

Über die Staubexplosion von Aluminium-Pulver. I.
**(I. Mitteilung der kolloidwissenschaftlichen Untersuchung disper-
sionser Systeme, die die Gas-Phase als ein Komponent enthalten.)**

Von Naoyasu SATA und Yukio HARISAKI.

(Eingegangen am 20. Oktober 1942.)

Einleitung. Die Erscheinung der Staubexplosion ist nicht nur rein kolloidwissenschaftlich sehr interessant, sondern hat auch vom praktischen Gesichtspunkt aus, in positivem wie auch in negativem Sinne, eine wichtige Bedeutung. Und zwar in positivem Sinne steht mit ihr in enger Beziehung, z. B. das Verbrennungsproblem des Kolloidbrennstoffes⁽¹⁾ und in negativem Sinne, das der Vermeidung der Unfallexplosion in den Werkstätten, wo mit brennbaren, staubigen Substanzen umgegangen wird, wie z.B. Kohlen-Bergwerken, Zucker-, Mehl-, Holz-Fabriken usw.⁽²⁾

Trotzdem fehlt darüber ein ausführliches, kolloidwissenschaftliches Studium, vielleicht gerade wegen der Schwierigkeit experimenteller Ausführung, von der wir eine systematische Untersuchung anstellen möchten. Die Fragestellung des Versuches haben wir vorläufig noch auf das Explosions- bzw. Verbrennungsproblem bezogen, welches kolloidwissenschaftlich grundsätzlicher zu dienen scheint. Das Hemmungs- bzw. Vermeidungsproblem der Staubexplosion könnte als Folge davon abgeleitet werden. Als Untersuchungsgegenstand haben wir zuerst Aluminium-Pulver ausgewählt.

(1) R. Auerbach, *Chem. Fabrik*, 1938, 205; H. Kreisinger, *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.*, 60(1938), No. 4, F, P, 289.

(2) J. Sameshima, „Kôsitugaku“, Tôkyô (1940). S. 716; P. Beyersdorfer „Staub-Explosionen“, Dresden und Leipzig, (1925).

Obwohl es verhältnismässig schwer anzündbar ist, im Vergleich mit hochmolekularen organischen Substanzen, wie Zucker, Mehl usw., wegen seiner leichteren Erhältlichkeit und grösseren Beständigkeit in fein pulvrigen Zustand, haben wir es doch als Versuchsmaterial aufgenommen. Unter Beständigkeit verstehen wir besonders die Feuchtbeständigkeit in dispersem, oberflächenaktivem Zustand. Die organische Natursubstanzen sind meistens als Pulver besonders hygroskopisch, in denen die adsorbierte Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche nicht nur physikalisch sondern auch sogar chemisch, Zersetzung, Schimmelbildung und andere komplizierte Nebenwirkung hervorruft. Das käufliche Aluminium-Pulver haben wir nur nach dem Sieben durch 200 Maschen und Trocknen bei 105–110°C. benutzt. Bei dieser Temperatur zeigt es eine Gewichtsabnahme von 0.35%, welche grösstenteils als Feuchtigkeitswasser zu erklären ist. Mikroskopisch sind Aluminium-Teilchen schuppenförmig, woraus sich vermuten lässt, dass das Pulver durch Klopfmethode aus Aluminium-Folien hergestellt ist. Da das Aluminium-Pulver oberflächlich sehr leicht oxydierbar ist, muss man annehmen, dass alle Teilchen schon zu einem gewissen Grad mit Oxyd-Schicht überdeckt worden sind.

Dieser Oxydationsgrad spielt sicher eine wichtige Rolle zur Staubexplosion, was auch einmal eingehend untersucht werden muss.

Versuchsanordnung.

(a) *Über Dispergierung.* Die Hauptstelle der Versuchsanordnung ist die Dispergierung des Aluminium-Pulvers d.h. die Herstellung der Staubwolke und deren Entzündung.

