

ISSN 0366 - 1296

BAM-BERICHT Nr. 42

DER BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALPRÜFUNG (BAM)

BERLIN

Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft

von Dr.-Ing. Siegmund Dietlen

OKTOBER 1976

53 Seiten mit 16 Abbildungen und 3 Tabellen

Vom Fachbereich 10 (Verfahrenstechnik) der Technischen Universität Berlin
im Jahre 1976 genehmigte Dissertation

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45
Telefon (030) 8104-1
Telex 01-83 261 bamb d

Inhalt	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Experimentelle Ermittlung der notwendigen Zündenergie mit Kondensator-Entladungsfunken	5
2.1 Elektrische Messungen	6
2.1.1 Experimenteller Aufbau	6
2.1.2 Ergebnisse der elektrischen Messungen	9
2.1.3 Interpretation der Ergebnisse der elektrischen Messungen an Hand des Ersatzschaltbildes	14
2.2 Zündversuche an Brenngas/Luft-Gemischen	21
2.2.1 Vorbemerkungen	21
2.2.2 Untersuchungsverfahren	23
2.2.3 Ergebnisse der Zündversuche an Brenngas/Luft-Gemischen	24
3. Theoretische Abschätzung	25
4. Zusammenhang zwischen experimentell ermittelten Werten der Mindestzündenergie und anderen Daten der Gase	30
4.1 Zusammenstellung von experimentell ermittelten Werten für die Mindestzündenergie	30
4.2 Vergleich zwischen experimentell ermittelten und theoretisch abgeschätzten Werten	31
4.3 Zur Lage des Minimums der Kurve der notwendigen Zündenergie	35
4.4 Notwendige Zündenergie und Mindestzündenergie bei Gemischen aus Brenngas und Sauerstoff	37
4.5 Zusammenhang zwischen Mindestzündenergie und Molekülstruktur	37
4.5.1 Alkane	39
4.5.2 Kohlenwasserstoffe mit Mehrfachbindungen	39
4.5.3 Cyclische Kohlenwasserstoffe	40
4.5.4 Andere Verbindungen	40
5. Zusammenfassung	42
6. Zusammenstellung der Formelzeichen	45
7. Literaturverzeichnis	50

1. Einleitung

In einem zündbaren Gasgemisch kann unter bestimmten Bedingungen spontan eine Reaktion beginnen, die sich durch das ganze Volumen ausbreitet ("Selbstzündung"). Auch unter Bedingungen, bei denen keine Selbstzündung auftritt, kann man durch "Fremdzündung" eine Reaktion einleiten, die dann selbständig durch das ganze Volumen fortschreitet. Dazu ist dann jedoch die Einwirkung einer Energiequelle, der "Zündquelle", erforderlich. Von den vielen möglichen Zündquellen seien hier als Beispiele erwähnt:

- adiabatische Kompression
- heiße Flammen
- heiße Oberflächen
- schmelzende und explodierende Drähte
- Schlag- und Reibfunken
- elektrische Funken.

Für eine Zündquelle, deren Dimensionen klein gegen die des freien Gasraumes sind und die kurzzeitig einwirkt, ist die bestimmende Größe die von ihr freigesetzte Zündenergie. Um ein Gasgemisch bestimmter Zusammensetzung unter festgelegten Bedingungen zu entzünden, muß die Zündenergie einen Grenzwert überschreiten. Bei geringerer Zündenergie wird keine selbständig fortschreitende Reaktion eingeleitet.

Warum für die Zündenergie ein solcher Grenzwert existiert, kann man durch Überlegungen über die Bilanzen an der Flammenfront plausibel machen. In einer sich kugelförmig von der Zündquelle her ausbreitenden Flammenfront ist der Temperaturgradient und damit der Wärmestrom in das kalte unverbrannte Gas etwa umgekehrt proportional dem Quadrat des Radius der Flammenfront. Diese Wärmeabfuhr muß von der Reaktionsenergie ausgeglichen werden. Dies ist jedoch für sehr kleine Flammen (steile Gradienten) nicht möglich. Es existiert daher ein minimaler Radius, unterhalb dessen die Flammenfront nicht mehr stabil ist. Das so begründete minimale Zündvolumen muß mit Hilfe der notwendigen Zündenergie auf eine genügend hohe Temperatur gebracht werden, bevor die Flamme von dort aus selbständig weiterlaufen kann. Eine ähnliche Bilanz läßt sich auch für die den Verbrennungsvorgang unterhaltenden aktiven Teilchen aufstellen, so daß diese Betrachtung unabhängig von dem

theoretischen Modell der Flammenausbreitung (Wärmetheorie oder Kettenreaktions-Theorie) gültig bleibt.

Die Abhängigkeit der notwendigen Zündenergie vom Brenngasgehalt zeigt schematisch das 1. Bild. Diese Kurve hat ein ausgeprägtes Minimum und zu den Grenzen des Zündbereiches hin steigt die notwendige Zündenergie auf sehr hohe Werte. Mit der Zusammensetzung des Brenngas/Luft-Gemisches ändert sich neben den anderen Eigenschaften insbesondere die im gleichen Volumenelement freigesetzte Reaktionsenergie. Daher ist dieser Verlauf der Kurve verständlich. Durch den Brenngasgehalt am Minimum wird das "zündwilligste Gemisch" gekennzeichnet. Für diese Zusammensetzung ist die Wärmebilanz optimal und die Zündquelle muß nur einen minimalen Energiebetrag liefern, um eine fortschreitende Flamme zu ermöglichen.

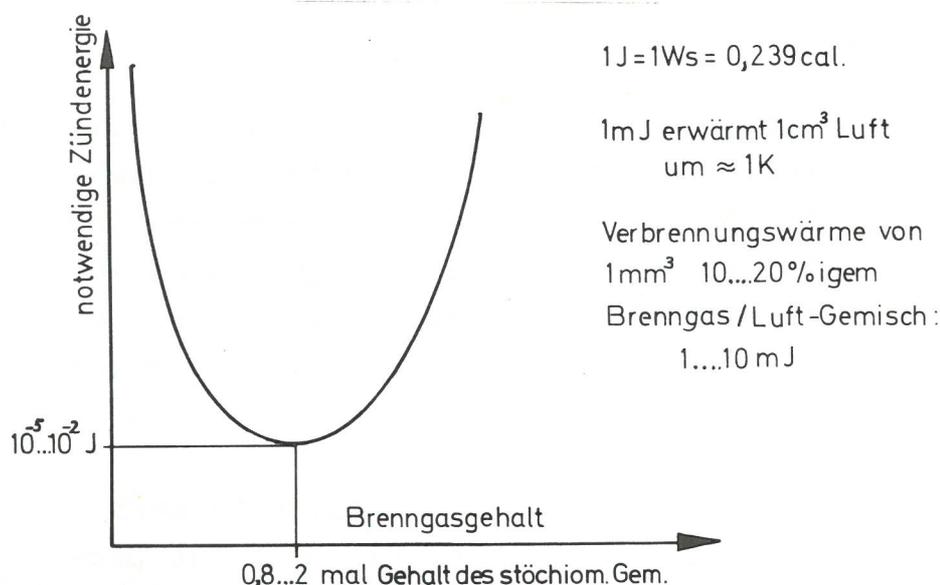


Bild 1
Notwendige Zündenergie von
Gas/Luft-Gemischen

Der Energiebetrag am Minimum ist eine charakteristische Größe für dieses Brenngas unter den vorliegenden Bedingungen von Druck und Temperatur in Mischung mit Luft oder Sauerstoff. Dieser Energiewert wird in der deutschsprachigen Literatur "Mindestzündenergie" genannt. Dieser Begriff wird jedoch auch allgemein für den jeweiligen Grenzwert der Zündenergie bei anderer Gemischzusammensetzung benutzt, ähnlich wie in der englischsprachigen Literatur der Begriff "minimum ignition energy", der auch den jeweiligen Grenzwert der Zündenergie für ein Gemisch in dem gesamten Bereich der Zusammensetzung bezeichnet. Zur Klarstellung soll daher im folgenden für den Grenzwert der Zündenergie bei einer bestimmten Gemischzusammensetzung der Ausdruck "notwendige Zündenergie" verwendet wer-

den, während der Ausdruck "Mindestzündenergie" dem Minimum beim zündwilligsten Gemisch als der charakteristischen Größe für das Brenngas unter den vorliegenden Bedingungen vorbehalten bleiben soll.

Die bis jetzt bekannten Werte der Mindestzündenergien liegen bei Gemischen mit Luft bei 10^{-5} bis 10^{-2} J, bei Gemischen mit Sauerstoff etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger. Zum Vergleich sind in dem Bild einige Angaben über Energiebeträge eingetragen. Der Brenngasgehalt des Gasgemisches am Minimum liegt je nach Brenngas bei dem 0,8 bis 2-fachen des Brenngasgehaltes für das stöchiometrische Gemisch.

Für die chemische Sicherheitstechnik ist die Mindestzündenergie von Bedeutung einerseits für die Beurteilung der Zündbarkeit von Gasgemischen, andererseits für die Beurteilung der Zündfähigkeit von Zündquellen. Obgleich schon eine größere Zahl von Untersuchungen über die Mindestzündenergie vorliegt, müssen, insbesondere im Hinblick auf die Anwendung in der Sicherheitstechnik, folgende Fragen noch eindeutig beantwortet werden:

1. Sind die gebräuchlichen Untersuchungsmethoden ausreichend genau? Werden insbesondere durch systematische Fehler nicht zu hohe Mindestzündenergien ermittelt, was sicherheitstechnisch ungünstig wäre?
2. Ist es möglich, eine theoretische Abschätzung für die Mindestzündenergie anzugeben, die es gestattet, den Wert der Mindestzündenergie aus anderen Daten der Brenngase abzuleiten?
3. Ist es möglich, allgemeine Tendenzen über die Größe der Mindestzündenergie bei bestimmten Gruppen von chemischen Verbindungen anzugeben, und diese zunächst heuristisch aus experimentell ermittelten Werten abgeleiteten Tendenzen zu verbinden mit entsprechenden Tendenzen für die nach der theoretischen Abschätzung bestimmenden Größen?

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, diese Fragen zu beantworten, indem

1. mit einer verbesserten elektrischen Meßtechnik die in der Funkenentladung umgesetzte elektrische Energie genauer bestimmt wird, und dann mit den definierten Zündquellen für einige Brenngase die Abhängigkeit der notwendigen Zündenergie vom Brenngasgehalt untersucht wird,
2. eine theoretische Abschätzung für die Mindestzündenergie angegeben wird, deren Ergebnisse mit experimentell ermittelten Werten für einige Brenngase verglichen werden,
3. aus den bekannten Werten der Mindestzündenergie für einige Gruppen von chemischen Verbindungen allgemeine Tendenzen abgeleitet werden, wobei entsprechende Tendenzen der nach der theoretischen Ableitung bestimmenden Größen angegeben werden können.

2. Experimentelle Ermittlung der notwendigen Zündenergie mit Kondensator-Entladungsfunken

Zur Ermittlung der Mindestzündenergie (bzw. der notwendigen Zündenergie nach der oben angegebenen Definition) werden vielfach Kondensator-Entladungsfunken benutzt, da einerseits dabei die Energie leicht und reproduzierbar variiert werden kann und sie andererseits den in der Praxis auftretenden elektrostatischen Entladungen ähneln. Ein Versuchsschema ist im 2. Bild skizziert. Von einer Hochspannungsquelle wird über einen Ladewiderstand R_1 die Kapazität C auf die Ladespannung (Zündspannung) U_Z aufgeladen und dann über die Funkenstrecke in dem Versuchsgefäß entladen. In diesem Versuchsgefäß befindet sich das zu untersuchende Gasgemisch, von dem in geeigneter Weise festgestellt wird, ob es sich beim Einwirken der Entladung entzündet. In dem Bild ist die Flammenfront und der Wärmestrom in das unverbrannte Gas $W \sim \frac{1}{r^2}$ angedeutet.

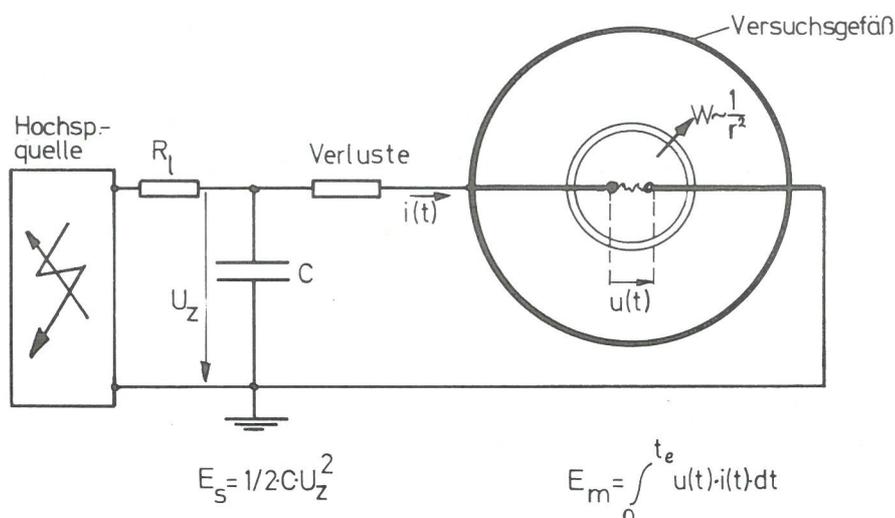


Bild 2
Ermittlung der notwendigen Zündenergie von Gas/Luft-Gemischen, Schema

Als Energiebetrag wird meist die im Kondensator gespeicherte Energie $E_s = \frac{1}{2} C U_Z^2$ angegeben. Es wird deutlich, daß bei Verlusten im Entladungskreis ein zu großer Wert für die Mindestzündenergie gemessen wird, was sicherheitstechnisch ungünstig ist. Ein Energie-nachschub aus der Hochspannungsquelle während des Funkenüberschlages kann außerdem zu Fehlmessungen führen, wenn der Ladewiderstand R_1 nicht ausreichend groß ist.

Das Ziel der im folgenden beschriebenen Untersuchungen war es deshalb, durch Messungen von Strom- $i(t)$ und Spannungsverlauf $u(t)$ an der Funkenstrecke die dort umgesetzte elektrische Energie

$$E_m = \int_0^t e u(t) \cdot i(t) dt$$

zu ermitteln, um dann mit Funken bekannter Energie Zündversuche anzustellen.

2.1 Elektrische Messungen

2.1.1 Experimenteller Aufbau

Den Versuchsaufbau zeigt das 3. Bild. Als Versuchsgefäß dient ein Kugelaufklav (A) mit 30 cm innerem Durchmesser (ca. 13,7 l Inhalt). Darin sind isoliert zwei Elektrodenhalterungen mit auswechselbaren Elektrodenspitzen angebracht. Die eine davon kann mittels einer Mikrometerspindel in radialer Richtung verschoben werden. Diese Elektrode ist über einen Meßwiderstand (R_u) geerdet. Die feste Elektrode ist mit der Hochspannungsseite einer Kondensatorbatterie (C) verbunden, die über einen Ladewiderstand (R_l) von einem regelbaren Hochspannungsgerät (Hsp) auf die gewünschte Spannung U_z aufgeladen wird. Zur statischen Messung der Ladespannung dient ein Röhrenvoltmeter, dessen Hochspannung-Tastkopf (Eingangswiderstand 1000 M Ω ; Teilerverhältnis 1:100) an der festen Elektrode angebracht ist.

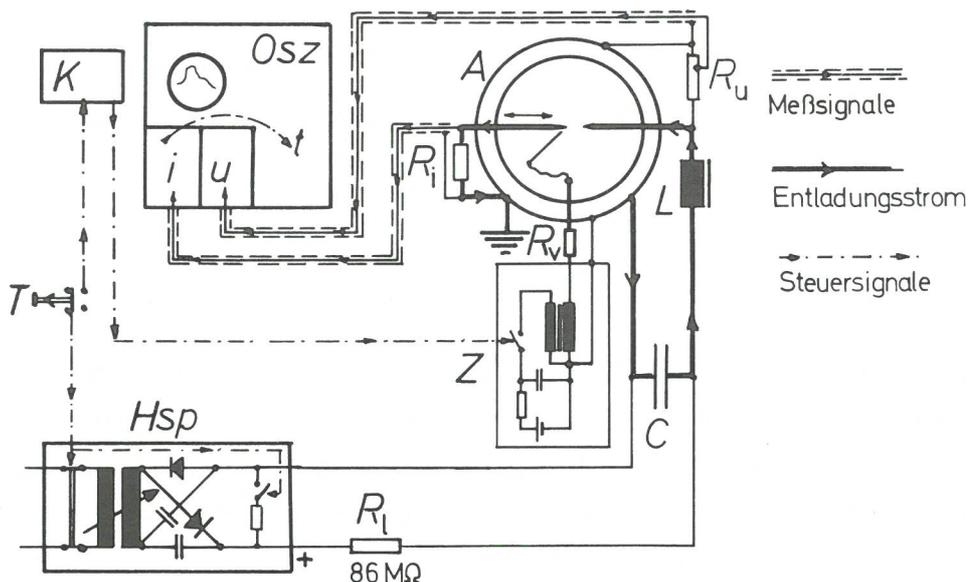


Bild 3
Versuchsaufbau bei den
elektrischen Messungen

Die Elektrodenanordnung ist im 4. Bild noch einmal deutlicher dargestellt. Eine dritte kleinere Elektrode ist mit der geerdeten Elektrode fest verbunden, jedoch gegen diese isoliert. Durch einen kurzen Hochspannungsimpuls aus einer Zündschaltung (Z) wird in der

so gebildeten Hilfsfunkenstrecke nahe der geerdeten Elektroden-
spitze das Gas ionisiert und damit die Funkenentladung in der Haupt-
funkenstrecke ausgelöst.

