

Dr. S a c h s s e :

Explosionsgrenzen und Flammgeschwindigkeiten von
Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffgemischen.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

530 EAST 57TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

1. Bestimmung der Explosionsgrenzen

Meßmethoden. Die Explosionsmessungen wurden in dem in Figur 1 dargestellten Reaktionsgefäß ausgeführt. Zwischen Voltmeter und Elektroden von 2 mm Abstand springt der Induktionskamm zur Zündung über. Das ganze Gefäß befindet sich in einem elektrischen Ofen und kann bis auf 600° erhitzt werden. Zur Genauigkeit der Meßmethode ist zu sagen, daß bei der Empfindlichkeit der Explosionsgrenzen gegenüber Zündungsart und Gefäßform der Hauptwert auf die Rohdaten zu liegen ist. Jedoch zeigt die Überbestimmung einiger weniger gemessener Werte mit denen aus der Literatur bekannten Daten, daß auch die Absolutwerte die Größe haben, wie sie sie mit den üblichen Methoden erhält.

Resultate bei Reifem Gasgemischen

Es wurde zunächst die Explosionsgrenze bei einer Reihe von Propan-Gemischen, die sich von der Zusammensetzung schon Zusammensetzung des gewöhnlichen Erdgasfelds unterscheiden. Die Resultate sind in den Figuren 2-5 dargestellt. Zur Ergänzung sind hierzu die von van Duijn und de Groot (Grund von Wasser von De Vries (173, 66) S. 116) erhaltenen Werte, welche die Explosionsgrenzen von Propan-Gemischen, die einer beinahe normalen Zusammensetzung entsprechen, dargestellt sind. Die Resultate sind in den Figuren 6-9 dargestellt. Die Explosionsgrenzen sind in den Figuren 2-9 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Explosionsgrenzen sind in den Figuren 2-9 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Explosionsgrenzen sind in den Figuren 2-9 als Funktion der Temperatur dargestellt.

angegeben, die besagt, daß der reziproke Wert der Explosionsgrenze eines Gemisches die von dem reziproken selben Wert mit den reziproken Explosionsgrenzen der Komponenten ist:

$$\frac{1}{Eg} = \frac{a}{A} + \frac{b}{B}$$

Eg = Explosionsgrenze des Gemisches
 A = Explosionsgrenze der Substanz A
 B = Explosionsgrenze der Substanz B
 a = Anteil von A am Brennbaren M.
 b = Anteil von B am Brennbaren M.

Diese Bezeichnung ist rein empirisch gewonnen, und eine physikalische Erklärung für den formal relativ einfachen Zusammenhang steht wohl noch aus. In der Dreiecksdarstellung der Figuren 2 - 9 liegen die nach der Le Chatelier'schen Formel berechneten Explosionsgrenzen der Gemische auf der Geraden-Verbindung der Explosionsgrenzen der Komponenten. Die Figuren zeigen, daß die gemessenen Grenzen nur wenig von der geraden Verbindungslinie abweichen. Es ergibt sich daher jetzt, daß die Le Chatelier'sche Formel näherungsweise auch für Sauerstoff-Brennstoff-gemische verwendet werden kann.

Bei Stickstoffzusatz zu $KW-O_2$ -Gemischen bleibt, sofern man nicht zu extrem hohen N_2 -Konzentrationen übergeht, das Verhältnis KW/O_2 konstant, der Sauerstoffbedarf wird also durch die Anwesenheit des Stickstoffs nicht oder nur kaum erhöht (Figur 8 und 9). Das bedeutet, daß der Stickstoff nur wenig von der bei der Entflammung frei-

werdenden Wärme zur eigenen Aufwärmung verbraucht, Seine spezifische Wärme ist kleiner als die der Kohlenwasserstoffe, vor allem aber schlucken die KW bei der Erwärmung besonders viel Wärme, weil sie sich endotherm zersetzen unter Bildung von Ruß, ungesättigten KW usw. Überraschenderweise wirken geringere Zusätze von H_2 auf die Explosionsgrenze von KW- O_2 -Gemischen genau so wie die von Stickstoff, das KW- O_2 -Verhältnis bleibt näherungsweise erhalten (Figur 2 - 4). Der Wasserstoff wirkt also zunächst einmal nur als Puffer. Erst bei sehr hohen Wasserstoffgehalten tritt eine wesentliche Änderung ein. Ganz anders ist das Bild, wenn man zu Methan-Sauerstoffgemisch, z.B. Propan, zusetzt (Figur 6). Hier tritt nicht nur ein Puffer, sondern ein neuer Sauerstoffverbraucher hinzu, so daß die zur Explosion erforderliche O_2 -Konzentration sogleich ansteigt. Es ergibt sich so das zunächst paradox erscheinende Bild, daß man die Explosivität eines Methan-Sauerstoffgemisches viel leichter durch Zugabe eines Brennstoffes herabmindern kann, als durch Zugabe eines inerten Gases. Der Wasserstoff, der einen besonders kleinen Sauerstoffbedarf bei der Verbrennung hat und auch nicht unter Wärmeverbrauch zerfallen kann, nimmt eine Mittelstellung zwischen inerten Gasen und Brennstoffen ein, ähneln aber in seinem Einfluß auf die Explosionsgrenzen viel mehr den inerten Gasen als den Kohlenwasserstoffen. Insgesamt hängen die Explosionsgrenzen von sehr vielen verschiedenartigen Eigenschaften der beteiligten Stoffe an, in erster Linie von der bei

der Reaktion mit Freirichtung Wärme, Ferner von Wärmeverbrauch für den Zerfall der Bindungen, die nicht verbrannt, und für die Aufheizung des gebildeten Gases und schließlich von der Unvollständigkeit des Gemisches, die wieder eine komplizierte Kreisums additive Funktion der Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten ist. Man muß sich daher wundern, daß trotzdem eine so einfache Interpolationsformel, wie die von Le Chatelier näherungsweise gültig ist.

Resultate bei vorgegebener Gasgemische

Es wurden weiterhin in der Anordnung Figur 1 die Explosionsgrenzen einfacher Gemische in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. (Figur 10 - 12.) Es war leider mit dieser Methode nicht möglich, die Explosionsgrenzen bis kurz unterhalb der Entflammungstemperatur zu bestimmen, da oberhalb einer gewissen Temperatur gleich beim Einfüllen des Gasgemisches in den Reaktionsraum eine heterogene Reaktion einsetzt, soart, daß beim Einschalten der Zündung eine Entflammung überhaupt nicht mehr eintritt, da schon zu viel abgereagert ist. Speziell die Metallolektroden, hier aus Wolfram, bewirken früh schon eine heterogene Reaktion. Entsprechend der besonderen Neigung der höheren Kohlenwasserstoffe zu Zanderaktionen, tritt diese Störung bei Methan und Propan schon wesentlich früher ein als bei anderen. Um die Explosionsgrenzen bei noch höheren Temperaturen zu untersuchen, wie das gerade

Mit dem Vorzeichen der Entzündung von C_2H_2 und C_2H_4 wurde nun ein anderer Nachweis versucht. Aus folgenden Gründen wurden die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt:

Die Figuren 10 - 14 zeigen, daß die Explosionsgeschwindigkeit der Temperatur erweiterbar, und zwar ist diese Erweiterung beim Methan viel stärker, als bei den anderen Kohlenwasserstoffen.

2) Bestimmung der Flammgeschwindigkeit.

Metode: Rohrzellen.

Zur Bestimmung der Flammgeschwindigkeit wurde bei der Leuchtflamme die Höhe des Innerrohrs als Maß gemessen. Bei gegebener Längengeschwindigkeit des $KW-O_2$ -Gemisches im Brennerrohr hat der Abstand um so niedriger, je höher die Flammgeschwindigkeit ist. Die Gase werden nicht vermischt und verbleiben im Brennerrohr. Es wurde von 1 cm Länge ausgeht. Das Rohr ist direkt mit Widerstandsrohr gewickelt, und man ist die Wicklungswerte herab abgestuft, das sich in den letzten 10 - 20 cm des Rohres bei ständiger Gas-Konstante Temperatur einstellt. Es ist zweckmäßig, die Heizwicklung nach außen nur wenig zu isolieren, da man bei stärkerer Isolation immer einen Temperaturabfall zu den Rohrenden hin erhält. Die Temperatur, auf die jeweils vorgewärmt wurde, wurde mit einem Thermoelement an der Rohrmündung bestimmt, nachdem die Flamme gelöscht war. Das Thermoelement tauchte etwa 1/2 mm in das Rohr ein. Eine Wärmeübertragung vom Rohr auf das Element auf Grund von Strahlung fand dabei nicht statt. Bei brennender Flamme ist eine Temperaturmessung unmöglich, da das Platinelement durchschmilzt. Da sich das Thermoelement in dem Strom der heißen unverbrannten Gase unter Umständen auch infolge katalytischer Verbrennung am Element selbst aufheizen kann, wurde zur Kontrolle die Temperatur noch einmal bestimmt, nachdem - unter Konstanthalten der Heizung - der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt worden war. Es zeigt sich, daß bei CH_4-O_2 -Gemischen keine katalyti-

sche Verbrennung am Element auftrat, dagegen ist bei C_2H_6 und C_3H_8 eine Temperaturbestimmung im $KW-O_2$ -Gemisch oberhalb 400° aus diesem Grund nicht sehr möglich. Die Neigung zur heterogenen Reaktion begrenzt bei diesen beiden letzten Gasen auch die Möglichkeit der Vorwärmung des Gasgemisches. Über 500° kommt man nicht hinaus, aber nicht etwa, weil infolge der hohen Temperatur die Flamme zurückschlägt, sondern weil eine Wandreaktion im Brennerrohr einsetzt. Man beobachtet in der Nähe dieses Punktes, daß der Kegel sich auf einmal mit steigender Temperatur wieder erhöht (da ein Teil des Sauerstoffs schon vorher verbraucht ist) und bald verschwindet die Flamme völlig, während gleichzeitig das Rohr innen unter starker Wärmeentwicklung die Reaktion katalysiert.

Die Kegelhöhe der Flamme wurde mit dem Kathetometer auf 0,2 mm genau abgelesen. Die gesuchte Flammgeschwindigkeit w_f ergibt sich aus dem Brennerradius r der Kegelhöhe h und der Lineargeschwindigkeit des Gases im Brennerrohr w_g auf Grund der Beziehung:

$$\frac{w_f}{w_g} = \frac{r}{\sqrt{r^2 + h^2}} = \frac{r}{r' + h^2}$$

(siehe Figur 13).