In erster Zeit hat man es so eingerichtet, dass eine geeignete Menge von Pulver im geschlossenen Raum mit einem Flügelwerk dispergiert wird.

Abb. 1 zeigt z.B. die Apparatur nach G. Bauer⁽³⁾. Aber neuerdings scheint die Staubdispergierung durch Blasen komprimierter Luft empfehlenswerter zu sein, indem man die Pulvermasse mit komprimierter Luft (oder Sauerstoff) durch eine Düse blasend dispergieren lässt.

Abb. 2 stellt einige Beispiele solcher Anordnungen dar.⁽⁴⁾

Wir haben eine etwas umgeformte Apparatur wie nach van der Dussen benutzt. Das Explosionsgefäss ist ein 1 Liter Rundkolben. Der Dispergierungsvorgang ist, ausser der Menge und der Kolloideigenschaften des Pulvers, stark abhängig von der Form und Grösse der Düse, des Pulverbehälters sowie Explosionsgefässes und der Dispergierungsbedingung. Der Hauptteil des kolloidwissenschaftlichen Interesses über Staubexplosion liegt in diesem Punkt, worüber wir später separat eingehend uns beschäftigen möchten.

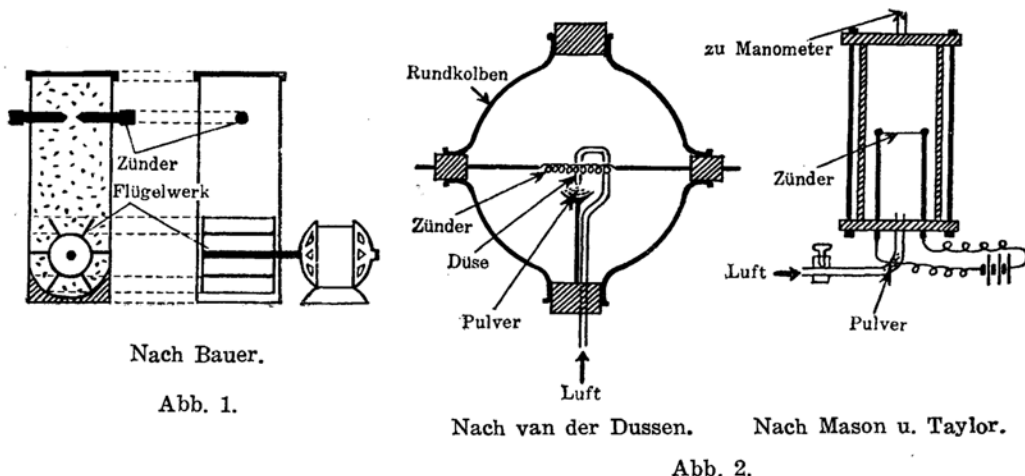
(b) *Die Zündung.* Für die Zündung wurden auch schon einige Möglichkeiten ausgearbeitet. Und zwar gibt es eine Gas-⁽⁵⁾ und elektrische Zündung, worunter die durch elektrisch geblühendes Widerstandsdraht

(3) G. Bauer, *Z.-angew. Chem.*, **30**(1917), 239.

(4) A. van der Dussen, *Rec. trav. chim.*, **54**(1935), 875. W. P. M. Matla, ebendort, **55**(1936), 173. R. B. Mason und C. S. Taylor, *Ind. Eng., Chem.*, **29**(1937), 626.

(5) H. H. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **9**(1917), 269.

(Platin, Nichrom usw.) und die durch Funken oder Bogen möglich ist. (Siehe auch Abb. 1 und 2).



