan zijn dikwijls niet brandbaar. Dit weerlegt de, vooral vroeger, vaak uitgesproken mening dat stofexplosies ten slotte gasexplosies zouden zijn. Trouwens, men kan ook explosies waarnemen bij stofwolken van ontvet aluminiumpoeder, dat toch bij verbranding geen gassen oplevert.

De foto's van de door stofexplosies uiteengeslagen gebouwen tonen duidelijk de geweldige verwoestingen. (Gebrek aan tijd bellette het projecteren van de verzameling daarop betrekking hebbende lantaarnplaatjes). In steenkoolmijnen kan een mijngasontploffing door het verstuiven van steenkoolstof een nog heviger stofontploffing ten gevolge hebben. Vandaar de noodzakelijkheid het steenkoolstof met een voldoende hoeveelheid steenstof te bedekken of (en) te mengen. Ook daar speelt de geaardheid van dit steenstof een grote rol. Voor de beveiliging van fabrieken, werkplaatsen en pakhuizen tegen stofontploffingen ligt het rookverbod naast het vermijden van het ontstaan van elektrische vonken en van gloeiende voorwerpen (bijv. metaaldraden) voor de hand. Hoewel ook stofontploffingen door verlaging van het zuurstofgehalte der lucht door toevoeging van koolzuurgas belemmerd kunnen worden, is dit middel in werkplaatsen dikwijls niet toepasbaar, tenzij het bewerken der stofleverende brandbare materialen in afgesloten ruimten kan geschieden (hetgeen trouwens ook aan de gezondheid der werklieden ten goede komt). Wat het blussen van een bran-

dend hoop „stof” aangaat, kan een straal water een stofwolk veroorzaken en daardoor tot een explosie aanleiding geven. Blussen met steenstof, aangevoerd door koolzuurgas of stoom, ligt meer voor de hand.

Nadere bijzonderheden over het ontstaan van stofexplosies en de dovende invloed van tal van zouten in droge toestand, maar die men ook aan het bluswater zou kunnen toevoegen, geven de volgende dissertaties: Dr. A. A. van der Dussen, Stofontploffingen (Leiden, 1933, 206 blz.). Dr. W. P. M. Matla, Explosieve stofwolken (Leiden, 1935, 106 blz.); Dr. G. J. O. Zonnenberg, Over stofexplosies (Leiden, 1937, 127 blz.) en bovendien de daar aangehaalde litteratuur.

#### D i s c u s s i e :

De heer R i e n t s m a vraagt: Is bij de dovende stoffen naast korrelgrootte verband tussen werking en soortelijke warmte en warmtegeleiding?

S p r e k e r antwoordt: De hoeveelheden van de dover die worden toegepast zijn zo gering, dat soortelijke warmte en warmtegeleiding practisch geen rol kunnen spelen. De stoffen werken blijkbaar als verbrekers van de kettingen der reacties.

Dr. v a n H o o g s t r a t e n vraagt of de werking van mist als blusmiddel o.a. wellicht terug te brengen is op de kettingbrekende werking van de zeer fijne waterdruppeltjes.

S p r. acht dit niet uitgesloten. Het blussend vermogen zal in de eerste plaats evenwel waarschijnlijk moeten worden toegeschreven aan de sterk afkoelende werking, gevolg van de zeer snelle en volledige verdamping.

De heer F l a m e l i n g vraagt: Kunt U de juiste definities verstrekken omtrent: 1e vlammpunt, 2e ontbrandingstemperatuur.

S p r. antwoordt: V l a m p u n t. Bij de bepaling van het vlammpunt wordt een hoeveelheid brandbare vloeistof in een gesloten vat (toestel van Pensky-Martens) geleidelijk verhit en wordt van tijd tot tijd, met behulp van een gasvlammetje van bepaalde grootte en



afmetingen, nagegaan of zich boven de vloeistof in het vat een explosief mengsel van lucht en damp heeft gevormd.

