

Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Methan-Luftgemischen in der Nähe der Zündgrenzen.

Von

H. Mache, W. Kozak und A. Zappe.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 10 Abbildungen und 1 Diagramm.

(Eingelangt am 20. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

Als untere bzw. obere Zündgrenze definiert man das kleinste bzw. größte Mischungsverhältnis (MV) eines brennbaren Gasgemenges, bei dem eine Zündung zu einer von selbst fortschreitenden Verbrennung in Form einer stationären Brennfläche im strömenden oder einer Explosion im ruhenden Gemenge führt. Unterhalb bzw. oberhalb dieser Zündgrenzen gibt es wohl im Gemenge bei hinreichender Anregung, z. B. über einer Zündflamme, einem glühenden Draht oder über einem elektrischen Funken auch noch Verbrennungserscheinungen, für welche die Spitze oder Haube (spire, cap) der *Davyschen* Flamme in der Grubenlampe das klassische Beispiel ist. Doch verschwinden diese Art Flammen („unselbständige Flammen“) sofort, wenn man die Zündquelle beseitigt, und sind nicht fähig, sich im strömenden Gemisch von selbst zu erhalten oder im ruhenden weiter fortzupflanzen.

Natürlich sind die MV, die an den beiden Zündgrenzen beobachtet werden, von äußeren Umständen abhängig. Als solche kommen, neben Art und Intensität der Zündung, Temperatur und Druck des Gemisches, besonders auch die Wärmeableitung an die Umgebung in Frage, so daß die Lage der Zündgrenzen nur für einen jeweiligen Fall präzise anzugeben ist. Allgemein haben alle Faktoren, welche die Verbrennungsgeschwindigkeit (VbG) steigern, eine Erweiterung des Zündbereiches zur Folge. Desungeachtet läßt sich aber die noch immer offene Frage nach dem Wert, den die VbG an den Zündgrenzen besitzt, unabhängig von deren Lage eindeutig beantworten.

I. Untere Zündgrenze.

Man wird geneigt sein anzunehmen, daß die VbG an der unteren Zündgrenze mit dem Wert Null beginnt. Doch wurden, wie *W. Jost* bemerkt¹ (S. 123), VbG unterhalb eines gewissen Wertes, der für die meisten Brenngase zwischen 20 bis 10 cm/s liegt, kaum beobachtet. Das dürfte hauptsächlich darin seinen Grund haben, daß sich die aufrechte Flamme schon früher vom Brennerrohr abhebt. So wird das folgende Verfahren erwünscht sein, das sowohl die Lage der Zündgrenzen (in dem bestimmten Fall), wie die Werte der VbG in ihrer unmittelbaren Nähe zu messen gestattet. Es beruht auf der Anwendung des verkehrten Kegels zur Ermittlung der VbG, wie sie an anderer Stelle vor kurzem beschrieben wurde². Sein Vorteil besteht darin, daß sich die Flamme auch an den Zündgrenzen in der Strömung stabil erhalten läßt und daß die Reaktion — von der Kegelspitze abgesehen — fern von allen Wänden vor sich geht, also Kühlung von außen und katalytische Einflüsse weitgehend beseitigt sind.

Aus einer Düse von 1 cm Öffnung, die auf ein 4 cm weites Messingrohr aufgesteckt ist, strömt ein CH_4 -Luftgemisch. Es kann sich an einem H_2 -Flämmchen entzünden, welches auf einem in der Achse der Düse angebrachten 8 cm langen Stahlröhrchen von 1 mm äußerem und nur 0,6 mm innerem Durchmesser knapp über der Düsenmündung brennt. Die H_2 -Zufuhr wird solange gedrosselt, bis auf dem Röhrchen nur noch ein winziges scheibenförmiges (Durchmesser maximal 0,4 bis 0,5 mm) Flämmchen als Zündstelle übrig bleibt. Der Wasserstoffverbrauch für das Zündflämmchen war nie größer als 1 bis 2 Promille des Volumens des Gesamtgemisches. Irgendein Einfluß der H_2 -Zündung auf die Messungen war nicht feststellbar. Enthält dann das Gemisch weniger als 4,5% CH_4 , so sieht man über dem Flämmchen (auch im Dunkeln und mit ausgeruhtem Auge) noch keine Leuchterscheinung. Wird aber dieser Wert überschritten, so bildet sich dort eine blau leuchtende, am Fuß etwas ausgebauchte *Davy'sche Spitze*, die, einer Kerzenflamme ähnlich, im Wesen eine Diffusionsflamme darstellt³ (Abb. 1). Nur diffundiert in der Kerzenflamme das Brenngas von innen nach außen, während es hier umgekehrt von außen in die heißen, noch sauerstoffreichen Flammengase eindiffundiert, welche die Spitze füllen. Sie stammen nur zum kleinen Teil aus dem Zündflämmchen (das vornehmlich die Ausbauchung an der Basis der Spitze veranlaßt, ansonsten aber — wie oben angeführt — keinen weiteren Einfluß hat), zum größten Teil aus

