

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 48.

Explosion an einem Sauerstoffcompressor.

Vom Königl. Gewerberath Clausen, Hagen i. W.

Nach der Veröffentlichung der Abhandlung über denselben Gegenstand in Heft 23 dieser Zeitschrift vom 10. Juni 1902 sind vielfach Anfragen an mich ergangen über die Ursache der Explosion und über die Mittel, sie fernerhin zu verhüten. Auch scheint sie die Veranlassung gewesen zu sein, dass von einer Seite dahin gestrebt wurde, die Behörde möge den durch Elektrolyse dargestellten Sauerstoff nur unter gewissen Bedingungen auf der Eisenbahn zur Beförderung zulassen.

Meine früheren Ausführungen möchte ich zunächst noch ergänzen, indem ich in Fig. 1 den Abdruck einer Photographie des aufgeschnittenen explodirten Stückes wiedergebe. Das aufgerissene Kupferrohr *K* führte zum Compressor und war dicht neben den Ventilen angeschlossen. Rechts davon befindet sich das T-förmige Stück *T*, das vor der Explosion aber nicht in der Längenrichtung bei *b* durchbohrt war, weil der comprimirte Sauerstoff durch die linke Bohrung *B* in den Wasserabscheider *W* treten musste und durch die rechte Bohrung *B*₁ wieder heraus kam, um zur Flasche geführt zu werden. Beide Bohrungen waren daher bei *b* völlig von einander getrennt. An dem kurzen Schenkel des T-förmigen Stückes befand sich der würfelförmige Körper *A* mit seinen 4 Bohrungen, von denen die eine das T-förmige Stück aufnahm (wie in der Abbildung dargestellt), die beiden einander gegenüber angebrachten *c* und *d* zu den Manometern führten (das eine ist in dem Bilde dargestellt, die Öffnung *c* zum zweiten war durch einen Ppropfen verschlossen) und die vierte (senkrecht zur Bildfläche stehende *c*₂) den Eintritt des Gases in das Rohr zur Flasche bildete. Neben dem würfelförmigen Stück *A* befindet sich rechts noch der dazu gehörige abgeschnittene Obertheil *A*₁. An dem würfelförmigen Stück ist in dem Bilde nach oben ein rechtwinkliges *C* angebracht (in Wirklichkeit stand *C* horizontal und *g* senkrecht auf *c*), welches an dem rechten Schenkel das beim Füllen benutzte Manometer trug. Die obere Hälfte dieses Stückes ist über der unteren wiederum dargestellt.

Suchen wir hiernach die Frage zu beantworten, wie ist die Explosion entstanden?

Es wird wohl allgemein als richtig anerkannt werden müssen, dass, wenn brennende Gase gezwungen sind, aus einem weiten Rohr *A* Fig. 2 in ein solches von kleinerem Querschnitt *B* einzutreten, sie bei *a* eine Verzögerung in ihrer Geschwindigkeit erleiden und deshalb bei hinreichend hoher Temperatur und der erforderlichen Beschaffenheit der Gase die Kanten *a a* zum Wegschmelzen oder Verbrennen bringen, so dass sich in dem engeren Rohr *B* eine kegelförmige Erweiterung, wie Fig. 3 eine solche zeigt, bildet. Man wird ferner zugeben, dass die brennenden Gase das Bestreben zeigen, sich möglichst in ihrer Bewegungsrichtung geradlinig weiter zu bewegen, und hiervon nur eine Ablenkung erfahren, wenn sie auf starken Widerstand stossen; dann schlagen sie die Richtung ein, in der ihnen am wenigsten Widerstand entgegengesetzt wird.

