

LANGZAME EN SNELLE OXYDATIE

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

Spr. heeft gaarne de uitnodiging aangenomen, om op dit Symposium twee aan de orde gestelde onderwerpen in te leiden en chemisch toe te lichten, or dat hij reeds 52 jaren onderzoekingen over langzame en snelle oxydatie en de daarmede samenhangende explosieve reacties, vooral de gas- en stofexplosies, verricht. Echter heeft hij ook vele explosieve reacties in vaste mengsels nader bestudeerd.

Bij de bespreking van de oorzaken van branden is de behandeling van de langzame oxydatie in de eerste plaats van belang. Zij gaat n.l., indien de gevormde warmte niet wordt afgevoerd, vaak over in snelle oxydatie. Ten slotte kan dan zelfontbranding optreden, zich uitende als brand of ontploffing. Men denke bijv. aan het smeulen van hout, en het broeien van steenkolen en andere oxydabele stoffen.

Ook indien langzame oxydatie niet tot brand leidt, kan zij grote schade aanrichten. Zo heeft het roesten van metalen grote technischè en financiële nadelen tengevolge.

Bij verscheidene metalen kan bovendien, indien deze in uiterst fijne verdeling worden gebracht, zogenaamd „pyrofoor” zijn geworden, zelfontbranding optreden. Zeer fijn aluminiumpoeder kan explosieve stofwolken geven.

Wat andere stoffen aangaat, behoeft men slechts te bladeren in publicaties over zelfontbranding, zelfs oude als H ä p k e's „Die Selbstentzündung besonders von Schifftsladungen, Baumwolle und anderen Faserstoffen, Steinkohlen, Heuhaufen, Tabak etc., sowie

deren Verhütung" (1893, 105 blz.) en M e d e m's „Die Selbstentzündung von Heu, Steinkohlen und geölten Stoffen" (1898, 201 blz.), om te beseffen welk een grote rol de langzame oxydatie kan spelen bij het optreden van branden.

Naast de in deze boeken genoemde materialen zijn er vele andere die door hun oxydatie brand kunnen veroorzaken. Vooral leerzaam is de in 1938 verschenen derde druk van Dr. J u l e s A e b y's boek „Dangerous Goods, Marchandises dangereuses, gefährliche Waren" (Antwerpen, 560 blz.). In 549 paragrafen worden van een groot aantal stoffen verscheidene eigenschappen behandeld, vooral brandbaarheid, zelfontbranding en ontplofbaarheid, waarbij de voorwaarden worden vermeld waaraan de verpakking en de wijze van stuwung met het oog op veiligheid moeten voldoen. Van de explosieve stoffen is aangegeven hoe zij tot ontploffing kunnen geraken: door spontane ontleding, brand, wrijving, schok, menging met andere stoffen enz. Van de brandbare handelswaren worden o.a. de zelfontbranding, de ontsteking door een vlam, door vonken of door aanraking met er op inwerkende stoffen besproken. Ook het ontstaan van brandbare gassen of explosieve stofwolken wordt genoemd. Daarbij merkt spr. op, dat a l l e brandbare stoffen in de vorm van fijn stof explosieve stofwolken kunnen geven. (Bovendien vestigt het boek de aandacht op bijtend werkende, onwelriekende en vergiftige stoffen). Dat naast het verhinderen van het ontstaan van brand ook het blussen ter sprake komt, spreekt van zelf.

De voorzorgsmaatregelen te nemen bij het laden van schepen gelden, zoals voor de hand ligt, ook in menig opzicht voor de opslag in pakhuizen en magazijnen. Bij het vaststellen van voorwaarden aan hen die de genoemde handelswaren wens en op te slaan of te verwerken, is de kennis van de hier besproken eigenschappen van groot belang.

Het onlangs verschenen rapport van Dr. C. W. van Hoogstraten (1946, Rijksuitgeverij, 23 blz.) over het ontstaan van brand in la-

dingen van chilisalpeter (natriumnitraat) verpakt in jute zakken, leert hoe kleine verontreinigingen (perchloraat, jodaat en magnesiumnitraat) bij het vochtig worden van het salpeter zich in de jute kunnen ophopen, waar dan een optredende chemische reactie tot de ontbranding aanleiding kan geven.