¹ *W. Jost*, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin: Springer-Verlag. 1939.

² *H. Mache*, Wr. Anz. vom 7. Dez. 1950.

³ Über der normalen Flamme einer Grubenlampe sieht man diese Leuchterscheinung schon bei 1% CH_4 -Gehalt.

den schon höher gelegenen Partien der die Spitze bildenden Reaktionszone, aus der sie emporsteigen, bis sie durch Abkühlung ihre Zündfähigkeit verloren haben. So wächst die Länge der *Davyschen Spitze* mit der Strömungsgeschwindigkeit (StrG); besonders rasch aber mit dem CH_4 -Gehalt des Gemisches.

Wohl gibt auch hier die Flamme von ihrer Oberfläche Wärme und vielleicht auch reaktionsbereite Atome oder Atomgruppen nach außen in das ungezündete Gemisch ab und wird dieser Energietransport mit wachsendem Gasgehalt die Bildung einer brennflächenähnlichen Hülle

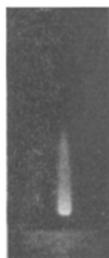


Abb. 1.
MV = 4,8%.

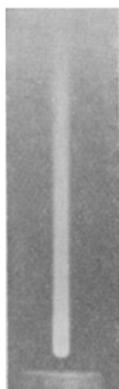


Abb. 2.
MV = 4,9%.
c = 0.



Abb. 3.
MV = 5,1%.
c = 3,6 $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

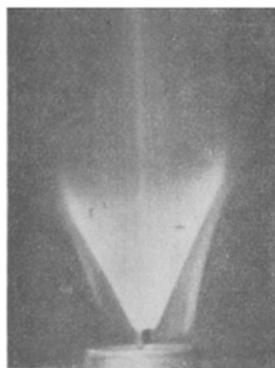


Abb. 4. Strömungslinien vor und nach der Verbrennung.

um die Spitze veranlassen; eine explosive, das heißt eine sich von selbst mit meßbarer Geschwindigkeit in das unverbrannte Gemisch fort-pflanzende Brennfläche entsteht aber zunächst noch nicht. Erst wenn die Spitze im Bereich der homogenen Strömung (bis zu etwa 6 cm Höhe über dem Düsenrand) die Form eines Zylindermantels angenommen hat (Abb. 2), bewirkt eine weitere Gaszufuhr die Bildung eines verkehrten Kegelmantels, also einer gegen die Strömung unter einem Winkel α geneigten Brennfläche (Abb. 3), die sich in dem mit der StrG u aufsteigenden Gemisch in dieser schrägen Lage nur dann stationär erhalten kann, wenn sie in der Richtung ihrer Normalen mit einer VbG

$$c = u \cdot \sin \alpha \quad (1)$$

nach außen fortschreitet.

Die untere Zündgrenze ist also unter den gegebenen Verhältnissen durch das MV gegeben, bei dem die Flamme gerade die Form eines Zylinders hat. Erst wenn sich der Zylinder nach oben erweitert, ist das Gemisch explosiv.

Doch gilt die obige einfache Formel, wie l. c. gezeigt wurde, nur so lange, als das aus der Düse austretende Gemisch parallel strömt.

Wird das Gemisch mit wachsendem Gasgehalt so explosiv, daß durch den Rückdruck der beschleunigten Flammengase die Strömung aufhört parallel zu sein, so zeigt sich das in Abb. 4 festgehaltene Strömungsbild, wie es schon *Lewis* und *v. Elbe* über einem Rohr von rechteckigem Querschnitt beobachtet haben⁴.