Die Methode ist namentlich für kalte Brennstoffluftgemische schon sehr häufig verwendet und bezüglich der Fehlerquellen diskutiert worden.²⁾ Zur Prüfung untersucht man am einfachsten, ob die Flammgeschwindigkeit vom Brennerdurchmesser und vom Durchsatz unabhängig

1) Unter Flammgeschwindigkeit versteht man nach dieser Gattung, die pro sec. und pro cm. durch die Brennerfläche des ist, der der Kegelmittel hindurchtritt. Obige Formel besagt dann einfach, was sich zu w verhält die Kegelmittel zu Brennerquerschnitt. Bei diesen Ableitungen ist Lamina Strömung des Gases vorausgesetzt. Nur dann bildet sich eine ruhige Oberfläche Brennerfläche aus. Bei Turbulenz, die beim üblichen Leuchtgasbrenner, dessen Rohr zur Ausbildung laminaer Strömung zu kurz ist, rascht die Flamme, der Kegel schenkt und ist in kleinere Elemente aufgespalten.

2) Siehe z. B. K. Bunte, G. W. F. 75, 213, 1932

ner, wie es sein soll. Figur 14 zeigt eine Reihe von derartigen Messungen an Methan. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung beirregend. Die Werte gruppieren sich ohne systematische Abweichung um den Mittelwert. Bei der Empfindlichkeit der Flammgeschwindigkeit gegenüber der Gaszusammensetzung erklären sich die vorerwähnten Abweichungen schon zum großen Teil durch die Schwankungen bei der Gasanalyse. Bei den Messungen dieser Figur wurden insgesamt Kegeln zwischen 6 und 45 mm abgelesen. Bei sehr hohen und spitzen Kegeln ist die Länge des Kegels nicht sehr genau definiert, da derselbe abgerundet ist (s. Figur 15). Bei kurzen Kegeln fällt ein Fehler in der Längenmessung prominental viel stärker ins Gewicht. Alle diese Umstände sind auch schon in der Literatur diskutiert, für den vorliegenden Zweck genügt die mit verhältnismäßig einfachen Mitteln zu erzielende Genauigkeit. Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß die Flammgeschwindigkeiten durch Verwendung eines Spaltrohrs nicht merkbar beeinflusst wurden, wurde auf die weitere Verwendung desselben verzichtet.

Figur 15 - 17 zeigt die Flammgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Flammgeschwindigkeit von Kohlen-Sauerstoff und Propan-Sauerstoff ließ sich leider wegen der Tendenz zur Wandreaktion nicht bis zu höheren Temperaturen verfolgen. Jedoch zeigt der gesamte Verlauf der Kurven, daß die homogene Verbrennungsgeschwindigkeit dieser Gase die gleiche Temperaturabhängigkeit hat wie die des Methans.

Figur 14, 18 und 19 bringen die Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Bei Propan, Figur 19, wurde ähnlich wie bei Methan Durchsatz und Brennerrohr variiert,

die Kerne streuen jedoch stärker, da sich bei der Propenflamme die Kogelhöhe nicht so gut und sicher ablesen ließ wie bei Methan.

3. Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit der Flammgeschwindigkeit ist wesentlich geringer als man auf Grund der allgemeinen Vorstellungen von der Flammenfortpflanzung von Mallard, Le Chatelier und von Musselt¹⁾ und neuerdings von Lewis und van Elbe²⁾ erwarten sollte. Es soll im folgenden kurz diskutiert werden, was dieses Resultat zu bedenten hat.

Figur 20 gibt ein schematisches Bild von den Temperaturverhältnissen in der Flamme. Das Frischgas trete mit der Temperatur T_0 in die Verbrennungszone ein, die betreffende Gasschicht wird zunächst durch Wärmeaufnahme aus heißeren Nachbarschichten auf die Zündtemperatur T_z aufgewärmt, daraufhin beginnt die Gasschicht selbst Wärme auf Grund der chemischen Reaktion zu entwickeln, sie gibt gleichzeitig Wärme an kälteres Gas ab, bis die Endtemperatur der Flamme T_0 erreicht ist. Die aus diesem Bild sich ergebende Zündtemperatur sei der dynamische Zündpunkt genannt, es ist also dieje-

1) Musselt, V.D.I. 22, 372, 1915; Bull. Comité 111, 115, 1919

2) Lewis und van Elbe, J. Chem. Phys., 2, 537, 1934; siehe auch Inst. Zs. Elektrochem. 42, 463, 1936

nige Temperatur, bei der die Wärmeabgabe einer Gaschicht größer ist als die Wärmeaufnahme aus der Umgebung.

Bezeichnen wir die Wärmemenge, die in der Flammenfront pro cm^2 Flammenfläche dem Frischgas zugeführt werden muß, um das selbe auf T_2 aufzuwärmen mit Q , so ergibt sich zunächst:

$$1. \quad Q = w_f n c_p (T_2 - T_0)$$

wobei w_f die Gasgeschwindigkeit senkrecht zur Brennfläche in cm/sec . ist, n die Anzahl der Mole pro cm^3 und c_p die mittlere spezifische Wärme dieses Gasgemisches.

Dieser Wärmestrom ist durch das Temperaturgefälle in der Flammenfront und durch die Wärmeleitfähigkeit bestimmt:

$$2. \quad Q = \lambda \frac{dT}{dx}$$

und damit ergibt sich für die Flammengeschwindigkeit:

$$3. \quad w_f = \frac{\lambda \frac{dT}{dx}}{n c_p (T_2 - T_0)}$$

Bei der weiteren Auswertung nimmt man mit Mussen in der Regel an, daß das Temperaturgefälle in der Flammenfront, $\frac{dT}{dx}$, umso steiler ist, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung ist. Aus der Figur 15 kann man jedoch ohne besondere Rechnung rein qualitativ erkennen, daß diese Annahme nicht richtig sein kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nämlich sehr stark von der Temperatur ab, speziell die der Methanverbrennung verdoppelt ihren Wert bei einer Temperatursteigerung

Die angegebenen Verhältnisse sind nur für die Verbrennung des Methans gültig, bei denen die chemische Reaktion durch die Wärmeabgabe des Frischgases bestimmt wird. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen handelt es sich um Verbrennungen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wärmeabgabe des Frischgases bestimmt wird und die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wärmeabgabe des Frischgases bestimmt wird.

von 20° . Demnach so steil müßte der Temperaturanstieg der Flammgeschwindigkeit sein, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Temperaturgefälle und damit auf die Flammgeschwindigkeit vor Einfluß wäre. Die experimentelle Kurve zeigt dagegen einen ganz auffallend geringen Anstieg mit der Temperatur, so daß ein merkbarer Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Flammgeschwindigkeit ausgeschlossen ist.

Figur 15 läßt noch eine zweite Tatsache erkennen. Der in Gleichung 3 einzusetzende "dynamische Zündpunkt" T_2 muß wesentlich höher liegen als der mit den üblichen Zündpunktbestimmungen zu erhaltende "statische Zündpunkt", weil nach Formel 3 die Flammgeschwindigkeit unendlich groß wird, wenn man das Gasgemisch auf Zündtemperatur vorwärmt. Das müßte also auf Grund der bekannten Messungen des Zündpunktes zwischen 650° und 750° der Fall sein, während das Experiment auch bei 1000° noch eine gut meßbare Flammgeschwindigkeit liefert. Die Erklärung für diesen Befund ist darin zu suchen, daß bei jedem Entflammungsvorgang die Zündung nicht momentan einsetzt, sondern erst nach einer gewissen Induktionszeit, die umso kürzer ist, je höher die Temperatur ist. Bei statischen Zündpunktbestimmungen erhält man daher den tiefstmöglichen Zündpunkt, da man dem Gas genügend lange Zeit zur Entflammung läßt. Der statische Zünd-

1) Eine umfangreiche Zusammenstellung solcher Zündpunktbestimmungen mit eigenen Messungen und einer Kritik der verschiedenen Methoden geben Dants und Bloch G.M.F. 76: 324, 1935. Die Tatsache der Induktionszeit wird hier jedoch nicht berücksichtigt, so daß eine Verwendung dieser Werte bei Methan(Lawley) bestimmt zu falschen Resultaten führt. Aber auch bei anderen Flammgasen erscheint die Anwendung dieser Zündpunkte als äußerst zweifelhaft.

2) M. Sackagel, Z. phys. Chem. 83: 229, 1934.

markt liegt nur die verwendeten Methan-Sauerstoffgemische bei 630° und ist mit einer Induktionszeit von mehreren Sekunden behaftet. Mist man im strömenden System, so ist der Zündpunkt umso höher, je kürzer die Verweilzeit bei der entsprechenden Temperatur ist. Nur sind die Verweilzeiten in der Reaktionszone der Verbrennung, die ein sehr schroffes Temperaturgefälle besitzt, äußerst kurz, viel kürzer als man es sonst im Laboratorium realisieren kann und daher liegt der entsprechende dynamische Zündpunkt besonders hoch. Bei einer Dicke der Reaktionszone der Verbrennung von 0.2 bis 0.3 mm und einer Flammgeschwindigkeit von 25 cm/sec., bezogen auf kaltes Gas, ergibt sich eine Verweilzeit von $2 \cdot 10^{-4}$ sec.¹⁾ Da während dieser Zeit das Gas die ganze Erwärmung von Zimmertemperatur auf Flammentemperatur durchmacht, für den Induktionsvorgang jedoch nur ein gewisser Zeitraum bei höherer Temperatur ins Gewicht fällt (da bei niedrigeren Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist), setzen wir für die Induktionszeit den 10ten Teil der Verweilzeit an. Die zu dieser Induktionszeit von $2 \cdot 10^{-5}$ sec. gehörige Zündtemperatur kann man nur abschätzen, da frühere Messungen²⁾ einen allgemeinen Ausdruck für die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Tempe-

Werte dieser Größenordnung wurden schon von Miers, Physik der Verbrennungsercheinungen, abgeschätzt. Man berechnet zunächst auf Grund von Formel 1 die Wärmemenge, die sekundlich auf das Frischgas übertragen wird. Bei Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich: $Q = n \cdot n_0 \cdot (T_2 - T_1)$ $n = \frac{1}{3400} = 4.2 \cdot 10^{-5}$
 $Q = 13.2 \text{ cal/sec/cm}^2$ $n_0 = 25 \text{ cm/sec}$ $T_1 = 20^{\circ}$ $T_2 = 1400^{\circ}$ $c = 1 \text{ cal/Mol}^{\circ}\text{C}$

(Für 1 wurde der Wert genommen, den die spätere Rechnung liefert). Nach Formel 2 ergibt dieser Wärmestrom, dividiert durch die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 1.75 \cdot 10^{-4}$ bei 1400° C das Temperaturgefälle:

$$\frac{Q}{\lambda} = \frac{13.2}{1.75 \cdot 10^{-4}} = \frac{dT}{dx}$$

Zum Zweck des grobordnungsmäßigen Überschlagens setzen wir diese Temperaturgefälle linear an und erhalten für die gesuchte Schichtdicke:

$$\Delta l = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \quad \Delta T = 1400^{\circ} \text{ C} \quad \lambda = 1.75 \cdot 10^{-4} \text{ cal/cm}^{\circ}\text{C}$$

Auf diesem Wege ermittelt sich also das Gas von der Anfangs- auf die Endtemperatur.

