

Brennstoff und Verbrennung

Von

Prof. Dr. D. Aufhäuser

Inhaber der Thermochemischen Versuchs-
anstalt zu Hamburg

II. Teil: Verbrennung

Mit 13 Abbildungen
im Text



Berlin

Verlag von Julius Springer

1928

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

ISBN-13 : 978-3-642-89510-4 e-ISBN-13 : 978-3-642-91366-2

DOI : 10.1007/978-3-642-91366-2

Copyright 1928 by Julius Springer in Berlin.

Vorwort.

Im ersten Teil des Buches hat der Verfasser — ausgehend von den Brennstoffen — als sein Ziel aufgezeigt die einheitliche Auffassung aller Verbrennungsvorgänge. In dem nunmehr vorliegenden zweiten Teil, der die Verbrennung selbst behandelt, ist dieses Ziel weiterhin verfolgt worden und naturgemäß noch schärfer ausgeprägt. Da ist alles darauf eingestellt, die Verbrennung zu betrachten als eine chemische Bewegung, die, wie jede Bewegung überhaupt, gekennzeichnet ist durch ihren raumzeitlichen Ablauf. Die Vielfältigkeit der Formen, in welchen sich die Verbrennung vollziehen kann, löst sich auf in ein Geschwindigkeitsproblem.

Noch wird die Verbrennungstechnik beherrscht von den beiden Grundbegriffen „Verbrennung bei konstantem Druck“ und „Verbrennung bei konstantem Volumen“. Fruchtbar zur Zeit ihrer Entstehung und in langer Folgezeit, sind beide Grundbegriffe heute etwas erstarrt. Der Verfasser hat es deshalb versucht, ihnen eine andere Deutung zu geben. Es gibt keine starre Trennung von Verbrennung bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen und folgerichtig auch keine starre Trennung der Feuerungstechnik von der Motorentechnik. Auch hier muß es vielmehr heißen: „Alles fließt“.

Bedeutungsvolle Einzelerkenntnisse nach dieser Richtung hin sind bereits vorhanden. Aber als Ganzes betrachtet, steckt die Erkenntnis doch erst im Anfang. Nach diesem Ganzen hin strebt dieses Buch. In seiner gedrängten Kürze, die, ebenso wie im ersten Teil, absichtlich beibehalten worden ist, kann und soll es nicht mehr sein wie ein Leitfaden. Als solcher aber möge es der noch zaghaften Entwicklung von der Feuerungstechnik und Motorentechnik zur Verbrennungstechnik einen kräftigen Anstoß geben.

Wiederum ist es dem Verfasser eine angenehme Pflicht, Herrn Dipl.-Ing. Hans Allen für fortgesetzte treue Mitarbeit herzlich zu danken.

H a m b u r g 8, im Dezember 1927.

Prof. Dr. Aufhäuser.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Wesen der Verbrennung.	
1. Oxydation und Verbrennung.	1
Die Oxydation im allgemeinen S. 1 — Die Oxydation der Kohlenstoffverbindungen S. 5 — Die Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff S. 8 — Die Verbrennungsreife S. 11	
2. Die Wandlung zur Verbrennungsreife.	11
Die pyrogene Zersetzung (endotherme Wandlung) der Kohlenstoffverbindungen S. 12 — Die pyrogene Zersetzung im Gleichgewicht mit Sauerstoff (exotherme Wandlung) S. 15. — Die Vollendung der Wandlung S. 18 — Thermischer Verlauf der Wandlung S. 22 — Die Intensitätsfaktoren der Wandlung S. 25 — Die Wärmeleitfähigkeit der Brennstoffe S. 28.	
3. Beschleunigung der Wandlung: die Zündung.	29
Die Selbstzündung S. 31 — Die Fremdzündung S. 34 — Chemismus des Zündvorgangs S. 36 — Die kontinuierliche Fremdzündung in der Technik S. 41 — Die diskontinuierliche Fremdzündung S. 46	
4. Die Verbrennung als katalytische Reaktion	48
Katalysatoren S. 48 — Die flammenlose Verbrennung S. 53 — Die Verbrennung mit Flamme S. 55 — Der vollkommene Fall oder der nichtleuchtende Bunsenbrenner S. 57 — Der allgemeine Fall oder der leuchtende Bunsenbrenner S. 58 — Entwicklung und Richtung der Flamme S. 59.	
Formen der Verbrennung.	
5. Die Zustandsänderung der Gase	61
Die aktive Zustandsänderung S. 62 — Verbundenheit von aktiver und passiver Zustandsänderung S. 63 — Die passive oder adiabatische Zustandsänderung S. 65 Die unvollkommene und indirekte passive Zustandsänderung S. 68 — Die Wärmeübertragung bei der passiven Zustandsänderung S. 70 — Wärmeübertragung durch Strahlung S. 73	
6. Einheitlichkeit der Verbrennung — Relativität der Formen	77
Änderungen im Verhältnis beider Geschwindigkeiten: Explosion S. 82 — Explosionsgrenzen S. 85 — Unvollkommene Explosion: Staubexplosion S. 87 — Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten in Feuerungen S. 88 — Übergangsformen S. 91 — Der Dieselmotor S. 94 — Steigerung und Grenzen der Intensitätsfaktoren S. 98.	
Entwicklungsmöglichkeiten.	
7. Problem der Brenngeschwindigkeit	103
8. Das Problem der künstlichen Brennstoffe	105

Wesen der Verbrennung.

1. Oxydation und Verbrennung.

Jede Verbrennung ist eine Oxydation, aber umgekehrt ist nicht jede Oxydation eine Verbrennung. Schon die älteste Theorie der Verbrennung, die Feuertheorie, hat, ohne chemische Kenntnisse vom Sauerstoff oder von den Kohlenstoffverbindungen, den gleichen Satz unbewußt ausgesprochen. Da wird immer die zerstörende Wirkung des Feuers auf Stoffe des Lebensprozesses betont, während die Oxydation kaum geahnt wird.

Die Oxydation, d. h. die Vereinigung eines chemischen Elementes mit Sauerstoff, ist die allgemeinste und wichtigste aller chemischen Reaktionen, und die Verbrennung nimmt unter den Oxydationsvorgängen zweifellos eine besondere Stellung ein. Aus diesem Grunde ist es nötig, die kritische Betrachtung von Verbrennungsvorgängen damit zu beginnen, den Unterschied gegenüber der gewöhnlichen Oxydation zu untersuchen.

Die Oxydation im allgemeinen. Fast alle chemischen Elemente gehen mit dem Sauerstoff Verbindungen ein, die Oxyde. Jedem Element entspricht ein bestimmtes „normales“ Oxyd, z. B. einem zweiwertigen Metall Me das Oxyd MeO.

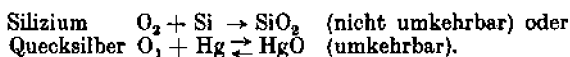
Die Mehrzahl der chemischen Elemente weist indessen neben dem „normalen“ Oxyd auch „Stufen“ von „höherer“ oder „niedrigerer“ Oxydation auf. Der Begriff „normal“ hängt in gleicher Weise wie die Wertigkeit der chemischen Elemente im allgemeinen und des Sauerstoffes im besonderen stark von der Temperatur ab und es ergeben sich deshalb für die Oxydation folgende Stufen und Bildungsweisen:

Tabelle I.

Bildung und Beständigkeit	Oxydationsstufe und direkte Bildungsweise	Verbindungsgleichungen
Vorzugsweise im Bereich niedriger Temperaturen	Überoxyd (Superoxyd) $\text{Me} + \text{O}_2 = \text{MeO}_2$	$\text{MeO}_2 \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{O}_1$
	Normales Oxyd $\text{Me} + \text{O}_1 \rightleftharpoons \text{MeO}$	
Vorzugsweise im Bereich hoher Temperaturen	Unteroxyd (Suboxyd) $\text{Me}_2 + \text{O}_1 = \text{Me}_2\text{O}$	$\text{Me}_2\text{O} + \text{Me} \rightleftharpoons 2 \text{MeO}$

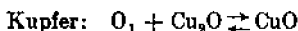
Es sind also bei der Oxydation eines chemischen Elementes zwei Fälle möglich:

1. die elementare oder einfache Oxydation vollzieht sich als Vereinigung des Elementes mit Sauerstoff zum normalen Oxyd,

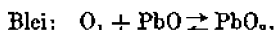


Die meisten elementaren Oxydationsvorgänge sind umkehrbar. Zu den Ausnahmen gehören besonders die Oxydation (Verbrennung) der Elemente Silizium, Bor und der Leichtmetalle Kalium, Natrium usw.

2. Die additive Oxydation vollzieht sich als die Vereinigung von Sauerstoff mit einem bereits bestehenden Oxyd, so z. B. Übergang des Suboxydes in das normale Oxyd:



oder Übergang des normalen Oxyds in Superoxyd:



Die additiven Oxydationen sind sämtlich umkehrbar.

Der Unterschied zwischen elementarer und additiver Oxydation tritt besonders hervor bei der Verbrennung von Schwefel und von Eisen. Die additive Oxydation von Schwefel und Eisen zusammen, also ausgehend vom Schwefeleisen, führt zur Bildung von Eisensulfat. Es ist dies die bekannte Oxydation des Schwefelkieses FeS_2 , der in fast allen Kohlen vorkommt.

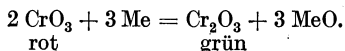
Tabelle 2.

Oxydation	Schwefel S	kcal per O ₂	Eisen Fe	kcal per O ₂
Elementare	$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + 71 \text{ kcal}$	35,5	$\text{Fe}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeO} + 131 \text{ kcal}$	65,5
Additive	$\text{SO}_2 + \text{O}_1 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + 33 \text{ kcal}$	33,0	$2 \text{FeO} + \text{O}_1 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 66 \text{ kcal}$	66,0
in Summe	$\text{S} + 1,5 \text{ O}_2 = \text{SO}_3 + 104 \text{ kcal}$	34,7	$\text{Fe}_2 + 1,5 \text{ O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 197 \text{ kcal}$	65,7

Faßt man beide Arten von Oxydationen zusammen, so ergibt sich als die wichtigste Unterscheidung gegenüber der Verbrennung, daß die Oxydation eines Elementes sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege erfolgen kann. Man kann z. B. Magnesium, Eisen oder Schwefel an der Luft zu den normalen Oxyden „verbrennen“. Dieselben Oxyde kann man aber auch erhalten, indem man die Elemente mit nassen Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure, behandelt.

Die Oxydationsstufen stehen untereinander und zu den chemischen Elementen selbst in Beziehung durch den der Oxydation

entgegengesetzten Vorgang, d. i. die „Reduktion“. Ein Oxyd kann auf ein chemisches Element oder auf ein niedrigeres Oxyd oxydierend wirken, indem es Sauerstoff abgibt und dabei selbst „reduziert“ wird. Äußerlich erkennbar ist dies z. B. bei der roten Chromsäure CrO_3 , welche ein Metall Me oxydiert, wobei die rote Farbe in die grüne des normalen Chromoxyds Cr_2O_3 übergeht.



Weitaus die meisten normalen Oxydationen verlaufen exotherm, aber in außerordentlich verschiedenem Betrag. Bemerkenswert ist dabei, daß die größte Wärmetönung nicht etwa von Wasserstoff oder Kohlenstoff, sondern von Bor und Aluminium erreicht wird.

Tabelle 3.

Verbrennungs- Wärme	per Gramm-Mol	per Gramm atom O_1
Calcium . . .	$\text{O}_1 + \text{Ca} \rightarrow \text{CaO} + 152 \text{ kcal}$	152 kcal
Magnesium . .	$\text{O}_1 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgO} + 144 \text{ ,,}$	144 ,,
Silizium . . .	$\text{O}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 + 194 \text{ ,,}$	97 ,,
Bor	$\frac{3}{2} \text{O}_2 + \text{B}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 282 \text{ ,,}$	94 ,,
Aluminium . .	$\text{Al}_2 + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 380 \text{ ,,}$	126,6 ,,

Die Beschleunigung der Oxydation bis zur äußeren Form der Verbrennung ist deshalb bei sehr vielen chemischen Elementen, insbesondere Metallen, mindestens ebenso scharf ausgeprägt wie bei Wasserstoff und Kohlenstoff, die als die spezifisch „brennbaren“ Elemente gelten.

Dieser Übergang wird bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit welcher sich ein chemisches Element an der Luft oxydiert. Maßgebend für diese Geschwindigkeit sind:

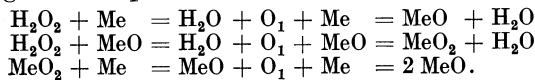
- a) in dem zu oxydierenden Element das Verhältnis von freier Oberfläche zum Volumen;
- b) in der Luft (bzw. in verdichteter Luft) der Partialdruck des Sauerstoffs;
- c) die Temperatur;
- d) die Bildungswärme des Oxyds;
- e) katalytische Einflüsse.

Den sichtbar stärksten Einfluß hat die Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen die meisten Oxydationen an der atmosphärischen Luft sehr langsam, auch bei Elementen mit hoher Verbrennungswärme, weil die Wärmeentwicklung ausgeglichen wird durch Wärmeverluste an die Umgebung, so daß keine Temperaturerhöhung und damit keine Beschleunigung der

Oxydationsgeschwindigkeit eintritt. Wenn man aber die Wärmeabgabe an die Umgebung verhindert oder noch mehr, wenn man auch nur an einem Punkt der Oberfläche fremde Wärme zuführt, so tritt eine Beschleunigung der Oxydationsgeschwindigkeit ein. Bei genügend großer wirksamer Oberfläche geht sodann die Oxydation in die Verbrennung über. So z. B. oxydieren sich metallisches Magnesium oder chemisch reines pulverisiertes Eisen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, während bei Berührung mit einem glühenden Körper oder mit einer Flamme die Oxydation die Geschwindigkeit und die Form einer Verbrennung annimmt.

Es ist also richtig, wenn man die elementare Oxydation, wie z. B. das Rosten des Eisens immer als eine „langsame“ Verbrennung bezeichnet. Aber es ergibt sich weiterhin, daß die Ähnlichkeit mit einer Verbrennung damit keineswegs erschöpft ist, sondern daß in jedem Falle auch eine Art von „Zündung“, d. h. Oxydationsbeschleunigung möglich ist.

Auch die einfachste Oxydation verläuft niemals (vgl. Teil I, S. 53) in der Weise, daß sich das Sauerstoffmolekül O_2 an das Element „anlagert“ und auf diese Weise das Oxyd entsteht. Unmittelbar oxydierend wirkt vielmehr immer nur das Sauerstoffatom O_1 , welches durch Aktivierung (Ionisierung) aus dem Molekül O_2 entsteht. Ozon O_3 (oder ozonisierte Luft) und Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 , aus welchem beiden aktive Atome O_1 abgespalten werden, wirken deshalb schon bei niederen Temperaturen „zündend“ auf viele chemische Elemente. Allgemein aber ist diese Aktivierung des Sauerstoffs gegeben durch das Prinzip der Autoxydation, welches besagt, daß die Bildung des normalen Oxyds immer erfolgt über die primäre Bildung eines höheren Oxyds, welches letzteres man folgerichtig als „Zündoxyd“ bezeichnen kann. In diesem Sinne ist das Ozon O_3 das „höhere“ Oxyd des Sauerstoffs O_2 und das Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 ist das „höhere“ Oxyd des Wassers H_2O . Von diesen beiden höheren Oxyden kann ein chemisches Element also unmittelbar oxydiert und selbst überoxydiert werden, so daß die Autoxydationswirkung sich fortpflanzen kann:



Da feuchte Luft stets Wasserstoffsuperoxyd enthält bzw. bildet, so erklärt sich daraus die katalytische Beeinflussung bzw. Beschleunigung aller Oxydationsvorgänge durch Luftfeuchtigkeit. So z. B. rostet das Eisen nicht in vollständig trockener Luft,

die Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit beim Rostungsvorgang ist also gleichbedeutend mit katalytischer Zündung.

Die Oxyde von sehr vielen Elementen, insbesondere von allen Metallen, haben den festen Aggregatzustand. Grundsätzlich bedingt der Aggregatzustand des entstehenden Oxyds keinen Unterschied im Oxydationsvorgang. Wohl aber beeinflusst der Aggregatzustand des Oxyds die Vorgänge, die auf die Oxydation folgen, vor allem die Geschwindigkeit der Wärmeübertragung an die umgebende Luft. Die Verbrennung der Metalle z. B. ist deshalb zum Unterschied von der gewöhnlichen Verbrennung eine nach „innen gerichtete“ und konzentrierte. Dagegen ist die Wärmeübertragung auf einen anderen festen Stoff bei unmittelbarer Berührung eine sehr schnelle (Aluminothermie).