Over natriumnitraat vermeldde Aeby's boek reeds, dat deze stof niet gemengd mag worden met organische stoffen of bijv. nitroverbindingen, chloraten of sterke zuren. Ook dat zij gevaarlijk is in geval van brand. Bovendien wordt er op gewezen, dat wanneer het nitraat, vochtig geworden, de zakken van jute doordrenkt, deze leeg en droog door zonnestralen, vonken enz. tot ontbranding kunnen geraken.

Een paar eenvoudige leerzame proeven mogen hier worden medegedeeld. Smelt men een weinig natriumnitraat en werpt men er voorzichtig stukjes gloeiende houtskool op, dan neemt men een hevige reactie waar, die het gevaar in geval van brand demonstreert. Ook met kaliumnitraat kan men een overeenkomstige proef uitvoeren, waarbij men de hevige reactie met zwavel eveneens kan aantonen. Het ouderwetse buskruit was een mengsel van dit nitraat, zwavel en houtskool.

Bij ammoniumnitraat zegt Abey weder dat 't gevaarlijk is in geval van brand en dat het niet gemengd mag worden met organische stoffen, daar verscheidene van deze mengsels explosief zijn.

Reeds meer dan een halve eeuw geleden toonde Dr. C. A. Lobry de Bruyn (toemaals scheikundige bij de Marine, later hoogleraar te Amsterdam) aan, dat ook zuiver ammoniumnitraat door daarvoor geschikte ontstekers tot detonatie (een ontploffing met zeer grote snelheid) kan worden gebracht. (Onder grote warmteontwikkeling, 348 Cal. per kg., vindt dan ontleding plaats in stikstof, zuurstof en waterdamp).

De ontploffing in 1921 te Oppau, die meer dan 500 doden eiste en veel verwoesting teweegbracht, leerde dat men ook met

ongevaarlijk geachte mengsels voorzichtig moet zijn. Een grote hoeveelheid (4500 ton) van de kunstmest „Ammonsulfatsalpeter”, een mengsel van ongeveer gelijke gewichtsdelens ammoniumnitraat en ammoniumsulfaat was steenhard geworden en moest in stukken worden gebroken, waarbij men ten slotte zijn toevlucht nam tot toepassing van explosieve patronen. Zoals later bij analyse van overgebleven brokken bleek, was hier en daar het gehalte aan ammoniumnitraat veel groter dan het bovengenoemde. Het is mogelijk dat juist op zulk een plek de toegepaste patroon de hevige ontploffing heeft ingeleid.

Een in Aeby's boek niet genoemde stof met de handelsnaam natriumhydrosulfiet ($\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_4$), die in de ververij wel als reductiemiddel wordt gebruikt, neemt in vochtige toestand snel zuurstof op, waarbij warmte ontstaat. In aanraking met ondoelmatig verpakkingsmateriaal kan ontbranding optreden, zoals te Leiden in een pakhuis is waargenomen.

Hoe hout tot smeuling en ten slotte tot ontbranding kan geraken, behoeft hier wel niet te worden behandeld. Op de broeiing in met olie gedrenkt poetskatoen wordt reeds in de titel van een der bovengenoemde boeken gewezen. Over bacteriologische broei sprak Dr. van Olden. Over het broeien van steenkolen, uitvoerig door D. J. W. Kreulen bestudeerd, zou wegens het grote belang een afzonderlijke voordracht hier op haar plaats zijn geweest. Over het broeien van scheepsladingen katoen en andere vezelstoffen geeft bovengenoemde literatuur menig voorbeeld.

Ten slotte moge hier worden gewezen op de uitvoerige behandeling der langzame oxydatie en de verschijnselen die haar vergezellen (o.a. de peroxydevorming en de geïnduceerde oxydatie, de pos. en neg. katalyse, enz) te vinden in de dissertatie „Autoxydatie en zuurstofactivering” van Dr. Ir. A. H. Belinfante (Leiden, 1933, 185 blz.).

Een nadere bespreking van de explosieve reacties, vooral de

gas- en stofexplosies, waarover spr. thans slechts enige opmerkingen kon maken, zal het onderwerp der tweede inleiding van spr. zijn.

Discussie.