Die Zündung durch Hochspannungsfunken wie bei Verbrennungsmotoren ist laboratoriumstechnisch sehr einfach und praktisch. Aber nach einer Serie von Vorversuchen wurde erklärt, dass sie zur Staubexplosion von Aluminium-Pulver in Luft ganz unbrauchbar ist. Vielleicht können die linienförmigen Funken, obwohl ihre Temperatur sehr hoch ist, keine genügende Wärme übertragen, um das verhältnismässig schwer brennbare Aluminium-Pulver in kurzer Zeit explosionsartig zur Verbrennung zu bringen. In diesem Fall wird die Zündung nur durch geglühtes Widerstandsdraht oder wenigstens genügend starken elektrischen Bogen erzielt. Als Widerstandsdrahtmaterial ist das Platin am besten geeignet. Aber aus Mangel an Platin, mussten wir uns vorläufig mit Nichromdraht begnügen.

Versuchsergebnisse.

(1) *Messung der Temperaturabhängigkeit des Nichromdrahtes.* Wir haben zuerst die Temperaturabhängigkeit eines Nichromdrahtes verschiedener Länge von angewandter Elektrizität gemessen, so dass man umgekehrt die Zündertemperatur in geschlossenem Gefäss einfach und schnell abschätzen kann. Diese Methode ist natürlich nach den Änderungen kleiner Versuchsbedingungen nicht immer exakt reproduzierbar, weil das Gefäss hier kein Vakuum ist, sondern mit Luft erfüllt ist. Aber die direkte Messmethode der höheren Temperatur verlangt immer die Einstelldauer einiger Minuten, und da ein Versuch der Staubexplosion sich in einigen Sekunden vollzieht, hat solche Methode hier jedenfalls keinen Zweck. Der Nichromdraht hat einen Durchmesser von 0.74 mm und wird in Form einer Spirale von 7 mm Durchmesser als Zünder gebraucht. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Widerstandsthermometer gemessen. Abb. 3 zeigt die Messanordnung und Abb. 4, 5 und 6 stellen die Ergebnisse graphisch dar.

Die Temperatur-Kurve in diesem Vorversuch ist gut reproduzierbar. Aber bei den wirklichen Explosionsversuchen schneidet sich die Zündspirale leicht nach einigen Zündungen, trotz der Anwendung gleicher Elektrizitätsmengen, was vielleicht auf die chemische Reaktion des Drahtmaterials mit Luft-sauerstoff, Aluminium-Pulver und andere Explosionsprodukte zurückzuführen ist. Die höchste erreichbare Temperatur mit unserem Nichromdraht ist etwa 930–950°C.

Deswegen ist die Drahtlänge für die höhere Temperatur nicht von so grosser Bedeutung, als mehr zur Zündergrösse

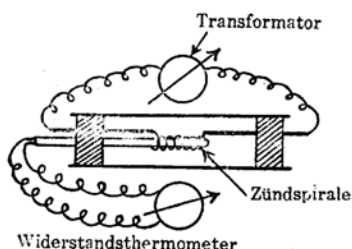


Abb. 3.

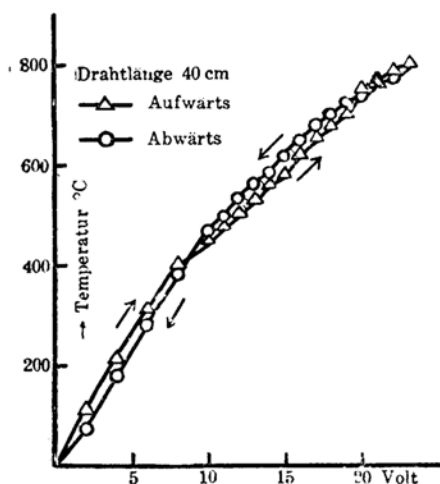


Abb. 4.