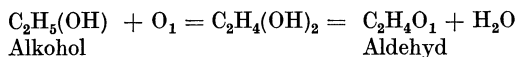
Die Oxydation der Kohlenstoffverbindungen. Die Oxydation der Kohlenstoffverbindungen kann niemals unmittelbar eine „elementare“ sein. Das hätte zur Voraussetzung, daß der Zerfall der Verbindung in die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff mit größerer Geschwindigkeit erfolgt als die Oxydation. Das ist aber nicht der Fall, sondern es besteht eine ausgesprochene Wechselbeziehung zwischen Zerfallsgeschwindigkeit und Oxydationsgeschwindigkeit. Die Oxydation setzt als additive an dem Molekül der Kohlenstoffverbindung ein und führt, indem sie die Wärmebeständigkeit vermindert, zu einer wechselnden Folge von Zerfall und neuer additiver Oxydation.

Die additive Oxydation ist somit der Ausgangspunkt aller der Reaktionen, welche der Verbrennung vorangehen müssen, d. h. aller jener komplizierten Reaktionen, welche die elementare Oxydation des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs überhaupt erst ermöglichen.

Welche Bedeutung der additiven Oxydation zukommt, ist besonders zu erkennen an dem unterschiedlichen Verhalten, welches die beiden Systeme der sauerstoffhaltigen Verbindungen $C-H-O$ und der reinen Kohlenwasserstoffe $C-H$ zeigen.

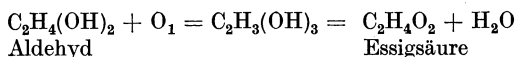
Wie weiter oben ausgeführt, bedeutet additive Oxydation, daß sich Sauerstoff an ein bereits bestehendes Oxyd anlagert. Dies wird vorzüglich bei allen sauerstoffhaltigen Brennstoffen beobachtet. Sie sind diejenigen Kohlenstoffverbindungen, welche sich am leichtesten oxydieren. Der additive Charakter der Oxydation tritt dadurch hervor, daß gerade die sauerstoffreichsten sich am stärksten oxydieren. Das Molekül bleibt dabei zunächst vollständig erhalten. Die Oxydationsstufen haben aber (vgl. Teil I, S. 57) weniger den Charakter „höherer“ Oxyde, sondern bedeuten eine Vermehrung der sauerstoffhaltigen Atomgruppen.

So z. B. oxydieren sich alle Kohlen beim Lagern an der Luft, ohne dabei zu verbrennen. Sie „addieren“ Sauerstoff und nehmen an Gewicht tatsächlich zu. Chemisch zu verfolgen ist dieses Verhalten am besten beim Alkohol (Spiritus), dessen Bedeutung als Brennstoff bekannt ist, der aber auch gleichzeitig eine zwei-stufige additive Oxydation von technischer Bedeutung, nämlich die Oxydation zu Aldehyd und Essigsäure, aufweist.



Alkohol

Aldehyd



Aldehyd

Essigsäure

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist sehr verschieden, sie nimmt zu mit der Größe des Moleküls, mit dem Sauerstoffgehalt und mit der Unsymmetrie im Aufbau. Da jeder Sauerstoffgehalt, auch der kleinste, die Symmetrie des Aufbaus vermindert, so ergibt sich als wichtigste Schlußfolgerung, daß ein bereits vorhandener Sauerstoffgehalt immer den Ausgangspunkt bildet für eine weitere additive Oxydation.

Für die Kohlenwasserstoffe folgt daraus, daß ihre Oxydationsgeschwindigkeit für gewöhnlich praktisch gleich Null ist, wie man es bei den wirklich chemisch reinen Kohlenwasserstoffen auch tatsächlich beobachtet. Da aber auch die Kohlenwasserstoffe nicht unbegrenzt wärmebeständig sind, so können sie mit zunehmender Temperatur auch gegen Oxydation nicht mehr beständig sein. Nimmt man die weiteren Faktoren hinzu, welche ganz allgemein die Oxydationsgeschwindigkeit beschleunigen, wie z. B. höherer Partialdruck des Sauerstoffs, katalytische Einflüsse unter Bildung von aktiviertem Sauerstoff, so ergibt sich, daß auch ein Kohlenwasserstoff schließlich oxydiert werden kann. Sobald aber die erste, wenn auch nur ganz geringe Oxydation eingetreten ist, so liegen die Verhältnisse genau so wie bei einem von Anfang an sauerstoffreichen Brennstoff: die erste additive Oxydation wird zum Ausgangspunkt für eine weiter fortschreitende.

Die technischen Kohlenwasserstoffe sind niemals vollständig frei von sauerstoffhaltigen Verbindungen, tragen also schon das Merkmal der Oxydationsfähigkeit in sich. Viel wesentlicher ist aber, daß die Konstitution und die Größe des Moleküls außerordentlich große Unterschiede in der Oxydationsgeschwindigkeit bedingen. Am beständigsten gegen Oxydation sind: das Benzol C_6H_6 wegen der vollendeten Symmetrie seines Aufbaus und das Methan CH_4 als der Kohlenwasserstoff vom kleinsten Mole-

kulargewicht. Im übrigen nimmt die Oxydationsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe zu:

1. mit der Größe des Moleküls und der Verzweigthet (Unsymmetrie) des Aufbaus. Beispiel: Toluol und Xylol oxydieren (zünden) leichter wie das chemisch reine Benzol;

2. ungesättigte Verbindungen aliphatischen Charakters können sowohl Sauerstoff wie auch die Bestandteile des Wassers direkt addieren und werden damit zu sauerstoffhaltigen.

	C	H
Ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n}$	$= n$	$2n$
addiert Wasser H_2O , das ist	$\left\{ \begin{array}{l} H \\ OH \end{array} \right. =$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$
Gesättigter, oxydierter Kohlenwasserstoff	$C_n H_{2n+1} (OH)_1 = n$	$2n + 2$

Die Gruppe $-O-H$ hat denselben Sättigungswert wie H, also

$$(2n + 1) H + 1 (OH) = 2n + 2.$$

Beispiel: Das Azetylen, welches für sich allein äußerst wärmebeständig ist, oxydiert und zündet sehr leicht.

Zusammenfassend ergibt sich für alle Kohlenstoffverbindungen ohne Unterschied, daß sie unter geeigneten Bedingungen der Temperatur usw. oxydiert werden können, und daß diese additive Oxydation ihre Beständigkeit gegen weitere Oxydation und fortschreitenden Zerfall vermindert. Es ergibt sich also die Frage: Wieweit kann man eine Kohlenstoffverbindung oder einen Brennstoff überhaupt oxydieren, ohne daß eine vollständige Auflösung des Moleküls und damit die elementare Oxydation oder Verbrennung eintritt?

In dieser Frage liegt das Kriterium der Zündung. Indem ein brennbarer Stoff sich oxydiert und sogar überoxydiert, wird das dabei entstehende Oxyd schon bei seiner Entstehung die Unbeständigkeit gegen noch höhere Temperaturen in sich tragen. Bei fortschreitender Temperaturerhöhung und fortschreitender Oxydation muß deshalb der Zeitpunkt kommen, wo auch das zuletzt gebildete Oxyd oder Überoxyd zerfällt. Dieser Zerfall tritt unter Aktivierung des frei werdenden Sauerstoffs ein und leitet über zur Verbrennung.

Wir kommen somit zu dem Schluß: die Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen und von Brennstoffen ist eine elementare Oxydation, welche eingeleitet wird durch eine additive Oxydation und Überoxydation, das ist die Zündung.

Die Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff. Die chemischen Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, welche als die spezifisch „brennbaren“ gelten, haben bei gewöhnlicher Temperatur keine Oxydationsgeschwindigkeit. Für den Kohlenstoff, wenn er wirklich chemisch rein ist, d. h. wirklich frei von Kohlenstoffverbindungen, gilt dies bedingungslos, für den Wasserstoff bei vollständiger Ausschaltung von katalytischen Einflüssen. Trockene oder nasse Oxydation bedingen darin keinen Unterschied. Vollständig ausgestandener Zechenkoks z. B. oxydiert sich beim Lagern an der Luft nicht im geringsten. Ebenso ist in einem trockenen Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, welches, in einem Glasgefäß eingeschlossen, im Dunkeln und kühl aufbewahrt wird, auch in Jahren keine Spur von Wasser nachzuweisen. Dagegen verglichen ist die Geschwindigkeit, mit welcher Eisen an der Luft „langsam verbrennt“ (rostet) eine unendlich große.

Jedes der beiden Elemente weist zwei Oxydstufen auf, es ist also sowohl elementare wie auch additive Oxydation möglich. Aber in der Verbundenheit der beiden Oxydstufen unterscheiden sich die beiden Elemente grundlegend.

Der Kohlenstoff bildet erst das Suboxyd und verbrennt in dieser Form zum normalen Oxyd.

Der Wasserstoff verbrennt zum normalen Oxyd und kann sich von diesem weiteroxydieren zum Überoxyd.

Tabelle 4.

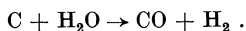
Oxydstufen Von H Von C	Sub-Oxyd keines CO	Normales Oxyd H ₂ O CO ₂	Überoxyd H ₂ O ₂ keines
Oxydation von:			
H { elementare	$O_1 + H_2 \rightleftharpoons H_2O$ + 68,4 kcal	$O_1 + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2$ - 23,0 kcal
H { additive	
C { elementare	$O_1 + C_1 + 38,8 \text{ kcal}$ → CO + 68,2 „	$O_1 + CO \rightleftharpoons CO_2$ + 68,2 kcal	Zündoxydation
C { additive		
	→ Vergasung des Kohlenstoffs bzw. Carburierung des Sauerstoffs	↔ Verbrennung	←

Die Stellung des normalen Oxyds zu der anderen Oxydationsstufe ist also eine völlig verschiedene.

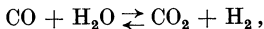
Ein „höheres“ Oxyd als das normale gibt es nur beim Wasserstoff. Dieses höhere Oxyd bedingt, daß beim Wasserstoff eine Zündung vor sich geht, d. h. Überoxydation und Zerfall unter Abspaltung von aktiviertem Sauerstoff. Tatsächlich zeigt der Wasserstoff immer einen Zündverzug, welcher bedingt ist durch die Bildung und den Zerfall von Wasserstoffsperoxyd.

Beim Kohlenstoff ist eine Zündung überhaupt nicht möglich, weil ein höheres Oxyd als die Kohlensäure nicht existiert. Ein Gleiches gilt folgerichtig auch für das Kohlenoxyd. Es gibt also weder für Kohlenstoff noch für Kohlenoxyd eine Zündung.

Das Verhalten des Kohlenstoffs gegenüber Oxydation kann weder mit dem des Wasserstoffs noch mit dem Verhalten irgendeines anderen Elementes verglichen werden. Behandelt man Kohlenstoff mit starken nassen Oxydationsmitteln, z. B. Chromsäure, so entsteht niemals direkt Kohlensäure, sondern der große Atomkomplex C_x wird zu sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen oxydiert (Graphitsäure) und erst von diesen Kohlenstoffverbindungen aus vollzieht sich der weitere Abbau und schließlich die elementare Oxydation. Oxydiert man aber elementaren Kohlenstoff trocken, d. h. mit Sauerstoff oder Luft, so muß er erst aktiviert werden zu C_1 , um Kohlenoxyd zu bilden. In Wirklichkeit erfolgt diese Bildung von Kohlenoxyd aber immer nur katalytisch durch die Mitwirkung von Wasserdampf nach der Gleichung



Da bei dieser Reaktion beide Wassergasbestandteile entstehen, schließt sich der Vorgang wenigstens indirekt an eine Zündung, nämlich die des Wasserstoffs an. Dadurch, daß das Kohlenoxyd nicht vollständig trocken, sondern nur mit Hilfe von Wasserdampf zu Kohlensäure verbrennt, nach der Gleichung



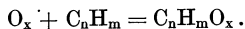
besteht auch bei der Verbrennung des Kohlenoxyds eine Verbindung mit der Zündung und Verbrennung des Wasserstoffs.

Die Geschwindigkeit, mit welcher glühender Kohlenstoff zu Kohlenoxyd vergast, ist abhängig von der Temperatur und von dem Verhältnis der freien Oberfläche zum Volumen. Da die Verbrennungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds sich immer erst aus der Bildungsgeschwindigkeit entwickelt, so wird sie immer hinter der Verbrennungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zurückbleiben. D. h. in einer Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff wird das Kohlenoxyd niemals im gleichen Grade wie der Wasserstoff verbrennen.

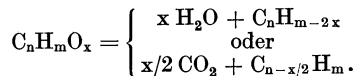
Wie bereits früher ausgeführt (s. Teil I, S. 40), ist das Kohlenoxyd im Bereich von hohen Temperaturen die weitaus beständigere Form der Sauerstoffverbindung, das „Radikal“ der Verbrennung. Da eine direkte Bildung von Kohlensäure aus Kohlenstoff nicht stattfindet, so kann man überhaupt nicht von zwei „Oxydationsstufen“ des Kohlenstoffs sprechen, sondern es tritt an die Stelle des Kohlenstoffs das Kohlenoxyd als das Verbrennungsradikal. Die Kohlensäure CO_2 ist nicht das normale Verbrennungsprodukt des Kohlenstoffs, sondern des Kohlenoxyds.

Kohlensäure und Wasser können nicht nur durch die Verbrennung von Wassergasbestandteilen entstehen, sondern auch bei den zahllosen additiven Oxydationsvorgängen, die der Verbrennung vorangehen. Tatsächlich findet immer eine Abspaltung von Kohlensäure und Wasser auf diese Weise statt, so z. B. wenn Kohle sich an der Luft oxydiert, bei den Zündungsvorgängen in den Motoren usw. An der Summe von Kohlensäure und Wasser, die bei der Verbrennung einer Kohlenstoffverbindung entsteht, wird durch diese vorgängige Abspaltung von Kohlensäure und Wasser natürlich nichts geändert. Aber es läßt sich voraussehen, daß die Hauptmenge von Kohlenstoff und Wasserstoff erst nach erfolgter Wassergasbildung elementar verbrannt werden kann; denn die genannten Vorgänge führen zwangsläufig zur Anreicherung bzw. Abscheidung von Kohlenstoff, womit der Charakter der Kohlenstoffverbindung abgestumpft wird bzw. ganz aufhört.

1. Additive Oxydation einer Verbindung C_nH_m :



2. Abspaltung von Wasser oder Kohlensäure aus dem gebildeten Oxyd:



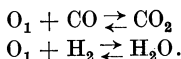
Die Zahl der von $x\text{O}_1$ als CO_2 oder H_2O abgespaltenen Atome C und H verhalten sich wie $\frac{x}{2} \text{C} : 2x\text{H} = 1 : 4$.

Da die Abspaltung von Wasser stets der Abspaltung von Kohlensäure vorangeht, so zeigt die obige Berechnung, daß die vierfach größere Abnahme des Wasserstoffs bei solchen Vorgängen zu Stumpfverbindungen und schließlich zu elementarem Kohlenstoff führen muß. Die additive Oxydation von Kohlenstoffverbindungen arbeitet der eigentlichen Verbrennung somit wohl voraus, muß aber zwangsläufig dazu führen, daß die elementare Oxydation in der Hauptsache immer erst über die Wassergasbildung erfolgen kann.

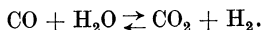
Ein treffendes Beispiel dafür bilden die Sprengstoffe. Diese, als die sauerstoffreichsten „Brennstoffe“, spalten leicht und in höchstem Ausmaß Kohlensäure und Wasser ab. Aber eben deshalb sind die Bedingungen für die nachfolgende Wassergasbildung so ungünstige, daß die „Verbrennung“ weit unvollständiger ist als die der gewöhnlichen Brennstoffe.

Die Verbrennungsreife. Kohlenstoff und Wasserstoff stellen den einfachsten elementaren Fall der Verbrennung dar. Setzt man an die Stelle des Kohlenstoffs folgerichtig das Kohlenoxyd, so ergibt sich, daß die Wassergasbestandteile die „wahren“ elementaren Brennstoffe sind. Die Systeme C—H und C—H—O der Kohlenstoffverbindungen gelangen erst zur Verbrennung, wenn sie die chemische Wandlung zum Wassergas durchgemacht haben. Dadurch erst wird der Brennstoff reif zur Verbrennung. Die Verbrennungsreife ist somit gleichbedeutend mit Wassergas.

Auf die Verbrennungsreife gründen sich die beiden Gleichungen der „wahren“ Verbrennung



Diese beiden Grundgleichungen sind umkehrbar und verbunden durch die ebenfalls umkehrbare Reaktion



Andere Grundgleichungen für die wahre Verbrennung sind nicht denkbar. Die Merkmale der wahren Verbrennung sind:

1. die elementare Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlensäure und von Wasserstoff zu Wasser ist deshalb eine spezifische „Verbrennung“, weil sie gegenüber der nassen Oxydation beider Brennstoffe durch ungleich höhere Geschwindigkeit ausgezeichnet ist.
2. Alle Phasen des wahren Verbrennungsgleichgewichtes sind gasförmig.
3. Die wahre Verbrennung verläuft niemals vollständig trocken, d. h. ohne die katalytische Mitwirkung von Wasserdampf.
4. Die wahre Verbrennung ist eine umkehrbare Reaktion.