... Anhandwert ergibt sich für die Temperatur...
... $T = 2000 / \dots$... auf Grund des...
... Wertes von 10^{-7} ... erhalten wir...
...

$$\frac{2 \cdot 10^{-7}}{0.10^{-7}} = \frac{10^{-7} \cdot \frac{6700}{273}}{10^{-7} \cdot \frac{6700}{273}}$$

für die gesuchte Temperatur T_2 bei einer Induktionszeit von $2 \cdot 10^{-7}$ sec. $1400^\circ C$. Bei einer Unsicherheit von einer Zehnerpotenz in der Induktionszeit schwankt dieser Wert um $\pm 110^\circ$. So groß wird nun die Genauigkeit der Abschätzung sein. Bei den kleineren Verweilzeiten, die Flammengeschwindigkeiten von 10 cm/sec. und 7 cm/sec. entspr. nehmen, erhält man analog 1470° und 1500° für T_2 .

Diese Zündtemperaturen sind also an die Stelle der früheren Bestimmungen zu setzen. Um festzustellen, wie sie sich auf die Temperaturabhängigkeit der Flammengeschwindigkeit auswirken, setzen wir die Werte in Gleichung 3 ein, in der wir zunächst versuchsweise das Produkt $\frac{dT}{dx}$

unabhängig von der Temperatur annehmen. So wurde die abgezogene Kurve der Figur 15 berechnet, der Nullpunkt ist mit dem experimentellen Wert zur Deckung gebracht. Man kann jetzt aus der Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Werten unmittelbar entnehmen, daß $\frac{dT}{dx}$ über ein weites Temperaturgebiet konstant sein muß. Damit sieht man auch, daß sich die Dicke der Reaktionszone der Verbrennung nur unwesentlich mit der Temperatur ändert, sie verbreitert sich in dem Ausmaß, in dem sich die Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur verbessert (das ist mit \sqrt{T}). Der Wärmefluß pro sec. und cm^2 bleibt konstant, nur das Gefälle ist umso geringer

Teil der Zündenergie ist. Die mittlere Temperaturerhöhung
 der Flamme θ und die mittlere Zündenergie W sind durch die Gleichung

$$\theta = \frac{W}{c_p \rho V} \quad (1)$$
 und bei gleicher Wärmekapazität

$$W = c_p \rho V \theta \quad (2)$$
 miteinander verbunden. Die mittlere Zündenergie W ist
 dieselbe wie die mittlere Zündenergie W , wenn man die mittlere
 Temperaturerhöhung θ durch die mittlere Zündenergie W ersetzt.
 Die mittlere Zündenergie W ist durch die mittlere Zündenergie W
 bestimmt. Die mittlere Zündenergie W ist durch die mittlere
 Temperaturerhöhung θ bestimmt. Die mittlere Zündenergie W ist
 durch die mittlere Temperaturerhöhung θ bestimmt. Die mittlere
 Temperaturerhöhung θ ist durch die mittlere Zündenergie W

Von einer vollständigen Verbrennung der Flamme gesprochen werden ist
 man noch weit entfernt. Dazu können auch die thermischen Reaktionen
 keinen Beitrag leisten, da in denselben noch immer mit der Zeit von
 $\lambda \frac{dT}{dx}$ usw. gerechnet ist, während man für eine genaue Rechnung den
 exakten Temperaturverlauf dieser Größen berücksichtigen müßte. Es kommt
 auf die Zündung nicht unbedingt durch Erwärnung sondern auch durch
 ein diffundieren Radikale bewirkt werden kann. Dieser Zündpunkt
 kommt bei der CH_4 -Verbrennung vernachlässigt werden, in dieser die
 Radikalkonzentration während der Verbrennung sicher nicht wesentlich
 größer ist als die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration und
 auch die Druckschängigkeit der Explosionsgrenzen für den Fall der

1) Bei Berechnung der Verteilung der Verbrennungsprodukte wurde die Verbrennungstemp. mit der Temperatur
 nicht berücksichtigt. Die dadurch entstehende Ungenauigkeit fällt jedoch nicht ins Gewicht.

2) J. L. Bunte und Bloch GWF 70 325 1915

3) Lewis und von Elbe, J. chem. Phys. 2 537 1934

4) H. Sachse, Zl. phys. Chem. 233 279 1936

Wärmeleitung sprachen, bei anderen Wertebereichen, von jedoch Radikale stärker beteiligt sein. Ihr Einfluss ist schwer abzuschätzen.

Es ist ferner fraglich, ob bei den stark korren Werten, die sich bei Gasen von Zimmertemperatur auf Flammen-Temperatur auftrahmt,

(10^{-4} sec.) der Wärmeleitfähigkeitswert verwendet werden darf, der auf Grund von Messungen im thermischen Gleichgewicht bestimmt ist. In derart kurzen Zeiten können Besonderheiten der Energieübertragung von Molekül zu Molekül ins Gewicht fallen, wie die Messungen der Schalldispersion gezeigt haben.

Diese Umstände machen wohl vorläufig eine vollständige Berechnung der Flammgeschwindigkeit unmöglich. Sie sind aber vielleicht in der Lage, Abweichungen von der einfachen Formel 3 zu erklären, so daß es nicht erforderlich scheint, zu dieser Zweck einen Einfluß der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit anzunehmen.

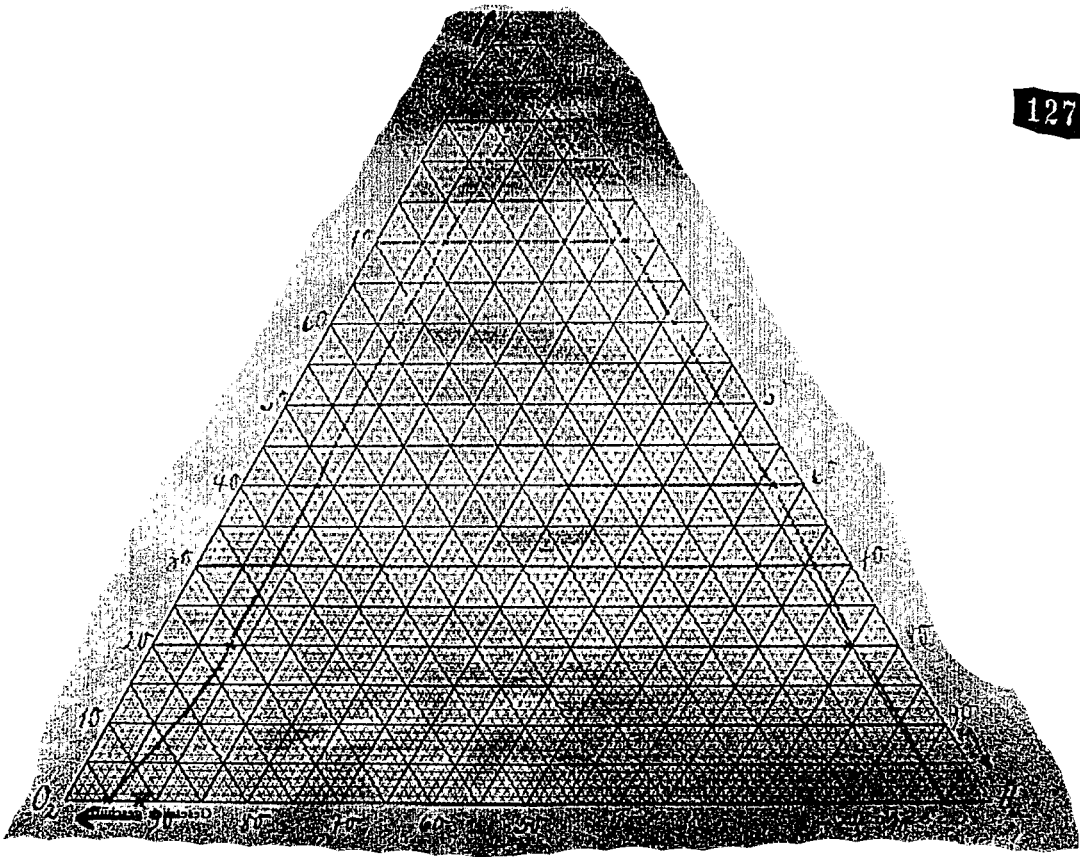
1) Säpelin, Zt. phys. Chem., B, 27, 1929
2) Bei Beteiligung von Radikalen an der Flammfortpflanzung tritt bei allen gasförmigen Wärmeleitfähigkeit noch der Diffusionskoeffizient der Partikeln und neben das Temperaturgefälle noch das Konzentrationsgefälle derselben (das auch von der Temperatur abhängt), wenn diese Größen überhaupt bei der Mitanerbrennung eine Rolle spielen, so gilt für die dasselbe, was oben für Wärmeleitfähigkeit und Temperaturgefälle abgeleitet wurde; sie müssen im wesentlichen von der Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig sein.