Dr. van Hoogstraten noemde als voorbeeld de langzame oxydatie van lijnolievetzuren, die aanleiding gaf tot brand, waarbij de invloed van verschillende metalen sterk tot uiting kwam.

Deze zuren werden per tankschip vervoerd, waarbij een gedeelte terecht kwam in de isolatie van de tank (slakkenwol). Hierin werden de zuren dus over een groot oppervlak verspreid en kwamen zij zo met veel lucht in aanraking, waarbij ze onder invloed van het ijzer van de tankwand in brand geraakten.

Bij het laboratoriumonderzoek bleek, dat het ijzer alleen in de vorm van de verbinding met de vetzuren (zeep) actief werkzaam was. Koper en zepen bleken de oxydatie van de vetzuren tegen te werken (negatieve katalyse).

Stofexplosies kunnen optreden wanneer zich in grote hopen fijn stof, een vuurhaard bevindt en men ter bestrijding van het vuur genoodzaakt is de hoop uit elkaar te halen, omdat met bluswater alleen onvoldoende resultaten kunnen worden bereikt, in verband met het feit, dat het bluswater niet voldoende in de massa kan doordringen.

In een dergelijk geval is het wellicht aan te bevelen bij de blussing zogenaamd „nat” water te gebruiken. Dit is water waaraan bepaalde stoffen worden toegevoegd, die in sterke mate de oppervlaktespanning verlagen, waardoor het indringingsvermogen van het water sterk toeneemt.

Dr. Jorissen zegt naar aanleiding daarvan: Het door Dr. van Hoogstraten genoemde voorbeeld toont duidelijk de invloed van vergroting van het aan de lucht blootgestelde oppervlak op de snelheid van oxydatie, tevens de versnelling (pos. katalyse) en de vertraging (neg. katalyse) door enige stoffen.

De toepassing van het genoemde blusmiddel lijkt gunstig. Het

zal echter nodig zijn door proefneming vast te stellen, welke stof in elk bijzonder geval doelmatig is en of deze in behoorlijke hoeveelheid verkrijgbaar is.

De heer R o e l o f s e n vraagt: Waarop berust de hevige explosie van „joodstikstof“, een stof die reeds bij een val van geringe hoogte ontploft. S p r antwoordt: Op de structuur van deze stof, die zeer onbestendig is en onder warmteontwikkeling met grote snelheid uiteenvalt.

De heer L e g r o heeft het verschijnsel waargenomen van kleine explosies aan het wateroppervlak van een der Groningse kanalen. Hij vraagt of dit het gevolg kan zijn geweest van weggeworpen oorlogstuig of bijvoorbeeld methaangasontwikkeling.

S p r antwoordt, dat bij het waargenomen verschijnsel in de eerste plaats een zelfontbrandbaar gas (een fosforwaterstof), ontstaan bij rotting, een rol speelt. De vlam van dit gas kan dan het moerasgas (methaan), eveneens bij de rotting gevormd, ontsteken.

In het acetyleen, door water uit calciumcarbide gevormd, komt ook een geringe hoeveelheid fosforwaterstof voor, die de stank van het acetyleen in hoofdzaak veroorzaakt.

Bij het reddingslicht van Holmes wordt een mengsel van calciumcarbide en fosforcalcium gebruikt. In aanraking met het zee-water ontwijkt acetyleen, dat door de tevens ontsnappende fosforwaterstof wordt ontstoken.

Dr. H e s s e l i n k vraagt welke oliën en vetten de zelfontbranding bij poetslappen kunnen veroorzaken.

S p r antwoordt dat alle oliën, ook minerale, en mengsels daarvan, waarmede poreuze stoffen, zoals poetskatoen gedrenkt zijn, onder gunstige omstandigheden aanleiding kunnen geven tot zelfontbranding. Verscheidene stoffen kunnen het proces versnellen. Het zal ook mogelijk zijn de zelfontbranding tegen te gaan door toevoeging van stoffen die de oxydatie v e r t r a g e n.

De Heer D. J. W. K r e u l e n zag, met het oog op het gebrek aan tijd, af van het maken van enige noodzakelijke opmerkingen

over de broei van steenkool. Op verzoek van Dr. Jorissen nam hij op zich, een kort referaat over steenkoolbroei te schrijven. Dit volgt ru hier.