2. Die Wandlung zur Verbrennungsreife.

Im allgemeinen sind die Brennstoffe Kohlenstoffverbindungen und somit nicht unmittelbar verbrennungsreif. Sie müssen vielmehr vor der Verbrennung eine chemische Wandlung erfahren, die in der Bildung von Wassergas endet. Die Geschwindigkeit

dieser Wandlung ist bei den Brennstoffen eine außerordentlich verschiedene, aus ihr entwickelt sich die jedem Brennstoff eigene Brenngeschwindigkeit.

Die chemischen Grundlagen der Wandlung sind:

1. Die Wärmeunbeständigkeit oder pyrogene Zersetzung der Kohlenstoffverbindungen.

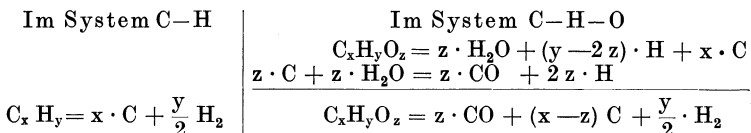
2. Das chemische Gleichgewicht zwischen den pyrogenen Zersetzungsprodukten und dem Primärsauerstoff.

Die pyrogene Zersetzung (endotherme Wandlung) der Kohlenstoffverbindungen. Die Kohlenstoffverbindungen — mit alleiniger Ausnahme des Kohlenoxyds — sind nicht unbegrenzt wärmebeständig. Sie erleiden alle beim Erwärmen eine Zersetzung, auch wenn kein Sauerstoff vorhanden und somit Verbrennung ausgeschlossen ist. Eine Kohlenstoffverbindung vermag nur bis zu einer gewissen Grenztemperatur fühlbare Wärme aufzunehmen. Wird diese Grenztemperatur überschritten, so wird die zugeführte Wärme in chemische Arbeit verwandelt, das Molekül wird zersetzt. Es entstehen sodann Zersetzungsprodukte, d. h. neue Kohlenstoffverbindungen, deren Grenztemperaturen höher liegen. Bildlich gesprochen „flüchtet“ die Kohlenstoffverbindung beim Erwärmen in Formen von höherer Beständigkeit. Dem Sinne nach verläuft die Zersetzung isotherm, d. h. bestimmten Temperaturstufen entsprechen immer bestimmte Stufen der Zersetzung. Beispiele der stufenweisen pyrogenen Zersetzung sind alle Arten der Kokerei, angefangen von der Schwelung bis zur Garverkokung; bei den Kohlenwasserstoffen die Ölgasbereitung und der Crackprozeß.

Zu Anfang sind die pyrogenen Zersetzungsprodukte von unübersehbarer Vielseitigkeit. Denkt man sich aber die Erwärmung fortgeführt bis zu den höchsten Temperaturen, also bis zur Vollendung, so sind, gleichgültig, welches die ursprüngliche Kohlenstoffverbindung war, nur drei letzte Zersetzungsprodukte möglich, nämlich:

- a) Wasserstoff und Kohlenoxyd;
- b) Kohlenstoff.

In den beiden Systemen der Kohlenstoffverbindungen läßt sich die vollendete pyrogene Zersetzung wie folgt darstellen:



Im System C—H—O wird die pyrogene Zersetzung immer mit der Abspaltung von Wasser und Kohlensäure beginnen, die aber bei höchsten Temperaturen und Gegenwart von Kohlenstoff ebenfalls in die entsprechenden Wassergasbestandteile übergehen.

Als chemische Reaktion betrachtet, hat die pyrogene Zersetzung in allen ihren Stufen Ähnlichkeit mit einer Dissoziation. Sie wird deshalb durch die gleichen Faktoren beeinflusst wie andere Dissoziationen. Die pyrogene Zersetzung wird also ganz allgemein beschleunigt durch Temperaturerhöhung und verlangsamt durch Druck. Dem Kompressionsdruck in Motoren kommt, was die rein pyrogene Zersetzung der Brennstoffe betrifft, daher eine negative Bedeutung zu. Diese negative Bedeutung wird auch durch die erhöhte Oxydationsgeschwindigkeit des verdichteten Sauerstoffes nicht vollständig ausgeglichen, wie besonders an dem Verhalten der Steinkohlenteeröle im Dieselmotor erkenntlich. Die pyrogene Zersetzung unterscheidet sich aber von der chemischen Dissoziation im allgemeinen dadurch, daß sie nicht umkehrbar ist. Für die chemische Gleichgewichtslage bei Verbrennungsvorgängen gilt dies als Regel, während für künstlich geschaffene Gleichgewichtsbedingungen auch diese Regel durch die Ausnahme bestätigt wird: synthetische Herstellung von Kohlenstoffverbindungen aus CO und H₂.

Die chemische Tendenz der pyrogenen Zersetzung ist immer gleichbedeutend mit einer „Flucht“ des Moleküls in Formen von höherer Beständigkeit. Der chemische Widerstand einer Kohlenstoffverbindung C_nH_m gegen pyrogene Zersetzung wächst:

1. mit abnehmender Molekulargröße von C_nH_m, also mit der Teilung von n;
2. mit Rückgang des Sättigungsgrades mit Wasserstoff, also mit dem Anwachsen des Quotienten n/m;
3. mit der Symmetrie im chemischen Aufbau (Konstitution);
4. mit der Abnahme oder dem vollständigen Verschwinden von sauerstoffhaltigen Atomgruppen.

Diese 4 Faktoren beeinflussen sich wechselseitig. Man beobachtet z. B., daß die pyrogene Zersetzung bei höheren Temperaturen vorzugsweise zu Benzolverbindungen führt, welche wie Benzol, Naphthalin und Anthrazen ein zwar sehr großes Molekulargewicht besitzen, dafür aber symmetrisch aufgebaute ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind. Die ganze Tendenz läßt sich so erklären, daß mit zunehmender Temperatur die innere gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome zunimmt, zu dem Zweck, solange als nur möglich den Kohlenstoff in chemischer Bindung zu halten. Anschaulich werden diese Vorgänge bei den neuzeit-

lichen Abarten der Kokerei. Während die Tieftemperaturverkokung nur aliphatische und dabei hochmolekulare Kohlenwasserstoffe liefert (Paraffine), entstehen bei der Garverkokung nur die einfachsten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, hochmolekulare aber nur vom Benzoltyp.

Dieser Vorgang wird sich ganz allgemein bei jeder Erwärmung eines Brennstoffs vollziehen. Indem eine Kohle z. B. auf dem Rost alle Temperaturstufen durchläuft, durchläuft sie gleichzeitig alle Stufen der Verkokung. Als letzte und höchst beständige Zersetzungsstufen für alle Kohlenstoffverbindungen vor ihrem vollständigen Zerfall ergeben sich:

1. Methan $\text{CH}_4=16$, als die einfachste Verbindung.
2. Azetylen $\text{C}_2\text{H}_2=26$, als der einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoff.
3. Benzol $\text{C}_6\text{H}_6=78$, als der hochmolekulare Kohlenwasserstoff von höchster Symmetrie im Aufbau.

Tabelle 5.

Beständigste Kohlenwasserstoffe	Temperaturzone		
	750 - 1000°	1000 - 1250°	über 1250°
Methan CH_4 , die einfachste Verbindung		Fortschreitender Vollständiger Zerfall nach $\text{CH}_4 = \text{C} + 2 \text{H}_2$	
Benzol C_6H_6 , die Verbindung von höchster Symmetrie	Wärmefluht unter Bildung von: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{Diphenyl}, \text{CH}_4$ u. C	Zerfall in C und H, teilweise Übergang in C_2H_2	
Azetylen C_2H_2 , einfachste, ungesättigte Verbindung			
a) in Verdünnung			
b) dasselbe unverdünnt	Fortschreitender Zerfall in CH_4 und C		Beständig bis $\sim 2000^\circ$

Bei dem vollständigen Zerfall sind diese drei beständigsten Kohlenwasserstoffe durch wechselseitige Beziehungen miteinander verbunden, die indessen keineswegs so einfach sind, daß das Methan tatsächlich die beständigste Verbindung ist. Beispielsweise „flüchtet“ sich das Benzol nicht unmittelbar in Methan oder zerfällt in die Elemente, sondern geht zuerst unter Abspal-

tung von H in den Doppelring des Diphenyls über. Beim Azetylen endlich ist zu beobachten, daß es in Verdünnung mit indifferenten Gasen selbst Temperaturen von 2000° ohne Zersetzung aushalten kann, während die Erwärmung des unvermischten Azetylens schon von 800° an zu Methan führt.

Da das Methan sich bei 1000° sehr stark und bei 1300° vollständig in die Elemente zersetzt, so ergibt sich, unbeschadet der Ausnahme für Azetylen, daß bei Verbrennungsvorgängen die Zersetzungstemperaturen immer sehr erheblich unter den Verbrennungstemperaturen liegen oder mit anderen Worten, daß die „wahre“ Verbrennung, d.h. die letzte elementare Oxydation sich niemals in einer Kohlenstoffverbindung, sondern immer nur in den beiden Wassergasbestandteilen vollziehen kann.

Die rein pyrogene Zersetzung ist immer ein endothermer Vorgang. Das Maß der zu leistenden Wärmearbeit ist in einfachster Weise gegeben durch die Bildungswärmen der Kohlenstoffverbindungen aus ihren Elementen, und je mehr die Zersetzung fortschreitet, um so vollständiger muß dieser Betrag an Wärmearbeit geleistet werden. Die Geschwindigkeit, mit der sich die pyrogene Zersetzung vollzieht, ist deshalb nur abhängig von der Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme. Von den Faktoren, welche diese Geschwindigkeit beschleunigen, steht neben der Temperatur das Verhältnis freie Oberfläche : Volumen an allererster Stelle.

Die pyrogene Zersetzung im Gleichgewicht mit Sauerstoff (exotherme Wandlung). Bei allen Verbrennungsvorgängen treten die Produkte der pyrogenen Zersetzung sofort ins Gleichgewicht mit dem Sauerstoff, und es findet eine Oxydation statt. Diese Oxydation ist eine additive und keineswegs auf wirkliche Zersetzungstemperaturen beschränkt, sondern beginnt schon bei weit niedrigeren Tempera-

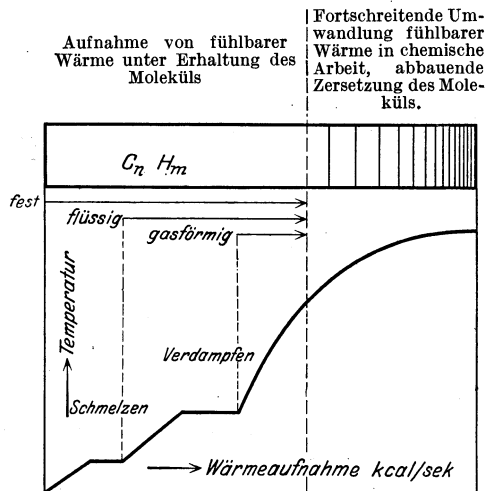


Abb. 1. Pyrogene (endotherme) Zersetzung eines Kohlenwasserstoffs $C_n H_m$.

turen. Aber die Geschwindigkeit der Oxydation bei niedrigen Temperaturen ist nur im System C—H—O (Kohlen) merkbar, während sie im System C—H vernachlässigt werden kann.

Die grundlegende Bedeutung der additiven Oxydation für die Wandlung der Brennstoffe zu Wassergas beruht darauf, daß die Wechselbeziehung zwischen pyrogener Zersetzung und Oxydation sich im Sinne einer Beschleunigung auswirkt. Maßgebend für diese Beschleunigung sind 2 Faktoren:

1. Die additive Oxydation verläuft immer exotherm;
2. das oxydierte Produkt ist immer wärmeunbeständiger als das Ausgangsprodukt.

Indem sich eine Kohlenstoffverbindung erwärmt und oxydiert, beschleunigt sie also ihren eigenen Zerfall bei fortschreitender Erwärmung und fortschreitender Oxydation.

Während die rein pyrogene Zersetzung sich immer in isothermen Stufen vollzieht und in ihrer Geschwindigkeit abhängig ist von der Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme, entwickelt die pyrogene Zersetzung im Gleichgewicht mit Sauerstoff von selbst eine Reaktionsgeschwindigkeit, die alle Merkmale der Beschleunigung in sich trägt und deshalb erst im vollständigen Zerfall (CO und H₂) zum Stillstand kommen kann.

Diese Wandlung gilt grundsätzlich für alle Kohlenstoffverbindungen, aber es läßt sich voraussehen, daß die Beschleunigung der Wandlung in stärkstem Maße abhängig ist von der Anfangsgeschwindigkeit und damit wiederum von der Anfangstemperatur. Jeder an der Luft lagernde Kohlenhaufen müßte sich nach bestimmter Zeit unbedingt von selbst entzünden, wenn nicht die negativen Geschwindigkeiten der Wärmeableitung und -abstrahlung größer wären wie die Oxydationsgeschwindigkeit.

Die beiden Brennstoffsysteme unterscheiden sich dadurch, daß bei einer gegebenen Temperatur die Oxydationsgeschwindigkeit im System C—H—O immer ungleich größer ist als diejenige im System C—H. Je mehr aber die Temperatur ansteigt, um so mehr nähern sich die beiden Systeme einander:

1. das System C—H—O nähert sich durch fortschreitende Oxydation und Zerfall in seinen neuen Verbindungsformen (flüchtige Bestandteile) dem System C—H;
2. das System C—H vergrößert seine Oxydationsgeschwindigkeit.

Ein Brennstoff vom System C—H erreicht bei höheren Temperaturen denjenigen chemischen Zustand, den ein Brennstoff vom System C—H—O von Anfang an besitzt, nämlich: Bildung sauerstoffhaltiger Atomgruppen und damit Wärmeunbeständigkeit.

Anschaulich stellt sich uns die Wandlung zur Verbrennungsreife dar als die Resultierende zwischen der Geschwindigkeit der pyrogenen Zersetzung und der Geschwindigkeit der Oxydation. Die Intensitätsfaktoren für beide Geschwindigkeiten sind die gleichen: Temperatur und Verhältnis von wirksamer Oberfläche zu Volumen. Da indessen der Sauerstoff, als ein vollkommenes Gas, eine „ideale“ Oberfläche besitzt, so tritt schon aus diesem Grunde der Intensitätsfaktor der Temperatur bei der Wandlung viel stärker in die Erscheinung als bei der rein pyrogenen Zersetzung.

Durch die der Verbrennung vorangehende Wandlung wird die Wirkung des Sauerstoffes immer zu einer doppelten. D. h. wenn man die für einen bestimmten Brennstoff nötige Menge Sauerstoff bzw. Luft stöchiometrisch berechnet und kurzweg als „Verbrennungsluft“ bezeichnet, so sagt dies noch nichts über die Wirkung des Sauerstoffes aus. Diese ist vielmehr in jedem Fall eine doppelte, und es müssen unterschieden werden:

a) die Primärluft (Primärsauerstoff), welche für die Wandlung des Brennstoffes bis zur Verbrennungsreife, das ist die Bildung von Wassergas, gebraucht wird;

b) die Sekundärluft (Sekundärsauerstoff), welche zur wahren Verbrennung des Wassergases dient.

Der Unterschied zwischen Primär- und Sekundärluft besteht grundsätzlich also immer. Er tritt um so stärker hervor, je kleiner die Wandlungsgeschwindigkeit ist. Da der elementare Kohlenstoff auch eine Wandlung erfährt, nämlich zu Wassergas, dabei aber die geringste Wandlungsgeschwindigkeit hat, so tritt der Unterschied zwischen Primär- und Sekundärluft am stärksten hervor bei den verkokenden Brennstoffen des Systems C—H—O, das sind die Kohlen. In den Kohlenfeuerungen werden deshalb Primär- und Sekundärluft jede für sich und jede mit eigener Geschwindigkeit zugeführt. Je größer umgekehrt die Wandlungsgeschwindigkeit ist, um so mehr verschwindet scheinbar der Unterschied zwischen Primär- und Sekundärluft, wie z. B. bei den Gasfeuerungen. Vorhanden aber ist dieser Unterschied immer, auch dann, wenn Brennstoff und Luft die Geschwindigkeit Null haben wie in den Explosionsmotoren.