7) Zilbermann, Reicher, H. Lucas: Zt. phys. Chem.	B77	219	1934
	B27	235	1934
	P50	85	1935

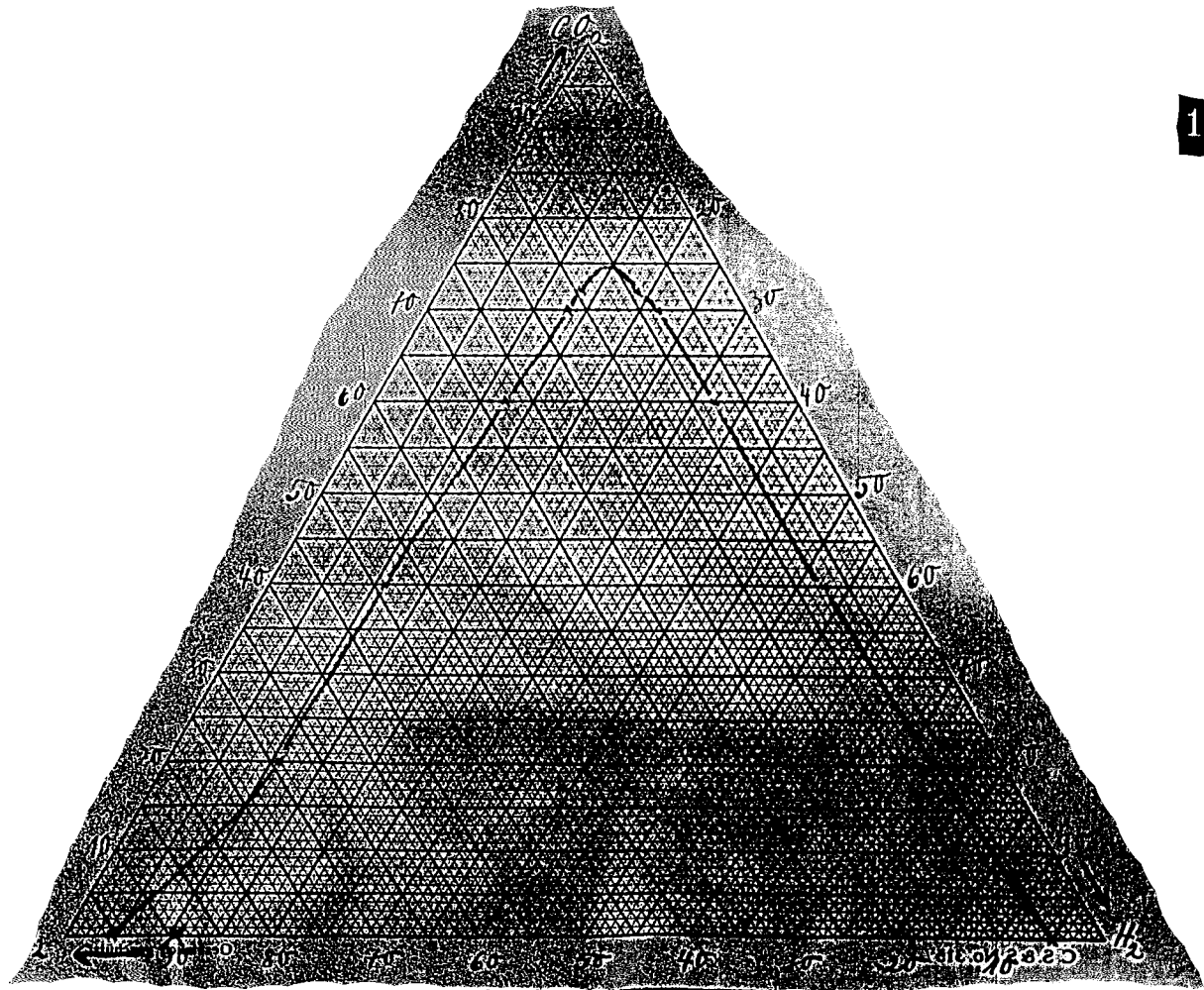
1. Die oberen Explosionsgrenzen folgender Gemische werden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht: Methan-Wasserstoff-Sauerstoff, Athan-Wasserstoff-Sauerstoff, Propan-Wasserstoff-Sauerstoff, Methan-Athan-Sauerstoff, Methan-Propan-Sauerstoff. Es ergibt sich, daß die Explosionsgrenzen dieser Gemische näherungsweise auf Grund der Le Chatelier'schen Regel aus den Explosionsgrenzen der Komponenten berechnet werden können.
2. Die Explosionsgrenzen von Methan, Athan und Propan mit Sauerstoff werden in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Grenzen erweitern sich mit steigender Temperatur.
3. Durch Ausmessen der Kegelhöhe der Bunsenflamme wird die Flammgeschwindigkeit von Methan, Athan und Propan im Gemisch mit Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt und der Vorwärmtemperatur bestimmt. Es zeigt sich, daß die Flammgeschwindigkeit überraschend langsam mit der Temperatur ansteigt, für Methan-Sauerstoff beträgt sie bei 1000°C nur das dreifache des Wertes bei Zimmertemperatur. Diese Ergebnisse werden im Zusammenhang mit früheren Messungen der Induktionszeit und mit den allgemeinen Vorstellungen über die Flammenfortpflanzung diskutiert. Es ergibt sich, daß die chemische Reaktionsgeschwindigkeit des Verbrennungsvorganges keinen markbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Flammenfortpflanzung hat.

Die Versuche wurden im November und Dezember 1936 in der Gruppe Dr. Klein durchgeführt.

1278



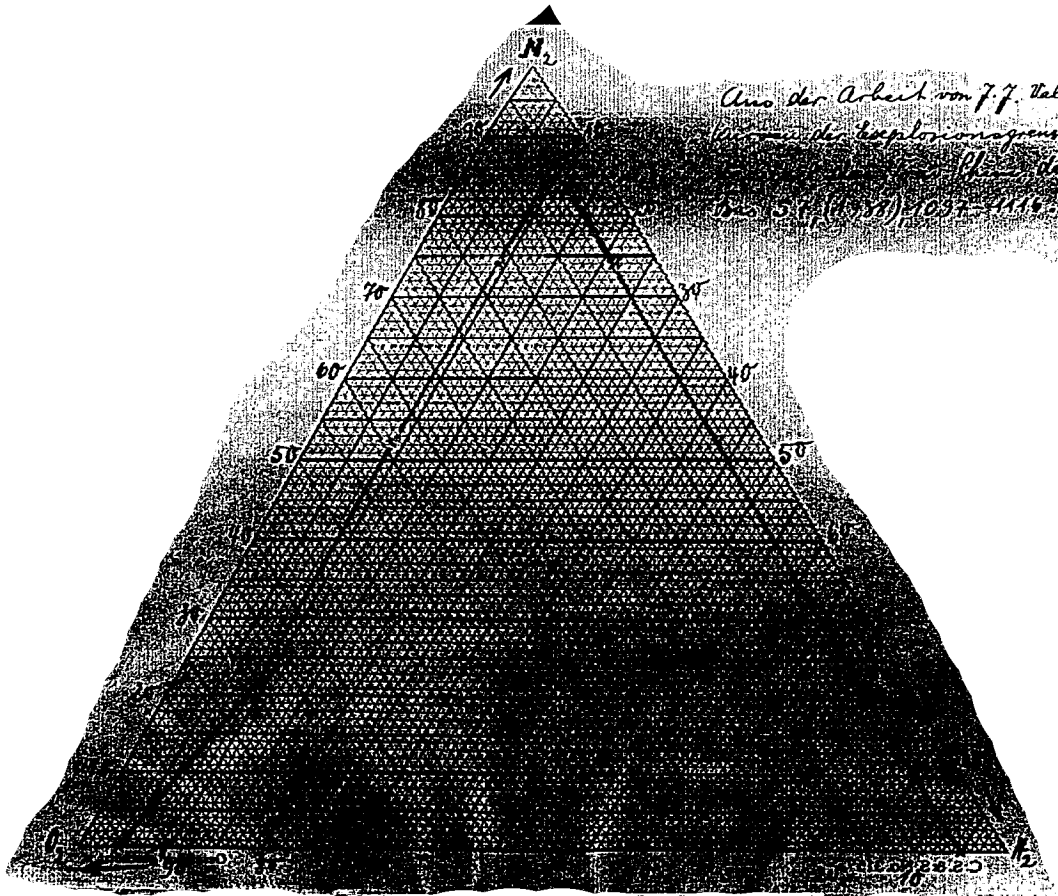
1279





Ans der Arbeit von F. J. Valkenburg:
Über die Isoplethengrenzen
des Systems $(\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4)$

1280



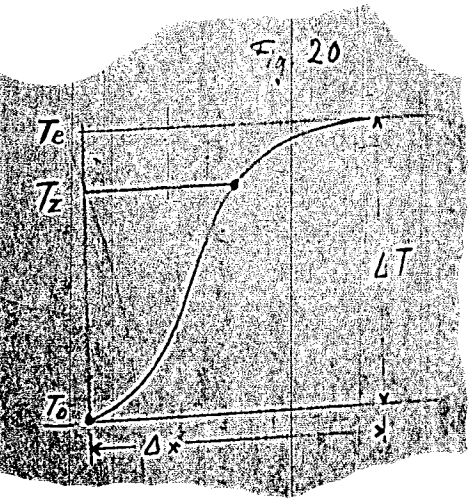
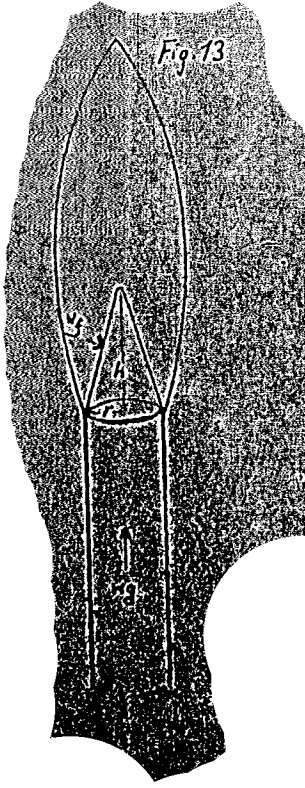
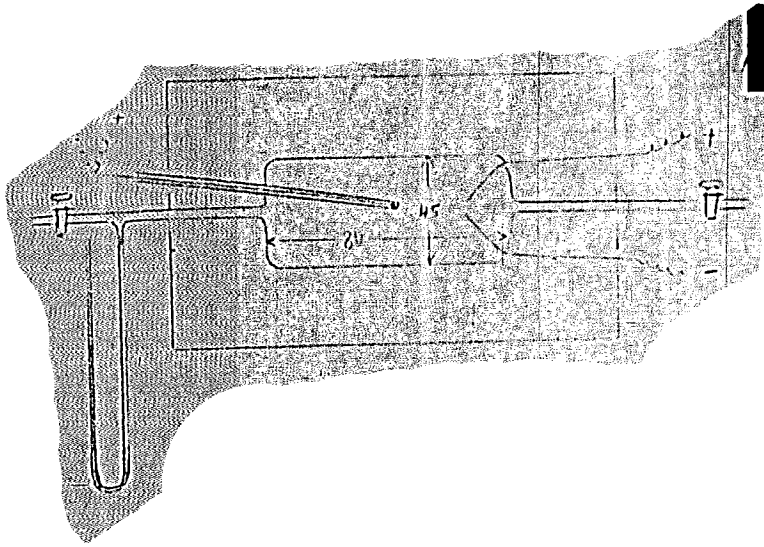