Betrachtet man von diesen Gesichtspunkten aus das Bild Fig. 1, so sieht man, dass bei *a* eine deutliche kegelförmige Erweiterung vorhanden ist. Es muss, da das Kupferrohr *K* über den Schenkel des T-förmigen Stückes geschraubt war, wie *A* in Fig. 2, hier also brennendes Gas gewesen sein, das sich von den Compressorventilen zum Wasserabscheider hin bewegte. An der Stelle *b* waren die abwärts gerichteten Bohrungen *B* und *B*₁ völlig von einander getrennt. Nach der Explosion ist die Trennung aufgehoben und zwar in der Verlängerung der Bohrung von *a* nach *b*; es muss also eine Flamme sich in dieser Richtung bewegt haben. In dem Bilde erkennt man ganz deutlich, wo das weggebrannte Stück war, und wie die Flamme, ich möchte sagen, in Folge der Verzögerung, die durch das Fortbrennen des Metalles entstand, auch eine seitliche Vertiefung hervorrief. Die scharfe Kante beim Zusammentreffen der Bohrungen von *a* nach *b* und *B* lässt darauf schliessen, dass die Flamme nicht in den Wasserabscheider hineinschlug. Nach dem Durchbrennen des Steges zwischen *B* und *B*₁ ist die Flamme in das würfelförmige Stück *A* eingetreten.

Hier ist sie auf starken Widerstand in ihrer geradlinigen Bewegungsrichtung gesto-

sen, und hat sich in drei Theile getheilt, der eine geht zum Pfropfen bei C und C_1 , wo die Gase auf ein unüberwindliches Hinderniss stiessen; der zweite führt zu C_2 , wo ein Rohr angeschlossen ist, das gewöhnlich zur Flasche führt, bei der Explosion aber durch ein kleines Ventil abgesperrt war (bekanntlich sollte keine Flasche gefüllt, sondern ein Sicherheitsventil eingestellt werden). Wahrscheinlich ist aus diesem Rohr noch Sauerstoff der Flamme zugeführt worden, wenigstens lässt die Abrundung der Öffnung von C_2 nach d hin darauf schliessen) und die dritte führt zum Manometer. Bei d ist wieder eine erhebliche kegelförmige Erweiterung. Die Bohrung von d nach e (vgl. auch von d_1 nach e_1) ist sogar in ihrem ganzen Verlaufe kegelförmig vergrössert. Bei e haben die Gase, wie das Bild ganz deutlich zeigt, zunächst in ihrer Bewegungsrichtung weiter gewollt, sie haben aber einen grossen Widerstand gefunden, sind deshalb umgebogen und in das Rohr nach G eingetreten. Man erkennt bei f und f_1 deutlich das letzte Stück des Bohrloches in dem Manometerschenkel; es röhren deshalb die in dem Bilde darüber befindlichen Erweiterungen von dem brennenden Gase her.

Bei G ist wieder die schon mehrfach erwähnte kegelförmige Erweiterung und bei h in der Bewegungsrichtung der Gase der Ansatz für das Bourdonrohr an der Stelle durchgeschmolzen, an der die Wandstärke am schwächsten war. Die Flamme hat dann bei S einen Stift zum Theil weggebrannt und bei M das Bourdonrohr so erwärmt, dass es anfangt zu schmelzen und ein Theil abplatzte. Das Metall ist an den Stellen a , b , c , d , e , g , h nicht etwa weggeschmolzen, sondern weggebraunt, weil keine Rückstände gefunden sind, die doch beim Schmelzen hätten vorhanden sein müssen.

Hiernach kann kein Zweifel darüber bestehen, dass die Flamme bei den Ventilen im Compressor entstand.

Hierfür spricht auch, dass an dieser Stelle die höchste Temperatur ist und über den Ventilen schon früher einmal eine kleine Stahlfeder, die zur Belastung des oberen Ventils d in Fig. 4 diente, wegbrannte.

Es fragt sich nun, wie ist die Entzündung an dieser Stelle entstanden?

Obwohl ich in Heft 23 um einen regen Meinungsaustausch über die Ursachen der Explosion gebeten hatte, so ist meines Wissens doch nur eine Ansicht darüber geäussert und diese stammt von einem Fabrikanten her, der Sauerstoff auf chemischem Wege darstellt.

Es liegt nahe, dass er dem elektrolytischen Verfahren nicht besonders zugeneigt

ist und deshalb vielleicht die Nachtheile etwas zu hoch anschlägt. Jedenfalls steht fest, dass nach den täglich sorgfältig angestellten Untersuchungen der elektrolytisch gewonnene Sauerstoff höchstens 2,7 Proc. Wasserstoff enthalten hat; somit haben sich höchstens $2,7 + 1,35 = 4,05$ Proc. Knallgas bilden können.