Für diese Kennzeichnung der Primärluft ist es gleichgültig, ob sich der Vorgang in einfacher Weise oder über Zwischenstufen vollzieht. D. h. es ist nur so viel Primärsauerstoff erforderlich, als sich für die Überführung des Kohlenstoffes in Kohlenoxyd errechnet. Die Wandlung mag als additive Oxydation oder sogar als Überoxydation noch soviel Sauerstoff verbrauchen, so bleibt

dieser Sauerstoff letzten Endes immer wieder verfügbar für die Kohlenoxydbildung, weil die Produkte der Oxydation und Überoxydation fortschreitend immer wieder zerfallen. Bei diesem Zerfall wird der Sauerstoff frei und sogar in der aktiven Form des Sauerstoffatoms O_1 . Aber eben deshalb geht der Sauerstoff im statu nascendi sofort neue Verbindungen ein und dieser Vorgang wiederholt sich immer wieder, bis das Molekül durch Oxydation und Bruch vollständig aufgeteilt und der Kohlenstoff in Kohlenoxyd übergeführt ist. Auch Wasser und Kohlensäure treten bei diesen Abspaltungsvorgängen vielfach auf, können aber bei höheren Temperaturen, ebenso wie Sauerstoff selbst, wieder wirksam werden dadurch, daß sie glühenden Kohlenstoff in Kohlenoxyd überführen.

So z. B. entstehen aus den Kohlen als Zwischenstufen sauerstoffhaltige und vorübergehend beständige Verbindungen im Teer. Aber da die mit der Temperatur fortschreitende Zersetzung zuerst an den sauerstoffhaltigen Atomgruppen einsetzt unter Abspaltung von Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd und weiterer Oxydation des vereinfachten Restes, so nähert sich die Zersetzung immer wieder einer Verkokung unter Bildung von Kohlenwasserstoffen.

Bei jeder Verbrennung fällt also der Primärluft die wichtigere und sogar grundlegende Wirkung zu, und hierin ist die Eigenart, aber auch die Schwierigkeit der meisten Verbrennungsvorgänge begründet. Die Wirksamkeit der Sekundärluft dagegen hat weder eine besondere Eigenart noch Schwierigkeit. Das Wassergas wird vielmehr mit der gleichen Geschwindigkeit verbrennen, wie es sich bildet, sofern überhaupt nur Sekundärluft vorhanden ist. Gleichen Gaszustand vorausgesetzt, besteht in der Verbrennungsgeschwindigkeit des Wassergases kein Unterschied zwischen einem Kachelofen und einem Automobilmotor.

Die Vollendung der Wandlung. Die Wandlung eines Brennstoffes zur Verbrennungsreife vollendet sich in der Bildung der beiden Wassergasbestandteile CO und H_2^* . Die Bildung der beiden Wassergasbestandteile zeigt aber wiederum die Gegensätzlichkeit der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff.

Der elementare Wasserstoff ist an und für sich schon „verbrennungsreif“. Er bildet sich zunehmend mit der Temperatur bereits in allen Stufen der rein pyrogenen Zersetzung und erfordert deshalb keine Primärluft, sondern nur Verbrennungsluft (Sekundärluft).

* An dieser Stelle verweist Verf. besonders auf Allner: Verbrennungsgeschwindigkeit und Gasgleichgewicht. Z. V. d. I. 1927, Nr. 13.

Der Kohlenstoff dagegen wird verbrennungsreif nur in der Form des Kohlenoxyds. Die Wirkung der Primärluft ist deshalb spezifisch eine Kohlenoxydbildung.

Der Gegensatz zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher bei allen Verbrennungsvorgängen zutage tritt, entwickelt sich daher von Anfang an schon bei der Wandlung, und hier sogar noch stärker wie bei der wahren Verbrennung. Das Koksproblem, wel-

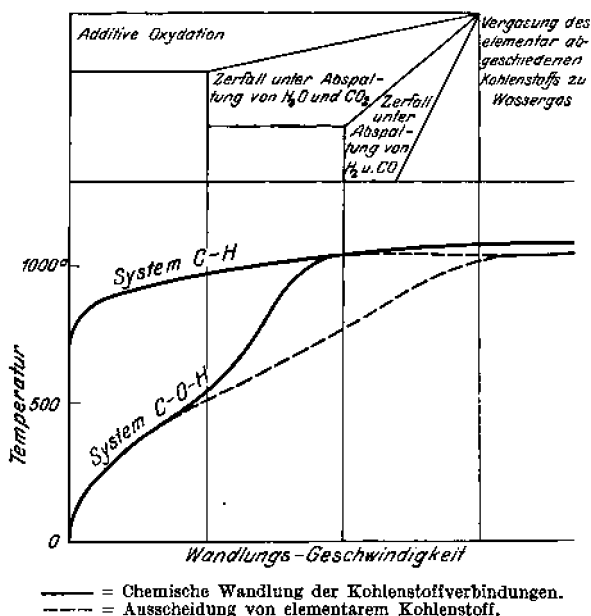


Abb. 2.

ches die Verbrennung der wärmeunbeständigen Brennstoffe (Kohlen) beherrscht, muß verallgemeinert werden zu einem Kohlenstoffproblem für alle Brennstoffe ohne Unterschied.

Der Kohlenstoff steht chemisch in durchaus einfachen Beziehungen zum Wassergas. Aber thermodynamisch klappt zwischen dem Kohlenstoff und dem Wassergas immer eine Lücke: die Aktivierungswärme des Kohlenstoffes = 38,8 kcal/Mol C_1 . Erst nach Erreichung seiner Reaktionstemperatur ist der Kohlenstoff überhaupt imstande, fühlbare Wärme in latente Aktivierungswärme zu verwandeln. Die Bildung von Kohlenoxyd und damit die Wandlung des elementaren Kohlenstoffes zur Ver-

brennungsreife hängt deshalb in stärkstem Maße ab von der Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme. Deren Intensitätsfaktoren sind immer die Temperatur und das Verhältnis von wirksamer Oberfläche zu Volumen.

Die Wandlung eines Brennstoffes erfolgt nie unmittelbar, sondern in Stufen und mit deutlich begrenzter Geschwindigkeit, besonders zu Anfang. Aber je mehr sich die Wandlung beschleunigt, um so mehr „überholt“ der Wasserstoff in der Geschwindigkeit seiner Bildung (Abspaltung) die Geschwindigkeit, mit welcher der Kohlenstoff in Kohlenoxyd übergeht.

Eine Kohlenstoffverbindung setzt ihrer Auflösung zunächst immer einen chemischen „Widerstand“ entgegen. Dieser Widerstand setzt sich dauernd fort, d. h. wenn die Verbindung bei einer bestimmten Temperatur nicht mehr bestehen kann, so ist sie doch bestrebt, in ihren Zersetzungsprodukten neue beständigere Formen anzunehmen. Alle Kohlenstoffverbindungen vereinfachen (verjüngen) sich deshalb im Feuer, aber diese Vereinfachung erfolgt immer nur auf die Weise, daß Anteile von Wasserstoff und Kohlenstoff aus dem Molekularverband elementar abgeschieden werden.

Die Wandlung zur Verbrennungsreife vollzieht sich deshalb niemals ohne Geschwindigkeitsdissonanzen zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff. In diesem Geschwindigkeitsunterschied ist die verschiedene Brenngeschwindigkeit der einzelnen Brennstoffe begründet. Ebenso ist darin die Tatsache begründet, daß man die Brennstoffe des Systems C—H—O (Kohlen) als spezifisch „wärmeunbeständig“ bezeichnen kann, trotzdem es auch für die Brennstoffe des Systems C—H eine unbegrenzte Wärmebeständigkeit nicht gibt.

Nur für die allereinfachsten Brennstoffe, Methan CH_4 und Azetylen C_2H_2 , welche vollkommene Gase sind (ideale Oberfläche) und sich erst bei hohen Temperaturen zersetzen bzw. wandeln, verschwindet der Unterschied in den Wandlungsgeschwindigkeiten von Kohlenstoff und Wasserstoff so weitgehend, daß Wandlungsgeschwindigkeit und Verbrennungsgeschwindigkeit nahezu gleich erscheinen. Vollständig verschwindet der Unterschied aber auch da nicht, wie die feinste Form der Kohlenstoffabscheidung, d. i. die leuchtende Flamme von Methan und Azetylen, aufzeigt.

Je mehr man sich von diesen einfachen Verbindungen den hochmolekularen nähert, um so stärker tritt der Unterschied hervor, aber immer ist dieser Unterschied nur ein gradueller. Grundsätzlich haben die Kohlenstoffabscheidungen in einer leuchtenden

Flamme oder in einer verkokenden Kohle dieselbe Ursache: begrenzte Wandlungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd.

Man erkennt dies, wenn man den größten Einfluß, nämlich die Stückelung, ausschließt dadurch, daß man für feste und flüssige Brennstoffe ein gleiches und bestes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen annimmt, also zerstäubte Kohlen und zerstäubte Flüssigkeit. Auch dann noch treten die Unterschiede in den beiden Brennstoffsystemen aufs deutlichste hervor.

Das System C—H—O (Kohlen) ist spezifisch wärmeunbeständig, d. h. es zersetzt und oxydiert sich schon bei niedrigen Temperaturen, wobei der größere Anteil des Kohlenstoffes elementar abgeschieden wird. Dieser abgeschiedene Kohlenstoff (Koks) behält zunächst das Volumen der ursprünglichen Kohle als „scheinbares“ Volumen bei. Aber der abgeschiedene Kohlenstoff ist im Zeitpunkt seiner Entstehung noch weit von seiner Reaktionstemperatur entfernt. Eine Geschwindigkeit der Kohlenoxydbildung ist also zunächst gar nicht vorhanden, sondern muß erst entwickelt werden und diese Entwicklung ist nur abhängig von der Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme. Die Kohlenoxydbildung des Koksrückstandes vermag deshalb der Wandlungsgeschwindigkeit der gleichzeitig entstehenden einfachen Kohlenwasserstoffe (flüchtige Bestandteile) nicht zu folgen. Die Wandlungsgeschwindigkeit des Systems C—H—O zeigt daher im Koks und in den flüchtigen Bestandteilen einen vollendeten Gegensatz. In einer Staubfeuerung z. B. entfällt der weitaus größte Teil des Brennweges und der Brennzeit auf die Kohlenoxydbildung des verkokten Stäubchens durch die Primärluft (Tragluft), während sich Wandlung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile fast ohne besonderes Zutun von selbst regeln.

Im System C—H dagegen (flüssige Brennstoffe) wird eine Anfangsgeschwindigkeit der pyrogenen Zersetzung und Oxydation erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen entwickelt, erfährt aber dann eine um so stärkere Beschleunigung. Da das Verhältnis von H : C erheblich größer ist wie im System C—H—O, so bleibt der Charakter der Kohlenstoffverbindung bei der Wandlung länger gewahrt, d. h. es wird weniger Kohlenstoff elementar abgeschieden. Die Abscheidung des Kohlenstoffes erfolgt nur in kleinen Mengen und bei Temperaturen, die seiner Reaktionstemperatur nahekommen oder sie überschreiten. Die Bildungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds ist deshalb annähernd gleich der Geschwindigkeit der Wandlung, es entsteht keine „thermodynamische Lücke“ wie bei der Wandlung des Systems

C—H—O. Nur bei sehr großem Molekulargewicht (schwere Heizöle) oder großer Kohlenstoffanhäufung im Molekül (Steinkohlenteeröl) treten merkbare Kohlenstoffabscheidungen auf, und die Bildung des Kohlenoxyds bleibt hinter der allgemeinen Wandlung merkbar zurück.

Das stark unterschiedliche Verhalten der Brennstoffe des Systems C—H—O und des Systems C—H löst sich also auf in das Geschwindigkeitsproblem der Kohlenoxydbildung. Wärmeunbeständigkeit (System C—H—O) und Wärmebeständigkeit (System C—H) sind gleichbedeutend mit der Abscheidung des Kohlenstoffes unter oder über seiner Reaktionstemperatur.

Gemeinsam ist beiden Brennstoffsystemen, daß sich, fortschreitend mit der Temperatur, immer mehr der Gegensatz herausbildet zwischen elementar abgeschiedenem Kohlenstoff

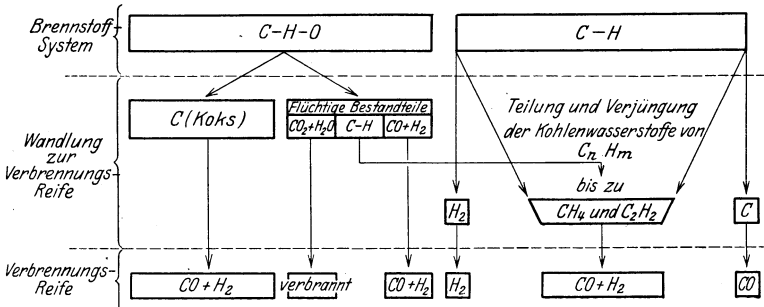


Abb. 3.

einerseits und allereinfachsten Kohlenwasserstoffen andererseits. Nur mengenmäßig besteht darin ein Unterschied zwischen beiden Brennstoffsystemen. Indem das System C—H—O den größten Teil seines Kohlenstoffgehaltes bei der Wandlung abscheidet, nähert es sich im Rest immer mehr dem System C—H.

Thermischer Verlauf der Wandlung. Das thermochemische Grundgesetz besagt, daß die Wärmetönung bei einem chemischen Vorgang immer die gleiche ist, gleichgültig, ob der Ablauf des chemischen Gleichgewichtes sich unmittelbar oder über Zwischenstufen vollzieht. Auch unter diesem Gesichtspunkt ist die Verbrennung eine spezifisch exotherme Reaktion.

Da die Bildung von Kohlensäure und Wasser aus der Kohlenstoffverbindung niemals unmittelbar erfolgt, sondern immer erst über die Wandlung, so wird das thermo-chemische Grundgesetz auch in bezug auf die Zwischenstufen in größter Vielseitigkeit

verwirklicht. D. h. die Verbrennungswärme resultiert aus einem Aggregat von endothermen und exothermen Zwischenreaktionen.

Aus den zahlenlosen Zwischenreaktionen heben sich hervor:

1. Die rein pyrogene Zersetzung der Kohlenstoffverbindungen, welche endotherm verläuft;

2. Reaktionen mit der Primärluft: additive Oxydationen und Bildung von Wassergas verlaufen exotherm, da der Wasserstoff bereits aus der pyrogenen Zersetzung resultiert und die Kohlenoxydbildung an und für sich schon exotherm ist;

3. Reaktionen mit der Sekundärluft: exotherme elementare Oxydation, das ist Verbrennung der Wassergasbestandteile.

Im Gesamtverlauf der Verbrennung ist also auch schon die Wandlung exotherm, sofern die Bildungswärme x kcal der Verbindung C_nH_m der Bedingung entspricht:

$$x \text{ kcal/n} < (68,2 - 38,8) \text{ kcal.}$$

Diese Bedingung wird bei den Verbindungen des Systems C—H durchweg erfüllt, auch wenn man davon absieht, daß typische Kohlenwasserstoffe sogar eine negative Bildungswärme haben. Dagegen wird bei den Verbindungen des Systems C—H—O, welche immer weitaus größere Bildungswärmen aufweisen, diese Bedingung meist nicht erfüllt, wie an den nachfolgenden Beispielen ersichtlich:

Methan C_1H_4	21,0 kcal/1	< 29,4 kcal
Äthan C_2H_6	28,0 kcal/2	< 29,4 „
Alkohol $C_2H_6O_1$	71,9 kcal/2	> 29,4 „
Zellulose $C_6H_{10}O_5$	241,2 kcal/6	> 29,4 „

Man kann das thermochemische Grundgesetz auch dahin aussprechen, daß die Verbrennungswärme gleich ist der Verbrennungswärme der Wassergasbestandteile minus der Bildungswärme der Wassergasbestandteile,

* x kcal = Bildungswärme pro g-Mol C_nH_m .

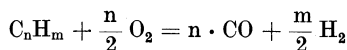
1. Auflösung d. Moleküls	$C_nH_m + x \text{ kcal}^* \rightarrow C_n + \frac{m}{2} \cdot H_2$
2. Vergasung d. Kohlenstoffs	$C_n + n \cdot 38,8 \text{ kcal} + \frac{n}{2} \cdot O_2 \rightarrow n \cdot CO + n \cdot 68,2 \text{ kcal}$
3. Verbrennung des Wassergases	$n \cdot CO + \frac{m}{2} \cdot H_2 + O_2 \left(\frac{n}{2} + \frac{m}{4} \right) \rightarrow n \cdot CO_2 + n \cdot 68,2 \text{ kcal} + \frac{m}{2} H_2O + \frac{m}{2} 68,4 \text{ kcal}$
In Summe	$C_nH_m + O_2 \left(n + \frac{m}{4} \right) = n \cdot CO_2 + n \cdot 97,6 \text{ kcal} + \frac{m}{2} \cdot H_2O + \frac{m}{2} \cdot 68,4 \text{ kcal} - x \text{ kcal}^*$

das ist die Wärmetönung der Wandlung. Diese Fassung hat den Vorzug, daß sie dem tatsächlichen Verlauf näherkommt als die übliche Fassung, welche besagt, daß die Verbrennungswärme resultiert aus der Bildungswärme von Kohlensäure und Wasser minus der Bildungswärme der Kohlenstoffverbindung, weil zwischen der Kohlenstoffverbindung C_nH_m und ihren Verbrennungsprodukten sich immer die Wandlung zu Wassergas einschleibt.