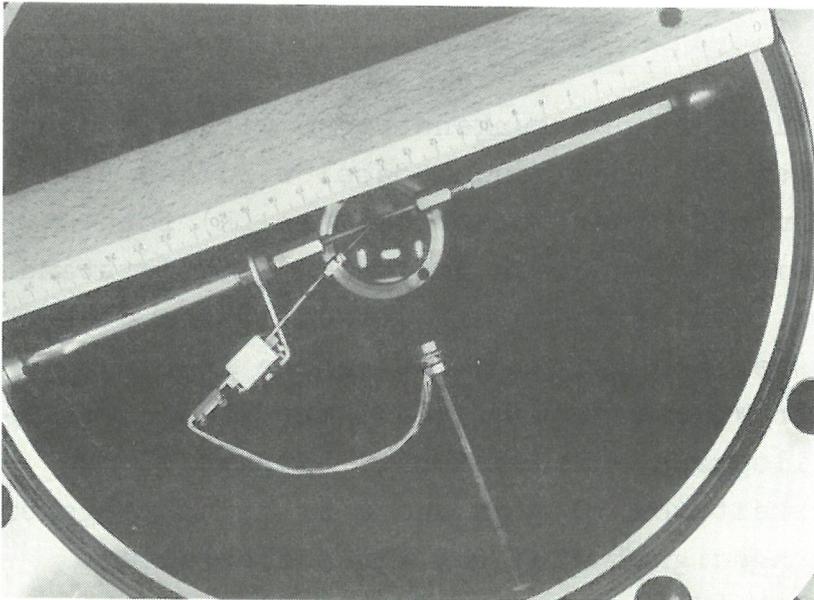


Bild 4
Elektrodenanordnung

Die Energie der kleinen sehr hochfrequent schwingenden Entladung (Frequenz ca. 60 MHz) in diesem Hilfsfunken läßt sich nicht meß-
technisch erfassen, aber abschätzen. In der Zündschaltung wird eine Kapazität von 50 μF auf 100 V aufgeladen und dann über die Primärwicklung der Zündspule entladen. Im Sekundärkreis ist in Reihe mit der Hilfsfunkenstrecke ein Vorwiderstand (R_V) von 1 M Ω geschaltet. Wenn man alle anderen Verluste in der Schaltung vernachlässigt, so erhält man für die bei der Entladung über diese Reihenschaltung umgesetzte Energie den gleichen Wert wie für die im Primärkreis gespeicherte Energie, nämlich

$$1/2 \cdot 50 \mu\text{F} \cdot (100 \text{ V})^2 = 25 \cdot 10^{-2} \text{ Ws}$$

Aus den Größenverhältnissen der Hilfsfunkenstrecke im Vergleich zur Hauptfunkenstrecke kann man abschätzen, daß der Widerstand der Hilfsfunkenstrecke, abgesehen vom allerersten Anfangsstadium, sicher kleiner als 100 Ω sein wird. Wegen der Spannungsteilung wird in der Hilfsfunkenstrecke daher maximal eine Energie von $25 \cdot 10^{-2} \cdot (10^2/10^6) = 25 \cdot 10^{-6} \text{ Ws} = 0,025 \text{ mJ}$ frei.

Der im Hilfsfunken umgesetzte Energiebetrag ist also klein gegen den in der Hauptfunkenstrecke umgesetzten. Außerdem wird wegen der Abmessungen der Hilfsfunkenstrecke ein großer Teil der darin umgesetzten Energie als Wärme über die Elektroden abgeleitet, so

daß durch diesen Hilfsfunken in dem hier untersuchten Energiebereich kein unzulässiger Fehler bei der Messung der Zündenergie entsteht. Es konnte auch bei diesen Untersuchungen in keinem Fall eine Entzündung des Gasgemisches durch den Hilfsfunken allein ausgelöst werden.

Der Strom- und Spannungsverlauf an der Funkenstrecke wird mit einem Kathodenstrahl-Oszillographen (Osz) gemessen. Dabei wird das Bild auf dem Oszillographenschirm mit einer Polaroidkamera (K) fotografiert. Das Stromsignal wird durch einen koaxialen Meßwiderstand (Reusenshunt) (R_i) gewonnen, der zwischen die verschiebbare Elektrode und die Autoklavenmasse, den Erdpunkt der ganzen Anordnung, geschaltet ist. Er hat einen Wirkwiderstand von $1\text{ m}\Omega$; die Anstiegszeit des Stromkanals (Oszillograph + Reusenshunt) beträgt 13 ns bei der größten Empfindlichkeit von 10 A/cm und 8 ns bei geringerer Empfindlichkeit. Das Spannungssignal wird von einem speziellen kompensierten Spannungsteiler (Hochspannungs-Tastkopf) (R_u) abgegriffen, der an der festen Elektrode angebracht ist. Dieser hat ein Teilverhältnis von $1000:1$ und eine Eingangsimpedanz von $100\text{ M}\Omega$ und 3 pF . Die Anstiegszeit des Spannungskanals beträgt 14 ns bei der größten Empfindlichkeit von 5 V/cm und 10 ns bei geringeren Empfindlichkeiten.

Die Anordnung des Hochspannungs-Tastkopfes außerhalb des Autoklaven und damit nicht direkt an der Funkenstrecke könnte bei den großen und sich rasch ändernden Entladungsströmen zu Fehlern in der Spannungsmessung führen, da eventuell der Einfluß von Widerstand und Induktivität der Elektrodenhalterung nicht mehr vernachlässigbar sein könnte. Deshalb wurden Vergleichsmessungen angestellt, bei denen der Tastkopf direkt an der Funkenstrecke angebracht war. Die gemessenen Fehlerspannungen waren gegenüber den Meßsignalen ausreichend klein.

Wegen der hohen (100 A) in sehr kurzen Zeiten (Anstiegszeiten 10^{-7} s und darunter) fließenden Entladungsströme besteht die Hauptschwierigkeit bei den elektrischen Messungen darin, Einstreuungen zu vermeiden. Es wurde deshalb beim Aufbau der Anlage besonderer Wert gelegt auf sorgfältige Abschirmung aller stromführenden Teile (Netzversorgung der Meßgeräte über Trenntransformator, z.T. mehrfache Schirmung der Meßkabel, Oszillograph im Abschirmgehäuse,

möglichst koaxiale Ausführung des Entladungskreises) und sorgfältige Erdung (sternförmige Erdung aller Teile der Apparatur über große Querschnitte an dem zentralen Erdpunkt, der Autoklavenmasse).

Zur Synchronisierung von Funkenauslösung, Darstellung auf dem Oszillographen und fotografischer Registrierung wurden die Messungen in folgender Form durchgeführt. Nachdem die gewünschte Kapazität auf die vorbestimmte Spannung aufgeladen worden war, wurden mittels einer Taste (T) gleichzeitig das Hochspannungsgerät abgeschaltet und elektrisch der Verschuß der Kamera geöffnet. Dieser Verschuß steuerte seinerseits die Zündschaltung und löste damit die Entladung aus. Der Oszillograph wurde immer mit einmaliger Ablenkung und interner Triggerung aus dem Eingangsverstärker des Stromsignals betrieben.

2.1.2 Ergebnisse der elektrischen Messungen

Mit der oben beschriebenen Anordnung und Methode wurden Oszillogramme des Strom- und Spannungsverlaufes an der Funkenstrecke für eine Reihe von Kombinationen von Ladekapazität und Ladespannung registriert. Diese elektrischen Messungen betrafen Funkenentladungen in Luft bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck.

Wiederholte Registrierung bei gleichen Bedingungen ergab, daß der Verlauf von Strom und Spannung bis in Einzelheiten gut reproduzierbar war. Bei sehr schnellen Entladungen (kleine Kapazitäten) konnten sogar etwa 10 gleichartige Entladungen übereinander fotografiert werden, wodurch sich die durch die Empfindlichkeit des Fotomaterials und die Lichtstärke des Objektivs an sich gegebene Grenze der Registrierbarkeit zu höheren Ablenkfrequenzen verschieben ließ. Diese Aufnahmetechnik gestattete es auch, durch eine Art "optische Mittelwertbildung" statistisch verteilte Störungen in der Anfangsphase der Entladungen zu eliminieren. Die gute Übereinstimmung charakteristischer Zeitpunkte (z.B. Beginn der Entladung oder zusätzliche Spannungsspitzen auf der Kurve des Spannungsverlaufes zur Zeit des Nulldurchganges des Stromes, die wahrscheinlich mit Vorgängen beim Wiederezünden des Bogens zusammenhängen) auf den Strom- und Spannungskurven weist darauf hin, daß zwischen Strom- und Spannungssignal auf dem Oszillographenschirm keine im Rahmen der zeitlichen Auflösung merkbare Zeitdifferenz durch unterschiedliche Laufzeiten in der Meßeinrichtung entsteht. Diese Tat-

sachen gestatten es, die Strom- und Spannungsozillogramme gleichartiger Entladungen für die weitere Auswertung zu kombinieren, obgleich bei einer Entladung jeweils nur ein Oszillogramm von Strom- oder Spannung registriert werden konnte.

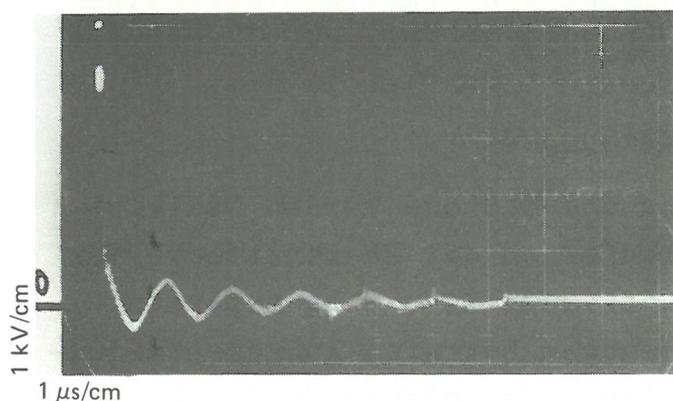
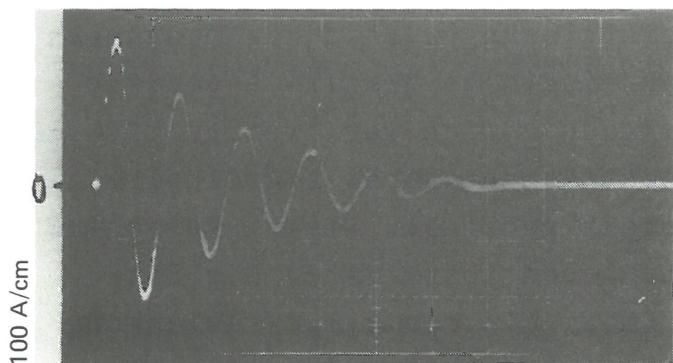


Bild 5
Oszillogramme von Kondensator-Entladungsfunken
(schwingende Entladung)

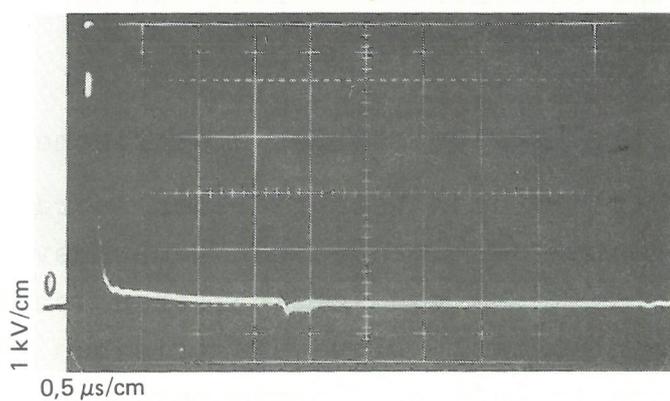
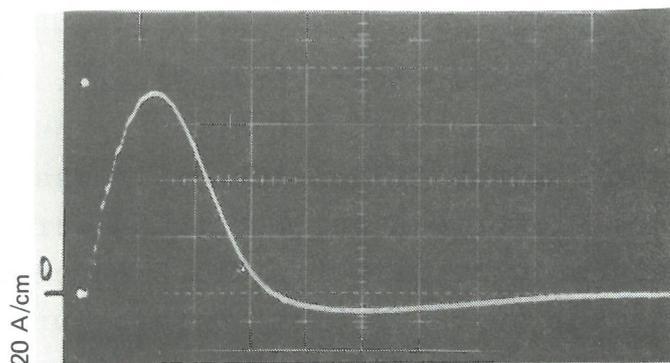


Bild 6
Oszillogramme von Kondensator-Entladungsfunken
(gedämpfte Entladung)

Bild 5 zeigt als Beispiel typische Oszillogramme. Bei diesem Versuch betrug die Kapazität $C = 10.520 \text{ pF}$ und die Zündspannung $U_z = 5,0 \text{ kV}$. Die Kurven des Stromverlaufes sind gedämpfte Sinusschwingungen, deren Frequenz und Dämpfungskonstante sich mit der Größe der Entladungskapazität ändern. Die Kurven des Spannungsverlaufes zeigen zunächst einen steilen Abfall, dem sich dann eine gedämpfte Schwingung anschließt, deren Frequenz der des Stromverlaufes gleich ist.

Durch Multiplikation der Augenblickswerte von Strom und Spannung kann man den zeitlichen Verlauf der Leistung und daraus durch Integration über die Zeit die umgesetzte Energie ermitteln. Wendet man dieses Verfahren auf die Oszillogramme solcher rasch oszillierender Entladungen an, so können sich trotz der recht guten Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der einzelnen Oszillogramme große Fehler ergeben. Kleine Ungenauigkeiten in der Festlegung der Zeit-

punkte hätten große Änderungen in den ermittelten Leistungswerten zur Folge, und das anwendbare Raster wäre für eine näherungsweise Integration zu grob. Deshalb wurde in den Entladungskreis zwischen Kondensatorbatterie und Hochspannungselektrode noch eine zusätzliche Induktivität (L) eingefügt, um Entladungen mit möglichst aperiodischem Verlauf zu erhalten. Die zur Verfügung stehende Spule (Transformator kern mit 17 Windungen Cu-Draht von 1 mm^2 Querschnitt in einem Abschirmgehäuse) hat bei einer Meßfrequenz von 1 kHz eine Induktivität von $260 \mu\text{H}$ und einen Verlustfaktor von 0,25. Bei höheren Frequenzen fällt die Induktivität $|L|$ bis auf ca. $16 \mu\text{H}$, während der Verlustfaktor bis auf 2,0 bei 1 MHz ansteigt.

Das Bild 6 zeigt typische Beispiele für den Strom- und Spannungsverlauf bei Entladungen mit dieser Induktivität im Entladungskreis unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Bild 5. Man erkennt, daß die Zeitkonstanten der Vorgänge wesentlich größer geworden sind. Gleichzeitig hat aber die Dämpfung zugenommen, so daß fast aperiodische Vorgänge zustande kommen. Die so gewonnenen Oszillogramme lassen sich ausreichend genau auswerten, um aus den Werten von Strom und Spannung die Leistung und Energie ermitteln zu können. Die Meßpunkte $i(t)$ und $u(t)$ wurden durch Ausmessen der Oszillogramme in regelmäßigen Abständen gewonnen. Diese Abstände entsprachen Zeitintervallen von $2 \cdot 10^{-8}$ s bei den schnellsten Vorgängen und von $4 \cdot 10^{-8}$ s bzw. $1 \cdot 10^{-7}$ s bei den langsameren Vorgängen. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden z.T. Werte aus mehreren Oszillogrammen mit verschiedenen Empfindlichkeiten und Zeitmaßstäben zusammengestellt, die nacheinander bei Entladungen unter den gleichen Bedingungen aufgenommen worden waren. Als Zeitnullpunkt ("Beginn der Entladung") wurde jeweils der Zeitpunkt des ersten Stromanstieges bzw. Spannungsabfalls gewählt. Durch Division der aus den Oszillogrammen ermittelten Augenblickswerte von Spannung und Strom erhält man Werte für den "Funkenwiderstand" $R_f(t) = u(t)/i(t)$. Die Multiplikation der Augenblickswerte liefert Werte für die "im Funken umgesetzte Leistung" $N_f(t) = u(t) \cdot i(t)$.

Durch Integration der Leistung vom Entladungsbeginn bis zur jeweiligen Meßzeit erhält man den zeitlichen Verlauf der "im Funken umgesetzten Energie" $E_f(t)$. Der Wert dieses Integrals am Ende des Entladungsvorganges ist die unter diesen Bedingungen freigesetzte Zündenergie E_m . Zur Vereinfachung des Verfahrens wurde zur Ermitt-

lung der Energie die Integration durch eine Summierung ersetzt $[E_f(t) = \sum_k u(t_k) \cdot i(t_k) \cdot \Delta t_k]$, wobei das Zeitintervall Δt_k jeweils vom vorhergehenden Meßpunkt bis zum Meßpunkt gerechnet wurde. ($\Delta t_k = t_k - t_{k-1}$) Graphische Integrationsverfahren hätten bei der Form der Kurven $N_f(t)$ ebenfalls große Fehlerquellen enthalten. Numerische Integrationsverfahren hätten einen Rechenaufwand bedeutet, der bei der schon vorhandenen Ungenauigkeit der einzelnen Meßwerte (relativer Fehler im Mittel 5 %) in keinem Verhältnis zur erreichbaren Genauigkeit gestanden hätte. Die relative Genauigkeit der Energiewerte beträgt etwa 5 bis 10 %.