Nach den eingehenden und zuverlässigen Versuchen von Dr. P. Eitner¹⁾ liegt die untere Grenze für die Verbrennung von Wasserstoffknallgas in Sauerstoff bei einem Mischungsverhältniss von 14 Proc. Knallgas und 86 Proc. Sauerstoff, indem ein Gemisch von 13,7 Proc. Knallgas und 86,3 Proc. Sauerstoff nicht mehr verbrennlich ist.

Nach Bunsen soll die Grenze²⁾ bei 8,7 l Knallgas in 100 l Sauerstoff liegen. Welche Grenze man auch annehmen will, keineswegs ist eine der beiden auch nur annähernd erreicht worden.

Es ist nun allerdings möglich, dass die untere Verbrennungsgrenze für Knallgas in Sauerstoff bei höherer Temperatur und einem hohen Druck des Gemisches etwas sinkt. Dass sie aber von 14 Proc. auf 4 Proc., also um mehr als 70 Proc. herabsinken sollte, ist nicht anzunehmen, wenigstens fehlt dafür jeder Anhalt. Somit ist der Wasserstoff, der bei der Elektrolyse in den Sauerstoff gelangt, mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit nicht als die Ursache der Explosion anzusehen. Jedenfalls halte ich diese Ursache für so lange als nicht vorhanden, bis durch Versuche nachgewiesen ist, dass die untere Grenze der Verbrennung des Knallgases in Sauerstoff bei hoher Temperatur und hohem Druck bis auf 4 Proc. Knallgas in 96 Proc. O herabsinken kann.

Es ist schon nachgewiesen, dass die Verbrennung von den Ventilen des Compressors ausgegangen ist; es müssen deshalb die Vorgänge bei ihnen etwas näher betrachtet werden.

In Fig. 4 ist die Skizze des Ventilkopfes wiedergegeben. Der auf etwa 12 Atm. zusammengepresste Sauerstoff tritt beim Saugen des Kolbens a durch das Ventil b und durch die feine Bohrung c hinter den Kolben. Er wird beim Rückgange wieder durch die Öffnung c gepresst und tritt durch das obere Ventil d in das Rohr K (Fig. 1).

Der Compressorkolben wurde stark mit gewöhnlichem Handelsglycerin unter etwas Wasserzusatz selbstthätig geschmiert. Es ist nun klar, dass das Schmiermaterial sich hinter dem Kolben sammelt und bei einer bestimmten

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1902, No. 15.

²⁾ Vergl. diese Zeitschr. 1902, Heft 30, S. 761.

Menge mit dem Sauerstoff durch die Öffnung *c* zu den Ventilen hindurchgepresst wird. Hier trifft es auf die gegenüberliegende Wand und wird in seiner geradlinigen Bewegungsrichtung gehemmt; ein Theil davon wird deshalb über dem unteren Ventil *b* liegen bleiben und der andere mit dem Sauerstoffstrom durch *d* fortgerissen werden. Ersterer kann nicht vom

durch die Öffnung *c* mit dem Sauerstoff hindurchgepresst werden. Es ist somit als sicher anzunehmen, dass zwischen den Ventilen Glycerin vorhanden und ein Theil in dem comprimirten Sauerstoff fein vertheilt war. Es wird aus demselben Grunde auch etwas Glycerin über dem oberen Ventil *d* gestanden haben.