Der Begriff der Wandlung besagt, daß nicht allein die Verbrennung, sondern auch die Wassergasbildung sich darstellt als die zeitliche Folge von Vorgängen, deren Geschwindigkeit aus einer sehr begrenzten Anfangsgeschwindigkeit entwickelt werden muß. Das Geschwindigkeitsproblem aber zeigt uns, daß nicht die Wärmemengen allein, sondern erst die Wärmemengen in Beziehung zum Wärmepotential (Temperatur) die Wandlung herbeiführen und vollenden. Eine Kohlenstoffverbindung hat für gewöhnlich die Wandlungsgeschwindigkeit Null und entwickelt erst bei hohen Temperaturen die höchste Wandlungsgeschwindigkeit, die zur Verbrennungsreife führt. Andererseits vermag der abgeschiedene Kohlenstoff überhaupt erst bei hohen Temperaturen zugeführte fühlbare Wärme in die latente Aktivierungswärme = 38,8 kcal/Mol C_1 umzuwandeln. Der thermische Verlauf der Wandlung stellt sich uns deshalb tatsächlich als ein Aggregat von endothermen und exothermen Vorgängen dar. D. h. kein Brennstoff vermag ohne die anfängliche Zufuhr von fremder Wärme oder zum mindesten ohne die vollständige Ausschaltung von Wärmeverlusten (Verhinderung von Wärmeableitung und -abstrahlung) in die Wandlung einzutreten.

Es ergibt sich daraus, wie grundlegend wichtig die Temperatur ist, bei welcher im Verlauf der Wandlung die erste Kohlenstoffabscheidung erfolgt. Die Brennstoffe des Systems C—H—O (Kohlen) zersetzen und oxydieren sich schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, aber eben deshalb bleibt die Wandlung des abgeschiedenen Kohlenstoffes zu Wassergas in der Geschwindigkeit hinter der Wandlung der flüchtigen Bestandteile weit zurück.

Die beiden Wassergasbestandteile haben die gleiche Verbrennungswärme per Mol. Indem ein Brennstoff sich in Wassergas wandelt, nach der Gleichung



$$\frac{\text{Wassergas-Volumen}}{\text{Mol-Volumen } C_nH_m} = \frac{n + m/2}{1}$$

stellt er im ursprünglichen Zustand eine „Wassergaskonzentration“ dar. Dadurch hat das Wort „Kaloriendichte“, welches man manchmal für Verbrennungswärme oder Heizwert angewendet findet, auch einen tatsächlichen Sinn. Besonders deutlich tritt dies für die flüssigen und festen Brennstoffe hervor. Während nämlich ein Brennstoff C_nH_m als vollkommenes Gas sein Molvolumen tatsächlich erfüllt, also in der obenstehenden Gleichung das Brennstoffvolumen l einnimmt, kann das Volumen flüssiger oder fester Brennstoffe gegenüber ihrem Molvolumen fast vernachlässigt werden. Die Volumenvergrößerung der flüssigen oder festen Brennstoffe bei der Wandlung zu Wassergas ist deshalb ungleich größer als bei den wirklichen Gasen. Wenn die Wandlungsgeschwindigkeit der flüssigen oder festen Stoffe im Feuer eine ebenso beschleunigte wäre wie die der vollkommenen Gase, so müßten sie im Feuer förmlich explodieren.

Die Intensitätsfaktoren der Wandlung. Die Wandlung eines Brennstoff-Luftgemisches zur Verbrennungsreife erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber außerordentlich langsam. Immerhin ist eine solche Anfangsgeschwindigkeit der Wandlung stets vorhanden, wie sich schon aus dem deutlich merkbaren Unterschied zwischen den beiden Brennstoffsystemen C—H—O und C—H ergibt. Während nämlich bei den Kohlenwasserstoffen die Wandlungsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht meßbar ist, ist sie bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen (Kohlen) deutlich vorhanden und kann sich durch örtliche Wärmestauung bis zur Selbstzündung beschleunigen.

Im allgemeinen aber ist die Beschleunigung der Wandlungsgeschwindigkeit, welche die Voraussetzung für die Verbrennung bildet, immer davon abhängig, daß man nicht allein die Wärmeverluste gegenüber der Umgebung ausgleicht, sondern darüber hinaus noch Wärme zuführt. Jede Verbrennung muß deshalb mit einer Erwärmung von Brennstoff und Luft beginnen.

Die Wandlungsgeschwindigkeit steht somit in engster Beziehung zu der Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme und zu den zwei Intensitätsfaktoren dieser Geschwindigkeit:

1. Die Temperaturdifferenz oder das Wärmegefälle zwischen der Anfangstemperatur T_1 von Brennstoff und Luft und der höheren Temperatur T_2 der Verbrennungszone. Die letztere kann eine räumlich ausgedehnte sein oder als örtlich beschränkte künstlich geschaffen werden (der „Zündort“ bei der Fremdzündung);

2. der Intensitätsfaktor der Masse, das ist Volumen und Form der zu erwärmenden Teile. Aus beiden ergibt sich das Verhältnis der wirksamen Oberfläche zum Volumen.

Die beiden Intensitätsfaktoren können nur in Verbundenheit miteinander wirksam werden, wie es auch in der Formel für die innere Wärmeleitfähigkeit von festen oder flüssigen Stoffen (vgl. S. 28) zum Ausdruck kommt. Durch diese Verbundenheit bleibt die Wärmeaufnahmegeschwindigkeit stets eine begrenzte. Aber es ergibt sich gleichzeitig, daß die vollkommenen Gase eine bevorzugte Stellung einnehmen müssen. Während nämlich ein fester oder flüssiger Brennstoff, auch bei feinsten Zerstäubung, immer noch eine beschränkte Oberfläche im Verhältnis zu seinem Volumen hat, ist der vollkommene Gaszustand gleichbedeutend mit maximaler und idealer Oberfläche. D. h. der Wärmeaustausch zwischen vollkommenen Gasen vollzieht sich durch die Intensivbewegung der kleinsten Teile — Konvektion — mit einer Geschwindigkeit, die nur von der Temperaturdifferenz abhängig ist. Noch viel stärker tritt dies hervor bei dem Wärmeaustausch durch Strahlung. Hierbei tritt der Intensitätsfaktor der Temperatur unmittelbar in die Erscheinung, und die Gasstrahlung ist deshalb für die Wandlung eines Brennstoffes der am wenigsten erkennbare, aber wichtigste Faktor.

Diese bevorzugte Stellung der Gase in der Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme ist für die Verbrennung ganz allgemein wichtig dadurch, daß die eine Phase des Verbrennungsgleichgewichts, der Sauerstoff bzw. die Luft, stets ein vollkommenes Gas ist. Die Verbrennungsluft wird sich deshalb stets schneller und höher erwärmen als der Brennstoff. Bei diesem dagegen werden sehr große Unterschiede auftreten je nach dem Aggregatzustand. Ist der Brennstoff ein vollkommenes Gas, so wird er sich zusammen mit der Luft sehr schnell auf die hohe Temperatur erwärmen, bei welcher die Wandlung der gasförmigen Brennstoffe, als der einfachsten und widerstandsfähigsten Kohlenstoffverbindungen, überhaupt erst einsetzt. Die schnelle Erwärmung, welche das in eine Gasfeuerung einströmende Gas-Luft-Gemisch erfährt, hat die gleiche Wirkung wie die adiabatische Kompression desselben Gemisches in einem Explosionsmotor: die Temperaturerhöhung wirkt im Sinne einer Wandlungsbeschleunigung. Darauf beruhen die maximalen Brenngeschwindigkeiten, welche man in Gasfeuerungen ebenso wie in Gasmotoren beobachtet.

Ist der Brennstoff fest oder flüssig, so wird zunächst eine Wärmeübertragung von der erwärmten Luft auf den Brennstoff stattfinden. Gleichzeitig setzt die chemische Einwirkung des Primärsauerstoffes an der Oberfläche des Brennstoffes ein. Immer aber ist diese Oberfläche eine beschränkte, d. h. der Wärmetrans-

port hat einen Weg zurückzulegen von der Oberfläche nach dem wirklichen (geometrischen) oder gedachten Mittelpunkt der Masse. Die chemische Einwirkung des Sauerstoffs aber kann nur beschleunigt werden, wenn nicht bloß die Temperatur zunimmt, sondern auch gleichzeitig die wirksame Oberfläche.

Die wirksame Oberfläche als Intensitätsfaktor läßt sich bei Körpern von geometrischer Form ausdrücken durch das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen, so z. B.

$$\text{Würfel von der Kantenlänge } a: \frac{6 a^2}{a^3},$$

$$\text{Kugel vom Durchmesser } d: \frac{\pi d^2}{1/6 \pi d^3}.$$

Bei diesem Einfluß von Form und Volumen des Brennstoffes ist zwischen Wärmeübertragung und chemischer Einwirkung des Sauerstoffs wohl zu unterscheiden. Ganz allgemein steht fest, daß abnehmende Dimension, also kleinerer Durchmesser der Kugel oder kleinere Kantenlänge des Würfels immer den günstigeren Intensitätsfaktor darstellt. Im übrigen aber gilt:

1. Die Wärmeübertragung von der Oberfläche nach dem Mittelpunkt wird um so schneller und gleichmäßiger erfolgen, je kleiner der durchschnittliche Weg (Radius) von der Oberfläche zum Mittelpunkt ist (Kugel günstiger als Würfel);

2. die chemische Einwirkung des Sauerstoffs auf die Oberfläche ist wirksamer, wenn bei gleichem Volumen die Oberfläche eine größere ist (Würfel günstiger als Kugel).

Das Verhältnis Oberfläche : Volumen ist deshalb kein vollkommener Ausdruck für den Intensitätsfaktor der Masse, aber er ist es doch dem Sinne nach durch die Wechselbeziehung zwischen Erwärmungsgeschwindigkeit und Oxydationsgeschwindigkeit. Die wirksame Oberfläche bedeutet nur den Anfangszustand. Die Wandlung kann, auch bei stärkster Erwärmung des Brennstoffes, nicht die Form der Beschleunigung annehmen, wenn sich nicht gleichzeitig die wirksame Oberfläche vergrößert.

Diese Vergrößerung ist nun dadurch gegeben, daß die Wandlung jedes Brennstoffes hinstrebt auf Abbau und Teilung des Moleküls. Dieser Vorgang muß also auch für feste und flüssige Stoffe letzten Endes zu gasförmigen Wandlungsprodukten führen. D. h. ein fester oder flüssiger Brennstoff nähert sich bei der Wandlung jenem Idealzustand der Oberfläche, den ein gasförmiger Brennstoff von Anfang an besitzt. Unter diesem Gesichtspunkt kann man jeden festen oder flüssigen Brennstoff bezeichnen als

ein „unechtes“ Gas, das durch die Wandlung dem echten Gaszustand zustrebt.

Die Brenngeschwindigkeit kann nur gesteigert werden durch die Wandlungsgeschwindigkeit, und damit gewinnen die beiden Intensitätsfaktoren der Temperatur und der Oberfläche überragende und alleinige Bedeutung. Aber ihre Verbundenheit stellt — wie im vorletzten Kapitel dieses Buches ausgeführt — eine zwangsläufige Beschränkung dar, die nicht übersehen werden darf. Auch das scheinbar einfache Mittel der Vorwärmung erfährt dadurch eine deutliche Beschränkung. Das gilt schon für die Vorwärmung der Luft, noch mehr aber für die des Brennstoffes.

Die Wärmeleitfähigkeit der Brennstoffe¹ ist eine gegebene Naturkonstante des Brennstoffes und deshalb an und für sich kein Intensitätsfaktor für die Wandlung. Trotzdem ist sie von größter Bedeutung für die Wandlungsgeschwindigkeit durch ihre Verbundenheit mit den beiden anderen Intensitätsfaktoren der Temperatur und der Oberfläche.

Die absolute Wärmeleitfähigkeit eines Stoffes

$$k = \frac{\text{cal}}{\text{sec.} \cdot \text{cm} \cdot 1^\circ}$$

bezieht sich auf die Einheit der Zeit, auf die Einheit des Weges $l = 1 \text{ cm}$ und auf die Einheit des Temperaturgefälles $T_2 - T_1 = 1^\circ$. Der Weg $l = 1 \text{ cm}$ in der Formel ist dem Sinne nach gleichbedeutend mit dem Durchmesser der Brennstoffmasse.

Dasjenige, was bei der Wärmeleitfähigkeit zu besprechen ist, ist die absolute Größe von k und die Differenzierung (Variation) dieser Größe in Abhängigkeit von der Natur des Brennstoffes und von der Temperatur.

Die absolute Größe der Wärmeleitfähigkeit zeigt uns die festen und flüssigen Brennstoffe durchweg als sehr schlechte Wärmeleiter. Legt man die Wärmeleitfähigkeit des Eisens als Einheit zugrunde, so ergibt sich:

Eisen	= 1,0000
Steinkohlen	= 0,002 bis 0,003
Steinkohlenkoks, kompakt und schwach graphitirt	= 0,050 bis 0,060
Heiz- und Treiböle	= 0,0025 bis 0,0035
Leichtbenzin	= 0,0033

Wichtiger als die absolute Größe von k ist deshalb ihre Differenzierung (Variation). In dieser Beziehung gilt folgendes:

1. Die Brennstoffe des Systems C—H mit höherem Molekulargewicht (Heiz- und Treiböle) haben höhere Wärmeleitfähigkeit

¹ Landolt-Börnstein-Roth: Phys.-chem. Tabellen.

als die hochmolekularen Brennstoffe des Systems C—H—O (Kohlen):

$$\frac{\text{Heiz- und Treiböle}}{\text{Kohlen}} = \frac{1,2}{1,0}.$$

2. Bei den Kohlen nimmt die Wärmeleitfähigkeit zu mit fortschreitender Verkokung, da der elementare Kohlenstoff, als kompakte Masse betrachtet, immer eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt als die Kohlenstoffverbindungen:

$$\frac{\text{Verkokte Kohle}}{\text{Ursprüngl. Kohle}} = \frac{20 \text{ bis } 30}{1}.$$

3. Der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit ist für die flüssigen und festen Brennstoffe durchweg positiv, die Wärmeleitfähigkeit nimmt also mit fortschreitender Wandlung zu:

$$\text{Für Kohlen: } k_t = k_0 (1 + \alpha t)$$

$$\alpha = 0,000012/1^\circ \text{ im Temperaturbereich } 50 \text{ bis } 150^\circ.$$

Die Wärmeleitfähigkeit der Gase zeigt eine viel stärkere Differenzierung, ebenso der Temperaturkoeffizient, der durchweg positiv ist. Legt man die Wärmeleitfähigkeit der Luft als Einheit zugrunde, so ergibt sich:

Luft	= 1,00	Sauerstoff O ₂	= 1,02
Wasserstoff H ₂	= 7,10	Stickstoff N ₂	= 0,98
Methan CH ₄	= 1,39	Kohlensäure CO ₂	= 0,59
Kohlenoxyd CO	= 0,98	Wasserdampf	= 0,67
Steinkohlengas	= 2,65		

Von Bedeutung ist besonders der Unterschied zwischen Wasserstoff, der von allen Gasen überhaupt die maximale Wärmeleitfähigkeit besitzt, und Kohlenoxyd. Dieser Unterschied ist mit die Ursache, warum die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung beim Wasserstoff ungleich höher ist als beim Kohlenoxyd. Im übrigen hat die Wärmeleitfähigkeit der Gase eine unmittelbare Bedeutung nur für den Wärmeaustausch zwischen Gasen und festen Stoffen. Der Wärmeaustausch der Gase untereinander dagegen erfolgt stets durch Konvektion und Strahlung.

3. Beschleunigung der Wandlung: die Zündung.

Aus dem, was im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, ergibt sich, daß die Zündung, rein chemisch betrachtet, sich vollständig in die Vorgänge bei der Wandlung einfügen muß. Dasjenige, was die Zündung auszeichnet und ihr unter allen Wandlungsvorgängen eine überragende technische Bedeutung gibt, ist die Reaktionsbeschleunigung.

Ein Brennstoff „zündet“, das bedeutet, daß die exothermen Reaktionen der Wandlung eine solche Geschwindigkeit erreichen, daß die entgegenstehenden negativen Geschwindigkeiten (Wärmeverluste durch Ableitung und Abstrahlung) ausgeglichen bzw. überholt werden. Von diesem Zeitpunkt an setzt die Reaktionsbeschleunigung ein und ist sodann nicht mehr aufzuhalten bis zur Vollendung der Wandlung. Wichtiger als der Begriff der Zündtemperatur ist deshalb immer die Zündgeschwindigkeit.