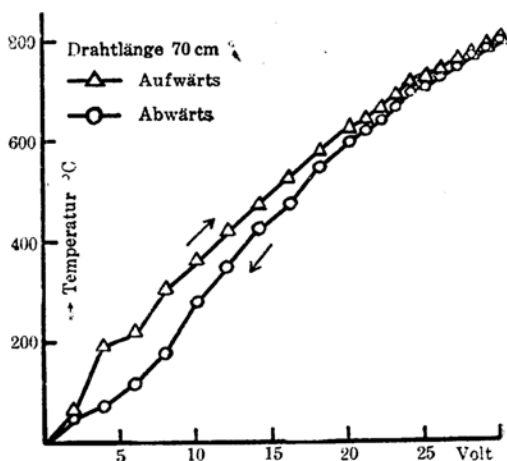


Abb. 5.

(Oberflächengrösse des Zünders). Da für diesen teilweise chemisch veränderten Zünddraht oben-erhaltene Temperaturkurve nicht immer exakt gültig sein mögen, haben wir bei den Explosionsversuchen stets nach ein oder zwei Explosionen den Zünder neu ausgewechselt.

(2) *Untersuchung des Grenzgebietes der Explosion.* Um die Grenzbedingung der Explosion festzustellen, haben wir einige Serien der Versuche angestellt, und zwar Pulvermenge und Zündergrösse, dessen Abstand und Temperatur als Variablen. In Tabelle 1 sind die Ab-

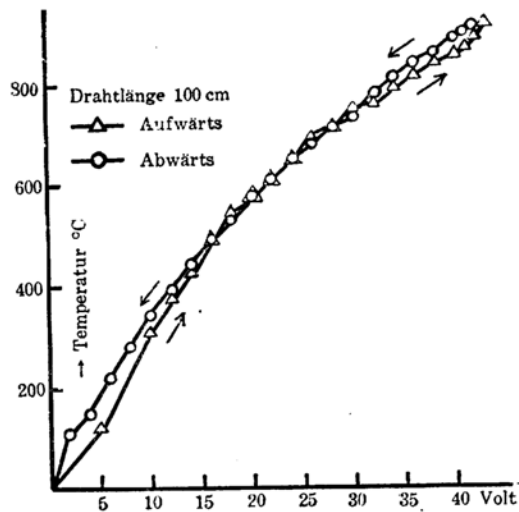


Abb. 6.

hängigkeit der Pulvermenge zum Explosionsdruck und zur Explodierbarkeit zusammengestellt, wobei die Zünderlänge mit 70 cm, der Zünderabstand mit 3 cm und die Zündertemperatur mit 805°C fixiert waren. Der Explosionsdruck ist der beim Explosionsaugenblick erzeugte Druck in cm Hg. Der Zünderabstand ergibt die Entfernung zwischen Pulvermasse und Zündspirale. Die Explodierbarkeit ist mit %-Zahl der Versuche, welche mit Erfolg die Explosion erzeugt haben, geben alle Versuchszahlen ausgedrückt.⁽⁶⁾

Tabelle 1.

Zünderlänge 70 cm.
Zünderabstand 3 cm.
Zündertemperatur 805°C.

Pulvermenge (mg)	100	50	45	40	35	30
Explosionsdruck, cm Hg. (Mittelwert)	33.9	18.95	16.9	18.5	10.5	8.0
Explodierbarkeit (%)	59	44	45	75	43	12

Da die Experimente der Staubexplosionen zu einem experimental sehr schwierigen Versuche gehören, darf die Explodierbarkeit über 50% als recht befriedigend angenommen werden. Also liegt die Explosionsgrenze unter dieser Versuchsbedingung 35 mg Pulvermenge.

Um die Grenzbedingung noch deutlicher zu machen, unter variierender Zünderlänge bzw. dessen Abstand, haben wir einige Versuche angestellt, wie aus den Tabellen 2 und 3 ersichtlich sind.

Tabelle 2.

Zünderlänge 100 cm.

Zünder- abstand, cm	Pulvermenge, mg		
	30	20	10
2	20%	10%	—
1	30%	20%	10%

Tabelle 3.

Zünderlänge 70 cm.
Zünderabstand 3 cm.