Hier wurde dem Gemisch Tabakrauch und Kohlenstaub beigelegt. Man sieht einerseits am Rauch, wie sich die Strömungsfäden des Gemisches nach auswärts krümmen, so daß sich der Strahlquerschnitt von $r^2 \pi$ auf $R^2 \pi$ vergrößert; andererseits an den glühenden Aschenteilchen des Kohlenstaubes, wie die Strömung nach Passieren der Brennfläche und nach Wegfall des Strömungswiderstandes, den jede Brennfläche hervorruft, sofort wieder achsenparallel wird. Soweit die Brennfläche ein vollkommener Kegelmantel ist, ergibt sich dann die VbG gemäß der Formel²

$$c = \left(\frac{r}{R}\right)^2 u \cdot \sin \alpha = \frac{V}{R^2 \pi} \cdot \sin \alpha, \quad (2)$$

wo $V = r^2 \pi \cdot u$ das sekundlich verbrannte Volumen des Gemisches bedeutet.

Im folgenden Diagramm werden, von der bei 4,9% liegenden Zündgrenze ausgehend, Werte der VbG für MV mitgeteilt, die bis zu 7,7% ansteigen. Zu ihrer Berechnung wurde bis zu $R = r$ (Abb. 5, MV um 5,6%) die erste Formel angewendet, von da ab (vgl. Abb. 6, MV = 6,4%) die zweite. Das Ausmessen von 2α und $2 R$ geschah auf Vergrößerungen der in beiläufig natürlicher Größe erfolgten Aufnahmen. Ein Maßstab wurde jeweils mitphotographiert. Die Werte sind im Diagramm auf der Kurve I eingetragen.

Wie man aus Abb. 6 erkennt, ist $2 R$, der Durchmesser der Kegelmantelbasis, dort nicht genau zu messen, da der Kegelmantel nicht scharf endet, sondern sich in einer ringförmigen Fläche noch etwas fortsetzt, deren Leuchtkraft nach oben zu abnimmt. Es verbrennt dort CH_4 , das durch Diffusion in die außen aufsteigende Luft gelangt ist und sich am äußersten Kegelmantelrand entzündet hat. Je nachdem man den Durchmesser höher oder tiefer legt, ließen sich so ab 6%, also im oberen Teil der Kurve I, mittels Formel (2) sowohl etwas kleinere wie besonders auch größere Werte der VbG erhalten, als hier angegeben wurden. Der grundsätzliche Mangel, daß ein merklicher Teil des Gases außerhalb der Kegelfläche verbrennt, bedingt diese Unsicherheit.

⁴ *B. Lewis* und *G. v. Elbe*, *J. chem. Physics* 11, 75 (1943).

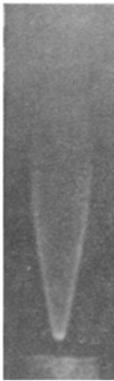


Abb. 5.
MV = 5,6%.
 $c = 13,6 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

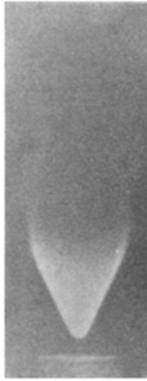


Abb. 6.
MV = 6,4%.
 $c = 16,7 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

II. Obere Zündgrenze.

An in Luft brennenden, aufrechten Kegeln haben *L. Ubbelohde* und *M. Hofsäß* seinerzeit bemerkt⁵, daß die VbG an der oberen Zündgrenze nicht gleich Null zu werden scheint. Sie erklären dies durch eine Zumischung von Sauerstoff infolge von Diffusion aus der umgebenden Luft. *L. Ubbelohde* und *O. Dommer*⁶ weisen darauf hin, daß wesentlich niedrigere Werte für die VbG gasreicher Gemische erhalten werden, wenn man die Ausmessung des Kegels in einem *Teclushen* Flammenspaltrohr vornimmt. Allerdings ist, wie *Jost* bemerkt (l. c., S. 84), auch diese Messung nicht einwandfrei, weil durch die jetzt statt Luft eindiffundieren-



Abb. 7. Doppeldüse.