Für die kleinste und die größte Ladekapazität (197 pF und 10.520 pF) und jeweils die kleinste und die größte Lade- bzw. Zündspannung (3,0 kV und 5,0 kV) sind die Ergebnisse dieser Meßreihen in den Bildern 7 bis 10 zusammengestellt.

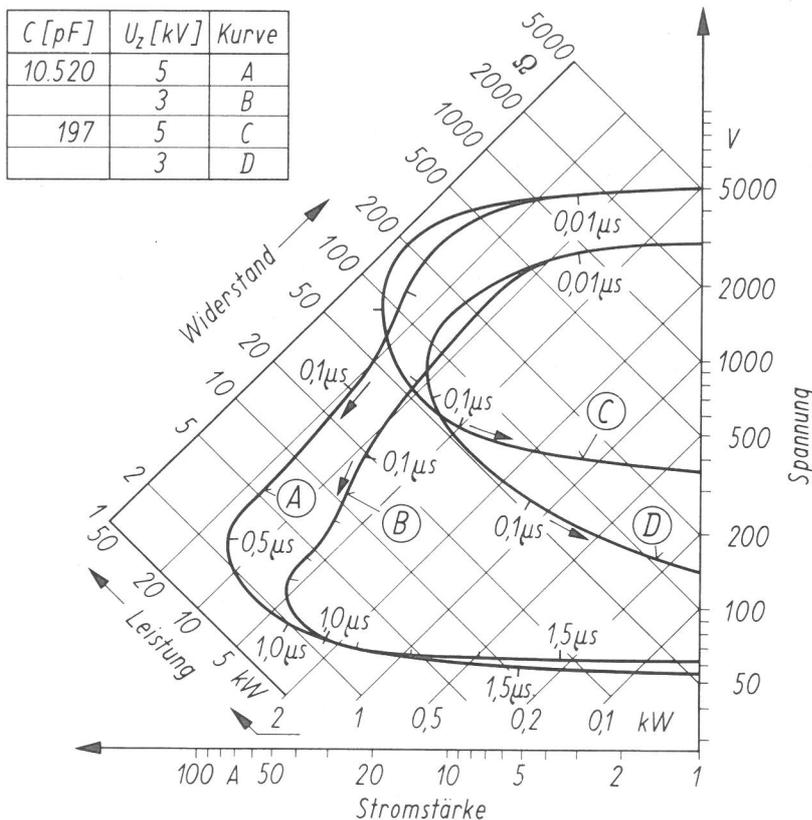


Bild 7
Charakteristiken von Kondensator-
Entladungsfunken

Im Bild 7 ist der Verlauf von Strom und Spannung in einem log u/ log i - Diagramm aufgetragen, aus dem sich auch die Augenblickswerte der Leistung $u \cdot i$ und des Widerstandes u/i leicht ablesen lassen. Die Zeit nach Entladungsbeginn in μs ist an den jeweiligen Stellen der einzelnen Kurven angegeben. Während eines Anfangsstadiums von ca. 0,05 μs ist der Entladungsverlauf für große und

kleine Kapazitäten ähnlich. Die Spannung und der Widerstand an der Funkenstrecke fallen rasch ab, während Strom und Leistung rasch ansteigen. Bei kleinen Kapazitäten (Kurven C und D) erlischt dann die Entladung nach kurzer Zeit wieder. Bei großen Kapazitäten (Kurven A und B) schließt sich ein längerer Abschnitt mit relativ konstanter Leistung bei großen Stromstärken und kleiner Spannung, d.h. also bei kleinen Funkenwiderständen $R_f = u/i$ an, bevor dann auch diese Entladungen verlöschen.

Allgemein ergibt eine Änderung der Zündspannung bei gleicher Kapazität eine annähernd proportionale Änderung der Strom- und Spannungswerte, während die charakteristischen Zeiten (Extremwerte, Nulldurchgänge) sich nicht ändern. Allerdings bedeutet bei diesen Versuchen eine Änderung der Zündspannung immer auch eine Änderung der passend eingestellten Länge der Funkenstrecke, so daß diese beiden Einflüsse nicht unterschieden werden können.

Um den zeitlichen Verlauf von Funkenwiderstand und Leistung in den einzelnen Phasen des Entladungsvorganges deutlicher darzustellen, sind diese Größen noch einmal in einem $\log R_f / \log t$ - Diagramm (Bild 8) und einem $\log N_f / \log t$ - Diagramm (Bild 9) aufgetragen.

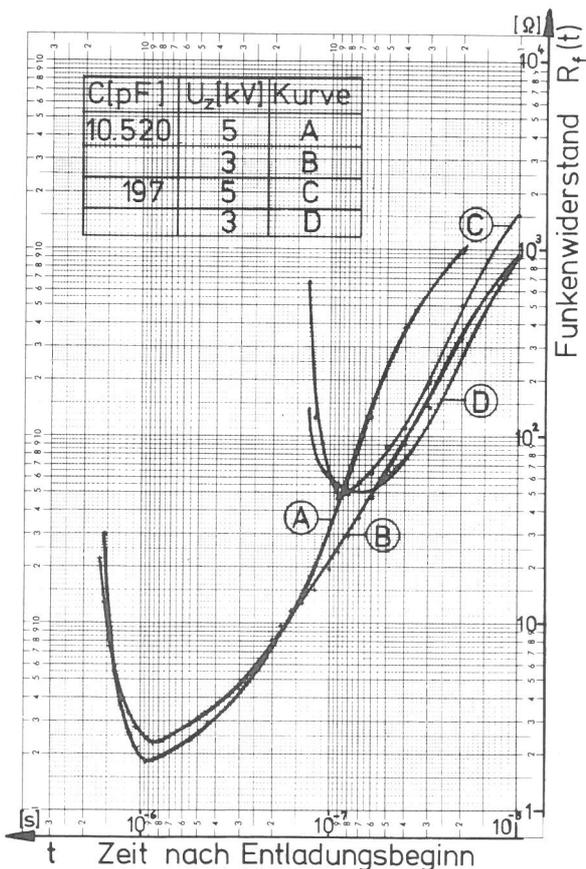


Bild 8
Zeitlicher Verlauf des Funkenwiderstandes

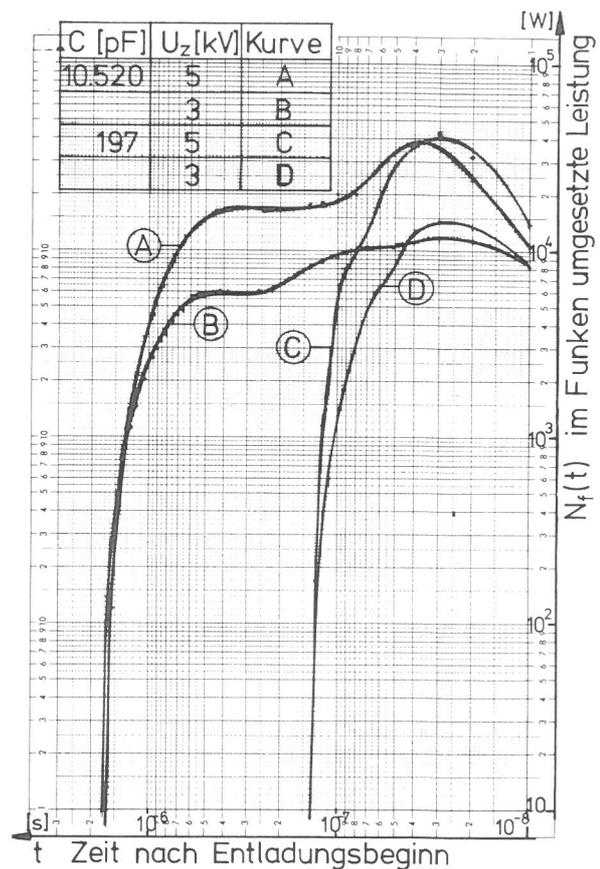


Bild 9
Zeitlicher Verlauf der im Funken umgesetzten Leistung

Wichtigstes Ergebnis dieser Meßreihen sind die Kurven für die Zeitabhängigkeit der im Funken umgesetzten Energie, wie sie im Bild 10 in einem $\log E_f/t$ - Diagramm dargestellt sind.

Bei kleinen Kapazitäten wird der größte Teil der Energie in dem oben erwähnten Anfangsstadium der Entladung, d.h. bei großen Funkenwiderständen, umgesetzt. Bei großen Kapazitäten dagegen wird ein großer Teil der Energie auch in dem Entladungsabschnitt mit konstanter Leistung umgesetzt, während dessen der Funkenwiderstand immer kleiner wird.

Der Energiebetrag am Ende des Entladungsvorganges ist die gemessene Zündenergie E_m für diese Kombination von Ladekapazität und Ladepannung. Die jeweils im Kondensator gespeicherte Energie E_s für die betreffenden Kombinationen ist im Bild 10 ebenfalls angegeben. Man findet bei diesen Entladungen z.B. für $C = 197 \text{ pF}$ einen Umsatz von $E_m/E_s \approx 85 \%$ und für $C = 10.520 \text{ pF}$ einen Umsatz von $E_m/E_s \approx 10 \%$.

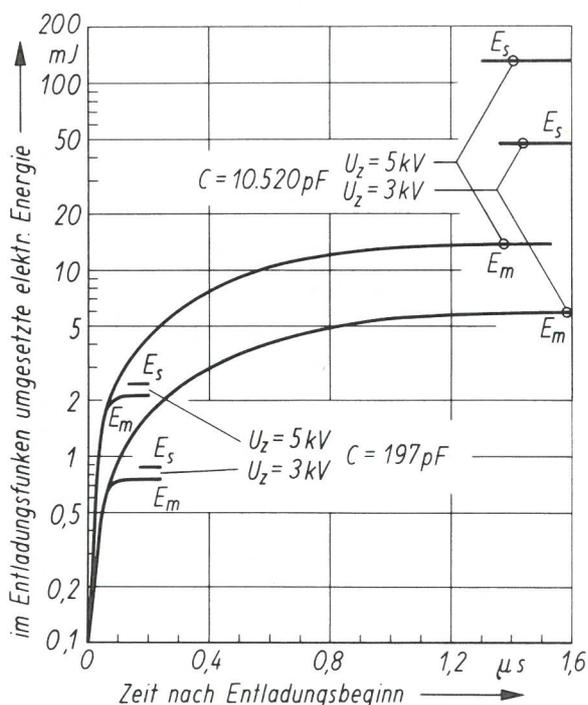


Bild 10
Energieumsatz in Kondensator-Entladungsfunken

2.1.3 Interpretation der Ergebnisse der elektrischen Messungen an Hand des Ersatzschaltbildes

Das Ersatzschaltbild des Entladungskreises ist in Bild 11 wiedergegeben. Die Funkenstrecke wird charakterisiert durch den zeitabhängigen Widerstand $R_f(t)$. Dieser Widerstand hat bereits 10^{-8} s

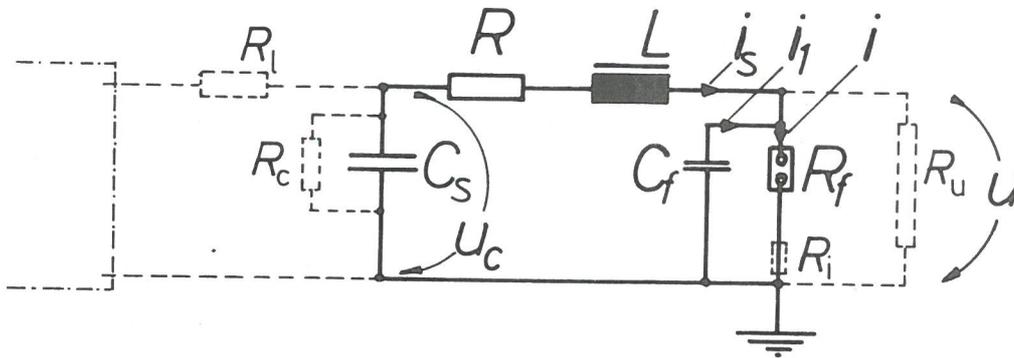


Bild 11
Ersatzschaltbild des
Entladungskreises

—□— Entladungskreis

--□-- gegen Entl. kr. vernachlässigt

(Erklärung siehe Text)

nach Entladungsbeginn einen Wert von einigen $k\Omega$. Die kleinsten Werte werden bei der größten Kapazität erreicht. Sie liegen bei 1,5 bis 2,0 Ω . Der in Reihe mit dem Funkenwiderstand liegende HF-Meßwiderstand für die Strommessung R_i (Reusenshunt) hat einen Wirkwiderstand von 1 $m\Omega$ und kann deswegen gegenüber dem Funkenwiderstand vernachlässigt werden. Ebenso kann man die parallel zum Funkenwiderstand liegenden Meßwiderstände (Tastköpfe) für die Spannungsmessung R_u mit einem Widerstand von 100 $M\Omega$ vernachlässigen. Durch den Funkenwiderstand fließt der Strom i , der sich aus zwei Anteilen zusammensetzt. Der Strom i_f ist der Entladungsstrom der von der Funkenstrecke gebildeten Kapazität C_f , d.h. der Kapazität der Hochspannungselektrode gegen die geerdete Autoklavenmasse. Der zweite Anteil des Entladungsstromes, der Strom i_s , fließt durch die Reihenschaltung von Speicherkondensator C_s , Widerstand des Kreises R und Induktivität L zum Funkenwiderstand und zur Erde. Der Widerstand R setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen. Der Gleichstromwiderstand des Kreises beträgt nur 50 $m\Omega$. Bei den kurzzeitigen Funkenentladungen wird jedoch durch Skineffekt der Widerstand erheblich erhöht. Eine Abschätzung nach der allgemeinen Formel für zylindrische Leiter ergibt einen Widerstand von $R \approx 5 \cdot 10^{-4} \sqrt{f} \Omega$; bei den auftretenden Frequenzen von 1 bis 100 MHz (einschließlich Oberwellen) demnach Beträge zwischen 0,5 Ω und 5 Ω . Ein weiterer in R enthaltener Anteil sind die Verluste der Induktivität. Sie sind wegen ihrer komplizierten Abhängigkeit von Frequenz und Stromstärke nicht rechnerisch erfaßbar. Meßtechnisch ergab sich aus der Extrapolation auf eine Frequenz von 1 MHz ein Widerstand im Reihen-Ersatzschaltbild der komplexen Induktivität von

$R_r \approx 100 \Omega$. Die Induktivität ergibt sich, wie bereits unter 2.1 angegeben, bei 1 MHz zu ca. $|X| = 16 \mu\text{H}$.

Sowohl der Widerstand R als auch die Induktivität L sind also in gewissem Maße von der Zeit und der Stromstärke abhängig. Zur Abschätzung kann eventuell mit den oben aufgeführten Werten für 1 MHz gerechnet werden. Da der Funkenwiderstand und der Widerstand R nur innerhalb der angegebenen Grenzen variieren, kann man zu allen Zeiten den parallel zur Kapazität anzunehmenden Verlustwiderstand der Kondensatoren R_c mit Meßwerten von $> 10^9 \Omega$ und den Widerstand des Ladekreises R_l mit $86 \text{ M}\Omega$ vernachlässigen.

Vor Auslösung der Entladung ist der Entladungskreis in folgendem Zustand. Der Dunkelstrom durch die Funkenstrecke kann vernachlässigt werden. Ein kleiner Strom fließt aus dem Hochspannungsgerät über den Ladewiderstand R_l , den Entladekreis mit dem Widerstand R und die Spannungs-Meßwiderstände R_u zur Erde. Wegen der Größenverhältnisse von R_l , R und R_u ist auch dieser Strom vernachlässigbar klein, und der durch ihn hervorgerufene Spannungsabfall im Entladungskreis ist ebenfalls vernachlässigbar. Man kann daher ansetzen, daß vor Auslösung der Entladung kein Strom im Entladungskreis fließt und die Spannung am Kondensator gleich der an der Funkenstrecke und gleich der Zündspannung ist.

$$i_1(0) = i_s(0) = 0; u_c(0) = u(0) = U_z \quad (2.01)$$

Für die Berechnung des Spannungs- und Stromverlaufes entsprechend diesem Ersatzschaltbild wäre es nötig, den zeitlichen Verlauf des Funkenwiderstandes $R_f(t)$ oder eine Beziehung zwischen Funkenwiderstand und Stromstärke im Funken $R_f(t) = R_f(i(t))$ zu kennen. Über die Theorie solcher Funkenentladungen findet man Angaben z.B. in der Monographie von WEIZEL und ROMPE [1] und in einer Arbeit von MESYATS und KORSHUNOV [2]. Danach läuft die Entladung in folgenden Stufen ab:

1. Die Zündung der Funkenstrecke, bei der sich ein Entladungskanal von mäßiger Temperatur bildet.
2. Die Erhitzung des Plasmas unter völliger oder teilweiser Entla-

dung des Kondensators in einem aperiodischen Vorgang, bei dem die Selbstinduktion des Kreises noch eine geringe Rolle spielt.

3. Eine gedämpfte Schwingung, die wesentlich von den anderen Kreisgrößen - insbesondere von der Selbstinduktion - beeinflußt wird, und die den Kondensator praktisch völlig entlädt.
4. Ein Stadium, in welchem die Plasmaenergie allmählich abgestrahlt wird.