%Explodierbarkeit, festgestellt durch	Pulvermenge, mg		
	120	135	150
Entflammen	70%	100%	100%
Explosionsdruck	50%	100%	50%

(6) Um die Explosion zu definieren, gibt es zwei Merkmale, namentlich das Entflammen der Staubwolke oder die impulsive Druckersteigerung. Das Aluminium-Pulver, obwohl seine Menge sehr gering ist, strahlt beim Verbrennen ein sehr starkes Licht aus. Deswegen ist das Entflammen zur Entscheidung erfolgreicher Staubexplosion in diesem Fall nicht geeignet; denn der dabei erzeugte Druck könnte sehr klein sein. So haben wir eine Explosion als erfolgreich angenommen, nur wenn genügender Explosionsdruck nachzuweisen ist. (Siehe Tabelle 3).

Aus der Tabelle 3 erkennt man sich darauf, wie die Explodierbarkeit nach verschiedenen Unterscheidungsmerkmalen veränderlich ist. Die Grenzbedingung der Explosion in unserem Versuch ist: 30 mg Pulvermenge/100 cm Zünderlänge/1 cm Zünderabstand/1 l. Explosionsgefäß.

(3) *Über den Explosionsdruck in Abhängigkeit mit der Pulvermenge und dem Zünderabstand.* Das wichtigste bei der Staubexplosion ist nicht die Explodierbarkeit, sondern die durch Explosion erzeugende Energie, d.h. der Explosionsdruck. Wir haben also den Explosionsdruck untersucht bei verschiedener Pulvermenge, Zünderabstand und Zündertemperatur. Wegen der Ersparnis des Versuchsmaterials wurde in diesem Versuch die Zünderlänge bei 40 cm fixiert. Aus einigen Vorversuchen haben wir festgestellt, dass die Zünderlänge, wenn sie die untere Grenze, etwa 20 cm, überschreitet, auf den Explosionsdruck keinen sehr grossen Einfluss ausübt, obwohl sie zur Explodierbarkeit von wichtiger Bedeutung ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Zünder- temperatur .	700°			740°			780°		
Pulvermenge, mg	150	200	250	150	200	250	150	200	250
Zünderabstand, cm:									
3	314	440	460	535	485	360	500	585	393
4	340	440	470	570	600	535	530	590	610
5	440	520	575	475	553	590	550	615	617
6	450	535	570	470	550	600	440	620	660
7	420	483	523	300	450	510	292	570	540
8	—	—	—	—	—	—	—	267	254

Jede Zahl ergibt den Mittelwert des Explosionsdruckes (mm Hg) von wenigstens 10 Versuchen, wo die Staubexplosion erfolgreich gewesen war.

Diese Ergebnisse sind graphisch in Abb. 7–9 übertragen.

(4) *Die Brennbarkeit des käuflichen Aluminium-Pulvers.* Bei der Staubexplosion muss man auch beachten, wieviel Prozent vom eingewogenen Pulver zur Explosion verbraucht wurde, weil es der Oberflächenaktivität des Pulvers proportional sein würde. Da das Aluminium-Pulver nach der Explosion zur Al_2O_3 , welches in Säure bzw. Lauge schwerer löslich als metallisches Aluminium ist, umgewandelt wird, haben wir vorläufig die Analyse folgendermassen durchgeführt. Nach der Ausführung eines Explosionsversuches (Pulvermenge 100 mg) fügt man 40 cc 2%iger Natronlauge in das Gefäss und digeriert die Pulvermasse vorsichtig, um zurückgebliebenes metallisches Aluminium vollständig aufzulösen. Nicht gelöster Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen als Al_2O_3 . Zu konzentrierte Lauge ist nicht zu benutzen, weil sie nicht nur metallisches Aluminium, sondern auch Al_2O_3 löst. Zu diesem Versuch haben wir die Lauge empfohlen als Säure; denn das