Die Zündung ist immer eine „Initialreaktion“, d. h. sie geht in dem Brennstoff-Luft-Gemisch aus von einem kleinsten Teil und pflanzt sich von da aus über die ganze Menge fort.

Da die Beschleunigung der Wandlungsgeschwindigkeit für die technischen Verbrennungsvorgänge das wichtigste Erfordernis ist, so nimmt die Zündung unter den Wandlungsvorgängen eine ausgezeichnete Stellung ein und ist unter diesem Gesichtspunkt besonders zu besprechen.

Die technische Zündung zeigt zwei äußerlich verschiedene Formen:

1. Die Fremdzündung;
2. die Selbstzündung.

Die Fremdzündung ist die allgemeinste und verbreitetste Form. Sie wird bewirkt durch erkennbare äußere Einwirkungen auf das Brennstoff-Luft-Gemisch. Solche Einwirkungen sind:

- a) eine bereits bestehende Verbrennung;
- b) glühende feste Stoffe in grober Form oder als metallische Funken;
- c) glühende Gase oder elektrische Funken.

Alle Feuerungen und die Explosionsmotoren (Zündermotoren) arbeiten mit Fremdzündung.

Bei der Selbstzündung ist eine äußere Ursache nicht erkennbar. Sie findet technische Anwendung fast ausschließlich im Dieselmotor, tritt aber daneben außerordentlich vielseitig in die Erscheinung als die Ursache von sehr vielen Schadenfeuern.

Eine scharfe Trennung zwischen Fremdzündung und Selbstzündung besteht nicht. Das beweist allein schon die Tatsache, daß jedes Gasluftgemisch bei einem bestimmten Grad der adiabatischen Kompression sich selbst entzünden muß, wobei aber die Kompression eine „fremde“ Einwirkung darstellt.

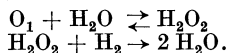
Vom chemischen Standpunkt aus können die beiden Formen der Zündung nicht verschieden sein. Beide sind Wandlungsvorgänge, d. h. additive Oxydationen. Der Unterschied zwischen beiden Formen besteht nur in der Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die kritische Betrachtung des Zündvorgangs kann deshalb die Fremdzündung keinen Anhalt bieten, trotz ihrer ausgedehnten Anwendung und trotzdem man sie ohne weiteres mit dem Begriff der „Feuergefährlichkeit“ in Verbindung bringt. So z. B. ist man gewohnt, Benzin als einen feuergefährlichen Stoff anzusehen, Kohle dagegen nicht. Schließt man aber alle fremden Einwirkungen aus, so ergibt sich für die Kohle ganz allgemein eine Selbstentzündungsgefahr, für das Benzin dagegen nicht. Die kritische Betrachtung der Zündung muß ausgehen von der Tatsache, daß jeder brennbare Stoff, den man — unter Ausschluß von fremden Zündursachen — mit Luft erwärmt, die Geschwindigkeit seiner additiven Oxydation derart verstärkt, daß bei einer bestimmten Temperatur ein exothermer Zerfall des Oxyds und damit Selbstentzündung eintreten muß.

Die Selbstzündung. Die Selbstzündung ist gleichbedeutend mit additiver Oxydation bzw. dem Zerfall von oxydierten Kohlenstoffverbindungen. Es müssen sich deshalb rein chemische Gesetzmäßigkeiten ergeben zwischen der Selbstzündtemperatur und dem chemischen System des Brennstoffes.

Wenn man an die Spitze dieser Betrachtung die beiden einfachsten und wahren Brennstoffe stellt, nämlich das Kohlenoxyd und den Wasserstoff, so ergibt sich:

Beim Wasserstoff ist additive Oxydation und damit Zündung möglich durch die Bildung und den Zerfall von Wasserstoff-superoxyd,



Beim Kohlenoxyd dagegen gibt es keine additive Oxydation, weil ein höheres, einfaches Oxyd als die Kohlensäure nicht besteht. Kohlenoxyd oxydiert sich auch nicht zu Kohlensäure ohne die Mitwirkung von Wasserdampf. Man kann deshalb beim Kohlenoxyd ebensowenig wie beim elementaren Kohlenstoff von einer Zündgeschwindigkeit sprechen, sondern nur von einer Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Wasserstoff zündet in Sauerstoff von 1 atm. bei etwa 590°, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Selbstzündung beträgt 12 m/Sek.

Beim Kohlenoxyd liegt die Temperatur der Selbstzündung unter den gleichen Voraussetzungen bei etwa 650°, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit beträgt aber nur 2 m/Sek.

Beiden Brennstoffen ist aber zu eigen, daß ihre „wahre“ Selbstzündtemperatur überhaupt nicht feststeht, weil ihre Selbstzündgeschwindigkeit immer abhängig ist von katalytischer Be-

schleunigung, und es nicht möglich ist, beim Versuch katalytische Einflüsse ganz auszuschließen. Da bei allen Verbrennungsvorgängen Katalysatoren in mannigfacher Form stets gegeben sind, so tritt die Tatsache, daß die beiden Wassergasbestandteile mit am schwersten zünden, nur beim Kohlenoxyd in die Erscheinung.

Bei den beiden Brennstoffsystemen C—H—O und C—H gilt als Grundgesetz, daß die Oxydationsgeschwindigkeit im System C—H—O immer größer ist als im System C—H. Die Selbstzündtemperatur einer Verbindung des Systems C—H—O liegt also immer niedriger als die der entsprechenden Verbindung des Systems C—H. Dies vorausgeschickt, gelten für beide Brennstoffsysteme folgende Beziehungen zwischen Selbstzündtemperatur und Chemismus:

1. Die Selbstzündtemperatur steigt mit abnehmendem Molekulargewicht. Unter diesem Gesichtspunkt hat z. B. von allen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} das Methan CH_4 die höchste Selbstzündtemperatur.

2. Bei gleichem Molekulargewicht hat die Verbindung von höherer Symmetrie im Aufbau auch die höhere Selbstzündtemperatur. Unter diesem Gesichtspunkt kommt dem Benzol C_6H_6 nächst dem Methan die höchste Selbstzündtemperatur zu.

3. Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} oder C_nH_{2n-2} oxydieren und zünden leichter als die entsprechende gesättigte Stammverbindung. Es zündet also z. B. das Azetylen C_2H_2 niedriger als Äthylen und Äthan.

4. Die Selbstzündtemperatur sinkt mit der Zunahme der sauerstoffhaltigen Atomgruppen. Torf und Braunkohle mit ihrem großen Sauerstoffgehalt zünden leichter als Steinkohle.

Nimmt man die chemische Grundlage als gegeben an, so wird die Oxydationsgeschwindigkeit und damit die Selbstzündtemperatur weiterhin beeinflußt durch folgende Intensitätsfaktoren:

1. Die wirksame Oberfläche von Luft und Brennstoff.

Die Selbstzündtemperatur erniedrigt sich grundsätzlich mit steigendem Partialdruck des Sauerstoffs. Jeder Brennstoff zündet in reinem Sauerstoff oder in komprimierter Luft niedriger als in Luft von atmosphärischem Druck; so z. B. beträgt der Unterschied zwischen Luft und Sauerstoff selten weniger als 50° , in der Regel sogar $100-150^\circ$. Dieser Einfluß des Partialdrucks des Sauerstoffs gilt für die Selbstzündung aller Brennstoffe, gleichgültig welches ihr Aggregatzustand ist. Ist der Brennstoff selbst gasförmig, so wird natürlich durch seine eigene Kompression die Selbstzündtemperatur ebenfalls herabgesetzt. Bei flüssigen und festen Stoffen dagegen steigt die Oxydationsgeschwindigkeit mit

Tabelle 6. Selbstentzündungstemperaturen in Sauerstoff von 1 atm von Brennstoffen und Bestandteilen von solchen in Beziehung zum Molekulargewicht und zur chemischen Konstitution¹.

Verbindungen mit aliphatischem (kettenförmigem) Kohlenstoffskelett			Verbindungen mit benzolartigem (ringförmigem) Kohlenstoffskelett			
Mol.-Gew.	Art des Brennstoffes bez. der chem. Verbindung.	Selbstzünd-Temperatur in °C	Mol.-Gew.	Art des Brennstoffes bez. der chem. Verbindung	Selbstzündtemperatur in °C	
16	Methan C ₁ H ₄	650—750				
30	Äthan C ₂ H ₆	520—630				
28	Äthylen C ₂ H ₄ (ungesätt.)	545				
26	Acetylen C ₂ H ₂ (unges.)	420				
86	Hexan C ₆ H ₁₄ (im Benzin)	487	78	Benzol C ₆ H ₆	730	
	C _n H _{2n+2} {	Benzin	470—530	128	Naphthalin C ₁₀ H ₈	700
		Petroleum	380—440	132	Tetrahydronaphthalin C ₁₀ H ₁₂ (Tetralin)	490
		Gasöl	340—350			
		Paraffin	388—415	178	Anthrazen C ₁₄ H ₁₀	605
	Braunkohlenteeröl (Paraffinöl)	370		Steinkohlenteeröl	600	
Sauerstoff enthaltende Verbindungen						
46	Alkohol C ₂ H ₆ O ₁	558	94	Phenol C ₆ H ₆ O ₁	715	
44	Aldehyd C ₂ H ₄ O	185	106	Benzaldehyd C ₆ H ₅ CHO	180	
60	Propylalkohol C ₃ H ₈ O ₁	505				
74	Buthylalkohol C ₄ H ₁₀ O ₁	450				
92	Glyzerin C ₃ H ₈ O ₃	500				
162	Zellulose C ₆ H ₁₀ O ₅	360				
	Torf und Braunkohle (Sauerstoff 35—25%)	250—280				
	Steinkohle (Sauerstoff 9—6%)	300—400				
	Anthrazit (Sauerstoff 3,5—3%)	> 440				

der Größe der wirksamen Oberfläche [Zerstäubung des Brennstoffs oder Verteilung auf große (neutrale) Oberflächen].

2. Die Oxydationsgeschwindigkeit kann gesteigert werden und die Selbstzündtemperatur erniedrigt werden durch Katalysatoren. Die katalytische Beeinflussung der Oxydation ist am stärksten bei den vollkommenen Gasen.

¹ Werte nach: 1. Tausz und Schulte: Über Zündpunkte und Verbrennungsvorgänge im Dieselmotor. Halle 1924. — 2. Holm: Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 273. — 3. Wollers u. Ehmcke: Kruppsche Monatshefte 1921, Nr. 2.

Es besteht dabei immer eine Wechselbeziehung zwischen katalytischer Wirkung und Temperatur (vgl. den nächsten Abschnitt). Es gibt keinen wärmebeständigen festen Stoff, der nicht bei einer bestimmten Temperatur katalytisch beschleunigend auf die Zündung wirkt. Ganz allgemein katalytisch wirkt auch Wasserdampf.

Die katalytischen Einflüsse bewirken, daß es außerordentlich schwer, wenn nicht unmöglich ist, auch unter sonst gleichen Bedingungen wirklich scharfe Selbstzündtemperaturen für einzelne Stoffe zu ermitteln. Selbst die Wiederholung eines Selbstzündversuchs in ein und demselben Apparat ergibt schon Abweichungen, weil die Gefäßwandungen ihre Oberflächenbeschaffenheit und damit ihre katalytische Wirkung verändern. Faßt man aber alle chemischen und physikalischen Einflüsse zusammen, so ergibt sich, daß es weder möglich noch nötig ist, die Selbstzündung eines Stoffes mit einer bestimmten Temperatur zu definieren. Viel wesentlicher sind vielmehr die durch den Chemismus der Stoffe und die physikalischen Bedingungen gegebenen Differenzen in den Selbstzündtemperaturen; denn in jeder Erniedrigung der Temperatur ist eine Erhöhung der Zündgeschwindigkeit ausgedrückt.

Die Fremdzündung. Rein äußerlich betrachtet ist die Fremdzündung gegenüber der Selbstzündung stets ausgezeichnet durch größere Schnelligkeit und Sicherheit.

Es gibt indessen auch für die Fremdzündung keine bestimmte Temperatur. Das geht schon daraus hervor, daß jeder Fremdzünder, sei es nun eine Flamme oder ein glühender Körper oder ein elektrischer Funke, eine Temperatur besitzt, die bereits erheblich über der jeweils erforderlichen Selbstzündtemperatur liegt.

Eine Temperaturmessung der Fremdzündung, aber nur eine scheinbare, ist bei flüssigen Brennstoffen (und bei Schmierölen) üblich in der Flammpunktsbestimmung. Man erwärmt die Flüssigkeit langsam und nähert der Oberfläche von Zeit zu Zeit eine kleine Zündflamme. „Flammpunkt“ ist sodann jene Temperatur, bei welcher erstmals ein kurzes Aufflammen, meist unter leichter Verpuffung, eintritt. Setzt man die Erwärmung in gleicher Weise fort über die Flammpunkttemperatur hinaus, so erreicht man den „Brennpunkt“, d. h. jene Temperatur, bei welcher sich eine konstante Flamme aus der Oberfläche der Flüssigkeit bildet.

Es ist ohne weiteres zu erkennen, daß die Flammpunkttemperatur gleichbedeutend ist mit der ersten, noch spurenweisen Entwicklung von Gasen oder Dämpfen aus der Flüssigkeit. Der Flammpunkt muß deshalb die umgekehrte Gesetzmäßigkeit zeigen wie der Selbstzündpunkt: die zu-

geordnete Temperatur steigt mit zunehmendem Molekulargewicht. Die Flamm punktsbestimmung wird nur angewandt für Flüssigkeiten, deren Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur praktisch Null ist, wie z. B. Heiz- und Treiböle oder Schmieröle. Sie verliert ihren Sinn für Flüssigkeiten von merkbarer Dampfspannung wie z. B. Benzin, Benzol usw. und vollends natürlich für alle Gase. Ebenso verliert sie ihren Sinn für alle Kohlen, da bei diesen ein Gasdruck überhaupt nicht vorhanden ist, sondern erst durch die thermische Zersetzung entwickelt wird. Bei jenen flüssigen Brennstoffen aber, auf die die Flamm punktsbestimmung überhaupt angewendet werden kann, ist die Temperaturdifferenz zwischen Flamm punkt und Brennpunkt ebenfalls eine Funktion der Dampfspannung. Bei der Temperatur des Brennpunkts ist die Dampfspannung bereits so groß, daß die Verbrennungswärme der entwickelten Gase genügt, um weiterhin Gas in solcher Menge zu entwickeln, daß die Verbrennung bestehen bleibt.

Tabelle 7.

Art des flüssigen Brennstoffs	Flamm punkt bei: o C	Brennpunkt liegt höher um: o C
Leichtbenzin	÷ 55 bis ÷ 45	unwesentlich
Mittelbenzin	÷ 30 „ ÷ 20	10 bis 5
Rohes Erdöl, benzinhal tig	÷ 10 „ + 70	10 „ 80
Petroleum (laut Gesetz)	über 21	unwesentlich
Dieselmotoren-Gasöl.	65 bis 85	15 bis 25
Heizöl	115 „ 150	20 „ 40
Heißdampf-Zylinderöl	300 „ 325	30 „ 50
90er Benzol	∞ ÷ 15	unwesentlich
50er Benzol	∞ ÷ 10	„
Steinkohlenteeröl, mittelschwer	75 bis 90	15 bis 30
Brennspiritus, 95proz.	12 „ 15	unwesentlich

Wir erkennen somit, daß der Flamm punkt, nur als Temperatur definiert, in keiner Weise den Vorgang der Zündung selbst aufklärt. Die Zündflamme, welche bei der Flamm punktsbestimmung benutzt wird, hat stets eine Temperatur, welche höher ist als die Selbstzündtemperatur der entwickelten Gase oder Dämpfe.

Das Kriterium des Flamm punkts liegt vielmehr schon in der Anwendung der Zündflamme oder, allgemein gesprochen, jedes Fremdzünders. Im allgemeinen ist jeder glühend heiße Stoff ein Katalysator und damit ein Zündbeschleuniger. In einer Feuerung z. B. kommt der verkokten Kohle oder der glühend heißen Asche oder der Einmauerung immer die Wirkung eines Zündkatalysators zu. Die gleiche katalytische Wirkung hat auch der feine

metallische Funken, der von dem sog. Zündmetall eines Benzinfeuerzeugs abspringt.

Alle diese glühenden festen Körper sind aber noch verhältnismäßig grobe Katalysatoren, weil ihre wirksame Oberfläche immerhin eine beschränkte ist. Ungemein stärker ist daher die katalytische Wirkung von hoch erhitzten Gasen als von Stoffen, bei denen die Oberfläche eine maximale und ideale ist.

Der elektrische Funken einer Zündkerze z. B. hat deshalb eine außerordentlich starke katalytische Zündwirkung. Dasselbe gilt aber auch von jeder Flamme, weil diese einen glühendheißen Gasstrom darstellt, der noch dazu Kohlenstoff in feinsten Form, d. h. mit größter Oberflächenwirkung enthält.