Dabei wird angenommen, daß sich der Radius des Funkenkanals in den wesentlichen Stufen 2. und 3. praktisch nicht ändert. Aus Überlegungen betreffend die Kinetik und die Energiebilanz bei den Ionisierungs- und Anregungsvorgängen schließen Rompe und Weizel auf einen linearen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit im Funkenplasma und dessen innerer Energie. Daraus ergibt sich für den Funkenwiderstand R_f und die Funkenenergie E_f

$$R_f(t) = l \cdot \sqrt{\frac{p}{2K_f}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\int_0^t i^2 dt}} \quad (2.02)$$

$$E_f = l \cdot \sqrt{\frac{2p}{K_f}} \cdot \sqrt{\int_0^t i^2 dt} \quad (2.03)$$

Dabei ist l die Länge der Funkenstrecke, p der Druck des Gases und K_f eine eventuell von der Gasart abhängige Konstante.

Aus diesen Formeln ergäbe sich ein Zusammenhang der Form

$$R_f(t) = l^2 \frac{p}{K_f} \frac{1}{E_f(t)} \quad (2.04)$$

d.h. eine Proportionalität zwischen Leitwert $1/R_f$ und umgesetzter Energie. Deshalb ist in Bild 12 $\log R_f(t)$ gegen $\log E_f(t)$ aufgetragen. Die Kurven zeigen, daß während eines großen Teiles der Entladungszeit ein exponentieller Zusammenhang ähnlich der oben abgeleiteten Formel erfüllt ist, jedoch mit mittleren Exponenten von $-1,5$ bis $-2,0$ statt -1 . In Bild 12 ist die Zeit für die einzelnen Meßpunkte berechnet vom Beginn der Entladung angegeben und außerdem die Lage der Strommaxima durch Pfeile markiert. Die Tendenz des Ein-

flusses des Elektrodenabstandes ist ebenfalls richtig. (Man beachte, daß eine Verringerung der Zündspannung immer auch eine Verringerung des Elektrodenabstandes bedeutet.) Von einem bestimmten Wert an steigt der Widerstand dann wieder rasch an, während der Energieumsatz dann nur noch gering ist.

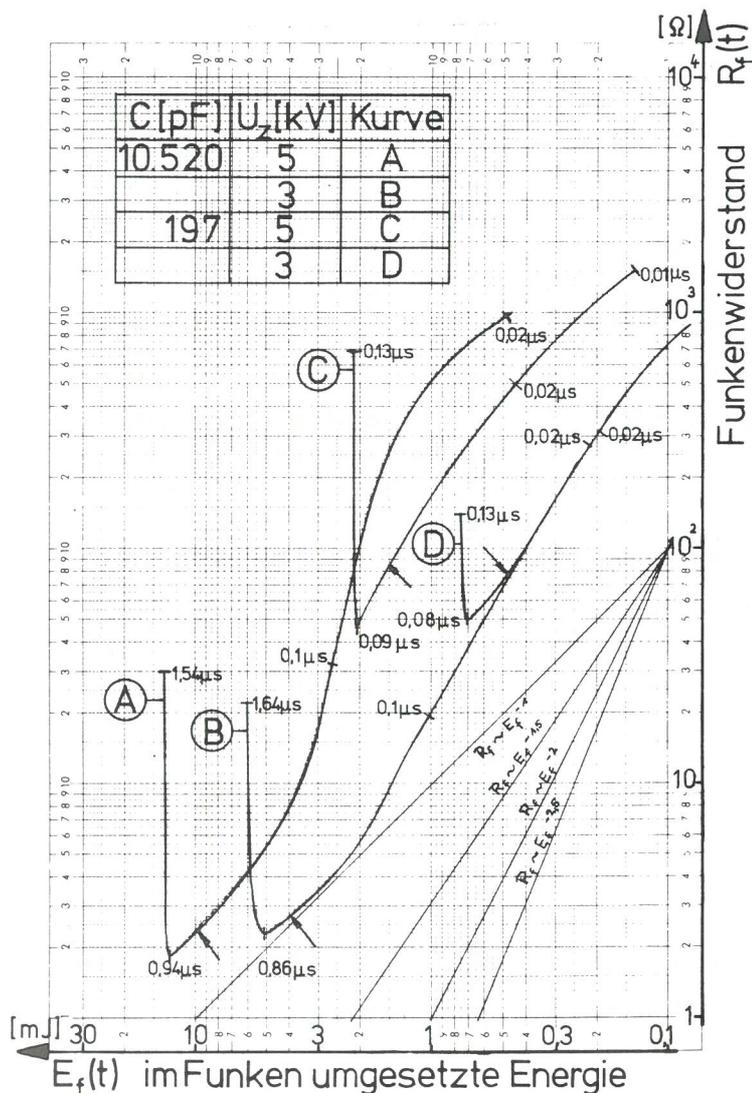


Bild 12
Zusammenhang zwischen Funkenwiderstand und im Funken umgesetzter Energie

Auch wenn man für den Funkenwiderstand einen entsprechenden Ansatz einführt, ist das System von Differentialgleichungen für $i(t)$ und $u(t)$ nicht geschlossen zu integrieren. Man kann jedoch auch ohne die Beziehung $R_f(t)$ bzw. $R_f(i)$ zu kennen, eine Energiebilanz aufstellen, aus der sich die bis zu einer Zeit t , die kürzer ist als die gesamte Entladungsdauer t_e , im Funken umgesetzte elektrische Energie $E_f(t)$ ergibt.

Rechnet man für die Induktivität mit einer konstanten verlustfreien Induktivität L_{eff} , wobei die Verluste der realen Induktivität in $R(t)$ enthalten sein sollen, und geht von den oben angegebenen Anfangsbedingungen (2.01) aus, so erhält man, wie auch direkt aus dem Ersatzschaltbild abzulesen:

$$E_f(t) = \int_0^t u \cdot i \, dt = \frac{1}{2} C_s [U_z^2 - u_c^2(t)] + \frac{1}{2} C_f [U_z^2 - u^2(t)] - \int_0^t R(t) i_s^2 dt - \frac{1}{2} L_{\text{eff}} i_s^2(t) \quad (2.05)$$

Nimmt man an, daß sich die Kondensatoren vollständig entladen, so gilt am Ende der Entladung für $t = t_e$

$$i_s(t_e) = i_1(t_e) = 0 \text{ und } u_c(t_e) = u(t_e) = 0 \quad (2.06)$$

und für die gesamte im Funken umgesetzte Energie ergibt sich:

$$E_m = \int_0^{t_e} u \cdot i \, dt = \frac{1}{2} (C_s + C_f) U_z^2 - \int_0^{t_e} R(t) i_s^2 dt = \frac{1}{2} C U_z^2 - \int_0^{t_e} R(t) i_s^2 dt \quad (2.07)$$

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild der Entladung:

Nach Auslösung der Entladung wird in einem ersten Stadium der Funkenkanal aufgebaut. Während dieser Zeit wird der Spannungs- und Stromverlauf wesentlich von den Eigenschaften der Funkenstrecke bestimmt. Die Spannung an der Funkenstrecke bricht rasch zusammen, der Strom steigt stark an, es entsteht eine erste Leistungsspitze.

Im weiteren Verlauf wird entsprechend dem weiteren Energieumsatz der Leitwert der Funkenstrecke immer langsamer erhöht. In diesem Stadium wirken sich die Eigenschaften des Entladungskreises auf den Verlauf aus. Der Strom durch die Funkenstrecke und die Spannung am Kondensator verlaufen ähnlich wie bei einem gedämpften Reihen-Schwingkreis. Wegen der z.T. komplizierten Zeitabhängigkeit der Kreisgrößen, vor allem des Funkenwiderstandes, ist jedoch eine exakte Beschreibung des Strom- und Spannungsverlaufes durch entsprechende Formeln nicht möglich. Bedingt durch die Gegenspannung an der Selbstinduktivität und die Spannungsverteilung zwischen Leitungs- bzw. Verlustwiderstand und Funkenwiderstand fällt die Spannung an der Funkenstrecke zunächst wesentlich rascher ab, um sich dann einem Wert zu nähern, der der Brennspannung eines zwischen den Elektroden stabil brennenden Bogens entspricht.

Das Stadium der Annäherung an den stabilen Bogen wird jedoch nur bei größeren Kapazitäten, d.h. bei größeren Zeitkonstanten und größerem Energievorrat erreicht. Bei kleineren Kapazitäten wächst wegen des Nachlassens der Energielieferung der Leitwert des Funkens nur über eine geringere Zeit bis zu einem geringeren Wert an und fällt bereits dann wieder ab, worauf der Funken erlischt.

Bis zu diesem Zeitpunkt des Widerstandsminimums ist der größte Teil der Funkenenergie umgesetzt worden. In der abschließenden Phase wird nur noch ein vergleichsweise geringer Teil der Energie umgesetzt. Die zweite Entladung nach einem eventuellen Wiedertzünden des Funkens mit umgekehrter Stromrichtung ergibt nur noch einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zur Funkenenergie.

Da die zeitliche Entwicklung des Funkenwiderstandes bei allen Entladungen ähnlich verläuft, wird bei den Entladungen, bei denen der Energieumsatz im wesentlichen in der Anfangsphase des Funkens d.h. bei großen Funkenwiderständen vor sich geht, ein wesentlich größerer Teil der im Kondensator gespeicherten Energie in der Funkenstrecke umgesetzt. Bei großen Kapazitäten dagegen wird der größte Teil der Energie auch in dem Entladungsabschnitt mit konstanter Leistung umgesetzt, während dessen der Funkenwiderstand immer kleiner wird. In der Reihenschaltung Kondensator - Verlustwiderstand - Funkenwiderstand ist daher die Anpassung für die Funkenstrecke bei Entladungen aus großen Kapazitäten wesentlich schlechter. Dies hat zur Folge, daß bei großen Kapazitäten nur ein geringer Bruchteil der im Kondensator gespeicherten Energie im Funken umgesetzt wird, wohingegen bei kleinen Kapazitäten fast die ganze im Kondensator gespeicherte Energie im Funken umgesetzt wird.

Bei der Ermittlung der sehr kleinen Energiewerte der Mindestzündenergie sollte wegen des "Quenching-Effektes" (siehe 2.2) mit großen Funkenschlagweiten, d.h. hohen Ladespannungen und demgemäß kleinen Kapazitäten gearbeitet werden. Aus den hier geschilderten Untersuchungen ergibt sich, daß unter solchen notwendigerweise einzuhaltenden Untersuchungsbedingungen die gebräuchliche Abschätzung der Mindestzündenergie durch die im Kondensator gespeicherte Energie, $E = 1/2 CU^2$, eine recht gute Näherung ist.

2.2 Zündversuche an Brenngas/Luft-Gemischen

2.2.1 Vorbemerkungen

Die im Abschnitt 2.1 geschilderten Ergebnisse erlauben den Einsatz solcher Entladungen mit bekannten Eigenschaften als definierte Zündquelle. Die Messungen bestätigen, daß die elektrische Energie im Funken in sehr kurzer Zeit (maximal 10^{-6} s) umgesetzt wird. Da die Transportvorgänge im Gas wesentlich langsamer vor sich gehen, kann man annehmen, daß der Radius des Funkenkanals während dieser Zeit unverändert bleibt. In dieser kurzen Zeit wird durch Anregung auf höhere Niveaus, Ionisierung und Beschleunigung der Elektronen die Energie im wesentlichen auf das Elektronengas übertragen. Nach Abschluß der Entladung geht die Energie dann durch Ausgleichsprozesse auf das Gas über.

Der heiße Funkenkanal gibt Energie in Form von Strahlung ab. Von dieser Strahlungsenergie wird ein bestimmter Wellenlängenbereich wieder von dem umgebenden kalten Gas absorbiert ("Reabsorption" oder sogenannte "Strahlungsdiffusion"). Ein Teil der Strahlungsenergie geht jedoch unbeeinflusst durch das Gas hindurch auf die Autoklavenwände. Dieser Anteil der Energie geht für die Einleitung der Reaktion im Gasgemisch verloren. Eine Abschätzung mit Hilfe des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes unter Berücksichtigung der Reabsorption der ultravioletten Strahlung führt bei einer angenommenen Gastemperatur von einigen 10^4 K und einem Kanalradius von ca. 0,1 mm zu der Annahme, daß bei den hier untersuchten Entladungen noch kein wesentlicher Energieverlust durch Strahlung eintritt. Bei Funkenenergien von 10^{-4} J und darunter dürfte der Anteil der Strahlungsverluste ins Gewicht fallen.

Der Energieverlust durch Wärmeableitung über die Elektroden läßt sich schwer abschätzen. Bei Funken-Schlagweiten unterhalb eines Grenzwertes hat diese Wärmeableitung zur Folge, daß mehr Energie im Funken umgesetzt werden muß als zur Entzündung des Gasgemisches nötig ist ("Quenching-Effekt"). Dieser Grenzabstand ist auch stark vom Brenngasgehalt abhängig. Obgleich versucht wurde, durch die Form der Elektroden diesen Fehler gering zu halten, scheinen die unten aufgeführten Ergebnisse jedoch darauf hinzudeuten, daß sich dieser Einfluß doch bemerkbar macht.

Um sicherzustellen, daß die Interpretation der notwendigen Zündenergie als "für die Einleitung einer selbständig fortschreitenden Reaktion nötige Energie" richtig ist, sollten Vorversuche klären, ob eine Veränderung der Zündenergie bei sonst gleichen Bedingungen Einfluß auf den Reaktionsablauf hat. Als Hinweis auf den Reaktionsablauf wurde der zeitliche Verlauf des Druckes im Autoklaven angesehen, da dieser mit einer geeigneten Anlage (Dehnungsmeßstreifen-Druckaufnehmer an einer Trägerfrequenz-Meßbrücke mit oszillographischer Anzeige) mit ausreichender Genauigkeit registriert werden konnte. Die Messungen zeigten, daß der Druckverlauf bei sonst gleichen Bedingungen (gleiche Gaszusammensetzung, gleicher Anfangsdruck, gleiches Reaktionsgefäß) bis in Einzelheiten gleich war, unabhängig von der Größe der Zündenergie, sofern diese über der notwendigen Grenze lag und diesen Grenzwert nicht um ein Vielfaches überstieg.

Die elektrischen Messungen wurden bei Entladungen in Luft ausgeführt. Um diese Ergebnisse auf Zündversuche in Gasgemischen übertragen zu können, mußte jeweils experimentell geprüft werden, ob und in welchem Maße der Entladungsverlauf in dem Gasgemisch sich von dem in Luft unterscheidet. Bei den untersuchten Gas/Luft-Gemischen mit maximalen Stoffmengengehalten an Brenngas von 14 % zeigten Kontrollaufnahmen unter Variation der elektrischen Parameter keine erkennbaren Abweichungen. Dies galt auch bei Zündversuchen mit anschließender Entzündung des Gasgemisches. Für Gasgemische wesentlich anderer Zusammensetzung und bei Änderung des Druckes ist aber ein anderer Entladungsverlauf zu erwarten, so daß die elektrischen Messungen unter diesen Bedingungen wiederholt werden müßten.

Unter Berücksichtigung der hier geschilderten Voraussetzungen kann man davon ausgehen, daß bei Zündversuchen mit einer bestimmten Kombination Ladekapazität - Ladespannung die in 2.1 ermittelten Energien als Zündenergie für das Gas zur Verfügung stehen. Die notwendige Zündenergie läßt sich nicht direkt messen. Ihren Wert kann man nur durch Eingrenzen aus dem Ergebnis (d.h. Entzündung oder keine Entzündung) von Zündversuchen mit unterschiedlich großer Zündenergie ermitteln. Vom Standpunkt der Sicherheitstechnik her wird dabei der größte Energiewert, bei dem gerade noch keine Entzündung des Gasgemisches eingetreten ist, als notwendige Zündenergie interpretiert.

2.2.2 Untersuchungsverfahren

In Versuchsreihen wurde die Abhängigkeit der notwendigen Zündenergie von der Zusammensetzung von Brenngas/Luft-Gemischen untersucht. Dazu wurde jeweils der evakuierte Autoklav mehrmals mit Brenngas gespült und dann mit dem Brenngas bis zu einem Druck p_1 und anschließend mit Luft bis zu einem Druck $p_a = 736$ Torr (0,981 bar) gefüllt. Die Brenngase (technisch rein) wurden über Druckminderer aus Druckgasflaschen entnommen (zum Teil aus der Gasphase über der damit im Gleichgewicht stehenden flüssigen Phase), die Luft aus der Atmosphäre des Laborraumes. Die Raumtemperatur betrug 23 °C bis 29 °C, die relative Luftfeuchtigkeit ca. 30 %. Als Druckmeßgerät diente ein mit Quecksilber gefülltes offenes U-Rohr-Manometer, als Bezugsdruck der von einem Mikrobarographen angezeigte Luftdruck.

Da bei diesen Bedingungen die untersuchten Gase noch mit ausreichender Genauigkeit als ideal angesehen werden können, ergibt sich aus den Drücken der Stoffmengengehalt an Brenngas b zu

$$b = (p_1/p_a) \cdot 100 \% \quad (2.08)$$

Die Genauigkeit der Druckmessung betrug ca. $\pm 0,2$ Torr, die Genauigkeit der Bestimmung des Stoffmengengehaltes demnach ca. $\pm 0,04$ % Brenngas im Gemisch.