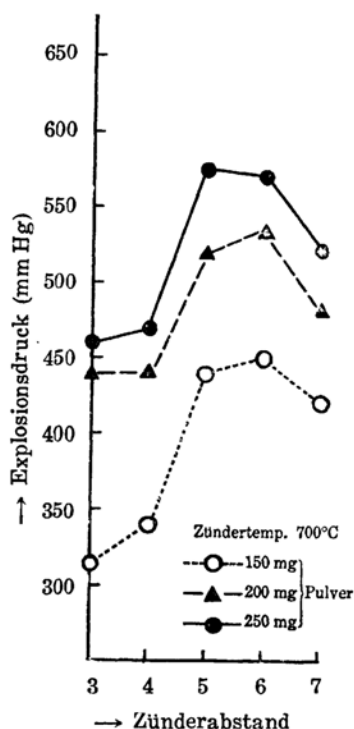


Abb. 7.

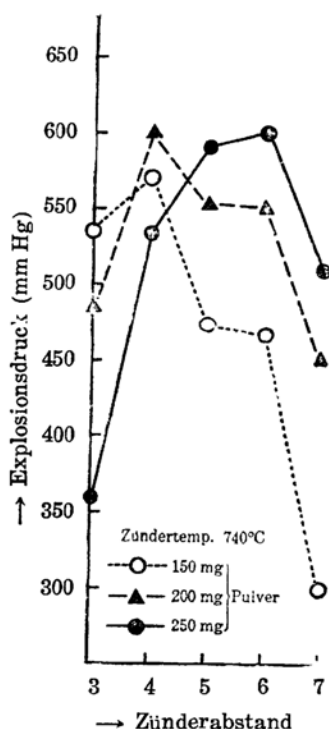


Abb. 8.

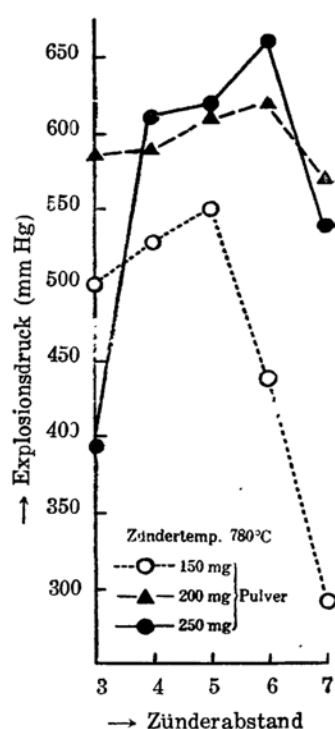


Abb. 9.

käufliche Aluminium-Pulver kann möglicherweise während des Herstellungsprozesses durch Fett oder Öle der Maschinen verschmutzt werden und lässt sich durch Säure nicht leicht angreifen. In der Tat schwimmt dieses Aluminium-Pulver grösstenteils auf dem Wasser. Selbstverständlich dürfen wir dabei nicht übersehen, dass ein Teil des Aluminium-Pulvers wegen der oberflächlichen Autooxydation und anderen Ursache schon oxydiert werden und in unlöslichem Niederschlag übergehen könnte.

Diesen Punkt haben wir durch einige Vorversuche kontrolliert. Tabelle 5 ergibt die Resultate.

Tabelle 5.

(100 mg Pulver mit 40 cc 2%-NaOH behandelt bei Zimmertemperatur).

	Explosions- druck (cm)	Al ₂ O ₃ gef. (mg)	Mittel- wert	Durch Explosion gebildetes Al ₂ O ₃
Ohne Explosion	— —	32.0 30.1	31	37 mg
Nach Explosion	34.2 37.5	66.7 68.9	68	

Daraus lässt es sich berechnen, dass zur Explosion verbrauchtes Aluminium etwa auf 28%.

Erörterung.