Nimmt man den einfachsten Fall der Fremdzündung an, d. h. die Berührung von Dämpfen oder Gasen mit einer bereits bestehenden Verbrennung, also mit einer „Zündflamme“, so ergibt sich ohne weiteres die katalytische Beschleunigung als das Kriterium der Fremdzündung. Jede Feuerung besteht also ihrer ganzen Ausdehnung nach aus katalytisch wirkenden Zündflammen und ebenso ist jede Feuerung von katalytisch wirkenden Wandungen umgeben. Daraus erklärt es sich, daß in den Feuerungen die Zündung keine besondere Aufgabe darstellt und mit großer Sicherheit erfolgt.

Die Fremdzündung und ebenso die Schnelligkeit und Sicherheit, mit welcher sie sich vollzieht, beruht ausschließlich auf katalytischer Beschleunigung. Wenn wir ausgehen von dem Begriff „Zündung“ im allgemeinsten Sinn, so ergibt sich, daß der Unterschied zwischen den beiden Formen nur in der katalytischen Beschleunigung liegt und wie folgt ausgesprochen werden kann:

1. Die Fremdzündung geht aus von einem Katalysator und hat deshalb schon höchste Anfangsgeschwindigkeit.

2. Bei der Selbstzündung ist die Anfangsgeschwindigkeit sehr gering und ihre Beschleunigung ergibt sich erst aus einer Wechselbeziehung zwischen Temperatur und katalytischer Wirkung der beteiligten Stoffe.

Die Selbstzündung muß deshalb stets mehr oder minder die Erscheinung des Zündverzugs zeigen, und ihre Gesetzmäßigkeiten sind denen des Flammpunkts gerade entgegengesetzt.

Chemismus des Zündvorgangs. Jede Zündung ist eine Initialreaktion. D. h. wörtlich übersetzt, eine „Anfangsreaktion“. Die Initialzündung ist schon immer ein Begriff der Sprengstofftechnik gewesen; sie kann aber ganz allgemein auf jede Zündung übertragen werden. Der Begriff besagt, daß die Reaktion plötz-

lich und sprunghaft einsetzt und, bildlich gesprochen, ausgeht von einem Punkt, den man als den „Zündort“ bezeichnen kann.

Dieser „Zündort“ ist der „Initialzündler“, der, als Brennstoffteilchen betrachtet, durch 2 Eigenschaften seinen Namen verdient:

1. Der Initialzündler tritt mengenmäßig vollständig zurück gegenüber der Gesamtmenge des Brennstoff-Luftgemischs, auf die sich die Zündung fortpflanzt.

2. Ist der Brennstoff chemisch nicht einheitlich oder auch nur verunreinigt, so ist es wiederum nur ein Teil des Brennstoffs, von dem die Zündbeschleunigung ausgeht.

Die chemische Reaktion der Zündung, welche, wie weiter unten ausgeführt, immer mit einer additiven Oxydation beginnt, kann nur äußerlich einen sprunghaften Verlauf aufweisen, d. h. in dem chemischen Gleichgewichtssystem Brennstoff — Luft wird sich bei jeder Temperatur eine, wenn auch nur kleine, Oxydationsgeschwindigkeit entwickeln. Die additive Oxydation verläuft exotherm; aber bei sehr geringer Geschwindigkeit wird die Wärmetönung vollständig ausgeglichen durch die Geschwindigkeit der Wärmeverluste. Führt man dem System Wärme zu oder verhindert man auch nur die Wärmeverluste nach außen, so muß sich die Temperatur des Systems und damit die Oxydationsgeschwindigkeit erhöhen.

Die Selbstzündung beruht somit auf chemischen Vorgängen, die schon weit unterhalb der sog. Zündtemperatur beginnen. Bereits im Jahre 1884 hat van't Hoff in seiner Arbeit „Etude dynamique chimique“ die Selbstzündung zurückgeführt auf den exothermen Zerfall von Oxyden, die sich weit unterhalb der Zündtemperatur bilden und chemisch sehr labil sind.

Die gleiche Ansicht spricht Nernst aus (Lehrbuch der theoretischen Chemie): „Die Entzündungstemperaturen sind ziemlich sekundärer Natur und man darf sie keineswegs ansprechen als die Temperatur, bei welcher die gegenseitige Einwirkung beginnt. Das wäre ebenso verkehrt, wie wenn man die Siedetemperatur als den Punkt ansprechen wollte, bei welchem die Verdampfung einer Flüssigkeit beginnt“.

Als chemische Reaktion betrachtet, beruht die Zündung auf der Bildung und dem Zerfall von Sauerstoffverbindungen, sie hat deshalb innerhalb der gesamten Wandlung des Brennstoffs die spezifischen Merkmale der additiven Oxydation.

Indem sich eine Kohlenstoffverbindung bei einer bestimmten Temperatur oxydiert, wird das gebildete Oxyd unbeständig gegenüber weiterer Erwärmung, also höherer Temperatur. Bei Brenn-

stoffen von geringster Oxydationsgeschwindigkeit — System C—H — ist deshalb nur die allererste Oxydation schwierig. Hat aber diese einmal eingesetzt, und zwar nur in einem Punkt, so besteht gegenüber den sauerstoffhaltigen Verbindungen des Systems C—H—O nurmehr ein gradueller Unterschied in bezug auf die Temperatur.

Man kann also sagen, daß sich aus dem Brennstoff zuerst „Zündoxyde“ bilden und es ist wahrscheinlich, daß diese Zündoxyde teilweise sogar den Charakter von Überoxyden (Superoxyde) haben. Allgemein erforderlich ist diese Annahme aber nicht, weil schon die normalen Oxydationsstufen der Kohlenstoffverbindungen sehr wärmeunbeständig sind. Man kann dies z. B. verfolgen an den normalen Oxydationsstufen des Äthans:

Oxydations-Stufen	Äthan	Alkohol	Aldehyd
	C_2H_6	$C_2H_6O_1$	$C_2H_6O_2$ ÷ H_2O C_2H_4O
Selbstentzündung bei:	600°	558°	185°

Technische Brennstoffe sind niemals chemisch einheitlich, sie enthalten immer kleine und kleinste Mengen von Kohlenstoffverbindungen, die mit der Hauptmenge zwar chemisch verwandt sind, aber durch Oxydation, Schwefelgehalt oder andere unsymmetrische Atomgruppen eine größere Oxydationsgeschwindigkeit aufweisen und somit als Initialzündler wirken. Bei den Automobilbetriebsstoffen und Dieselmotortreibmitteln, die als Brennstoffe des Systems C—H sehr kleine Oxydationsgeschwindigkeiten haben, sind es also gerade die Verunreinigungen, welche Initialzündler bedeuten. Allein schon die Tatsache, daß ein solcher Brennstoff durch seinen Reihencharakter auch immer Typen von höherem Molekulargewicht aufweist, weist dem Typ vom höchsten Molekulargewicht die Rolle des Initialzündlers zu.

Es ergibt sich daraus, daß die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe, weil sie immer höheres Molekulargewicht haben, komplizierter zusammengesetzt und leichter verunreinigt sind, bessere „Zünder“ sind als die ihnen verwandten Gase. Faßt man Zündung und Verbrennung zusammen, so ergibt sich die merkwürdige Tatsache, daß ein fester oder flüssiger Stoff leichter zündet und schwerer verbrennt, während umgekehrt die Gase schwerer zünden, aber leichter verbrennen.

Weiterhin ergibt sich, daß die Zündoxydation am schwierigsten zu erklären ist bei den einfachsten und niedrigst-molekularen

Kohlenstoffverbindungen, das sind die vollkommenen Gase. Die Erklärung ist jedoch gegeben, wenn man die Rolle des Sauerstoffs bei der Zündung betrachtet.

Im Zeitpunkt der Initialzündung findet nicht nur ein stark exothermer Zerfall des Zündoxyds statt, sondern es wird gleichzeitig Sauerstoff frei, der „in statu nascendi“ aus aktiviertem Sauerstoff, d. h. aus Atomen O_1 besteht. Diese nun wirken unmittelbar und stark oxydierend einmal auf die Bruchstücke des Initialzündermoleküls, weiterhin aber auch auf alle schwerer zündenden Bestandteile, allgemein also auf alle benachbarten Brennstoffteilchen. Oder mit anderen Worten, die Initialzündung pflanzt sich durch den aktivierten Sauerstoff fort. Der gleiche Vorgang wiederholt sich für die ganze Masse des Brennstoff-Luftgemischs mit progressiv gesteigerter Geschwindigkeit.

Man kann deshalb die Zündoxydation auch hervorrufen oder beschleunigen, wenn man die aktive Form des Sauerstoffs, das ist Ozon oder ozonisierte Luft auf einen Brennstoff einwirken läßt. Dieses Mittel verbietet sich natürlich für die technische Zündung, dagegen ist es nicht ausgeschlossen, daß schon der natürliche Ozongehalt der atmosphärischen Luft eine solche Beschleunigung bewirkt. Sicher aber ist diese beschleunigende Wirkung des Ozons immer gegeben bei der Fremdzündung durch elektrische Entladungen, vor allem also bei der Zündkerze des Automotors. Die Funkenstrecke bewirkt immer eine teilweise Aktivierung des Sauerstoffs zu Ozon und trägt deshalb ganz wesentlich bei zu der außerordentlich großen Geschwindigkeit, mit welcher sich die elektrische Fremdzündung vollzieht. Es braucht in diesem Zusammenhang nur daran erinnert zu werden, daß sogar der reaktionsträge Stickstoff durch starke elektrische Entladungen in der Luft (Blitz) eine „Zündoxydation“ erfährt.

Wenn man, wie bereits früher ausgeführt, allgemein annimmt, daß jede Oxydation überhaupt nicht durch das gewöhnliche Sauerstoffmolekül O_2 , sondern stets nur durch das aktivierte Atom O_1 zustande kommt, so ergibt sich, daß man alle Zündvorgänge ohne Unterschied ganz einheitlich vom Sauerstoff aus betrachten kann: Die Beschleunigung der Oxydation, welche die Zündung auszeichnet, ist eine beschleunigte Aktivierung von Sauerstoff. Die Zündkatalysatoren aber, die wir als die wichtigsten Ursachen dieser Beschleunigung erkannt haben, sind dann aufzufassen als beschleunigend wirkend auf die Aktivierung des Sauerstoffs.

Bei der Temperatur der Zündung haben additive Oxydation

und Zerfall in dem Initialpunkt eine solche Geschwindigkeit erreicht, daß die Wärmetönung alle entgegenstehenden Verluste mehr als ausgleicht. Von diesem Temperatur- und Zeitpunkt an erfährt deshalb die Wandlung des Brennstoffs zur vollständigen Reife eine ausgesprochene Beschleunigung und diese allein ist es, welche der Zündung ihre besondere Bedeutung innerhalb der allgemeinen Wandlung verleiht.

Die Zündung ist somit nur ein ausgezeichneter Punkt im zeitlichen Verlauf der Wandlung, aber kein von ihr verschiedener chemischer Vorgang.

Die Beschleunigung der Wandlungsgeschwindigkeit muß bei jedem Brennstoff-Luftgemisch zur Selbstzündung bei einer bestimmten Temperatur führen. Aber es ist nicht richtig, sodann die Selbstzündung als eine Funktion dieser Temperatur zu betrachten, sondern umgekehrt, die Temperatur ist eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit. Das Meßinstrument für Zündungsvorgänge ist nicht das Thermometer, sondern die Stoppuhr. Man kann sogar sagen, daß auch der Kalender ein Meßinstrument für Zündungsvorgänge ist, wenn man an die zahllosen Schadenfeuer denkt, die dadurch entstehen, daß sich eine Wandlung durch Wochen, Monate und selbst Jahre bis zur Zündung entwickelt.

Bei der Wandlungsbeschleunigung findet in verkleinertem Maßstab derselbe Vorgang statt wie bei der Zündexplosion eines Sprengstoffes. Ein Sprengstoff wird immer hergestellt aus einem Brennstoff, indem man diesen soweit als nur möglich additiv oxydiert. Der Sprengstoff kennzeichnet sich sodann als eine überoxydierte und damit äußerst unbeständige Kohlenstoffverbindung. Er ist also seiner ganzen Masse nach ein Initialzünder.

Bei einem so komplizierten, labilen Gebilde genügt schon ein sehr geringer Anstoß, d. h. eine geringe Beschleunigung der stets vorhandenen, aber minimalen Selbstzersetzungsgeschwindigkeit, um diese Selbstzersetzung durch die ganze Masse hindurch zu beschleunigen. Die Selbstzersetzung vollzieht sich sodann mit größter Beschleunigung und erzeugt durch die gasförmigen Zersetzungsprodukte eine sehr starke Druckwelle. Als Wandlung ist diese Selbstzersetzung aber höchst unvollkommen, weil nicht jene Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur erreicht wird, bei welcher sich die Wandlung zur Verbrennungsreife vollendet. Es kommt ferner hinzu, daß der — schwach gebundene — Primärsauerstoff nicht vollständig ausreicht für die Vollendung der Wandlung und daß Sekundärsauerstoff für die Verbrennung gar nicht vorhanden ist. Die Sprengstoffexplosion liefert deshalb

immer mehr Zersetzungsprodukte als Verbrennungsprodukte. Sie ist als Verbrennung in höchstem Maße unvollkommen, weil sie eine höchst unvollkommene Wandlung darstellt.

Die Zündung tritt bei allen Verbrennungsvorgängen so stark und mit äußerlich so erkennbaren Merkmalen in die Erscheinung, daß man ihr von jeher eine ausgezeichnete Stellung innerhalb des Verbrennungsvorganges eingeräumt hat. Man ändert aber nichts an dieser Bedeutung der Zündung, wenn man sie nunmehr einordnet in den zeitlichen Verlauf der allgemeinen Wandlung, also der additiven Oxydation. Der Zusammenhang zwischen Zündung und Verbrennung ist sodann wie folgt auszusprechen (vgl. auch S. 7):

Die Verbrennung ist die letzte und elementare Oxydation und wird immer eingeleitet durch eine additive Oxydation oder Überoxydation, das ist die Zündung.

Die kontinuierliche Fremdzündung in der Technik. Bei allen kontinuierlich verlaufenden Verbrennungsvorgängen, also in allen Feuerungen, findet eine kontinuierlich wirkende Fremdzündung durch Katalysatoren statt. Die Zündung in den Feuerungen verläuft deshalb gleichmäßig und ohne jeden merkbaren zeitlichen Verzug. Sie erscheint in jedem Zeitpunkt gesichert, ist aber ihrem Wesen nach verdeckt.

Als Zündkatalysatoren sind dabei wirksam:

1. Der bei der Wandlung des Brennstoffes in glühendem Zustand abgeschiedene Kohlenstoff.
2. Fremdkatalysatoren, die im allgemeinen gegeben sind durch alle festen Baustoffe, welche den Verbrennungsraum begrenzen oder sich innerhalb desselben befinden.

Welcher von beiden Katalysatoren vorzugsweise wirksam ist, hängt von der chemischen Art des Brennstoffes ab.

Bei den gasförmigen und flüssigen Brennstoffen des Systems C—H, welche Kohlenstoff erst bei höheren Temperaturen, dann aber in feinsten Verteilung, abscheiden, erfordert die Sicherheit der Zündung immer Fremdkatalysatoren, sobald mit Schwankungen in der Zufuhrgeschwindigkeit des Brennstoffes und damit in der Wandlungsgeschwindigkeit zu rechnen ist. Bei Gas- und Ölfeuerungen haben deshalb Zündgewölbe eine ungleich größere Bedeutung als bei Kohlenfeuerungen. Die wirksamste Form des Zündkatalysators, das Zündgitter, ist aber nur bei vollkommenen Gasen anwendbar.

Bei den Brennstoffen des Systems C—H—O (Kohlen), sofern sie in stückiger Form vorliegen, wird der Kohlenstoff in grober

Form bei der Wandlung abgeschieden. Da die Umwandlung des Kohlenstoffes in Wassergas immer mit ungleich geringerer Geschwindigkeit erfolgt, als die Wandlung der flüchtigen Bestandteile, so sind immer zwar grobe, aber doch genügend große, glühende Flächen von Kohlenstoff vorhanden, welche die katalytische Zündbeschleunigung gewährleisten. Es besteht daher nicht im gleichen Maße wie bei den Gas- und Ölfierungen die Notwendigkeit eines Zündgewölbes, mit alleiniger Ausnahme der Kohlenstaubfeuerung (s. weiter unten).