Nach dem Füllen wurde einige Zeit gewartet, um eine möglichst homogene Durchmischung zu erreichen, danach wurde in der oben (2.1.1) beschriebenen Weise eine elektrische Entladung ausgelöst. Dabei wurdendurch ein Quarzfenster das Innere des Autoklaven und die Funkenstrecke beobachtet und gleichzeitig der Druck im Autoklaven mit einer Meßeinrichtung, bestehend aus einem Dehnungsmeßstreifen-Druckaufnehmer mit nachgeschaltetem Gleichspannungsverstärker und Lichtstrahl-Oszillographen registriert. Eine Entzündung des Gasgemisches war in jedem Fall an Flammerscheinungen und einem Druckanstieg deutlich zu erkennen. Wurde bei jeweils mindestens 5 Zündversuchen keine Entzündung beobachtet, so wurden die Versuche mit Entladungen höherer Energie fortgesetzt und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis eine Entzündung eintrat.

2.2.3 Ergebnisse der Zündversuche an Brenngas/Luft-Gemischen

Aus diesen Versuchen ergibt sich eine Abhängigkeit der notwendigen Zündenergie vom Brenngasgehalt, wie sie in Bild 13 dargestellt ist. Um die Ergebnisse für verschiedene Gase vergleichen zu können, ist der Brenngasgehalt, bezogen auf das jeweilige stöchiometrische Gemisch, angegeben. Zum Vergleich sind in der gleichen Weise die Zündgrenzen eingetragen. Die Kurve für Äthylen konnte wegen der begrenzten Genauigkeit bei kleinen Energien nicht vollständig gemessen werden. Die Kurven zeigen qualitativ einen Verlauf, wie er auch aus früheren Untersuchungen, bei denen die Zündenergie aus Spannung und Kapazität berechnet wurde, bekannt ist. Störend bemerkbar macht sich der Quenching-Effekt. Bei den hier geschilderten Versuchen wurde aus meßtechnischen Gründen mit kleinen Spannungen, d.h. also auch kleinen Funkenschlagweiten gearbeitet. (Die Schlagweite betrug je nach Spannung 2,0; 3,0 oder 4,5 mm.) Daher können die angegebenen Meßwerte noch durch diesen Einfluß verfälscht sein. Insbesondere dürfte die ungewöhnliche Gestalt der Kurve für Methan darauf zurückzuführen sein.

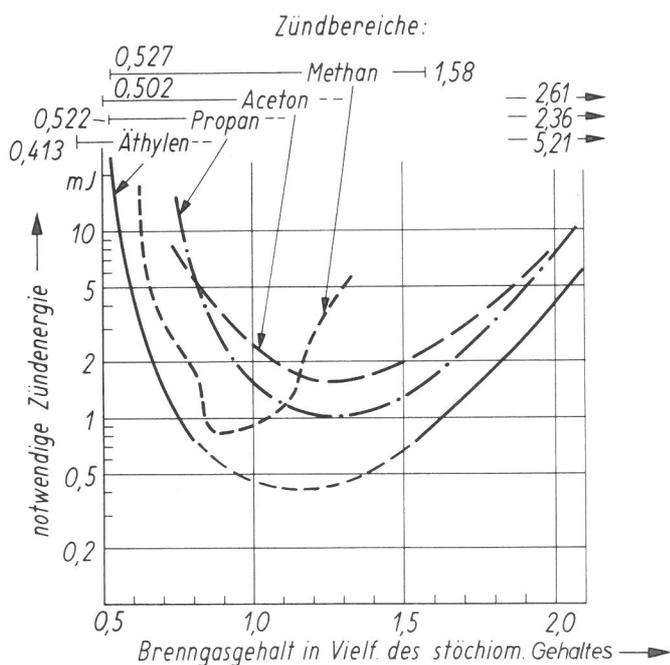


Bild 13
Entzündung von Gas/Luft-Gemischen durch Kondensator-
Entladungsfunken bei Raumtemperatur und Atmosphären-
druck

3. Theoretische Abschätzung

Von mehreren Autoren sind bereits unterschiedliche Theorien über die Entzündung von Gasgemischen an punktförmigen Zündquellen, insbesondere bei Funkenzündung, angegeben worden ([3] bis [15]). Das Problem besteht vor allem darin, die extrem instationäre Anfangsphase zu behandeln. Eine mehr phänomenologische Behandlung kann davon ausgehen, daß eine sich kugelförmig ausbreitende Flamme von einem kritischen Durchmesser ab ohne Energiezufuhr von außen stabil brennen kann. Bis dahin muß die Flamme in dem Gasgemisch von einer Zündquelle unterstützt werden. Diese Zündquelle muß genügend Energie liefern, um die Flammenzone der kritischen Größe auf eine genügend hohe Temperatur zu bringen, sie muß diese Energie in einem Volumen freisetzen, das klein gegen das Volumen der kritischen Flamme ist, und die Energie muß in einer Zeit in wirksamer Form von dem Gemisch aufgenommen werden, die klein ist gegen die Zeit, die für die Ausbreitung der Flamme bis zu diesem kritischen Stadium nötig ist.

Untersuchungen, in denen das Anfangsstadium der Flammenausbreitung fotografisch verfolgt wurde, z.B. [16] bis [18], bestätigen, daß nur dann eine weitere Flammenausbreitung stattfand, wenn ein gewisses kritisches Stadium überschritten wurde. Die experimentell ermittelten kritischen Flammendurchmesser lagen bei 2 bis 5 mm, die dazugehörigen kritischen Zeiten bei einigen hundert μ s.

Für eine exakte theoretische Behandlung des Problems wäre es nötig, ein System von Bilanzgleichungen aufzustellen. Dieses System müßte neben einer Gleichung für die Wärmeenergie oder die Temperatur für jede bei der Reaktion auftretende Molekülsorte einschließlich der Zwischenprodukte eine weitere Gleichung enthalten. Jede Gleichung müßte bestehen aus einem Glied, das die Änderung durch die Ausgleichsvorgänge (Wärmeleitung, Diffusion) beschreibt, einem weiteren Glied, das die Änderung durch die Gasströmung (Enthalpietransport, Teilchentransport) beschreibt und einem Glied, das die Änderung durch die Reaktion (Reaktionswärme, Änderung der Zusammensetzung) beschreibt. Durch die Kontinuitätsgleichung für die Gasströmung, die Zustandsgleichung des Gasgemisches und die Gleichungen der Reaktionskinetik würden die in den einzelnen Bilanzgleichungen auftretenden Größen verknüpft.

Abgesehen von den mathematischen Schwierigkeiten, ein solches Gleichungssystem zu lösen, scheitert eine derartige Behandlung auch daran, daß zum Teil die notwendigen Beziehungen gar nicht explizit bekannt sind. Dies gilt insbesondere für die Reaktionskinetik.

Näherungsweise kann man die Flammenausbreitung als stationären Vorgang behandeln und die instationäre Anfangsphase nur als Störung betrachten, die dadurch berücksichtigt wird, daß über den Zustand der kritischen Flamme einige plausible Annahmen gemacht werden. Nach dieser Methode soll hier eine Abschätzung angegeben werden, bei der, ähnlich wie bei der Behandlung des Problems durch andere Autoren, einige experimentell erfaßbare Größen benutzt werden, welche die explizit unbekannt Beziehungen implizit enthalten.

Die Bilanzgleichungen für die Teilchen und die Temperatur sind formal ähnlich. Da Diffusionskoeffizient D und Temperaturleitfähigkeit a meist annähernd gleich sind,

$$D \approx \frac{\lambda}{c_p \rho} = a \quad (3.01)$$

(λ Wärmeleitfähigkeit; c_p spezifische Wärme; ρ Dichte) sind diese Gleichungen sogar formal gleich. Es soll daher hier nur die Wärmebilanz behandelt werden.

Für die ebene stationäre Flamme gilt näherungsweise folgendes:

Ist T_u die Temperatur, ρ_u die Dichte des unverbrannten Gases, v_n die Geschwindigkeit, mit der sich die stationäre Flamme in das unverbrannte ruhende Gas ausbreitet, d.h. also die "normale Verbrennungsgeschwindigkeit", so strömt pro Zeiteinheit in die Flächeneinheit der Flammenfront die Masse $\rho_u v_n$ hinein. Ist q die bei der Reaktion pro Masseneinheit des Gemisches freigesetzte Reaktionswärme, so wird pro Zeiteinheit in der Flächeneinheit der Flammenfront die Wärmemenge $\rho_u v_n q$ erzeugt. Für adiabatische Verhältnisse entspricht dies einer Temperatursteigerung von T_u auf T_b , d.h. mit einer mittleren spezifischen Wärme des Gemisches \bar{c}_p

$$q = \bar{c}_p (T_b - T_u) \quad (3.02)$$

Im Rahmen dieser Betrachtung wird der Temperaturverlauf in der Flammenfront durch einen linearen Anstieg angenähert. Mit der Dicke der Flammenfront δ und der mittleren Wärmeleitfähigkeit des Gemisches $\bar{\lambda}$ ergibt sich für die pro Zeiteinheit aus der Flammenfront abgeleitete Wärmemenge $\bar{\lambda}(T_b - T_u)/\delta$. Im stationären Fall muß die abgeleitete Wärmemenge der erzeugten Wärmemenge entsprechen

$$\rho_u v_n q = \rho_u v_n \bar{c}_p (T_b - T_u) = \bar{\lambda}(T_b - T_u)/\delta \quad (3.03)$$

und man erhält für die Dicke der Flammenfront die gebräuchliche Abschätzung

$$\delta = \frac{\bar{\lambda}}{\rho_u \bar{c}_p v_n} \quad (3.04)$$

Die geringe Temperaturabhängigkeit von $\bar{\lambda}$ und \bar{c}_p , die sich teilweise kompensiert, soll im Rahmen dieser Abschätzung vernachlässigt werden.

Ausgehend von dem oben angegebenen Modell einer kritischen Flamme, kann man folgenden Anfangszustand für die stationäre Ausbreitung annehmen:

Eine Kugel vom Radius r_c ist gefüllt mit verbranntem Gas. Diese Kugel ist umgeben von einer Flammenzone der Dicke δ . Es sei

$$r_c \gg \delta \quad \text{etwa } r_c = K_1 \delta \quad \text{mit } K_1 \gg 1 \quad (3.05)$$

Als plausibles Maß für den kritischen Radius verlangt man etwa, daß der relative Unterschied zwischen der Kugeloberfläche vor und hinter der Flammenfront = 10 % ist, d.h.

$$\frac{(r_c + \delta)^2 - r_c^2}{r_c^2} = 0,1 \quad (3.06)$$

und erhält $K_1 \approx 20,5$. Wenn dies gilt, und die Temperatur an der Oberfläche der Kugel gleich der adiabatischen Flammentemperatur T_b für das vorliegende Gemisch ist, dann wird die Flamme von da an stabil weiterbrennen, und man kann sie als stationäre ebene Flamme behandeln.

Nimmt man für das verbrannte Gas innerhalb der von der Flammenfront umschlossenen Kugel die Temperatur T_b und die Dichte ρ_b an, so mußte die Masse $(4\pi/3) \cdot r_c^3 \rho_b$ von der Temperatur T_u auf die Temperatur T_b aufgeheizt werden. Dazu stand zur Verfügung die Energiedifferenz zwischen der in dieser Masse enthaltenen Reaktionsenergie E_r und der daraus abgeleiteten Energie E_l , d.h. $E_r - E_l$, und die Zündenergie E_z . Es gilt also die Wärmebilanz

$$(E_r - E_l) + E_z = (4\pi/3) \cdot r_c^3 \cdot \rho_b \cdot \bar{c}_p \cdot (T_b - T_u) \quad (3.07)$$

Im Unterschied zum stationären Fall hätte für das Anfangsstadium der Flammenausbreitung die Energiedifferenz $E_r - E_l$ allein nicht zum Aufheizen auf die adiabatische Flammentemperatur ausgereicht, so daß man für diesen Bereich nur mit einer geringeren mittleren Endtemperatur $\tilde{T}_b < T_b$ hätte rechnen können, für die gilt

$$(\tilde{T}_b - T_u) = K_2(T_b - T_u) \quad \text{mit } K_2 < 1 \quad (3.08)$$

$$(E_r - E_l) = (4\pi/3) \cdot r_c^3 \cdot \rho_b \cdot \bar{c}_p \cdot K_2(T_b - T_u) \quad (3.09)$$

Für eine rohe Abschätzung kann man etwa von den beiden Grenzfällen ausgehen, nämlich einerseits für $r \rightarrow 0$ keine Erwärmung, d.h. $K_2 = 0$, andererseits für $r \rightarrow r_c$ stationäre Verhältnisse, d.h. $K_2 = 1$, und setzen $K_2 \approx 0,5$.

Da man im Rahmen der Genauigkeit dieser Abschätzung die relative Molzahländerung bei der Reaktion vernachlässigen kann, gilt

$$\rho_b = \rho_u \frac{T_u}{T_b} \quad (3.10)$$

Durch Zusammenfassung der Formeln 3.04, 3.05, 3.07, 3.09 und 3.10 erhält man für die notwendige Zündenergie die Abschätzung

$$E_z = (4\pi/3) \cdot K_1^3 \cdot (1 - K_2) \cdot \frac{\bar{\lambda}^3}{\rho_u^2 \cdot \bar{c}_p^2 \cdot v_n^3} \cdot \frac{T_u}{T_b} \cdot (T_b - T_u) \quad (3.11)$$

$$E_z = A \cdot \frac{\bar{\lambda}^3}{\rho_u^2 \cdot \bar{c}_p^2 \cdot v_n^3} \cdot \frac{T_u}{T_b} \cdot (T_b - T_u) \quad (3.12)$$

$$E_z = A \quad \text{mal} \quad E_z^* \quad (3.13)$$

Diese Gleichung verknüpft die Mindestzündenergie mit anderen Größen des Gasgemisches, die zum Teil berechenbar, zum Teil experimentell bestimmbar sind. Wesentliche Einflußgrößen sind die normale Verbrennungsgeschwindigkeit v_n , die adiabatische Flammentemperatur T_b und die Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda}$. Die Abweichungen vom stationären Verhalten im Anfangszustand der Flammenausbreitung sind in den beiden Faktoren K_1 und K_2 berücksichtigt, die in dem dimensionslosen Faktor A zusammengefaßt sind. Mit den bei den Gleichungen 3.06 und 3.08 angegebenen Abschätzungen erhält man einen Wert von $A \approx 18.000$.

Im Abschnitt 4.2 (Tabelle 2) werden Werte nach dieser Abschätzung mit experimentell ermittelten Werten verglichen. Es ergibt sich insgesamt eine befriedigende Übereinstimmung. Bei den Angaben über Tendenzen für bestimmte Gruppen von chemischen Verbindungen im Abschnitt 4.5 werden auch die Tendenzen für die nach dieser Abschätzung bestimmenden Einflußgrößen angegeben. Der durch Gleichung 3.12 gegebene Zusammenhang wird dabei bestätigt.

Die hier abgeleitete Formel zur Abschätzung der Mindestzündenergie liefert demnach im Rahmen der für eine solche Abschätzung zu erwartenden Genauigkeit brauchbare Ergebnisse.

4. Zusammenhang zwischen experimentell ermittelten Werten der Mindestzündenergie und anderen Daten der Gase

4.1 Zusammenstellung von experimentell ermittelten Werten für die Mindestzündenergie

Experimentell ermittelte Werte für Mindestzündenergien werden von einigen Autoren angegeben. In den meisten Fällen sind diese Werte mit Hilfe von Kondensator-Entladungsfunken bestimmt, wobei für die Zündenergie der Wert der im Kondensator gespeicherten Energie $E_g = 1/2 CU^2$ gesetzt wurde. Da bei der Ermittlung der Mindestzündenergie wegen des Quenching-Effektes mit größeren Schlagweiten und daher mit sehr kleinen Kapazitäten gearbeitet werden muß, ist dies nach den im Abschnitt 2 aufgeführten Ergebnissen eine recht gute Näherung.

In den sozusagen "klassischen" Arbeiten von LEWIS, VON ELBE und Mitarbeitern ([11] oder [19]) wird für eine Reihe von Alkanen und einige andere Kohlenwasserstoffe die Abhängigkeit der notwendigen Zündenergie vom Brenngasgehalt in Mischung mit Luft bei Atmosphärendruck wiedergegeben. Für Methan, Äthan und Propan sind entsprechende Kurven auch für Gemische mit erhöhtem Sauerstoffgehalt und für reduzierten Anfangsdruck angegeben. Bei reduziertem Anfangsdruck liegen die Kurven der notwendigen Zündenergie und damit auch die Mindestzündenergien bei wesentlich höheren Energiewerten. Auf die Ergebnisse in mit Sauerstoff angereicherten Gemischen soll weiter unten (unter 4.4) eingegangen werden.

CALCOTE et.al. [20] geben für eine größere Zahl von Brennstoffen Werte für die notwendige Zündenergie beim stöchiometrischen Brenngas/Luft-Gemisch an. Da die Minima der Kurven der notwendigen Zündenergie jedoch bei anderen Brenngasgehalten liegen (siehe Erklärung weiter unten unter 4.3), können diese Werte nicht als Mindestzündenergien im Sinne von für das betreffende Brenngas charakteristischen Energiewerten angesehen werden. Für einige Stoffe sind jedoch auch in dieser Arbeit die Kurven der notwendigen Zündenergie in Abhängigkeit vom Brenngasgehalt angegeben.