Fig. 2

1282

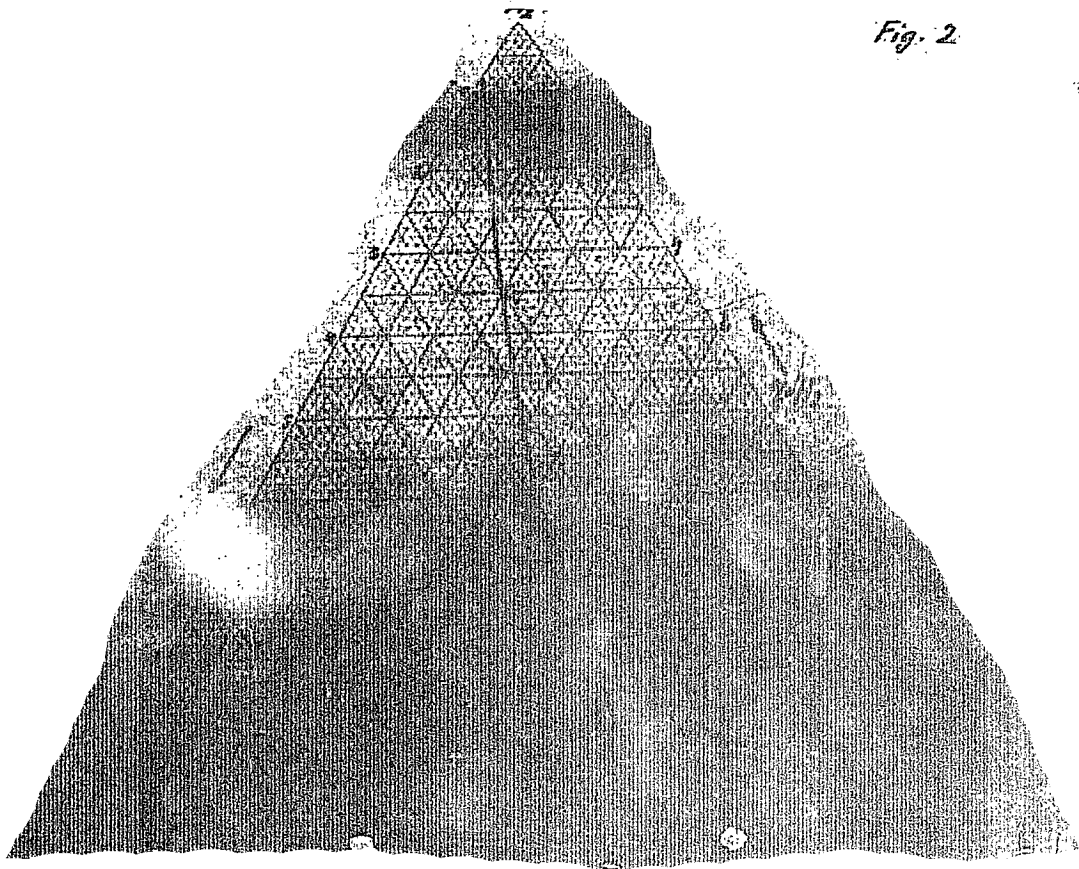
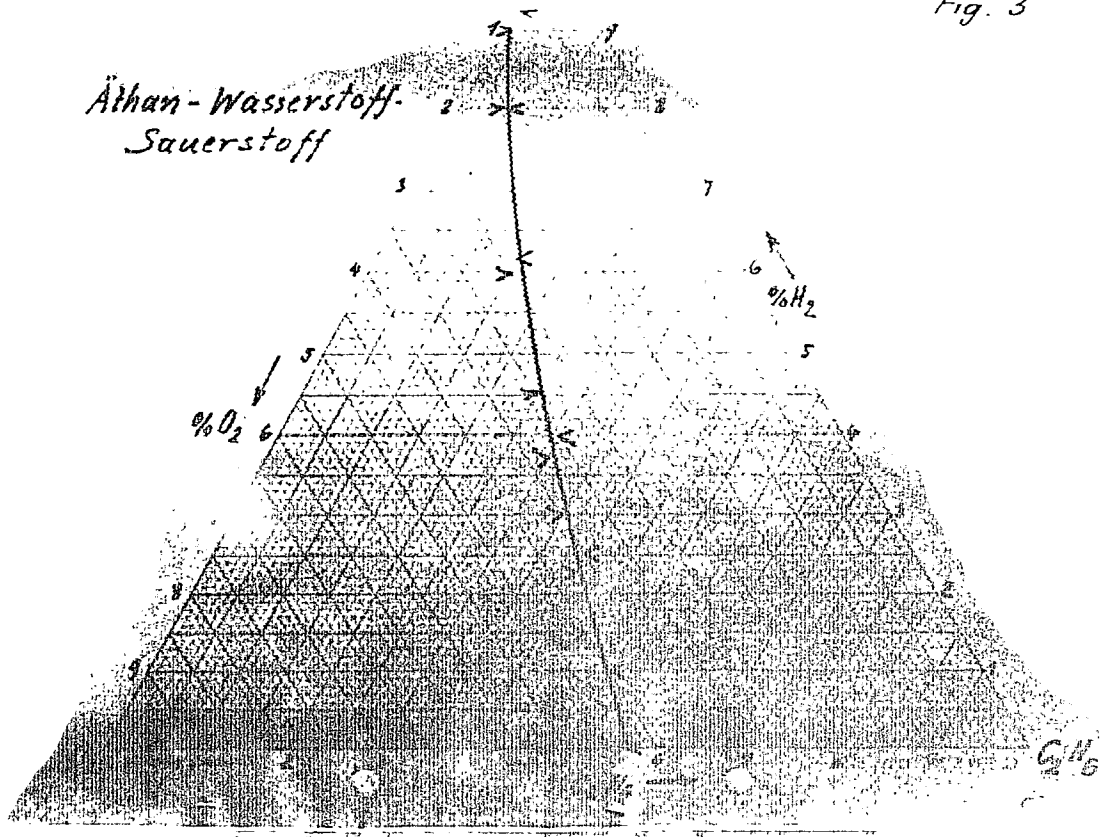