Wie erwartet, ist die Staubexplosion eine sehr komplizierte Erscheinung, bei der recht mannigfaltige Faktoren zu einander in Beziehung stehen. In obenstehendem Versuch wurde sie nur von zwei Gesichtspunkten aus untersucht, nämlich hinsichtlich der Pulvermenge und Zündanordnung, in der die letzte, von Zündertemperatur, Zündergrösse und Zünderabstand separate erörtert werden muss.

(a) *Über Pulvermenge.* Die Explodierbarkeit bestimmter Pulvermenge ist von Zündergrösse, dessen Abstand und Dispergierungsart abhängig, von denen der letzte Faktor in diesem Versuch unberührt geblieben war. Im allgemeinen lässt sich sagen; je geringer die Pulvermenge ist, desto grösserer Zünder und dessen nähere Anstellung (kleinerer Zünderabstand) wird verlangt (Tabelle 2). Wohingegen die Zündertemperatur dabei nicht viel zu tun zu haben scheint, wenn sie nur den Schmelzpunkt des Aluminiums (658°C) überschreitet. In diesem Versuch liegt sie zwischen 700 und 800°C , also noch recht weit vom Siedepunkt des Aluminiums (2000°C) entfernt und somit ist nur ein sehr kleiner Dampfdruck zu erwarten. Vermutlich hängt es mit der Oberflächenaktivität des Pulvers eng zusammen, welche von der Erhöhung des Dampfdruckes kleiner Teilchen ⁽⁷⁾ verursacht wird.

Darfür spielt die Teilchengrösse oder Dispersität eine wichtige Rolle, worauf wir später gelegentlich eingehen möchten.

Die minimale Explosionsbedingung haben wir also gefunden: 30 mg Pulver/100 cm Zündergrösse/1.0 cm Zünderabstand/Explosionstemperatur 805°C /1 l. Explosionsgefäss. Mason⁽⁸⁾ hat als Explosionsgrenze 40 mg Pulver/1 l. Luft (Volum des Explosionsgefässes) angegeben. Der grosse Unterschied in ähnlichen Versuchen spricht dafür, wie wichtig es bei der Staubexplosion auf die anderen Faktoren (Kolloideigenschaften des Pulvers, Dispergierungsbedingungen usw.) ankommt.

(b) *Zündergrösse.* Wie bereits erwähnt, ist die Temperatur des Zünders zur Staubexplosion nicht von grosser Bedeutung, sondern dessen Grösse ist das Wichtigste. Es kommt vielleicht davon, weil einzelnes Aluminium-Pulver nicht genügend reaktionsfähig ist und eine bestimmte Menge des Pulvers zu gleicher Zeit entzündet werden muss, um das ganze System zur Explosion zu bringen. Das ist auch der Grund, warum in diesem Fall die Zündung durch elektrischen Funken nicht geeignet ist. Die Zündergrösse ist nun der Drahtlänge proportional. Dementsprechend wird für kleinere Pulvermenge ein grösserer Zünder benötigt und umgekehrt, was in Tabelle 1, 2 und 3 experimentell bestätigt wird.

(c) *Zünderabstand.* Was mit Zündergrösse auch zur Geltung kommt, ist der Zünderabstand. Aus Tabelle 1, 2 und 3 ersieht man, dass der Zünder immer näher zur Pulvermasse gestellt werden muss, je geringer die Pulvermenge ist. Da die Konzentration als ein disperses System, d.h. freier mittlerer Abstand zwischen einzelnen Teilchen der Staubwolke, in erster Annäherung der Entfernung von dem Pulverbehälter umgekehrt sich proportional verhält, so könnte man meinen, dass es eine bestimmte Konzentration oder ein Abstand der Teilchen vorhanden sein

(7) *loc. cit.* J. Sameshima, „Kôsitugaku“, S. 38, Tokyo (1938).

(8) *loc. cit.* Ind. Eng. Chem., 29(1937), 626.

müsse, in denen ein günstiges Fortschreiten der Staubexplosion erzogen wird. Dafür ist wieder die Dispergierungsbedingung stark abhängig, die, wie erwähnt, vorläufig dahingestellt bleibt.