Die auch von Lewis, v.Elbe und Mitarbeitern gefundene Abhängigkeit der Mindestzündenergien vom Druck des Gasgemisches benutzt METZLER [21], um aus Messungen der Mindestzündenergien bei reduziertem

Druck, die wegen der höheren Energiebeträge leichter durchführbar sind, die Werte der Mindestzündenergien bei Atmosphärendruck zu ermitteln. Die Übertragung einer nur bei Äthan experimentell ermittelten exponentiellen Abhängigkeit auf andere Brennstoffe von z.T. wesentlich anderer Molekülstruktur erscheint jedoch als ein unsicheres Verfahren.

Die aus diesen Arbeiten zu entnehmenden Werte für die Mindestzündenergien in Mischung mit Luft bei Atmosphärendruck sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Für jedes Brenngas ist darin aufgeführt: der Stoffmengengehalt an Brenngas im berechneten stöchiometrischen Gemisch b_s und die von den einzelnen Autoren (gekennzeichnet durch die Buchstaben a bis c und die Quellenangabe) angegebenen Werte für die Mindestzündenergie E_{\min} und den Stoffmengengehalt an Brenngas im zündwilligsten Gemisch b_e , bezogen auf den des stöchiometrischen Gemisches $\beta = b_e/b_s$.

In letzter Zeit haben MOORHOUSE et.al. [22] über die Ermittlung von Mindestzündenergien mittels eines Verfahrens berichtet, bei dem die Spannung am Speicherkondensator durch Vergrößern des Plattenabstandes erhöht wurde. Dazu wurde die eine Platte des Plattenkondensators von einer gespannten Feder bewegt. Ihre Methode der Energieberechnung ist jedoch nicht korrekt, da die sich in elektrische Energie umwandelnde mechanische Energie der gespannten Feder nicht berücksichtigt wurde.

4.2 Vergleich zwischen experimentell ermittelten und theoretisch abgeschätzten Werten

Im Abschnitt 3 war aufgrund von theoretischen Abschätzungen eine Formel für die Mindestzündenergie von Gas/Luft-Gemischen in der Form

$$E_z = A \cdot E_z^* = A \frac{\bar{\lambda}^3}{\rho_u^2 \cdot c_p^2 \cdot v_n^3} \cdot \frac{T_u}{T_b} (T_b - T_u) \quad (3.12 \text{ bzw. } 3.13)$$

von Seite 28

angegeben worden. In der Tabelle 2 sind für einige Brenngase, für die sowohl Daten über die Flammentemperatur T_b (aus [11]) als auch über die normale Verbrennungsgeschwindigkeit v_n (Maximalwerte aus Kurven in [11], [23] und [24]) zu finden waren, die nach dieser Formel berechneten Werte für E_z^* angegeben.

Tabelle 1

Experimentell ermittelte Werte der Mindestzündenergie von Brenngas/Luft-Gemischen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck

Nr.	Brenngas	Gehalt im stöch.Gem.	Quelle	Mindestzündenergie	
				Gehalt	Energie
		b_s		$\beta = b_e / b_s$	E_{min}
		%			mJ
1(a)	Methan	9,48	19	0,88	0,29
2(a)	Äthan	5,65	19	1,17	0,25
2(c)			21	1,1	0,24
3(a)	Propan	4,02	19	1,26	0,24
3(b)			20	1,24	0,24
4(a)	Butan	3,12	19	1,47	0,25
5(b)	Pentan	2,55	20	1,27	0,28
5(c)			21	1,34	0,22
6(a)	Hexan	2,15	19	1,71	0,23
6(c)			21	1,7	0,25
7(a)	Heptan	1,87	19	1,82	0,24
7(c)			21	1,73	0,24
8(c)	Isopentan	2,55	21	1,5	0,21
9(c)	2,2 Dimethylbutan	2,16	21	1,6	0,25
10(a)	Äthylen	6,52	19 nach 21		0,11
10(c)			21	1,1	0,12
11(c)	Penten-2	2,72	21	1,6	0,18
12(b)	Acetylen	7,73	20	1,1	0,019
12(c)			21	0,8	0,051
13(b)	Methylacetylen	4,97	20	1,3	0,11
14(b)	Butadien	3,67	20	1,4	0,13
15(a)	Cyclopropan	4,44	19	1,45	0,17
15(b)			20	1,1	0,22
16(a)	Cyclohexan	2,27	19	1,75	0,23
16(c)			21	1,5	0,22
17(a)	Benzol	2,15	19	1,75	0,21
17(c)			21	1,6	0,22
18(c)	Methylcyclohexan	1,95	21	1,8	0,27
19(b)	Äthylenoxid	7,73	20	1,3	0,061
20(b)	Propylenoxid	4,97	20	1,4	0,12
20(c)			21	1,3	0,14
21(a)	Diäthyläther	3,37	19	1,53	0,19
21(c)			21	1,5	0,28
22(c)	Tetrahydropyran	2,90	21	1,6	0,22
23(b)	Methyläthylketon	3,67	20	1,4	0,27
24(c)	Methanol	12,2	21	1,2	0,14
25(b)	Äthylacetat	4,02	20	1,3	0,46
26(c)	Acrylnitril	4,23	21	1,7	0,16
27(b)	Schwefelkohlenstoff	6,54	20	1,2	0,009
27(c)			21	1,3	0,03
28(a)	Wasserstoff	29,53	19	0,96	0,019
28(b)			20	0,8	0,017

Tabelle 2

Vergleich zwischen experimentell ermittelten Werten und theoretischer Abschätzung (vgl. 4.2)

Gas			Luft	Methan CH ₄	Propan C ₃ H ₈	Äthylen C ₂ H ₄	Acetylen C ₂ H ₂	Wasserstoff H ₂
Molmasse	M	g mol ⁻¹	28,96	16,04	44,10	28,05	26,04	2,016
Dichte bei 25 °C = 298 K	ρ	g cm ⁻³	1,184 · 10 ⁻³	0,657 · 10 ⁻³	1,841 · 10 ⁻³	1,155 · 10 ⁻³	1,076 · 10 ⁻³	0,0832 · 10 ⁻³
spezifische Wärme	c _p	Ws g ⁻¹ K ⁻¹	1,005	2,219	1,595	1,549	1,683	14,32
Wärmeleitfähigkeit bei 25 °C	λ	W m ⁻¹ K ⁻¹	2,60 · 10 ⁻²	3,37 · 10 ⁻²	1,80 · 10 ⁻²	2,08 · 10 ⁻²	2,15 · 10 ⁻²	18,10 · 10 ⁻²
Brenngasgehalt im zündwilligsten Gemisch	b _e	%		8,1	5,1	7,2	8,4	28,3
Dichte des Gemisches	ρ _u	g cm ⁻³		1,14 · 10 ⁻³	1,22 · 10 ⁻³	1,18 · 10 ⁻³	1,18 · 10 ⁻³	0,87 · 10 ⁻³
spezifische Wärme des Gem.	\bar{c}_p	Ws g ⁻¹ K ⁻¹		1,06	1,05	1,04	1,06	1,36
Wärmeleitfähigkeit des Gem.	$\bar{\lambda}$	W m ⁻¹ K ⁻¹		2,67 · 10 ⁻²	2,56 · 10 ⁻²	2,56 · 10 ⁻²	2,56 · 10 ⁻²	6,99 · 10 ⁻²
Flammentemperatur	T _b	K		2148	2198	2248	2598	2318
normale Verbrennungsgeschwindigkeit	v _n	ms ⁻¹		0,37	0,41	0,63	1,45	3,25
Energiewert nach Gleichung 3.13	E _z *	Ws		6,56 · 10 ⁻⁸	3,83 · 10 ⁻⁸	1,14 · 10 ⁻⁸	9,41 · 10 ⁻¹⁰	1,83 · 10 ⁻⁹
experimentell ermittelte Mindestzündenergie	E _{min}	Ws		0,29 · 10 ⁻³	0,24 · 10 ⁻³	0,12 · 10 ⁻³	0,019 · 10 ⁻³	0,019 · 10 ⁻³
A = E _{min} /E _z *				4.400	6.300	10.500	20.200	10.400
Dicke der Flammenzone nach Gleichung 3.04	δ	mm		6,0 · 10 ⁻²	4,9 · 10 ⁻²	3,3 · 10 ⁻²	1,4 · 10 ⁻²	1,8 · 10 ⁻²
"quenching-distance" [Quelle]		mm		2,0 [19]	1,7 [19]	1,1 [21]	0,65 [20]	0,64 [19]
2 · 20,5 · δ nach Formel (3.05)		mm		2,5	2,0	1,4	0,6	0,7
Temperaturleitfähigkeit n(3.01)	$\bar{\alpha}$	cm ² s ⁻¹		0,205	0,200	0,208	0,203	0,589
Diffusionskoeffizient in Luft in N ₂	D	cm ² s ⁻¹		0,226 0,216		0,170		0,565

Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit der Gemische $\bar{\lambda}$ wurden nach der Formel

$$\bar{\lambda} = \frac{b_e}{100} (\lambda_g - \lambda_l) + \lambda_l \quad (4.01)$$

berechnet. Dabei bedeutet b_e den Stoffmengenanteil an Brenngas beim zündwilligsten Gemisch, λ_g die Wärmeleitfähigkeit des jeweiligen Brenngases und λ_l diejenige von Luft. Diese Werte der Wärmeleitfähigkeit wurden dem Tabellenwerk LANDOLT-BÖRNSTEIN [25] entnommen. Dementsprechend wurden die Werte für die Dichte des unverbrannten Gases ρ_u nach der Formel

$$\rho_u = \frac{b_e}{100} (\rho_g - \rho_l) + \rho_l \quad (4.02)$$

berechnet und die Werte für die spezifische Wärme des Gemisches \bar{c}_p nach der Formel

$$\bar{c}_p = \frac{\frac{b_e}{100} (c_{pg} M_g - c_{pl} M_l) + c_{pl} M_l}{\frac{b_e}{100} (M_g - M_l) + M_l} \quad (4.03)$$

Die Werte für die Dichten ρ , die Molmassen M und die spezifischen Wärmen c_p (der Index g bezeichnet jeweils die Werte für das Brenngas, der Index l diejenigen für Luft) wurden aus dem Tabellenband des KOHLRAUSCH [26] entnommen. Als Temperatur des unverbrannten Gases T_u wurde $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ angenommen.

Zum Vergleich der theoretischen Abschätzung mit den experimentell ermittelten Werten sind für die angegebenen Brenngase jeweils die Werte für den dimensionslosen Faktor $A = E_{\min}/E_z^*$ ausgerechnet worden, die für alle Gase annähernd gleich sein sollten. Nach den Abschätzungen in Abschnitt 3 hat dieser Faktor einen Wert von $A \approx 18.000$. Hier ergeben sich für so unterschiedliche Brenngase wie Methan, Wasserstoff und Acetylen Werte zwischen $A = 4.400$ und $A = 20.200$, d.h. eine insgesamt befriedigende Übereinstimmung.

Aus der Abschätzung im Abschnitt 3 ergibt sich für die Dicke der Flammenzone δ ein Zusammenhang der Form

$$\delta = \frac{\bar{\lambda}}{\rho_u \bar{c}_p v_n} \quad (3.04 \text{ von Seite } 27)$$

Diese Werte sind in der Tabelle 2 ebenfalls angegeben

Variiert man bei Zündversuchen mit Funkenentladungen bei gleicher Gemischzusammensetzung die Funkenschlagweite, so stellt man fest, daß unterhalb eines Grenzwertes wesentlich größere Zündenergien zur Entzündung des Gemisches notwendig sind ("Quenching-Effekt"). Diese experimentell ermittelten Grenzwerte ("quenching-distance") kann man als Näherungswerte für die kritischen Flammendurchmesser ansehen. In der Tabelle 2 sind deshalb solche Werte (entnommen aus [19], [20] und [21]) eingetragen. Ein Vergleich dieser Werte mit den berechneten Dicken der Flammenzone δ rechtfertigt die im Abschnitt 3 unter (3.06) angegebene Abschätzung für das Verhältnis von kritischem Flammenradius r_c zur Dicke der Flammenzone:

$$K_1 = (r_c/\delta) \approx 20,5.$$

Bei der theoretischen Behandlung der Mindestzündenergie wurde angenommen, daß die Temperaturleitfähigkeit \bar{a} etwa dem Diffusionskoeffizienten D entspricht.

$$\bar{a} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{c}_p \cdot \rho_u} \approx D \quad (3.01 \text{ von Seite } 26)$$

Zur Prüfung dieser Annahme sind in Tabelle 2 die sich ergebenden Werte für \bar{a} angegeben und Werten für die Diffusionskoeffizienten gegenübergestellt, soweit diese (aus LANDOLT-BÖRNSTEIN [27]) verfügbar waren.

4.3 Zur Lage des Minimums der Kurve der notwendigen Zündenergie

An den kleinen stark gekrümmten Flammenfronten im Anfangsstadium der Flammenausbreitung treten Konzentrationsgradienten auf, die wesentlich größer sind als bei ebenen stationären Flammen. Daher machen sich hier auch Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten des Gasgemisches stärker bemerkbar. Bei der Diffusion der Reaktionspartner in die Flammenzone wird sich daher die mobilere Komponente anreichern bzw. es wird sich ein stöchiometrisches Gemisch in der Flammenfront bilden in einem Gasgemisch, in dem sonst diese mobilere Komponente im Unterschuß vorhanden ist.

Dieser Effekt erklärt, warum bei Brenngasen, die gegenüber Sauerstoff einen größeren oder kleineren Diffusionskoeffizienten haben, das Minimum der Kurve der notwendigen Zündenergie bei Brenngasgehalten liegt, die kleiner oder größer sind als die dem stöchiometrischen Gemisch entsprechenden.

In der Tabelle 3 sind Werte für den Diffusionskoeffizienten D und die Lage des zündwilligsten Gemisches $\beta = b_e/b_s$ angegeben. Leider liegen nur für wenige dieser Brenngase Angaben über die Diffusionskoeffizienten in Luft vor. Für diesen Vergleich wurden daher die Werte der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und den Brenngasen in Stickstoff zusammengestellt. Für einige Brenngase mußten die Werte aus den Selbstdiffusionskoeffizienten abgeschätzt werden. Die Zahlenangaben wurden dem Band II/5a des LANDOLT-BÖRNSTEIN [27] entnommen.

Im Bild 14 ist der Zusammenhang zwischen Lage des zündwilligsten Gemisches bezogen auf das stöchiometrische Gemisch einerseits und Diffusionskoeffizient andererseits graphisch dargestellt.

In Bezug auf die Lage des zündwilligsten Gemisches ist außerdem zu bedenken, daß die berechneten stöchiometrischen Gemische sich auf eine rein theoretische Brutto-Umsatz-Gleichung beziehen, wo-

Tabelle 3

Diffusion von Brenngas im Vergleich zu Sauerstoff und Lage des zündwilligsten Gemisches im Vergleich zum stöchiometrischen Gemisch (Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Stickstoff $0,236 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

Brenngas	Verhältnis der Stoffmengenanteile	Diffusionskoeffizient in Stickstoff
	b_e/b_s	D
		$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Methan	0,88	0,216
Äthan	1,1 bis 1,17	0,148
Propan	1,24 bis 1,26	0,112
Butan	1,47	0,096
Pentan	1,27 bis 1,34	0,084
Hexan	1,70 bis 1,71	0,076
Heptan	1,73 bis 1,82	0,074
Äthylen	1,1	0,163
Benzol	1,6 bis 1,75	0,102
Schwefelkohlenstoff	1,2 bis 1,3	0,1015
Methanol	1,2	0,162
Wasserstoff	0,8 bis 0,96	0,784

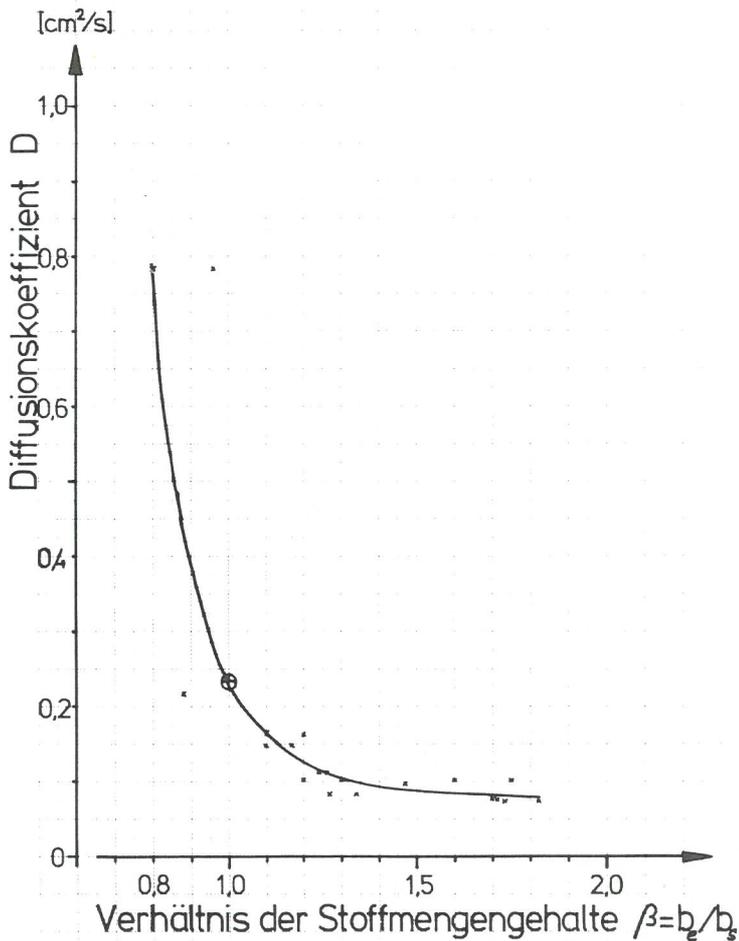


Bild 14
Zusammenhang zwischen Diffusion und Lage des zündwilligsten Gemisches

hingegen die wirklich ablaufenden Verbrennungsreaktionen durch andere Reaktionsgleichungen und damit andere Stöchiometrien beschrieben werden müßten.