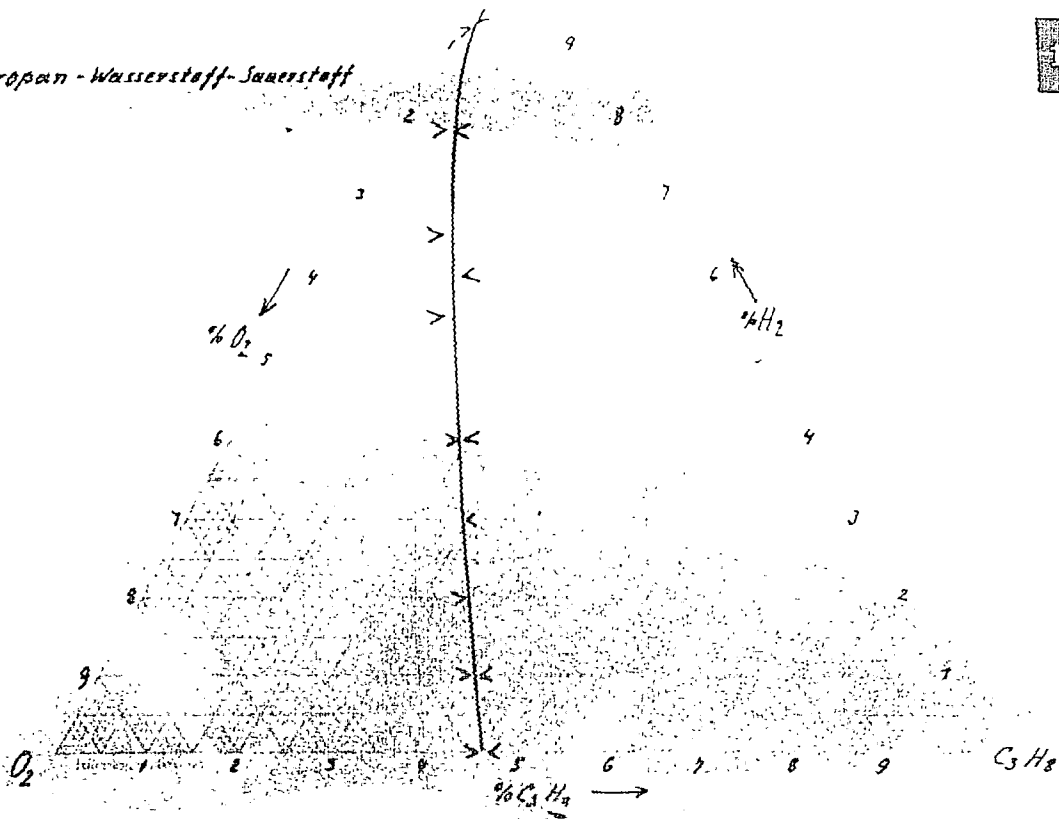
Fig. 3

1283

Äthan-Wasserstoff-
Sauerstoff



Propan - Wasserstoff - Sauerstoff

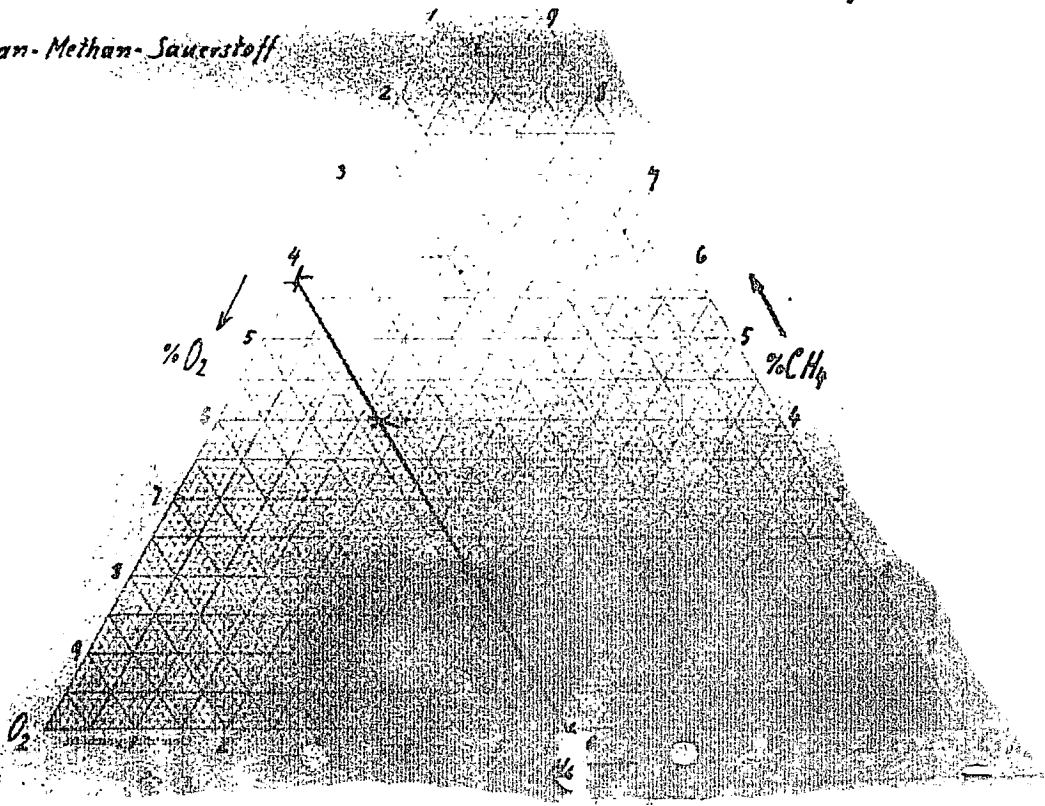


CH₄

Fig. 5

Äthan-Methan-Sauerstoff

1285

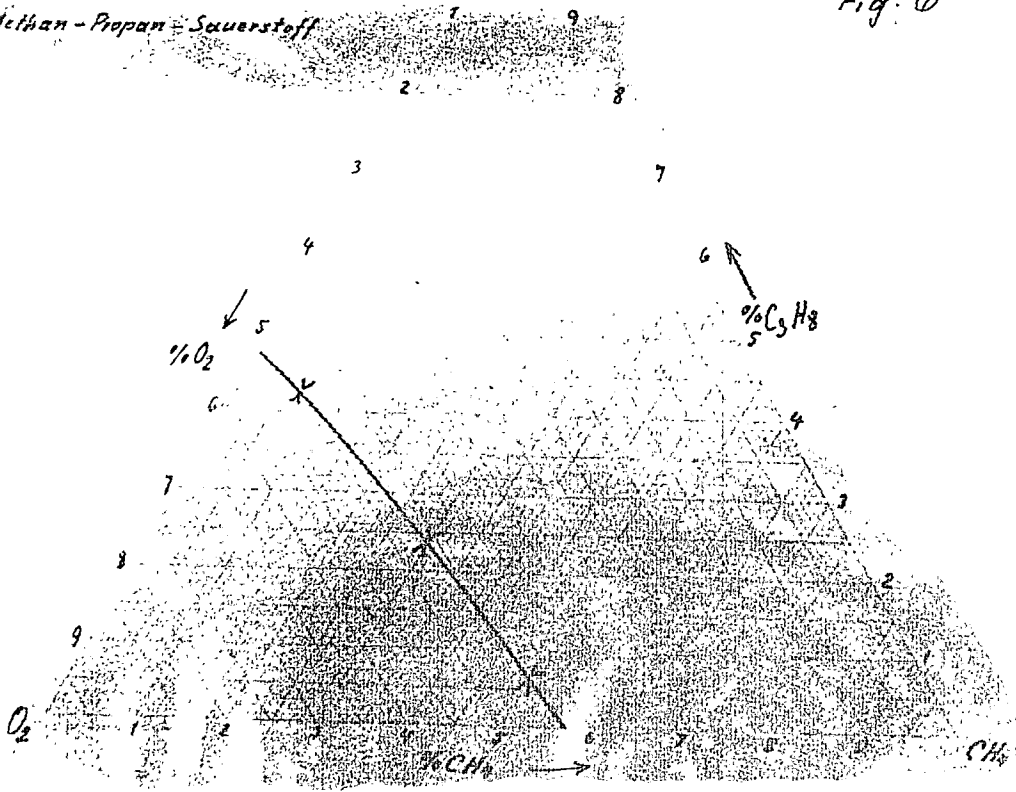


→ Tit

Fig. 6

1236

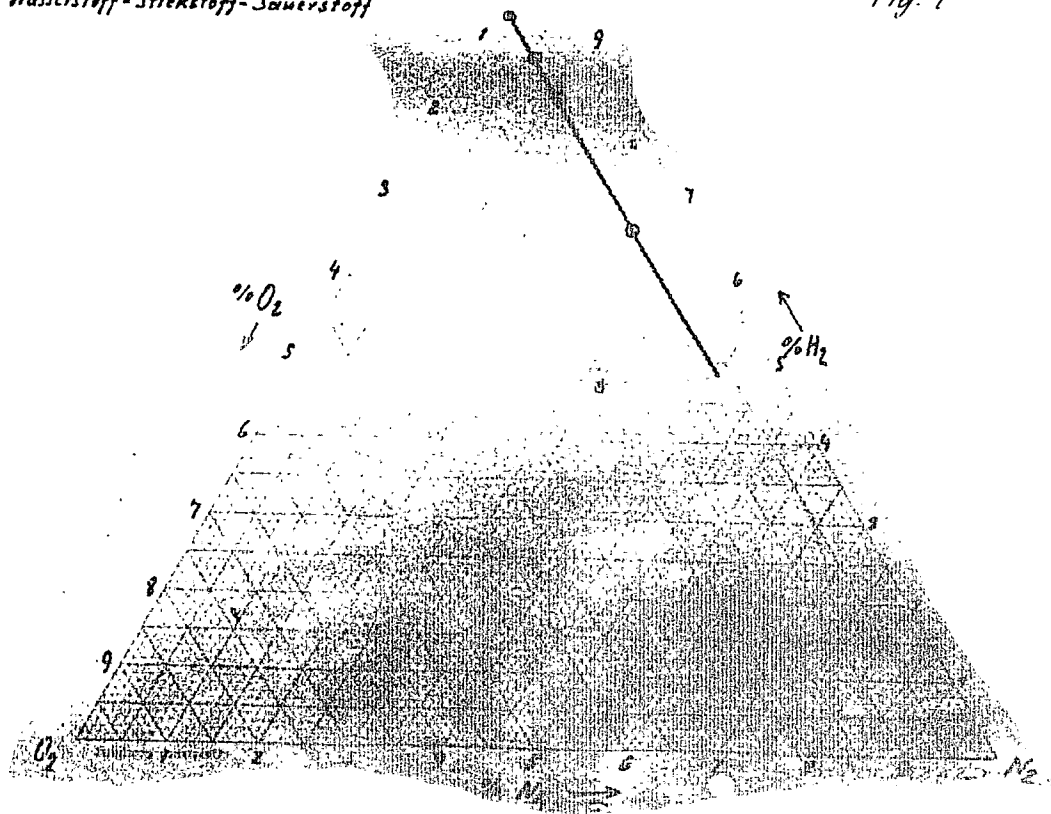
Methan - Propan - Sauerstoff



Wasserstoff-Stickstoff-Sauerstoff

Fig. 7

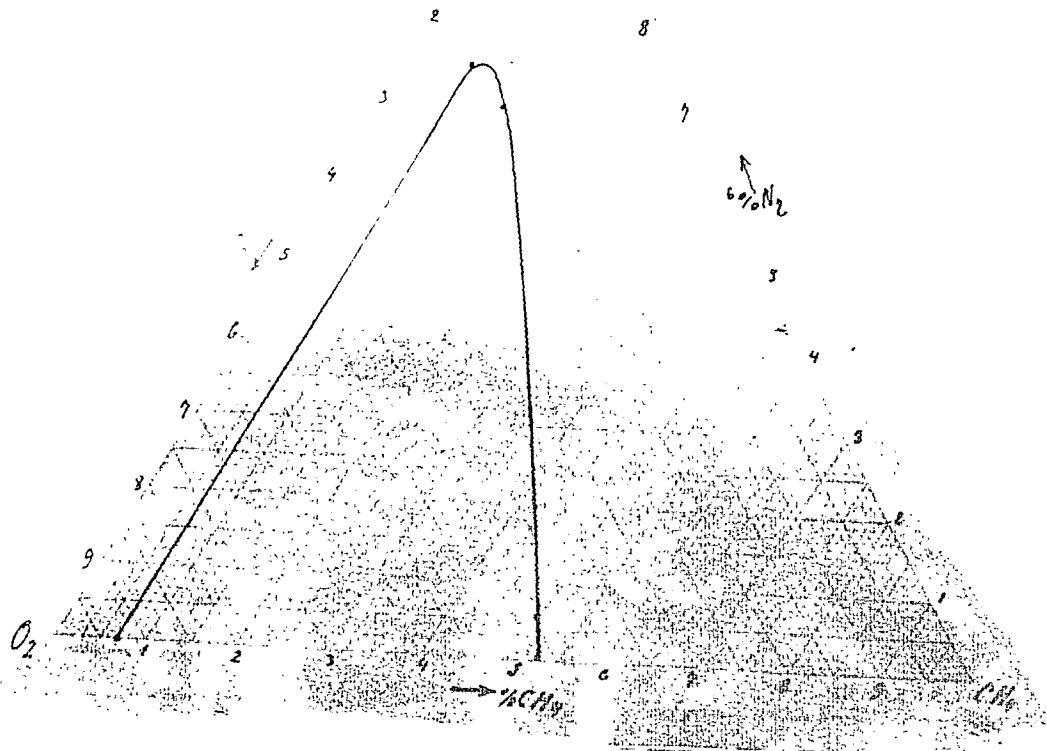
12876



Methan-Stickstoff-Sauerstoff

Terres. G. W. F. 20. S. 820

Fig. 8.