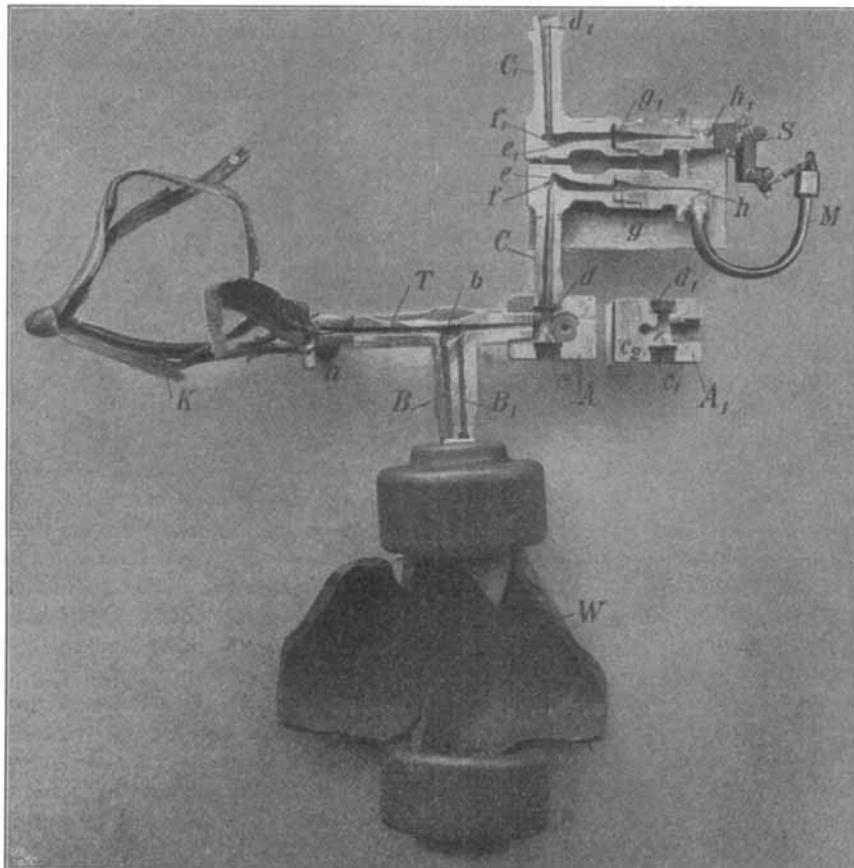


Fig. 1.

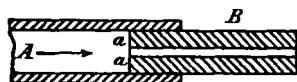


Fig. 2.

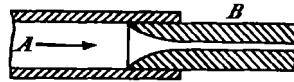


Fig. 3.

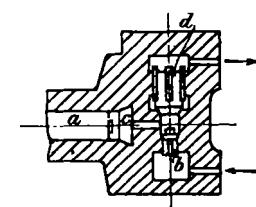


Fig. 4.

Ventil fort, weil beim Ansaugen des Kolbens der Sauerstoff das Glycerin nicht durch das angehobene Ventil in die Saugleitung fliessen lässt. Es wird vielmehr ein Theil beim Durchtritt des Sauerstoffs durch das Glycerin beim Saugen des Kolbens in den Cylinder gerissen werden. Tritt jetzt die Compression ein, so muss das mitgerissene Glycerin mit dem bei der Schmierung zugeflossenen wieder

Bei der Compression des Sauerstoffs sowie des fein vertheilten mitgerissenen Glycerins und ihrem Durchgange durch die Bohrung *c* wird eine starke Erwärmung der Gase und der Wandungen des Ventilgehäuses entstehen.

Wenn auch eine Kühlung durch Wasser stattfindet, so kann der Theil mit der Bohrung *e* daran nur wenig theilnehmen, weil er zu weit vom Kühlmittel entfernt ist. Er wird

deshalb ganz ausserordentlich erwärmt. Nach meiner Ansicht ist die Temperatur dieses Theiles so hoch geworden, dass das fein im Sauerstoff enthaltene Glycerin bei dem Druck von 190—200 Atm. entzündet wurde. Hierfür sprechen zwei Befunde:

1. dass auf den Ventilen und zwar auf dem unteren *b* an dem oberen Theil und bei dem oberen *d* an dem unteren (also bei beiden an den der Bohrung *c* zugewendeten Seiten) sich ein Überzug von Sulfid gebildet hatte, das offenbar von dem verbrannten Glycerin herrührte, welches, wie sicher nachgewiesen, Schwefelsäure enthielt, und

2. gerade die Verbrennung in dem Moment eintrat, als der Kolben die Compression beendet hatte, weil auf ihm ein grauer Belag an der Stelle vorhanden war, welcher der Bohrung *c* gegenüber liegt. Die bedeckte Fläche war etwas grösser als der Querschnitt der Bohrung, es sah aus, als ob der Belag durch die Bohrung von der Ventilseite her hindurchgespritzt sei und dabei den Kolben in der Mitte getroffen habe. Es muss das also in dem Augenblick geschehen sein, als auch die Umgebung der Bohrung *c* die höchste Temperatur hatte. Da das Glycerin bei 290° siedet und bei 310° sich zersetzt, so haben sich die Zersetzungspoducte in der Richtung der Bewegung des Sauerstoffs, also von den Ventilen zum Manometer hin bewegt und auf dem Wege mit dem Sauerstoff die bereits erwähnten und in Fig. 1 dargestellten Spuren hinterlassen.