Vanaf het ogenblik dat de steenkool gedolven is, ondergaat zij oxydatie door de zuurstof der lucht. Daarbij wordt warmte ontwikkeld, terwijl de kool verweert (teruglopen van verbrandingswarmte en cokesvormende eigenschappen). Alles wijst er op dat zuurstof hierbij de bepalende rol speelt, want zodra de lucht wordt buitengesloten (b.v. bij het bewaren van de kool onder water of in een koolzuuratmosfera) treedt noch verweren, noch broei op. Bovendien is het bekend dat de aanwezigheid van luchtkokers, die de luchtcirculatie versterken, vaak broei in de hand werkt en dat czonbevattende lucht (die aanwezig is tijdens of na een onweer) het optreden van broei schijnt te bevorderen.

Beschouwen wij een zeker volume, bv. 1 m³, op een willekeurige plaats in een hoop steenkool. In dit volume zal de temperatuur stijgen als gevolg van de, bij de oxydatie ontwikkelde warmte. Zij zal dalen als gevolg van warmteafgifte aan de omgeving.

Het broeien van steenkool is dus de resultante van twee groepen van factoren, A die welke de warmteontwikkeling en B die welke de warmteafvoer bepalen. Hebben de factoren A de overhand dan treedt broei op, hebben de factoren B de overhand dan treedt verwerking op. De factoren A omvatten 't aantal oppervlakte-eenheden dat per m³ aanwezig is en de hoeveelheid warmte die per oppervlakte-eenheid kan worden ontwikkeld, d.w.z. de gemiddelde korrelgrootte en de activiteit der steenkool. Deze laatste grootte is feitelijk de enige grootte die in het laboratorium exact kan worden bepaald (initiaaltemperatuur), zij staat in direct verband met het karakter (type) der steenkool. De gemiddelde korrelgrootte van een partij steenkool kan men meestal slechts globaal schatten, tenzij men met een uitgezeefd product te doen heeft.

De onder B vallende factoren zijn nog moeilijker in cijfers

weer te geven. Men kan ze het best samenvatten onder het begrip: „wijze waarop de kool is opgestapeld”. Als men dat bedenkt, wordt het duidelijk waarom broeiverschijnselen in steenkool meestal niet exact omschrijfbaar zijn en waarom in de praktijk daarover zoveel onzekerheid bestaat.

Om enige voorbeelden te noemen; sterke ventilatie door de g e h e l e steenkoolhoop is goed maar zwakke, buiten onze contrôle vallende ventilatie kan tot temperatuurverhoging voeren. Te hoge opstapeling resulteert in te langzame circulatie van de lucht, d.w.z. slechte warmteafvoer, dus broei. Bovendien werkt zij de vergruizing in de hand dus het vormen van een groot reagerend vers (dus zeer reactief) oppervlak. Vocht onttrekt aan de ene kant warmte aan de steenkoolhoop (door verdamping) maar aan de andere kant kan het door samenklonteren van het fijn de lucht plaatselijk de doorgang versperren en dus ongewenste, langzame ventilatie doen ontstaan.

De ernstigste fout die kan worden gemaakt is het opstapelen van steenkool tegen warme platen en wanden, bv. in bunkers die grenzen aan een machinekamer, een ketel of stoompijpen. Het grootste gedeelte van de branden die in bunkers van schepen optreden is het gevolg van een dergelijke wijze van bewaren.

Volgens een rapport (Fires in Steamship Bunker and Cargo Coal, Fuel Research Special Report no. 5 London 1929) van het Department of Scientific and Industrial Research in Engeland, dat 336 branden beschrijft, in 'n tijdsverloop van 3 jaar, waargenomen op 272 schepen, was het aantal branden, veroorzaakt door zelfontbranding alleen (resp. onbekende oorzaken) 14 %. Echter was 52 % aan directe verhitting toe te schrijven en 14 % aan lucht-lekken (foutieve ventilatie).

Het grootste deel der branden had dus voorkomen kunnen worden en het lijkt mij daarom voor hen, die met de bestrijding van branden, veroorzaakt door steenkoolbroei te maken hebben, van belang dit goed in het oog te houden.