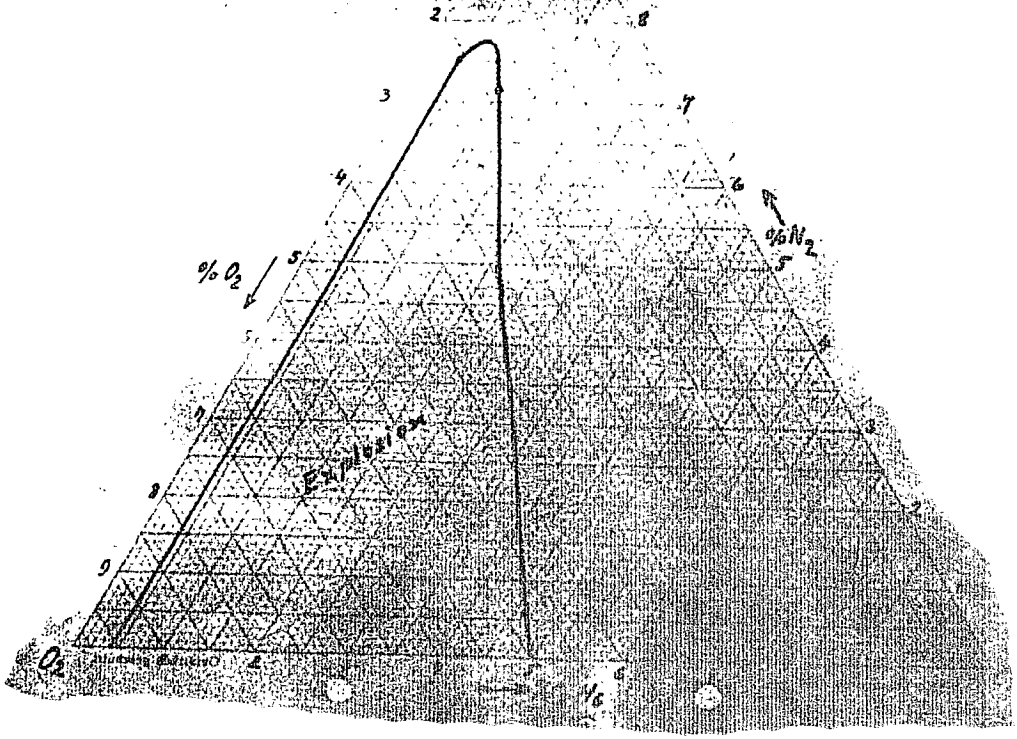


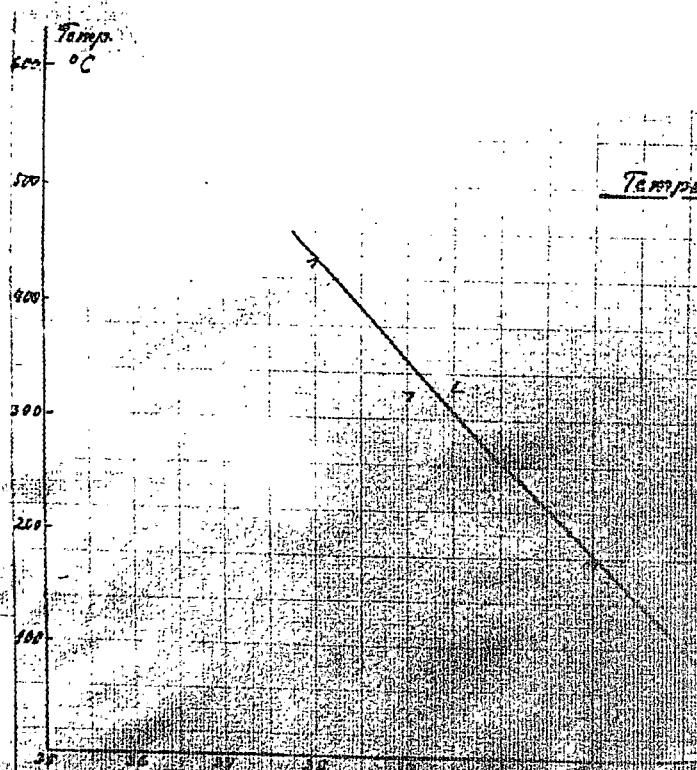
N₂

Fig. 9

Atman - Stickstoff - Sauerstoff
Terres. G. W. F. 20 S. 820

1289





Sauerstoff-Methan
Temperaturabhängigkeit der Explosion

↳ Explosion eingetreten
 ↳ keine Explosion

Fig. 10
 1290

Fig. 21

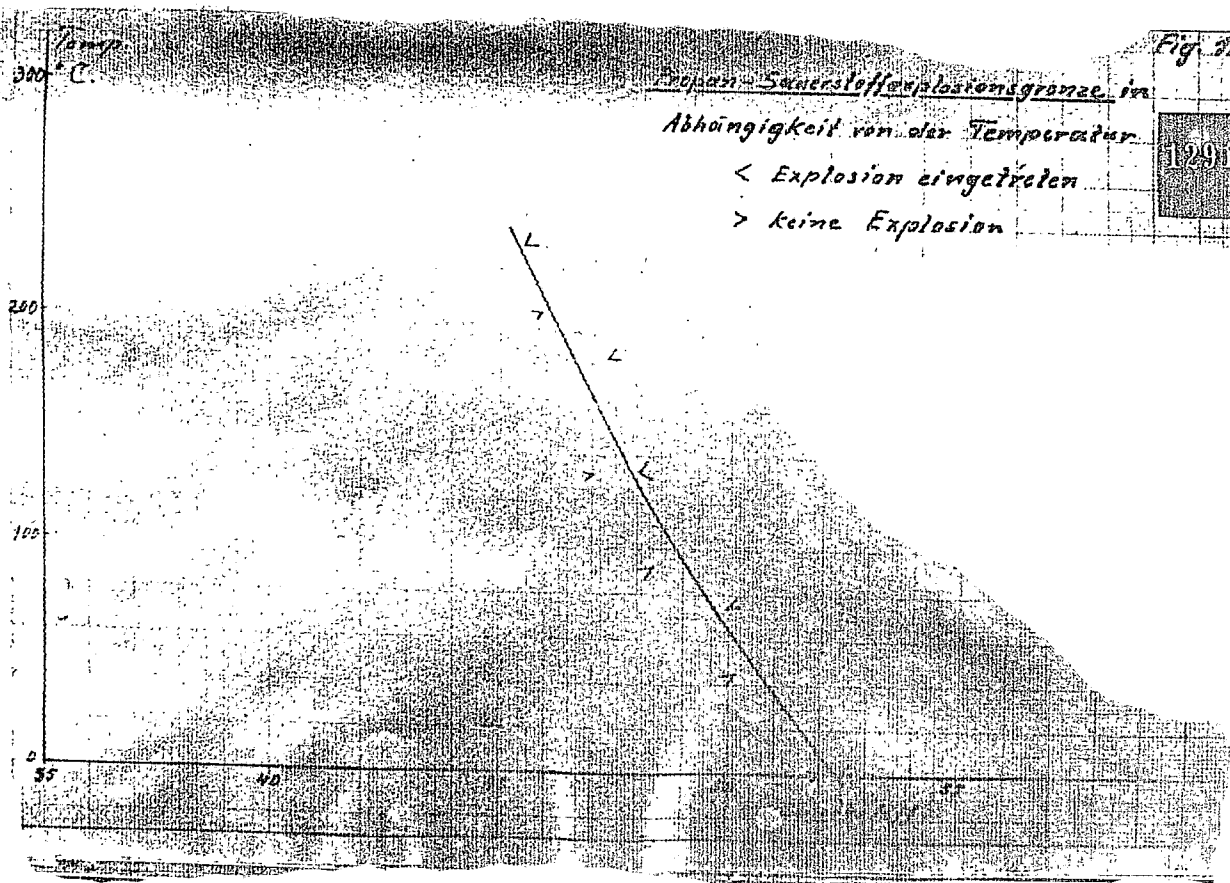
Propan-Sauerstoffexplosionsgrenze im

Abhängigkeit von der Temperatur

< Explosion eingetreten

> keine Explosion

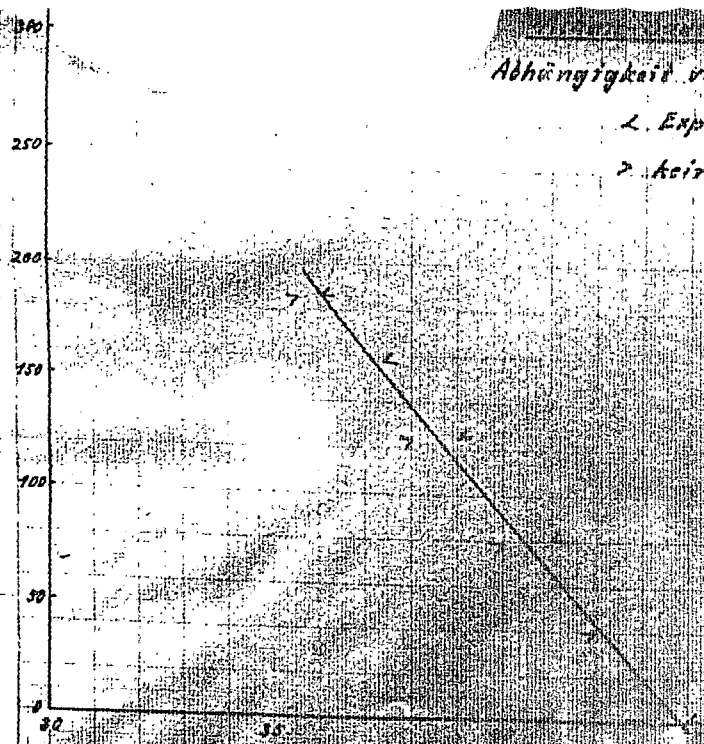
1929



Explosionsgrenzen in
Abhängigkeit von der Temperatur.

∠ Explosion eingetreten

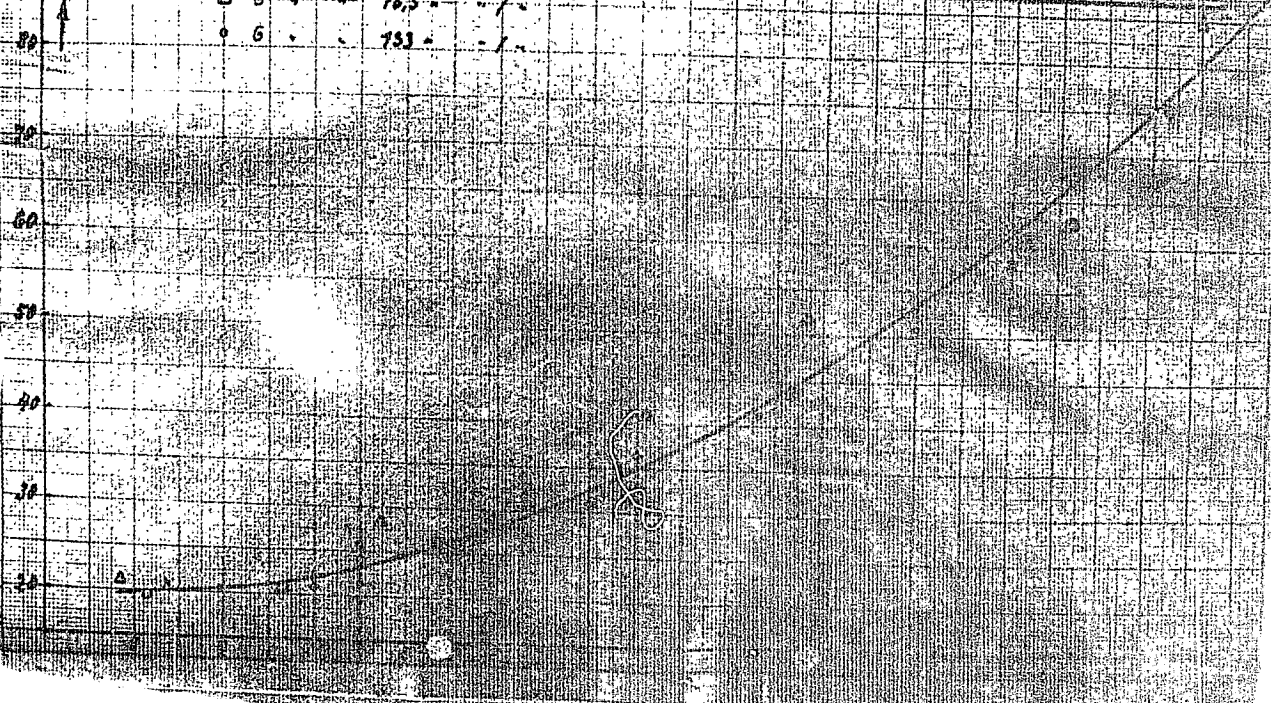
> keine Explosion



90	○	4	75	- / -
em/sec	x	4	78.7	- / -
↑	□	6	76.5	- / -
80	○	6	73.3	- / -

Sauerstoff gemittelt bei verschiedenen ...