4.4 Notwendige Zündenergie und Mindestzündenergie bei Gemischen aus Brenngas und Sauerstoff

Angaben über die Werte der notwendigen Zündenergie in Gemischen aus Brenngas, Sauerstoff und Stickstoff, die gegenüber Luft einen erhöhten Anteil an Sauerstoff enthalten, finden sich bei LEWIS und VON ELBE [19]. Mit wachsendem Sauerstoffanteil verschieben sich die Mindestzündenergien zu wesentlich niedrigeren Werten. In Gemischen aus Brenngas und reinem Sauerstoff liegen die Mindestzündenergien um ca. zwei Zehnerpotenzen niedriger als in Gemischen des gleichen Brenngases mit Luft. Im Rahmen des oben geschilderten theoretischen Modells stimmt diese Abnahme der Mindestzündenergie zumindest qualitativ überein mit einer entsprechenden Zunahme der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit mit wachsendem Sauerstoffanteil, die z.B. aus Messungen von JAHN (zitiert in [11]) abzulesen ist. Die Flammentemperaturen in Brenngas/Sauerstoff-Gemischen sind zwar ebenfalls höher als in Brenngas/Luft-Gemischen, jedoch ist diese Änderung von geringerem Einfluß.

Auch die Werte für die Stoffmengenanteile an Brenngas beim zündwilligsten Gemisch b_e verschieben sich mit wachsendem Sauerstoffanteil stark und zwar zu höheren Brenngasanteilen. Bezieht man jedoch diese Werte auf die Stoffmengenanteile b_s im stöchiometrischen Gemisch aus dem Brenngas und einer entsprechenden Stickstoff/Sauerstoff-Mischung, so ergeben sich Verhältnisse $\beta = b_e/b_s$, die mit wachsendem Sauerstoffanteil schwach abnehmen. Für eine Erklärung dieses Effektes etwa aus dem unterschiedlichen Diffusionsverhalten der einzelnen Komponenten fehlen Daten über die Diffusion in solchen Gemischen.

4.5 Zusammenhang zwischen Mindestzündenergie und Molekülstruktur

Aus einem Vergleich der Mindestzündenergien verschiedener Brennstoffe unter gleichen Bedingungen (siehe z.B. Tabelle 1) kann man versuchen, Tendenzen über den Zusammenhang zwischen der Mindestzündenergie und der Molekülstruktur dieser Stoffe abzuleiten. CALCOTE et.al. [20] haben solche Beziehungen angegeben, jedoch nur für die notwendige Zündenergie beim stöchiometrischen Gemisch.

Sieht man die Mindestzündenergie als die charakteristische Größe des Brennstoffes an, so muß zwischen dieser und der Molekülstruktur eine Beziehung gesucht werden. Da, wie in Abschnitt 4.3 geschildert, das zündwilligste Gemisch im allgemeinen nicht mit dem stöchiometrischen Gemisch übereinstimmt, ergeben sich gegenüber der Betrachtung von Calcote et.al. zum Teil andere Tendenzen.

Im Bild 15 sind für unsubstituierte Kohlenwasserstoffe die Werte der Mindestzündenergie in einem Diagramm eingetragen, in dem die Ordinate die Mindestzündenergie in linearem Maßstab und die Abszisse die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül darstellt. Daraus lassen sich die im folgenden geschilderten Zusammenhänge ableiten, wobei auch entsprechende Tendenzen für die gemäß der theoretischen Abschätzung bestimmenden Einflußgrößen, normale Flammgeschwindigkeit und Flammentemperatur, angegeben sind.

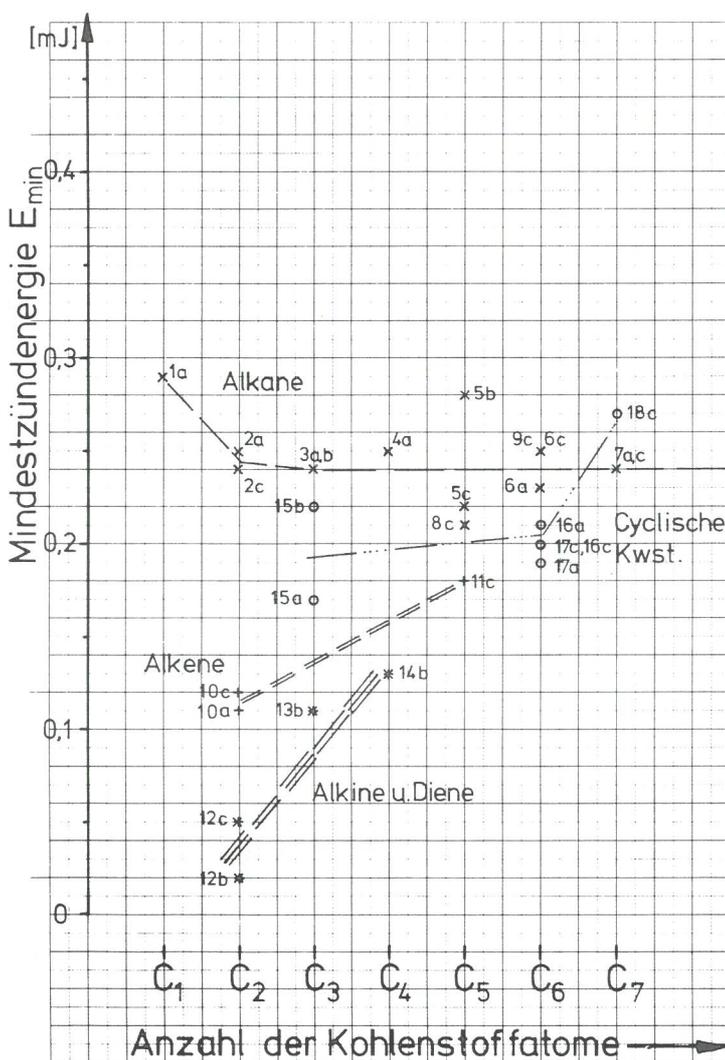


Bild 15
Mindestzündenergien von Kohlenwasserstoffen, geordnet nach der Zahl der Kohlenstoffatome

- | | |
|-----------------|---------------------|
| 1 Methan | 10 Äthylen |
| 2 Äthan | 11 Penten-2 |
| 3 Propan | 12 Acetylen |
| 4 Butan | 13 Methylacetylen |
| 5 Pentan | 14 Butadien |
| 6 Hexan | 15 Cyclopropan |
| 7 Heptan | 16 Cyclohexan |
| 8 Isopentan | 17 Benzol |
| 9 Dimethylbutan | 18 Methylcyclohexan |

4.5.1 Alkane

Abgesehen vom Methan mit einer Mindestzündenergie von 0,29 mJ, liegen die Mindestzündenergien für alle Alkane bei etwa 0,24 mJ, bis 0,25 mJ. Die Unterschiede zwischen den von verschiedenen Autoren (gekennzeichnet durch Buchstaben a bis c, vergl. Quellenangaben in Tabelle 1) angegebenen Werten sind nicht sehr groß. Nur für Pentan werden zwei stärker abweichende Werte (0,22 mJ und 0,28 mJ) angegeben, deren Mittelwert jedoch in die gleiche Größenordnung fällt. KHITRIN [23] zitiert Angaben über die Abhängigkeit der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome für Gruppen von Kohlenwasserstoffen. Demnach ist für die Alkane vom Äthan bis zum Heptan diese Geschwindigkeit die gleiche. Ebenfalls bei Khittrin finden sich Angaben über entsprechende Abhängigkeiten für die Flammentemperatur, die sich allerdings nicht auf experimentell ermittelte Werte sondern auf theoretisch aus den kalorischen Daten berechnete Werte beziehen. Die Werte der Flammentemperatur steigen bei den ersten Gliedern der Reihe geringfügig an, sind dann aber ebenfalls konstant. Daher stimmen sowohl die experimentell ermittelten Werte als auch die theoretische Abschätzung darin überein, daß für die Alkane, ausgenommen Methan, mit einem konstanten Wert der Mindestzündenergie zu rechnen ist.

4.5.2 Kohlenwasserstoffe mit Mehrfachbindungen

Für Kohlenwasserstoffe mit Mehrfachbindungen liegen leider nur wenige Angaben über die Mindestzündenergien vor. Man kann jedoch zwei Tendenzen mit großer Sicherheit ableiten. Einerseits haben Substanzen mit einer Doppelbindung erheblich niedrigere Mindestzündenergien als die entsprechenden Alkane. Bei Substanzen mit einer Dreifachbindung oder mehreren Doppelbindungen verstärkt sich dieser Einfluß. Im Bild 15 sind Alkene und Alkine mit Dienen zu Gruppen zusammengefaßt. Die zweite allgemeine Tendenz ist die, daß der Einfluß der Doppel- bzw. Dreifachbindung mit wachsender Kettenlänge stark abnimmt. Etwa von Kettenlängen mit 6 bis 7 Kohlenstoffatomen an gleichen sich die Werte für die Mindestzündenergien der ungesättigten Kohlenwasserstoffe denen der Alkane an. Die Angaben über normale Verbrennungsgeschwindigkeiten und Flammentemperaturen, z.B. bei Khittrin [23], bestätigen zumindest qualitativ diesen Zusammenhang.

4.5.3 Cyclische Kohlenwasserstoffe

Aus den wenigen Angaben über cyclische Kohlenwasserstoffe lassen sich eindeutige Aussagen schwer ableiten. Cyclopropan hat gegenüber Propan eine geringere Mindestzündenergie. Hier scheint sich die Instabilität von Dreieringen auszuwirken. Ein Beispiel dafür ist auch die niedrige Mindestzündenergie cyclischer Äther, wie Äthylenoxid und Propylenoxid (siehe Bild 16). Auch hier zeigt sich wieder eine Verringerung dieses Einflusses mit wachsender Kettenlänge.

Für Ringe aus 6 Kohlenstoffatomen hat die Art der Bindung anscheinend nur geringen Einfluß auf die Mindestzündenergie. So liegen die Mindestzündenergien von Benzol und Cyclohexan zwischen 0,21 mJ und 0,23 mJ und damit gleichzeitig nahe dem Wert für Hexan mit ca. 0,24 mJ.

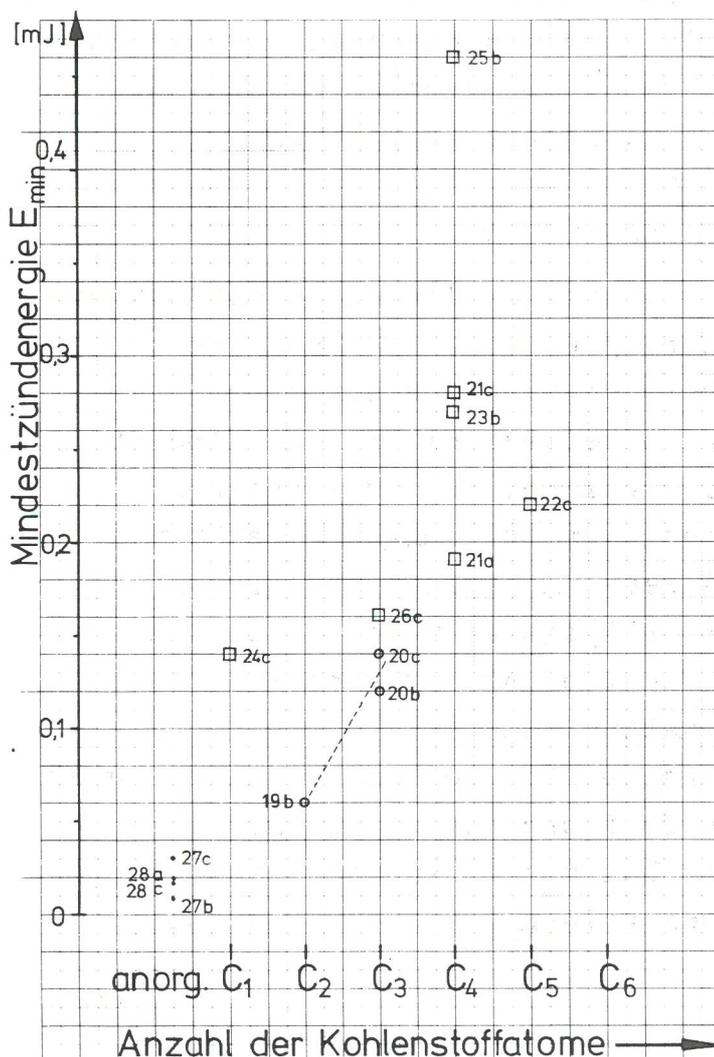


Bild 16
Mindestzündenergien einiger Brennstoffe, geordnet nach der Zahl der Kohlenstoffatome

- 19 Äthylenoxid
- 20 Propylenoxid
- 21 Diäthyläther
- 22 Tetrahydropyran
- 23 Methyläthylketon
- 24 Methanol
- 25 Äthylacetat
- 26 Acrylnitril
- 27 Schwefelkohlenstoff
- 28 Wasserstoff

4.5.4 Andere Verbindungen

Die Werte der übrigen Verbindungen aus Tabelle 1 sind im Bild 16 ebenfalls geordnet nach der Zahl der Kohlenstoffatome eingetragen. Da nur einzelne Beispiele aus den verschiedenen Gruppen organischer Substanzen vertreten sind, lassen sich keine allgemeinen Tendenzen ableiten. Auf die Verhältnisse bei den cyclischen Äthern Äthylenoxid und Propylenoxid wurde bereits unter 4.5.3 hingewiesen. Demgegenüber werden für die Mindestzündenergie von Diäthyläther Werte von 0,19 mJ und 0,28 mJ angegeben, die wieder im Bereich des allgemein für die Alkane gültigen Wertes von 0,24 mJ liegen.

Die beiden anorganischen Stoffe Wasserstoff mit einer Mindestzündenergie von 0,017 mJ bis 0,019 mJ und Schwefelkohlenstoff mit der niedrigsten bisher bekannten Mindestzündenergie von 0,009 mJ sind hier ebenfalls aufgeführt.

5. Zusammenfassung

Um in einem Brenngas/Luft-Gemisch bestimmter Zusammensetzung eine selbständig fortschreitende Reaktion einzuleiten, muß die von der Zündquelle aufgebrachte Zündenergie einen Grenzwert überschreiten. Dieser Grenzwert, hier als "notwendige Zündenergie" bezeichnet, hängt stark vom Stoffmengenanteil an Brenngas im Gemisch ab. Als "Mindestzündenergie" wird hier der kleinste Wert der notwendigen Zündenergie für das "zündwilligste Gemisch" bezeichnet, der als charakteristische Größe für das betreffende Brenngas betrachtet wird.

Aus Messungen des Spannungs- und Stromverlaufes in Kondensator-Entladungsfunken war es möglich, für bestimmte Kombinationen von Ladekapazität und Ladespannung die in diesen Funken umgesetzte elektrische Energie zu ermitteln. Es zeigte sich, daß bei sehr schnell ablaufenden Entladungen aus kleinen Kapazitäten fast die gesamte im Kondensator gespeicherte Energie im Funken umgesetzt wird. Bei langsamer ablaufenden Entladungen aus großen Kapazitäten ist in der Reihenschaltung Speicherkondensator - Verlustwiderstand - Funkenwiderstand die Anpassung für den Funkenwiderstand wesentlich schlechter und es wird nur ein geringer Bruchteil der im Kondensator gespeicherten Energie im Funken umgesetzt. Zur Bestimmung der kleinsten Mindestzündenergien sollte wegen des "Quenching-Effektes" mit großen Schlagweiten und Ladespannungen und dementsprechend kleinen Kapazitäten gearbeitet werden. Unter diesen Bedingungen ist, wie durch die hier geschilderten experimentellen Untersuchungen gezeigt werden konnte, die gebräuchliche Abschätzung der Mindestzündenergie durch die im Kondensator gespeicherte Energie $E = 1/2 CU^2$ eine recht gute Näherung.

Mit so ausgemessenen Funkenentladungen wurden Zündversuche in Gas/Luft-Gemischen angestellt. Die Ergebnisse dieser Zündversuche bestätigen auch mit dem hier angewandten verbesserten Meßverfahren Abhängigkeiten der notwendigen Zündenergie vom Brenngasgehalt, wie sie für einige der behandelten Stoffe bereits von anderen Autoren angegeben wurden. Da aus meßtechnischen Gründen hier mit kleineren Spannungen und demgemäß kleineren Funkenschlagweiten gearbeitet werden mußte, werden die Ergebnisse noch störend durch den "Quenching-Effekt" beeinflusst.