(d) *Über Explosionsdruck.* Als Unterscheidungsmerkmal des Explosionseffektes ist der beim Moment der Explosion provokierte, impulsive Druck am praktischsten aufzunehmen.

Abb. 4–6 stellen Explosionsdruck-Zünderabstand-Kurven verschiedener Pulvermengen und Zündertemperaturen dar, die ein ausgesprochenes Maximum ergeben. Dies spricht dafür, dass der Explosionsdruck nicht von eingewogener Pulvermenge, sondern mit der Konzentration als dispersem Zustand (Aerosolkonzentration) im Zusammenhang steht.

Es ist beachtenswert, dass die kleinste Pulvermenge (150 mg) den grössten Druck erzeugt, wenn der Zünderabstand klein und die Zündertemperatur hoch ist. Daraus könnte man schliessen, dass mit grösserer Pulvermenge unter diesen Bedingungen die entstandene Staubwolke noch zu konzentriert ist, um eine vollständige Explosion hervorzurufen. Dass man den maximalen Wert des Explosionsdruckes bei mittlerem Abstand, wo die Konzentration der Staubwolke am geeignetsten ist zu einer Explosion, erhält, können wir leicht verstehen. Im allgemeinen bleiben diese Versuchsergebnisse noch halb-quantitativ, bevor wir nicht genauen Bescheid wissen über das Dispergierungsproblem bzw. Herstellungsbedingung der Staubwolke.

(e) *Über die Brennbarkeit.* Es ist mehr verwunderlich, dass nur weniger als 1/3 eigewogenen Pulvers bei der Explosion verbraucht wird (Tabelle 5). Wir besitzen noch zu wenig Material, um zu entscheiden, ob das Resultat wirklich nur die Oberflächenaktivität des Pulvers repräsentiert; denn es gibt ausserdem recht viele hierüber Einfluss gebende Faktoren, wie z.B. die Dispergierungsbedingungen, die Dispersität, die Gestalt und andere kolloidwissenschaftliche Eigenschaften des Pulvers, das stöchiometrische Mengenverhältnis von Aluminium und O_2 im Gefäss, usw. Noch dazu muss, in diesem Fall, die Schwierigkeit oder Ungenauigkeit der Analyse von Al_2O_3 im Zusammensein mit Aluminium auch berücksichtigt werden.

Zusammenfassung.

1) Es wurde die Staubexplosion des käuflichen Aluminiumpulvers in Abhängigkeit mit Pulvermenge und Zündanordnung untersucht.

2) Der elektrische Hochspannungsfunkens, trotz seiner hohen Temperatur, ist in diesem Fall zur Zündung nicht geeignet und nur elektrisch geglühtes Nichromdraht anwendbar, was auf die schwere Anzündbarkeit des Aluminium-Pulvers zurückzuführen ist.

3) Es wurde gefunden: je kleiner die Pulvermenge, desto grösser der Zünder und seine nähere Stellung zur Pulvermasse.

4) Die minimale Explosionsbedingung wurde gefunden: 30 mg Pulver/100 cm Zünderlänge/1 cm Zünderabstand.

5) Die Temperatur des Zünders scheint keine grosse Bedeutung für die Staubexplosion des Aluminium-Pulvers zu haben, wenn sie nicht unter $700^\circ C$. liegt.

6) Mit bestimmter Pulvermenge zeigt der Explosionsdruck ein Maximum bei geeignetem Zünderabstand.

7) Diese Erscheinung ist ausserdem noch von Dispersität, Teilchenform und anderen Kolloideigenschaften des Pulvers und dessen Dispergierungsbedingungen stark abhängig, was kolloidwissenschaftlich am interessantesten ist, worüber die Untersuchung demnächst erweitert wird.

Diese Forschung wurde auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und Siomi-Institut für physikalische und chemische
Forschung*