Aangezien tijdens het verwarmen de dampspanning van de vloeistof stijgt, zal ook de hoeveelheid damp in het lucht-dampmengsel toenemen. Op het oogenblik dat de samenstelling van dit mengsel overeen komt met die van de onderste explosiegrens bij die temperatuur, zal men dus een eerste explosieve verbranding waarnemen. Men zegt dan, dat het *o n d e r s t e v l a m p u n t* bereikt is.

Gaat men verder met verwarmen, dan neemt het percentage damp in het mengsel toe en zal de explosieve verbranding heviger worden; bij nog verdere stijging van de temperatuur wordt de explosieve verbranding weer minder hevig, totdat het *b o v e n s t e v l a m p u n t* bereikt is, waarboven in het geheel geen explosieve verbranding meer optreedt, omdat nu de concentratie van de damp zo hoog is geworden, dat we boven de bovenste explosiegrens (bij die temperatuur) zijn gekomen.

*O n t s t e k i n g s t e m p e r a t u u r.* Onder ontstekingstemperatuur wordt verstaan, die temperatuur waarbij een stof, bij aanwezigheid van lucht, merkbaar met de zuurstof van de lucht gaat reageren. Deze temperatuur wordt meestal bepaald door de te onderzoeken stof in een langzame luchtstroom in een oventje geleidelijk te verwarmen, waarbij zowel de temperatuur van de stof als die van het oventje regelmatig worden afgelezen. Zodra de hoeveelheid warmte, die zich in de stof ontwikkelt tengevolge van de opredende oxydatie, groter wordt dan de hoeveelheid warmte, die aan de omgeving wordt afgegeven, zal de temperatuur van de stof sneller stijgen dan die van het oventje en de temperatuur op dat oogenblik noemt men de ontstekingstemperatuur. De ontstekings-temperatuur is dus afhankelijk van de wijze waarop en het toestel waarmede zij wordt bepaald.

*O n t b r a n d i n g s t e m p e r a t u u r.* Zet men de verwarming van het oventje verder voort, dan zal de temperatuur van de stof steeds verder stijgen en tenslotte zal de stof met een vlam verbran-

den, zodat op dat moment een plotselinge en zeer sterke temperatuurstijging optreedt. De temperatuur juist voorafgaande aan deze sterke stijging, noemt men de ontbrandingstemperatuur.

Men bepaalt haar dikwijls voor de praktijk op eenvoudiger wijze, n.l. door de vloeistof in een open bakje te verwarmen en de temperatuur af te lezen, waarbij de vloeistof, na het erbij brengen van een vlammetje, 5 seconden blijft branden.

De heer R o e l o f s e n vraagt: Kunnen een brandende sigaar of sigaret een stofexplosie veroorzaken?

S p r. antwoordt. Over de aard van de ontsteking van stofwolken kan men bijv. in de dissertatie van Dr. van der Dussen een en ander vinden. De ervaring in de praktijk maakt het waarschijnlijk, dat stofexplosies ook kunnen worden ingeleid door een brandende sigaret of iets dergelijks. Vandaar het rookverbod o.a. in meelfabrieken.

Ir. d e B a t s vraagt: Wat is het essentiële verschil tussen ont-ploffing en detonatie van een gasmengsel?

S p r. antwoordt: Tussen explosie en detonatie bestaat een zeer groot verschil in de s n e l h e i d waarmede de reactie zich voortplant. Detonaties treft men in de p r a k t i j k wel alleen aan bij vaste of vloeibare springstoffen. Bij mengsels van gassen is de detonatiesnelheid echter bepaald o.a. door Berthelot en door Dixon.