Für eine theoretische Behandlung der Mindestzündenergie wird davon ausgegangen, daß im Anfangsstadium der kugelförmigen Flammenausbreitung wegen der steilen Gradienten die Bilanz zwischen Erzeugung durch die Reaktion und Ableitung sowohl für die Wärmeenergie als auch für die aktiven Teilchen nicht ausgeglichen sein kann. Erst von einem kritischen Flammendurchmesser an kann eine stationäre Flamme selbständig weiterbrennen. Bis zu diesem Stadium muß die Flamme mit Hilfe der notwendigen Zündenergie gebracht werden. Für die weitere Ausbreitung von diesem kritischen Durchmesser an werden die gleichen Beziehungen wie für eine stationäre ebene Flamme angesetzt. Das instationäre Anfangsstadium wird dabei als Störung berücksichtigt, indem plausible Annahmen gemacht werden, erstens über die Größe des kritischen Flammendurchmessers bezogen auf die Dicke der Flammenfront und zweitens über den Bruchteil der für das Aufheizen der kritischen Flamme benötigten Energie, der als notwendige Zündenergie zusätzlich zur Reaktionsenergie von der Zündquelle geliefert werden muß. Eine exakte Lösung des die Flammenausbreitung beschreibenden Systems von Differentialgleichungen ist, abgesehen von mathematischen Schwierigkeiten, auch deshalb nicht möglich, weil die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Größen, insbesondere für die Kinetik der Reaktionen, nicht explizit bekannt sind. Es wird statt dessen, ausgehend von der oben angeführten Modellvorstellung, eine theoretische Abschätzung angegeben, die es gestattet, die Mindestzündenergie aus anderen experimentell erfaßbaren Größen, insbesondere der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit v_n und der Flammentemperatur T_b näherungsweise zu berechnen. Es ergibt sich ein Zusammenhang der Form

$$E_z = A \cdot \frac{\bar{\lambda}^3}{\rho_u^2 \cdot \bar{c}_p^2 \cdot v_n^3} \cdot \frac{T_u}{T_b} \cdot (T_b - T_u)$$

mit $A \approx 18.000$.

Die aus der Literatur zu entnehmenden Werte für experimentell ermittelte Mindestzündenergien werden in einer Tabelle zusammengestellt angegeben. Für einige Brenngase, für die die entsprechenden Daten verfügbar sind, werden in einer zweiten Tabelle nach der oben angeführten theoretischen Abschätzung berechnete Werte den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt. Sowohl für die berechneten Mindestzündenergien im Vergleich mit den experimentell ermittelten, als auch für die berechneten Dicken der Flammenzonen

im Vergleich mit den als kritische Flammendurchmesser gedeuteten "quenching-distances" ergeben sich befriedigende Übereinstimmungen.

Aus den vorliegenden Werten der Mindestzündenergie werden Tendenzen für den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Mindestzündenergie abgeleitet. Es zeigt sich, daß abgesehen vom Methan, die Mindestzündenergien für alle Alkane bei dem gleichen Wert von 0,24 mJ bis 0,25 mJ liegen. Für Kohlenwasserstoffe, die Doppelbindungen enthalten (Alkene), liegen die Mindestzündenergien wesentlich niedriger als für die entsprechenden Alkane. Für Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindungen (Alkine) oder mehreren Doppelbindungen (Diene) im Molekül verstärkt sich dieser Einfluß. In allen Fällen jedoch nimmt der Einfluß der Mehrfachbindungen mit wachsender Kettenlänge ab, so daß für Kettenlängen etwa ab C₆ bis C₇ auch für ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich Werte der Mindestzündenergie ergeben, die denen der Alkane gleich sind. Ähnliches gilt für cyclische Kohlenwasserstoffe, bei denen Moleküle mit Dreieringen noch gegenüber den Alkanen wesentlich geringere Mindestzündenergien aufweisen, wohingegen die Mindestzündenergien für Hexan, Cyclohexan und Benzol annähernd gleich sind. Benutzt man die in dieser Arbeit angegebene theoretische Abschätzung, so bestätigen die vorliegenden Daten über die normale Verbrennungsgeschwindigkeit und die Flammentemperatur für die einzelnen Gruppen von Verbindungen zumindest qualitativ die oben angegebenen Zusammenhänge. Da für andere organische Verbindungen nur jeweils Werte der Mindestzündenergie für wenige Brennstoffe aus den einzelnen Gruppen vorliegen, lassen sich für diese keine allgemeinen Tendenzen ableiten. Jedoch liegen anscheinend auch die Mindestzündenergien dieser Stoffe in ähnlichen Größenordnungen.

Mit der Bestätigung der üblichen Meßmethodik und mit der Feststellung der Größenordnung der Mindestzündenergie für die wichtigsten Stoffe beziehungsweise Stoffgruppen, bei befriedigender Übereinstimmung von experimentell ermittelten Werten und theoretischer Abschätzung, ist für die chemische Sicherheitstechnik ein ausreichend gesichertes und abgeschlossenes Bild über die Mindestzündenergie gewonnen.

6. Zusammenstellung der Formelzeichen

Symbol	Definition	Einheit	Bedeutung
a	$\frac{\lambda}{c_p \cdot \rho}$	cm^2/s	Temperaturleitfähigkeit
\bar{a}	$\frac{\bar{\lambda}}{\bar{c}_p \cdot \rho_u}$	cm^2/s	Temperaturleitfähigkeit des Brenngas/Luft-Gemisches
A	$(4\pi/3) \cdot K_1^3 \cdot (1 - K_2)$	-	dimensionsloser Faktor in der Gl. 3.13 ($A \approx 18.000$)
b	$\frac{n_b}{n_b + n_l} \cdot 100$	mol/mol	Stoffmengengehalt an Brenngas
b_e		mol/mol	Stoffmengengehalt an Brenngas im zündwilligsten Gemisch
b_s		mol/mol	Stoffmengengehalt an Brenngas im stöchiometrischen Gemisch
c_p	$\frac{1}{m} \frac{\partial H}{\partial T}$	Ws/gK	spezifische Wärmekapazität
c_{pg}		Ws/gK	spezifische Wärmekapazität des Brenngases
c_{pl}		Ws/gK	spezifische Wärmekapazität der Luft
\bar{c}_p	nach Gl. 4.03	Ws/gK	spezifische Wärmekapazität des Brenngas/Luft-Gemisches
C	$C = \frac{Q}{U}$	F	Gesamtkapazität des Entladungskreises ("Ladepkapazität")
C_f		F	Kapazität der Funkenstrecke im Ersatzschaltbild
C_s		F	Kapazität des Speicherkondensators im Ersatzschaltbild
D	$\vec{J} = -D \text{ grad } c$	cm^2/s	Diffusionskoeffizient
$E_f(t)$	$\int_0^t i(t) \cdot u(t) \cdot dt$	Ws	im Funken bis zur Zeit t umgesetzte elektrische Energie

Symbol	Definition	Einheit	Bedeutung
E_m	$\int_0^t i(t) \cdot u(t) dt$	Ws	gemessene, insgesamt im Funken umgesetzte elektrische Energie
E_{min}		Ws	Mindestzündenergie (als Minimum aus Kurven der notwendigen Zündenergie in Abhängigkeit vom Brenngasgehalt)
E_l	$\int_{t=0}^{t(r_c)} (\oint_{\text{Flammenfront}} \vec{W} \cdot d\vec{f}) dt$	Ws	durch Ableitung im Anfangsstadium der Flammenausbreitung verlorengegangene Energie
E_r	$\int_{r=0}^{r_c} q \cdot \rho_u \cdot 4\pi r^2 dr$	Ws	Reaktionsenergie im Anfangsstadium der Flammenfront
E_s	$1/2 \cdot C \cdot U_z^2$	Ws	in der Ladekapazität gespeicherte elektrische Energie
E_z	nach Gl. 3.11	Ws	Zündenergie (theoretische Abschätzung)
E_z^*	E_z/A	Ws	berechneter Energiewert in Gl. 3.13 (theor. Abschätzung)
f	$1/t_p$	Hz	Frequenz d. Funkenentladung
$i(t)$		A	Augenblickswert des Stromes durch die Funkenstrecke
i_s		A	Strom aus C_s im Ersatzschaltb.
i_1		A	Strom aus C_f im Ersatzschaltb.
K_1	$r_c = K_1 \delta$	cm/cm	dimensionsloser Faktor in der Gl. 3.05 ($K_1 \approx 20,5$)
K_2	$\tilde{T}_b - T_u = K_2 (T_b - T_u)$	K/K	dimensionsloser Faktor in der Gl. 3.08 ($K_2 \approx 0,5$)
K_f	Gl. 2.02 und 2.03	$\frac{\text{bar cm}^2}{\text{V}^2 \text{ s}}$	"Funkenkonstante" nach ROMPE und WEIZEL
l		cm	Länge der Funkenstrecke (Funkenerschlagweite)
$L(t)$	$u_{ind} = \frac{d}{dt} L(t) i_s(t)$	H	zeitlich veränderliche Induktivität des Entladungskreises

Symbol	Definition	Einheit	Bedeutung
L_{eff}		H	effektive (verlustfreie) Induktivität im Ersatzschaltb.
M		g/mol	Molmasse
M_g		g/mol	Molmasse des Brenngases
M_l		g/mol	mittlere Molmasse der Luft
$N_f(t) \cdot u(t) \cdot i(t)$		W	zur Zeit t im Funken umgesetzte Leistung
p		bar	Druck
p_a		bar	Druck nach Einfüllen der Luft = Anfangsdruck vor Entzündung
p_1		bar	Druck nach Einfüllen des Brenngases
q	E_r/m	Ws/g	Reaktionsenergie pro Masseneinheit des Gemisches
r		mm	innerer Radius der Flammenfront
r_c		mm	innerer Radius der kritischen Flammenfront
$R(t)$		Ω	zeitlich veränderlicher Verlustwiderstand des Entladungskreises im Ersatzschaltbild
R_c		Ω	Parallel-Verlustwiderstand der Speicherkapazität im Ersatzschaltbild
$R_f(t) \cdot u(t)/i(t)$		Ω	zeitlich veränderlicher Widerstand der Funkenstrecke
R_i		Ω	Wirkwiderstand des Strommeßwiderstandes im Ersatzschaltb.
R_u		Ω	Widerstand der Tastköpfe zur Spannungsmessung im Ersatzschaltbild
R_l		Ω	Widerstand des Ladekreises

Symbol	Definition	Einheit	Bedeutung
t		s	Zeit, insbesondere Zeit nach Entladungsbeginn
t_e	$i(t_e) = 0$	s	Zeit-Endpunkt der Entladung
t_k	$t_k = \sum_0^k (\Delta t)_k$	s	Zeitpunkt der Intervallteilung zur näherungsweise Integration der elektrischen Leistung
T		K	absolute Temperatur
T_b		K	Temperatur des verbrannten Gases = adiabatische Flamment.
\tilde{T}_b		K	Temperatur des verbrannten Gases im Anfangsstadium der Flammenausbreitung
T_u		K	Temperatur des unverbrannten Gasgemisches
$u(t)$		V	Augenblickswert der Spannung an der Funkenstrecke
u_c		V	Spannung am Speicherkondensator im Ersatzschaltbild
U_z	$u(0) = u_c(0) = U_z$	V	Zündspannung (=Ladespannung)
v_n	Ausbreitungsgeschw.d. Flammenfront i. ruhenden Gemisch	cm/s	normale Verbrennungsgeschwindigkeit
β	b_e/b_s	-	Verhältnis der Stoffmengenhalte
δ	für $r:T=T_b$; für $r + \delta : T = T_u$	mm	Dicke der Flammenzone der stationären Flamme
λ	$\bar{W} = -\lambda \text{ grad } T$	W/m K	Wärmeleitfähigkeit
λ_g		W/m K	Wärmeleitfähigkeit des Brenngases
λ_1		W/m K	Wärmeleitfähigkeit der Luft
$\bar{\lambda}$	$(b_e/100) (\lambda_g - \lambda_1) + \lambda_1$	W/m K	Wärmeleitfähigkeit des Brenngas/Luft-Gemisches

Symbol	Definition	Einheit	Bedeutung
ρ	m/V	g/m ³	Dichte
ρ_g		g/m ³	Dichte des Brenngases
ρ_l		g/m ³	Dichte der Luft
ρ_u		g/m ³	Dichte des unverbrannten Brenngas/Luft-Gemisches
ρ_b		g/m ³	Dichte des verbrannten Brenngas/Luft-Gemisches

7. Literaturverzeichnis

- 1 W.Weizel und R.Rompe: "Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken", Leipzig, 1949
- 2 G.A.Mesyats; G.S.Korshunov: "Formation of nanosecond sparks in static breakdown of a gap", Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki 38, 4 (1968) 646-654. Englische Übersetzung in: Sov.Phys. Techn.Phys. 13, 4 (1968) 483-489
- 3 E.Taylor-Jones; J.D.Morgan; R.V.Wheeler: "On the form of the temperatur wave spreading by conduction from point and spherical sources with a suggested application to the problem of spark ignition", PhilMag. 43 (1922) 359
- 4 J.D.Morgan: "The ignition of explosive gases by electric sparks", Jour.Chem.Soc. 115 (1919) 94-104
- 5 G.Mole: "The ignition of explosive gases", ProcPhys.Soc. 48 (1936) 857
- 6 H.G.Landau: "The ignition of gases by local sources", Chem. Rev. 21 (1937) 245
- 7 H.G.Landau: "The ignition of gases by local sources, II Ellipsoid sources", Journ.Chem.Phys. 7 (1939) 112
- 8 J.W.Linnett; E.J.Raynor; W.E.Frost: "The mechanism of spark ignition", Trans.Faraday Soc. 41 (1945) 487
- 9 J.W.Linnett; D.M.Nutbourne: "The spark ignition of nitrous oxide - hydrogen mixtures", 3rd Symp. on Combustion, Flame and Explosion Phenomena (1949), Williams and Wilkins, Baltimore, S. 336
- 10 G. von Elbe: "The problem of ignition", 4th Symposium (International) on Combustion, Flame and Explosion Phenomena (1953) S. 13-20

- 11 B.Lewis und G. von Elbe: "Combustion, Flames and Explosion of Gases", Academic Press, New York, 1961
- 12 G.Rosen: "Ignition of combustible gases", Journ.Chem.Phys. 30, 1 (1959) 298-303
- 13 J.B.Fenn: "Lean flammability limit and minimum spark ignition energy", Ind.Eng.Chem. 43, 12 (1951) 2865-2868
- 14 Y.B.Zeldovich; N.N.Simonov: "Theory of the spark ignition of explosive gas mixtures", Zhur.Fiz.Khim. 23(1949)1361-1374
- 15 V.N.Vilyunov: "Theory of spark ignition", Doklady Akademii Nauk SSSR 208, 1 (1973) 66-69. Englische Übersetzung in: Soviet Physics-Doklady 18, 1 (1973) 40-42
- 16 J.S.Arnold; R.K.Sherburne: "Observations of the ignition and incipient flame growth in hydrocarbon-air mixtures", 4th Symp. (Int.) Comb. (1953) 139-143
- 17 H.L.Olsen; E.L.Gayhart; R.R.Edmonson: "Propagation of incipient spark-ignited flames in hydrogen-air and propane-air mixtures", 4th symp. (Int.) Comb. (1953) 144-148
- 18 D.R.Lintin; E.R.Wooding: "Investigation of the ignition of a gas by an electric spark", Brit.Journ.Appl.Phys. 10 (1959) 159-166
- 19 M.V.Blanc; P.G.Guest; G. von Elbe; B.Lewis: "Ignition of explosive gas mixtures by electric sparks", Journ.Chem.Phys. 15, 11 (1947) 798-802 und 3rd Symp.Comb. (1949) 363-367
- 20 H.F.Calcote; C.A.Gregory jr.; C.M.Barnett; R.B.Gilmer: "Spark ignition. Effect of molecular structure", Ind.Eng.Chem. 44,11 (1952) 2656-2661
- 21 A.J.Metzler: "Minimum ignition energies of six pure hydrocarbon fuels of the C₂ and C₆ series", NACA Research Memorandum RM E52F27 (1952) und "Minimum spark-ignition energies of 12 pure fuels at atmospheric and reduced pressure", NACA Research Memorandum RM E53H31 (1953)

- 22 J.Moorhouse; A.Williams; T.E.Maddison: "An investigation of the minimum ignition energies of some C₁ to C₇ hydrocarbons", Comb.Flame 23 (1974) 203-213
- 23 L.N.Khitrin: "Fizika Goreniya i Vzryva", Izdatelstvo Moskovskogo Universiteta 1957. Englische Übersetzung: "The Physics of Combustion and Explosion", published for the National Science Foundation, Washington, by the Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1962
- 24 W.Jost: "Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen", Springer, Berlin 1939
- 25 Landolt - Börnstein: "Zahlenwerte und Funktionen"
6. Aufl. Band II/5b, Springer, Berlin
- 26 F.Kohlrausch: "Praktische Physik", 22. Aufl. Band 3
Teubner, Stuttgart 1968
- 27 Landolt - Börnstein: "Zahlenwerte und Funktionen"
6. Aufl. Band II/5a, Springer, Berlin

Danksagung

Den beiden Herren Berichtern der Dissertation, Herrn Professor Dr. H. Meier zu Köcker, TU Berlin, und Herrn Professor Dr. H. H. Emschermann, TU Braunschweig, danke ich für die Mühe, der sie sich unterzogen haben und für die freundliche Förderung, die sie meiner Arbeit angedeihen ließen.

Mein Dank gilt auch den Kolleginnen und Kollegen der Bundesanstalt für Materialprüfung für vielfältige Unterstützung, insbesondere Herrn Direktor und Professor Dr. P. Voigtsberger für die Möglichkeit, eine solche Arbeit mit entsprechender Unterstützung in der von ihm geleiteten Fachgruppe durchführen zu können, Herrn H. Timm für seine wertvolle technische Hilfeleistung beim Aufbau der Apparaturen und Frau H. Jahn für die sorgfältige Anfertigung der Reinschrift, vor allem aber Herrn Regierungsdirektor Dr. D. Conrad für die freundschaftliche Zusammenarbeit und seine ständige Bereitschaft zur fördernden Diskussion.