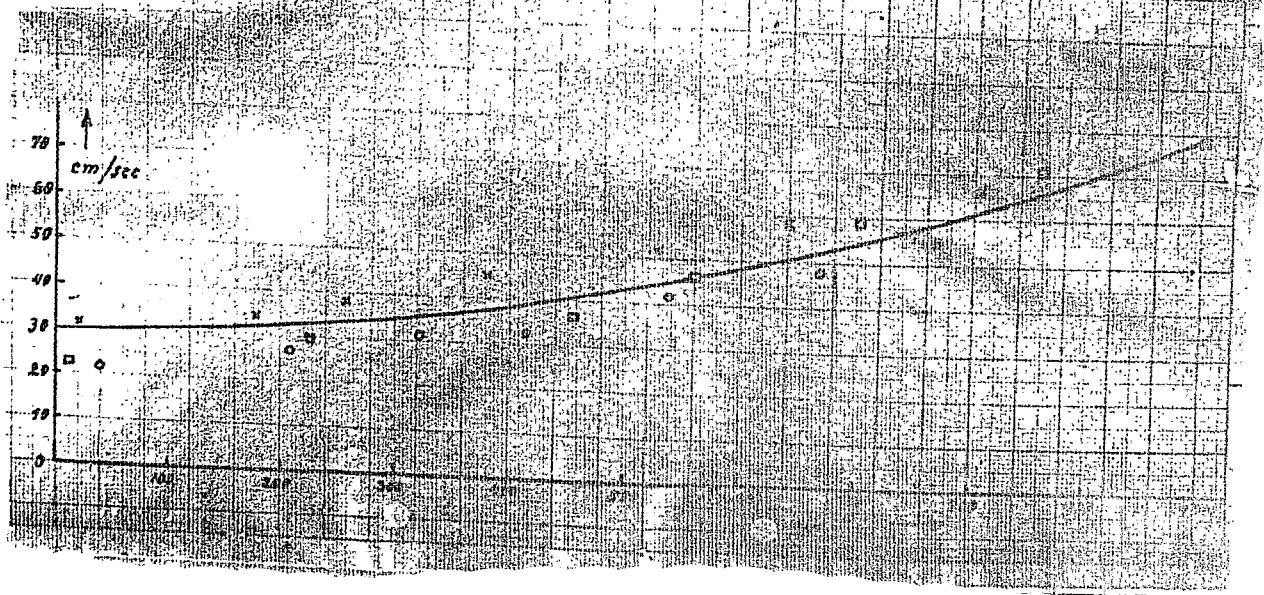
Durchsätze in verschiedenen Durchschnitten



Methan

Temperaturabhängigkeit der
Flammengeschwindigkeit

1294



1899

Anstieg der Flammengeschwindigkeit
mit der Temperatur

1899

Geschw.
cm/sec

50

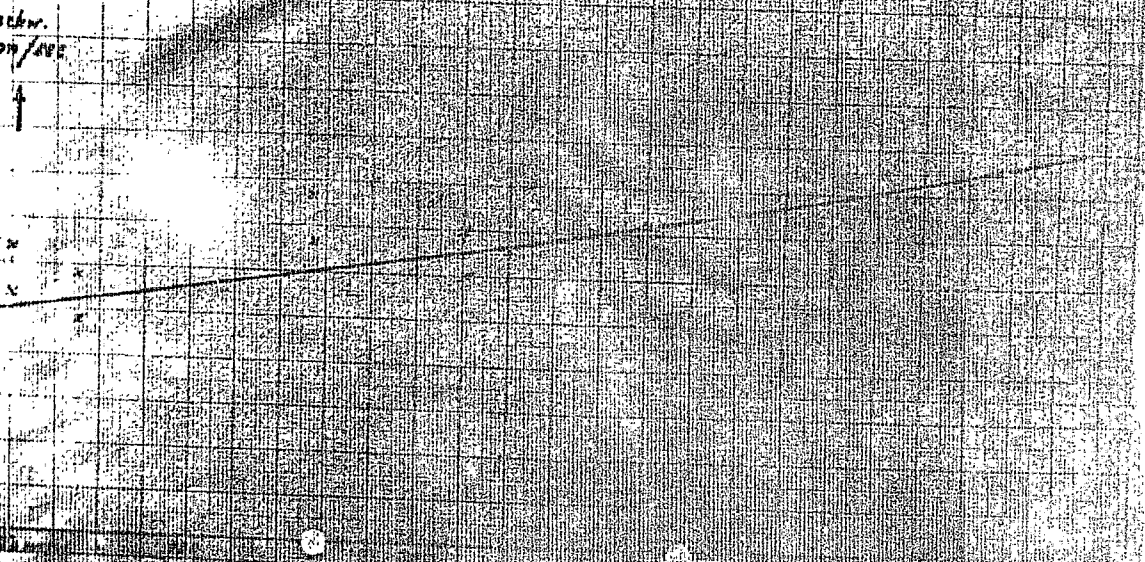
40

30

20

10

0



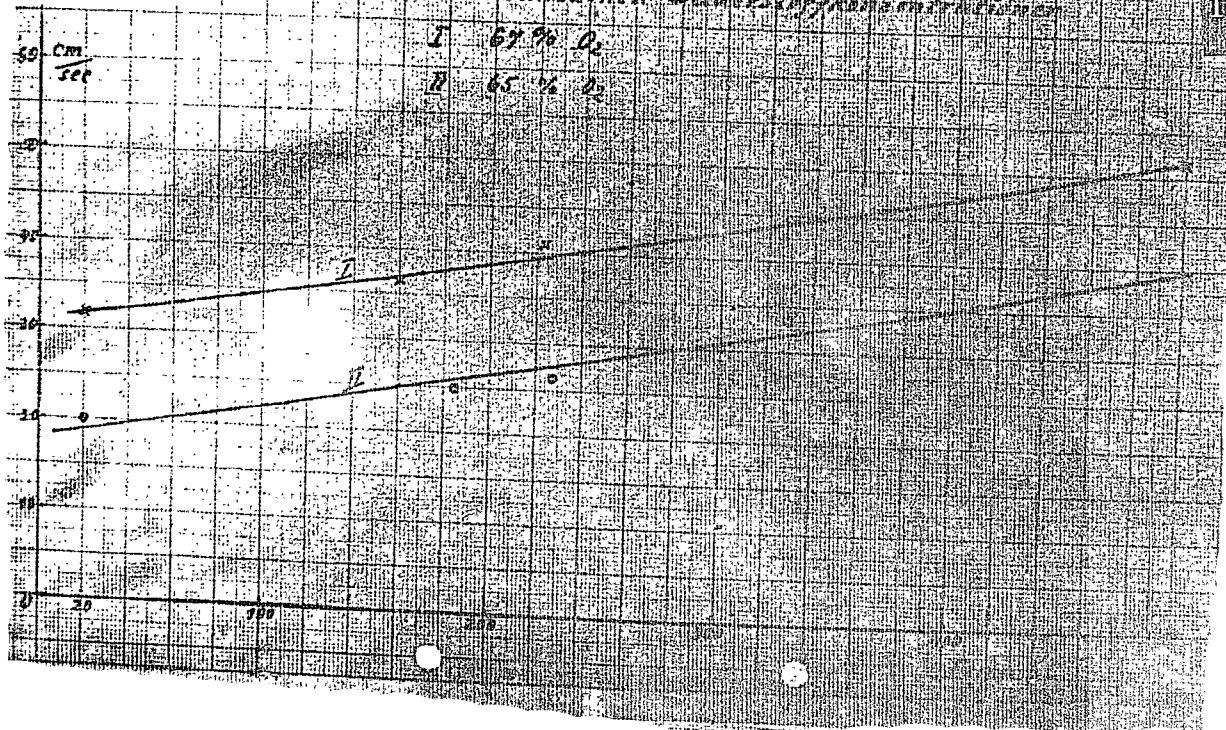
Temperaturabhängigkeit der Flammgeschwindigkeit bei

2 verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen

I 67% O₂

II 65% O₂

1295



Ergebnisse

Abhängigkeit der Flammengeschwindigkeit vom H_2 -Gehalt

Brannrohr 3 cm 1. W.

1297

100 cm/sec

100

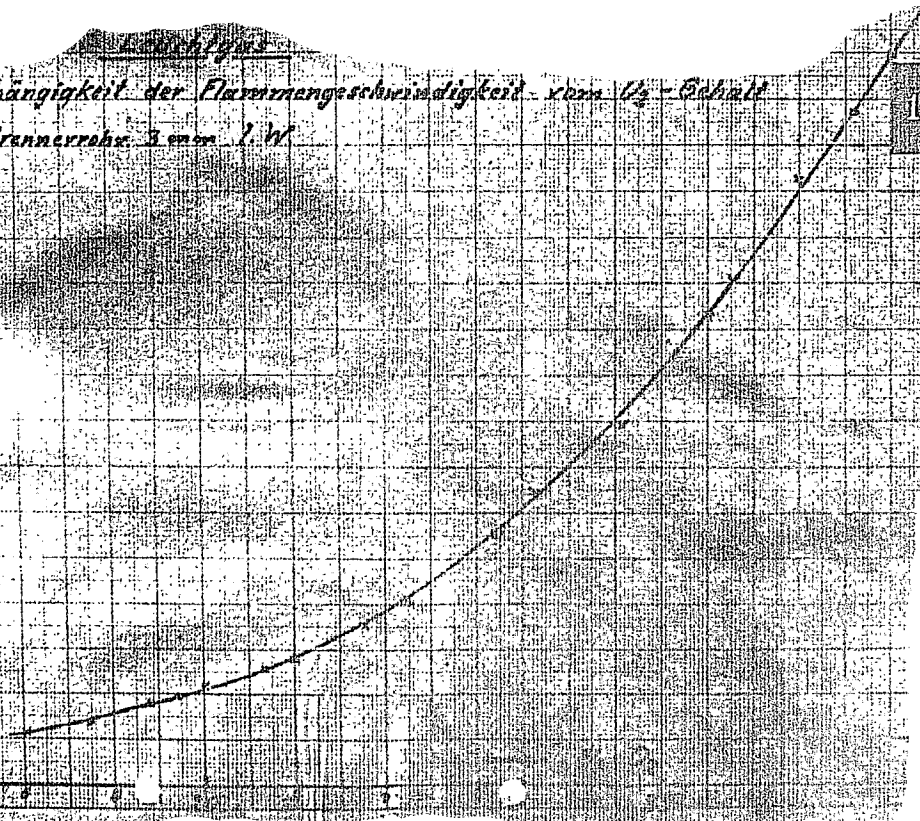


Fig. 29

1298