Besonders hiervon ist nach meiner Ansicht die Explosion des Wasserabscheiders und des Kupferrohrs *K* zu behandeln.

Wie aus Fig. 1 bei Betrachtung der Stelle *b* mit der Lupe hervorgeht, ist die Flamme nicht in den Wasserabsieder *W* hineingeschlagen. In ihm kann vor der Explosion nur wenig flüssiges Wasser und Glycerin vorhanden gewesen sein, weil er einige Zeit vorher geleert war. Sein Inhalt bestand aus Sauerstoff von 190 Atm. Druck, der bei der Compression erwärmt war und fein zertheilt jedenfalls Glycerin enthielt. Beim Durchbrennen des Steges *b* sind offenbar brennende Eisentheile durch die Bohrung *B* in den Wasserabsieder gefallen und haben hier entweder das darin befindliche Wasser plötzlich in Dampfform umgewandelt, so dass durch den entstandenen hohen Druck der Wasserabsieder platzte, oder das Glycerin verdampft oder zersetzt, so dass ein explosibles Gemisch entstand. Welcher von den Vorgängen die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat, vermag ich nicht anzugeben, da mir das Verhalten des Glycerins in stark gepresstem Sauerstoff nicht bekannt ist. Wahr-

scheinlich ist zugleich mit dem Wasserabsieder auch das Kupferrohr *K* aufgerissen.

Es scheint mir auch festzustehen, dass das Auftreten der Flamme bei *b* und die Explosion des Wasserabscheiders nicht gleichzeitig gewesen sein können, weil dann die Flamme jedenfalls nicht mehr den übrigen Weg durch die Bohrungen *d*, *g* u. s. w. zurückgelegt hätte, sondern jedenfalls den bequemeren durch die aufgerissene Öffnung nahm. Wenn auch die Zeitunterschiede sehr gering sind, so waren sie doch vorhanden, und zwar hat wahrscheinlich das Hinabfallen der brennenden Eisentheile in den Wasserabsieder und die Bildung der Zerstörungsgase darin ebenso lange gedauert, wie der Lauf der brennenden Gase von *b* bis zur Zerstörung des Bourdonrohrs bei *M*.

Es ist deshalb nach meiner Ansicht die unzureichende Kühlung des einen Theiles des Ventilgehäuses am Compressor, die mangelhafte Anordnung der Ventile und die zu hohe Pressung des Sauerstoffs die Ursache der Explosion gewesen.

In der Fabrik ist jetzt der zuletzt erwähnte Übelstand dadurch beseitigt worden, dass an dem Manometer bei dem Strich für 120 Atm. zwei kleine Iridiumplatindrähte angebracht wurden, durch die ein schwacher elektrischer Strom geht, sobald der Manometerzeiger, der nicht leitend gemacht ist, mit seinem kleinen Platinstab dagegen schlägt. Der Strom schaltet dann sofort den Motor aus, so dass der Compressor fast augenblicklich stehen bleibt.

Im Vorstehenden habe ich meine Ansicht dargelegt, vielleicht hat der eine oder andere Sachverständige eine andere gewonnen und teilt sie mit, namentlich scheint es noch an Erfahrungen über das Verhalten des Glycerins im Sauerstoff bei hohem Druck und hoher Temperatur zu fehlen.

Verunreinigung von comprimirtem Sauerstoff mit Wasserstoff.

Von Dr. J. C. A. Simon Thomas u. Dr. F. H. van Leent.

Die Mittheilungen über Explosions von Sauerstoffflaschen in No. 18, 23 und 28 dieser Zeitschrift veranlassen uns, eine Beobachtung mitzutheilen, welche wir ganz unlängst gemacht haben.

Wir benutzen comprimirten Sauerstoff zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen. Als wir nun eine neue Sauerstoffflasche, geliefert von einer Fabrik in Holland, in Benutzung nahmen, bekamen wir bei den Bestimmungen viel zu hohe Zahlen. Wir ver-