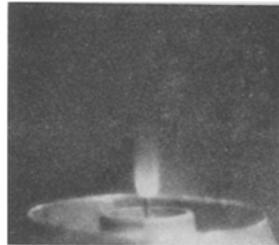


Abb. 8. MV = 16%.

den Flammengase die VbG nicht erhöht, sondern herabgesetzt sein könnte, so daß nach dieser Deutung der wahre Wert zwischen den in beiden Fällen erhaltenen zu suchen wäre. Demgegenüber bietet der verkehrte Kegel auch hier den Vorteil, daß gerade der Öffnungswinkel und die anschließenden Teile der Brennfläche, im Inneren des Gasstromes liegend, vor dem Einfluß der umgebenden Atmosphäre geschützt sind, und zwar besonders in nächster Nähe der Zündgrenze, wo der Durchmesser des Kegelrandes den der Düsenöffnung, wenigstens im homogenen Gebiet der Strömung, noch gar nicht erreicht.

Es wurde die gleiche Düse wie oben und das in ihr axial angebrachte Stahlröhrchen verwendet; nur ließ man hier zur Erzeugung der winzigen Zündflamme aus dem Röhrchen O_2 austreten. Weiters mußte, um das Umschlagen des verkehrten Kegels in die aufrechte, am Düsenrand aufsitzende Form zu verhindern, die Flamme statt in Luft in N_2 gebrannt werden. Zu diesem Zwecke wurde die als Brenner verwendete Düse in

⁵ *L. Ubbelohde* und *M. Hofsäß*, Gas- u. Wasserfach 56, 1225 (1913).

⁶ *L. Ubbelohde* und *O. Dommer*, Gas- u. Wasserfach 57, 733, 757, 781, 805 (1914).

eine zweite von 3,4 cm Durchmesser eingesetzt (Abb. 7), so daß zwischen ihnen ein ringförmiger Spalt von 1 cm Breite vorhanden war, aus dem das N_2 mit regulierbarer Geschwindigkeit emporstieg und den Strahl des ausströmenden Gemisches bis zu einer Höhe von etwa 5 cm ohne merkliche Verwirbelung umgab, wie man am Bild erkennt. Der austretende Strahl des Gemenges und des N_2 wurde hierbei durch Zumischen von Rauch sichtbar gemacht.

Im übrigen ergaben sich hier ganz analoge Erscheinungen wie an der unteren Zündgrenze: bei $MV = 16\%$ das Auftreten einer (graugrünen)



Abb. 9. $MV = 14,1\%$. $c = 0$.

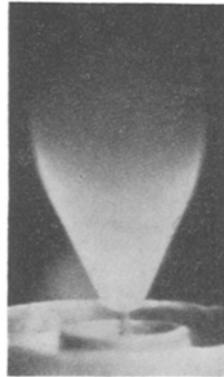


Abb. 10. $MV = 11,5\%$. $c = 21,4 \frac{cm}{s}$.

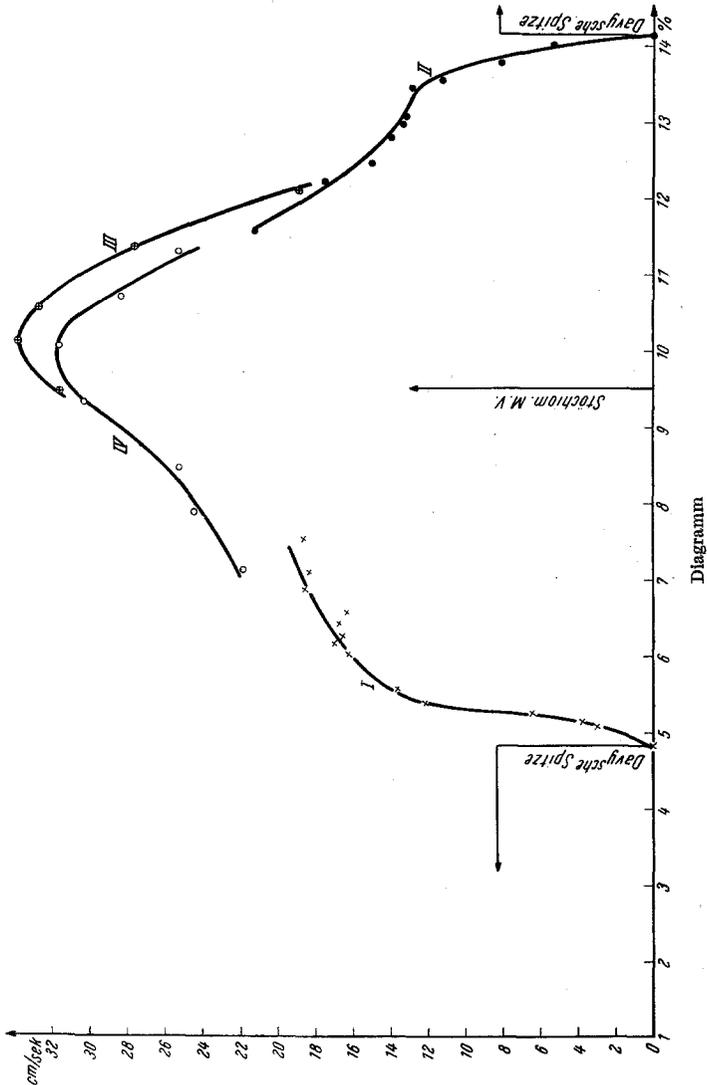
Davyschen Spitze, die bei 14,1% zylindrisch wird; von da ab die Entwicklung des verkehrten Kegels, also der Flamme einer stationären Explosion, die für $MV = 13,4\%$ so rasch verläuft, daß sie durch ihren Rückdruck die Strömungsfäden des unverbrannten Gemisches nach außen krümmt und dadurch den Strahlquerschnitt im verbrannten Gemisch auf $R^2 \pi$ vergrößert. Von da ab war die VbG wieder nach der zweiten Formel zu berechnen.