Schietkatoen en rookzwak buskruit kan men met een vlam aansteken; de stof brandt dan vrij langzaam met een steekvlam op. In een afgesloten ruimte, waarbij de zich ontwikkelende gassen niet of niet snel genoeg kunnen ontwijken, wordt door de hierdoor toenemende gasdruk de verbrandingssnelheid zo verhoogd, dat de verbranding overgaat in een explosie. Wordt een springstof zeer snel tot ontleding gebracht, bijvoorbeeld door 'n daartoe geschikte ontstekker (detonator), dan plant de ontleding zich zo snel door de gehele stof heen, dat men van detonatie spreekt. Ook v l o e i b a a r acetyleen kan tot detonatie geraken, zoals in de praktijk bleek, toen men het indertijd voor verlichting wilde gebruiken. In tegenstelling

met de meeste andere koolwaterstoffen is acetyleen n.l. een endotherme verbinding. Zij geeft dus bij ontleding warmte.

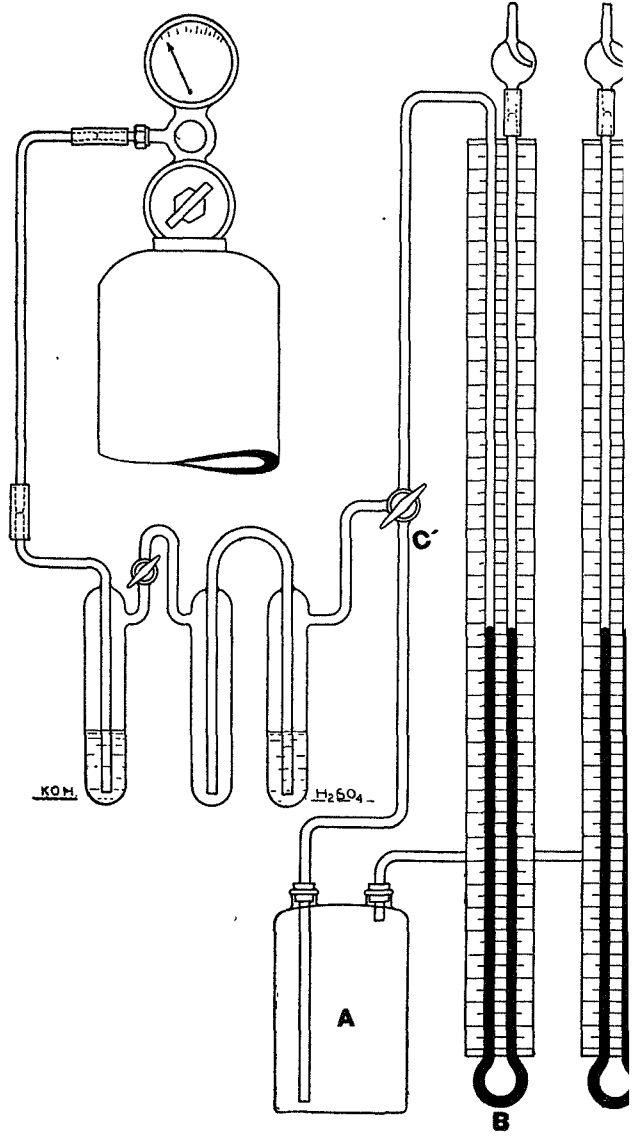
Brengt men acetyleen bij een druk, die slechts weinig meer dan een atm. behoeft te zijn, plaatselijk tot ontleding (bijv. door een vonk), dan schrijdt de reactie reeds snel door de gehele massa voort. Toestellen, waarin men acetyleen uit calciumcarbide en water bereidt, kunnen dus gevaarlijk zijn, indien daarin de gasdruk te veel zou stijgen. Dat het gevaar bij het gebruik van v l o e i b a a r acetyleen veel groter is, ligt voor de hand. Het gevaar voor detonatie is echter ondervangen door het acetyleen in een stalen cylinder, waarin zich een poreuze massa bevindt, onder druk op te lossen in aceton („acétylène dissous”).