Die auch sonst ganz wie oben erhaltenen Werte sind im Diagramm auf Kurve II verzeichnet. Die Abb. 8, 9, 10 geben die Flamme wieder, wie sie bei Mischungen von 16, 14,1 und 11,5% erscheint.

III. Mittlerer Bereich.

Um das vollständige Diagramm zu erhalten, wurde die VbG auch im mittleren Bereich bestimmt, wo das stöchiometrische MV und das Maximum der VbG gelegen sind. Das geschah an aufrechten Brennkegeln, und zwar in zweierlei Weise:

Erstens mittels der Düse von 1 cm Weite, wie sie oben verwendet wurde, nach der Formel $c = u \cdot \sin \alpha$, wo u die innerhalb des Kegels überall gleiche und gleichgerichtete StrG bedeutet und 2α den Öffnungs-



winkel des Kegels, der genau ausgemessen werden kann, da — von der abgerundeten Spitze abgesehen — die Seiten des Kegels genau geradlinig sind⁷; zweitens mittels einer auf einem 1½ m langen, zylindrischen

⁷ H. Mache und A. Hebra, Wien. Ber. IIa 150, 157 (1941).

Rohr von 1 cm Weite brennenden, beiläufig kegelförmigen Flamme nach der *Gouyschen* Formel $c = V/F$, wo V das sekundlich verbrannte Volumen des unverbrannten Gemisches und F die gesamte Brennfläche bedeutet, wie sie auf dem vergrößerten Lichtbild durch graphische Integration ermittelt wurde.

An den in Kurve III bzw. IV dargestellten Ergebnissen erkennt man zunächst, daß sich in freier Atmosphäre die Flamme luftreicher Gemische von der Düse weit früher abhebt als vom Rohr. Es hat nämlich der aus der Düse austretende Strahl im ganzen Querschnitt gleich große StrG, während der aus dem Rohr austretende in seinen peripheren Schichten kleine StrG aufweist, so daß der im Windschatten des Rohres bzw. Düsenendes gebildete Zündring⁸ besser zur Wirkung kommt. Weiters bemerkt man, daß das Gemisch maximaler VbG bei 10% CH₄-Gehalt, das heißt *über* dem stöchiometrischen MV (von 9,5%) liegt, eine an allen Brennstoffen beobachtete Tatsache, die noch der näheren Klärung bedarf. Daß die Düsenwerte über den Werten liegen, die am Rohr gemessen werden, wird der kühlenden Wirkung des Brennerrohres zuzuschreiben sein, deren störender Einfluß wegen der nach außen konkaven Verbiegung des unteren Teiles des Kegels bei der *Gouyschen* Formel voll zur Geltung kommt.