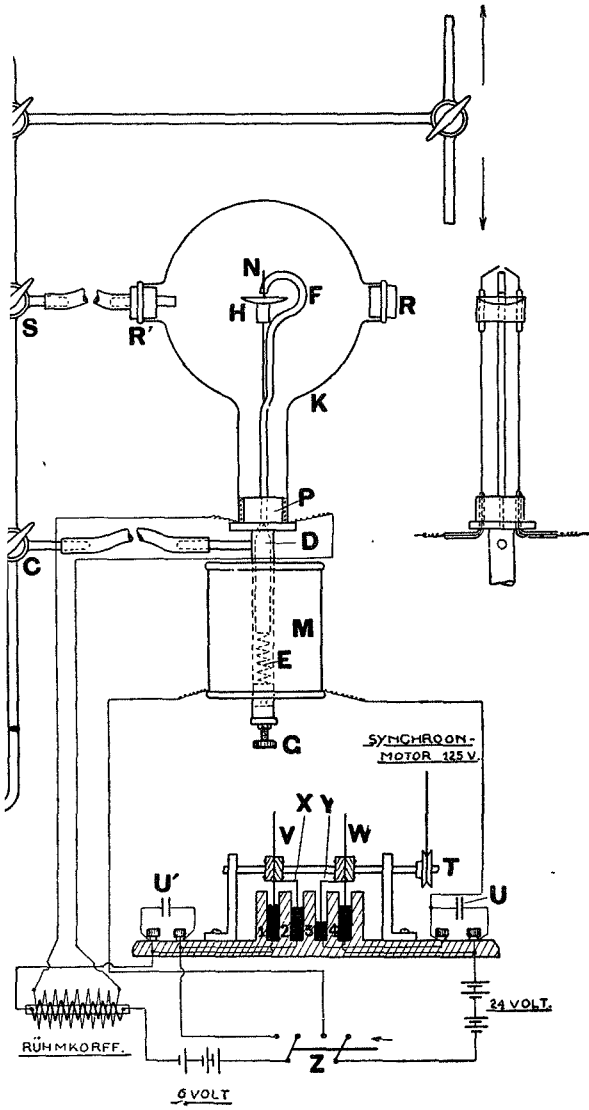
De heer R o e l o f s e n vraagt: Kan men bij verbranding van nitrocellulose (b.v. film) onder afsluiting van de lucht (b.v. onder water) ook spreken van internal-combustion? Welke gassen ontstaan hierbij en welke gevaren voor de gezondheid zijn hieraan verbonden? In hoeverre zijn de ontstane gassen explosief?

S p r. antwoordt: De ontleding van nitrocellulose in een van de lucht afgesloten ruimte is inderdaad te beschouwen als een inwendige verbranding. De samenstelling van het gasmengsel, dat hierbij ontstaat, is sterk afhankelijk van de wijze waarop de ontleding plaats vindt en de temperatuur die hierbij optreedt. Er kunnen zeer vergiftige gassen ontstaan. Onder bepaalde omstandigheden worden gassen gevormd die zelf ook weer met lucht explosieve mengsels kunnen vormen.

Een instructief voorbeeld van een inwendige verbranding heeft spr. door de proef met ammoniumbichromaat doen zien.

Aan een vertegenwoordiger der Staatsmijnen die een vraag stelde over de praktische betekenis van stikstof en koolzuurgas voor het doven van vlammen, antwoordt s p r. dat deze van de omstandigheden afhangt. Zoals de geprojecteerde tabel deed zien, kan een daling van het zuurstofgehalte der lucht met slechts wei-





nige procenten het ontstaan van een mijngasvlam verhinderen of een gevormde vlam doven.

Een kwart eeuw geleden deed John Harger in zijn boek „Coal and the Prevention of Explosions and Fires in Mines” (1913, 183 bldz.) het voorstel, de steenkoolmijnen te ventileren met lucht, waarin het zuurstofgehalte beneden zekere grens is gebracht door menging met de nodige hoeveelheid verbrandingsgassen vrij van het vergiftige koolmonoxyde. Praktischer is nog steeds met gewone lucht zo krachtig te ventileren (en daarbij de nodige controle uit te oefenen), dat de kans van het stijgen van het mijngasgehalte boven de benedenexplosiegrens praktisch uitgesloten is.