Zu bemerken ist noch, daß die von *E. Hartmann*⁹ für das Rohr bei einem MV von 10,4% mit 36,5 cm/s angegebene maximale VbG von CH₄-Luftgemischen höher liegt als selbst der hier auf der Düse gemessene Wert von nur 34,0 cm/s. Das rührt wohl davon her, daß wir kein reines CH₄ verwendeten. Nach einer von der Versuchsanstalt für Brennstoffe an der Technischen Hochschule in Wien (Prof. Dr. *K. Peters*) uns freundlichst zur Verfügung gestellten Analyse war das Brenngas prozentual wie folgt zusammengesetzt:

CO ₂	1,0	H ₂	0,2
C _n H _m	0,6	CH ₄	92,6
O ₂	0,4	C ₂ H ₆	2,5
CO.....	0,8	N ₂	1,9

Schlußfolgerungen.

Aus den im vorhergehenden mitgeteilten Beobachtungen wird man schließen, daß die VbG an beiden Zündgrenzen mit dem Wert Null beginnt. Wenn in der Nähe der unteren und vor allem an der oberen Zündgrenze kleine Werte der VbG bisher nicht gefunden wurden, so erklärt sich das aus dem obigen Befund, nach dem die VbG von beiden Grenzen mit wachsendem bzw. abnehmendem MV zunächst sehr rasch

⁸ Vgl. Mh. Chem. 80, 373 (1949).

⁹ *E. Hartmann*, Diss. Karlsruhe (1931).

bis auf etwa 12 cm/s ansteigt, von da ab jedoch wesentlich langsamer zunimmt. Nun lassen sich aber die bisher allein verwendeten aufrechten Kegel in Luft bzw. Stickstoff auf dem Rohr schon vor Erreichung der Zündgrenzen nicht mehr stationär brennen, sondern heben sich vom Rohr. Weiters ist die Lage der Zündgrenzen für ein bestimmtes Gemisch nicht feststehend, sondern hängt von äußeren Umständen ab. So konnte man bei noch immer beträchtlichen Werten der VbG meinen, diese Grenzen bereits erreicht zu haben. Man würde z. B. auf der Kurve II bei Übersehen des letzten, steilen Abfalls die obere Zündgrenze bei 13,4% und die zugehörige VbG um 13 cm/s annehmen. Tatsächlich liegt aber unter den hier gegebenen Verhältnissen die Zündgrenze bei 14,1% und konnte selbst über dem hier verwendeten sehr kleinen Zündflämmchen eine unselbständige, leuchtende Verbrennung in Form einer *Davy'schen* Spitze bis zum MV von 16,2% beobachtet werden. Hier diffundiert der Sauerstoff aus dem CH_4 -Luftgemisch von außen in die Spitze, so daß diese Verbrennungserscheinung einer Kerzenflamme noch ähnlicher ist, als die analoge, jenseits der unteren Zündgrenze.

Ebenso wurde der erste steile Anstieg der Kurve I bisher kaum festgestellt und wenn man die VbG an der unteren Zündgrenze gleich Null angenommen hat, so geschah dies weniger auf Grund von Beobachtungen, als aus Gründen einer plausiblen Definition. Es müßte aber ein explosiver Vorgang nicht notwendigerweise mit der Geschwindigkeit Null einsetzen.

Obwohl die im Diagramm dargestellte Abhängigkeit der VbG vom MV aus vier Kurven besteht, deren jede durch ein experimentell oder rechnerisch anderes Verfahren ermittelt wurde, schließen sich die Kurven doch recht gut aneinander an. Nur die Kurve I verläuft in ihrem oberen Teil deutlich unter der nach *Gouys* Methode erhaltenen Kurve IV. Über den Grund dieser Abweichung wurde schon bei Mitteilung der Ergebnisse an der unteren Zündgrenze gesprochen.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß die Verbrennung an den Zündgrenzen wohl aus einer Diffusionsflamme (*Davy'sche* Spitze) in eine stationäre Explosion (dünne Brennzonen) übergeht; doch ist dieser Übergang kein Sprung aus einer Form in eine andere. Es überlagern sich vielmehr beide den Verbrennungsvorgang im strömenden Gemisch erhaltenden Prozesse beiderseits der Zündgrenze; jedoch so, daß auf der einen Seite die Diffusion, auf der anderen Seite der Energietransport die Hauptrolle spielen, wozu auch noch die Auslösung von Reaktionen durch in das unverbrannte Gemisch eindringende aktivierte Atome oder Atomgruppen kommen kann.