Der Zündvorgang bei den Kohlen erscheint trotzdem wenig übersichtlich und sogar widerspruchsvoll. Die Kohlen haben von allen Brennstoffen die niedrigste Selbstzündtemperatur und sind die einzigen Brennstoffe, die schon beim Lagern sich selbst entzünden können. Der Widerspruch liegt darin, daß die Selbstzündtemperatur der Kohlen schon in einem Temperaturbereich von etwa 300° liegt, das ist erheblich unter derjenigen Temperatur, bei welcher die Verkokung beginnt. Noch widerspruchsvoller erscheint es, daß die flüchtigen Bestandteile, als Kohlenstoffverbindungen von einfachster Art, die höchsten Selbstzündtemperaturen aufweisen. Aus dem Chemismus der Wandlung ergibt sich, daß mit fortschreitender Verkokungstemperatur der Anteil der einfachen Verbindungen und damit die Selbstzündtemperatur immer mehr zunimmt.

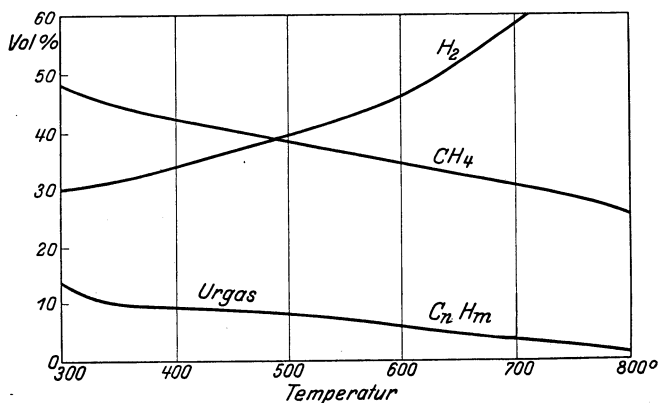


Abb. 4. Volumenteile von schweren Kohlenwasserstoffen C_nH_m , Methan CH_4 und Wasserstoff H_2 im Steinkohlengas bei ansteigender Entgasungstemperatur.

Das alles erklärt sich daraus, daß die Wandlung im System C—H—O notwendigerweise hinstrebt auf die Bildung von elementarem Kohlenstoff einerseits und einfachsten Kohlenstoffverbin-

dungen andererseits. Aber diese Wandlung vollzieht sich mit deutlich begrenzter Geschwindigkeit und in engster Beziehung zur Temperatur. D. h. die Kohle durchläuft bei ihrer Wandlung alle Temperaturstufen der Zersetzung, angefangen von der beginnenden Verkokung (Schwelung) über Halbverkokung bis zur Garverkokung. Dasjenige, was bei beginnender Verkokung zuerst entsteht, sind immer Kohlenstoffverbindungen von hochmolekularer, teilweise sauerstoffhaltiger Art und komplizierter (unsymmetrischer) Konstitution. In der Verkokungstechnik (Tief-temperaturverkokung) werden diese Zersetzungsprodukte als Urprodukte bezeichnet: Urteer und Urgas. Diese Verbindungen nun sind der Zündoxydation in ganz besonderem Maße zugänglich. Sie sind deshalb eigentlich diejenigen Stoffe, von welchen eine Selbstzündung ausgeht, die sodann durch die Katalysatoren nur beschleunigt zu werden braucht.

Es handelt sich also dabei um Stoffe von höchster Wandlungsgeschwindigkeit, die sich zu allererst bilden und, indem sie als Initialzündler wirken, sehr schnell wieder zerfallen und in Verbindungen von höherer Beständigkeit übergehen.

Indem die Zündung von diesen Initialstoffen ausgeht und durch die Katalysatoren in ihrer Fortpflanzung beschleunigt wird, treten die hohen Selbstzündtemperaturen der einfachen gasförmigen, flüchtigen Bestandteile gar nicht unmittelbar in die Erscheinung. Von Bedeutung für die Zündung sind, wenn man zusammenfassend von den flüchtigen Bestandteilen spricht, vielmehr nur die schwersten

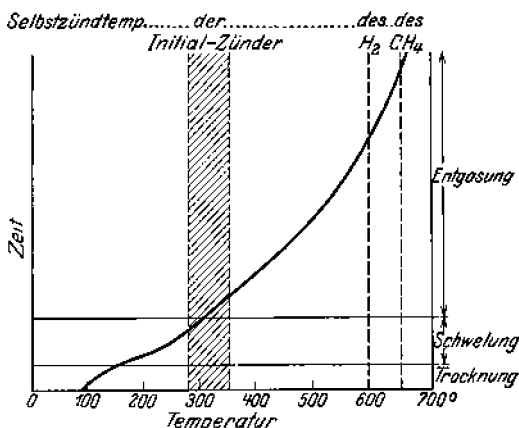


Abb. 5. Erwärmung, Selbstentzündung und Entgasung der Kohlen.

hochmolekularen Kohlenwasserstoffe des Urgases und ganz besonders die sauerstoffhaltigen Verbindungen des zu erst entstehenden Teers. Verfolgt man die gesamte thermische Zersetzung der Kohlen zeitlich, so ist es also die zwischen der vollendeten Trocknung und der beginnenden Schwelung

liegende Zeitperiode, welche vorzüglich als die Zone der Initialzündung anzusehen ist.

Der Vorgang wird besonders deutlich, wenn man die Selbstentzündung der Kohlen beim Lagern an der Luft beobachtet. Es wäre falsch anzunehmen, daß sich hierbei die Kohle bei anderen, d. h. niedrigeren Temperaturen entzündet als in einer Feuerung.

Beim Lagern der Kohle an der Luft findet stets additive Oxydation statt unter schwacher Wärmeerzeugung. Die Erscheinung ist bei den verschiedenen Kohlenarten nur dem Grade nach verschieden. Die sauerstoffreichsten, jüngsten Kohlen entwickeln die größte Oxydationsgeschwindigkeit. Solange diese Wärmeerzeugung ausgeglichen wird durch die Wärmeverluste an die Umgebung, kann niemals eine Selbstentzündung eintreten. Sobald aber solche Verluste nicht eintreten, findet eine Wärmestauung und damit eine Temperaturerhöhung statt, durch welche der weitere Verlauf der Wandlung beschleunigt wird. So wie die Verhältnisse beim Lagern von Kohlen an der Luft gegeben sind, wird eine solche Wärmestauung meist nur im örtlich beschränkten Umfang auftreten und ebenso die sich aus ihr entwickelnde Selbstzündung. Die Selbstentzündung eines Kohlenhaufens geht deshalb immer aus von solchen eng umgrenzten Orten der Wärmestauung, das sind die Brandnester.

In den Brandnestern schreitet die Wandlung der Kohle fort bis zur Verkokung, und der Kohlenstoff kommt zum Glühen. Aber erst wenn eine solche Stelle freigelegt wird, d. h. mit Sekundärluft in Berührung kommt, erfährt die Wandlung der flüchtigen Bestandteile an dem glühenden Koks jene katalytische Beschleunigung, welche zur Zündung und damit zur Entflammung der flüchtigen Bestandteile führt.

Aus diesem Grunde ist die wirkliche Selbstentzündung, d. h. die Entflammung von Kohlenhaufen, immer sekundärer Art und verhältnismäßig selten. Dagegen ist die additive Oxydation und selbst das Schwelen der Kohlen sehr häufig, bis zu einem gewissen Grade sogar allgemein.

Grundsätzlich aber besteht zwischen der Zündung der Kohlen in einer Feuerung und der Selbstentzündung in einem Kohlenhaufen nur ein Unterschied in der Wandlungsgeschwindigkeit, verbunden mit einem Unterschied in der Geschwindigkeit der Luftzufuhr. Die „Anlaufreaktion“ der Zündung beträgt in einer Kohlenfeuerang nur Bruchteile von Sekunden, in einem Kohlenhaufen kann sie Tage, Monate und selbst Jahre dauern. Denkt man sich aber einen Kohlenhaufen an der Luft lagernd unter

Ausschluß jeglicher Wärmeverluste, so müßte er im Laufe der Zeit mit unbedingter Sicherheit sich selbst entzünden.

Ganz besonders gelagert sind die Verhältnisse bei der Zündung in den Kohlenstaubfeuerungen. Hier wird durch die außerordentliche Vergrößerung der wirksamen Oberfläche die Wandlung so beschleunigt, daß sie sich in ihrer Geschwindigkeit derjenigen der gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe nähert. Aber als Unterschied bleibt bestehen, daß auch das Kohlenstäubchen sich bei der Wandlung teilt in elementaren Kohlenstoff und in flüchtige Bestandteile einfacher Art.

Auch das Kohlenstäubchen durchläuft alle Temperaturstufen der Verkokung und bildet Initialzündler. Wesentlich ist sodann, daß die Beschleunigung dieser Zündung durch Katalysatoren in jedem Zeitpunkt gesichert ist. Das setzt zu allererst voraus, daß das verkokte Stäubchen ebenso schnell Wärme aufnimmt und zum Katalysator wird, wie sich die flüchtigen Bestandteile bilden. Diese Voraussetzung ist im allgemeinen nicht gegeben. Infolgedessen muß man, ebenso wie bei den Gas- und Ölfeuerungen, für den ununterbrochenen Verlauf der Zündung immer mit Fremdkatalysatoren, also mit Zündgewölben, rechnen. In noch höherem Grade gilt dies für die Wassergasbestandteile, die aus dem verkokten Stäubchen entstehen.

Bei allen Feuerungen mit hoher Wandlungsgeschwindigkeit, also Staubfeuerungen, Ölfeuerungen und Gasfeuerungen, treten Störungen ein, wenn der Fremdkatalysator versagt oder nicht mehr wirksam werden kann. Diese Störungen, gemeinhin als das „Abreißen“ der Zündung bezeichnet, sind zweifacher Art:

1. Bei gleichbleibender Zufuhrgeschwindigkeit und Wandlungsgeschwindigkeit des Brennstoffes kann ein Abreißen der Zündung eintreten dadurch, daß der Katalysator (Zündgewölbe) durch fremde Einwirkungen sich abkühlt und unwirksam wird. Dieser Fall ist verhältnismäßig selten.

2. Bei gleichbleibender Wirksamkeit (Temperatur) des Katalysators kann ein Abreißen der Zündung dadurch eintreten, daß plötzliche und starke Schwankungen in der Zufuhrgeschwindigkeit des Brennstoffes eintreten. In diesem Fall verschiebt sich die räumliche und zeitliche Zone der Wandlung gegenüber dem Katalysator, so daß dieser nicht mehr wirksam werden kann.

Besonders gefährlich ist darum bei allen Brennstoffen mit hoher Wandlungsgeschwindigkeit das zeitweise Aussetzen der Brennstoffzufuhr. Wenn dann beim Wiedereintritt des Brennstoffes der Katalysator noch nicht unter seine wirksame Temperatur gesunken ist, so wirkt er als „Zündort“, der sich gegen den

Brenner hin bewegt. Es sind sodann dieselben Verhältnisse gegeben, wie bei einer Verbrennung unter konstantem Volumen, d. h. die Zündung entwickelt sich je nach Größe und Form des Verbrennungsraumes zur Zündexplosion.

Die diskontinuierliche Fremdzündung. Sie wird angewendet in den sog. Explosions- oder Zündermotoren, also den Gasmotoren und Vergasermotoren. Als Katalysator verwendet man glühende Gase in Form des elektrischen Funkens. Die Zündung erfolgt dabei außerordentlich schnell und sicher, was sich daraus erklärt, daß unter dem Einfluß der elektrischen Entladung der Sauerstoff in stärkstem Maße zu O_1 aktiviert wird. Die glühenden Gase aber, als welcher sich der Funke darstellt, bilden eine katalytische Oberfläche von stärkster Wirkung.

Die Zündung in diesen Motoren stellt deshalb eine Aufgabe dar nur in bezug auf die richtige zeitliche Einstellung zur Verbrennung bzw. zum Verbrennungshub des Kolbens.

Rein theoretisch hätte die Zündung zu erfolgen nach dem beendeten Kompressionshub, aber vor dem beginnenden Arbeitshub. Dieser theoretische Zeitpunkt für die Fremdzündung kann indessen niemals scharf eingehalten werden. Viel wichtiger aber noch ist, daß seine Einhaltung auch gar nicht vorteilhaft wäre, weil die Zündung, als eine Beschleunigung der Wandlungsgeschwindigkeit, zu allererst doch eine Einleitung und Anfangsgeschwindigkeit der Wandlung bedingt.

Dies vorausgesetzt ergeben sich, verglichen mit dem theoretischen Zeitpunkt der Zündung, zwei Möglichkeiten:

1. Frühzündung, d. h. Einsetzen der Wandlungsbeschleunigung vor vollendeter Kompression.

Vorteil: nahezu vollendete Wandlung vor Beginn des Verbrennungshubes, Nachteile: Stoßwirkungen bei zu großer Wandlungsgeschwindigkeit.

2. Spätzündung, d. h. Einsetzen der Wandlung erst zu Beginn des Verbrennungshubes. Vorteil: nicht erkennbar; Nachteile: unvollendete Wandlung, daher Kürzung der Verbrennungszeit und Erscheinungen der Nachverbrennung (Knaller).

Man wird also im allgemeinen immer Frühzündung anwenden. Inwieweit diese dem theoretischen Zeitpunkt vorausseilen soll, hängt ab:

1. Von dem Intensitätsfaktor der Temperatur und der wirklichen Oberfläche des Brennstoff-Luftgemisches, welche beide Intensitätsfaktoren zusammen gegeben sind durch die adiabatische Kompression des Gemisches.

2. Von der Wandlungsgeschwindigkeit des Brennstoffes in ihrer Wechselwirkung zu den Intensitätsfaktoren.

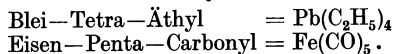
Bei dieser Betrachtung nun ergibt sich, daß eine scharfe Grenze zwischen der (beabsichtigten) Fremdzündung und einer (unbeabsichtigten) Selbstzündung niemals besteht. Die Fremdzündung soll, durch die Aktivierung des Sauerstoffes, die Selbstzündung des Brennstoff-Luftgemisches mit höchster Beschleunigung auslösen. Da aber die adiabatische Kompression des Brennstoff-Luftgemisches an und für sich schon eine Wandlungsgeschwindigkeit auslöst, so sind grundsätzlich die Voraussetzungen für die Selbstzündung gegeben. Die Frage ist also nur, ob diese Wandlungsgeschwindigkeit während des Kompressionshubes eine solche Beschleunigung erfahren kann, daß sie schon vor dem Einschalten des elektrischen Funkens zur Selbstzündung des Gemisches führt. Es ist dies die Frage des Zündklopfens.

Es ist vorauszusehen, daß Brennstoffe von hohem Molekulargewicht und komplizierter (unsymmetrischer) oder ungesättigter Konstitution am ehesten zu dieser Art von Selbstzündung neigen. Im Motorbetrieb sind diese Brennstoffe immer gleichbedeutend mit unvollkommenen Gasen. Daraus folgt, daß die Selbstzündung als störende Erscheinung beim reinen Gasmotor fast gar nicht, beim Vergasermotor (Kraftwagen usw.) dagegen in weitem Ausmaß möglich ist.

Im Automobilbetrieb ist man bestrebt, die Brennstoffgrundlage zu verbreitern und zu verbilligen. D. h. man will auch höhersiedende Brennstoffe, welche höchst unvollkommen vergasen, für den Betrieb verwenden. Ebenso ist man aus verschiedenen Gründen bestrebt, die Kompression zu erhöhen. Beide Bestrebungen zusammen bedingen aber eine solche Beschleunigung der Wandlungsgeschwindigkeit, daß die störende Erscheinung der Selbstzündung (Zündklopfen) sich immer mehr bemerkbar macht, und damit ist diesen Bestrebungen stets eine gewisse Grenze gesetzt.

Als Gegenwirkung hat man die „Antiklopfmittel“ versucht. Das Antiklopfmittel soll eine chemische „Bremse“ gegen zu große Beschleunigung der Wandlungsgeschwindigkeit sein.

Im allgemeinen sind die Antiklopfmittel „Halb-Brennstoffe“, d. h. Verbindungen von Metallen mit Kohlenwasserstoffen, z. B. Bleiäthyl, oder mit Kohlenoxyd, wie z. B. Eisenkarbonyl,



Um wirksam zu sein, muß sich das Antiklopfmittel zu allererst selbst „wandeln“, d. h. zersetzen.

Diese Zersetzung wird aber durch die adiabatische Kompression allein, zumal wenn man die starke Verdünnung des Klopfmittels berücksichtigt, keine Geschwindigkeit annehmen, die größer ist als die zur Selbstzündung führende Wandlungsgeschwindigkeit des Brennstoffes. Oder mit anderen Worten, die Zersetzung des Antiklopfmittels wird der Wandlung des Brennstoffes höchstens parallel gehen. Das Antiklopfmittel kann also auf diese Art des Klopfens (Selbstzündung) keine starke Bremswirkung haben.

Anders dagegen verhält es sich mit der Wirkung des Antiklopfmittels auf die wahre Verbrennungsgeschwindigkeit. Das Klopfmittel liefert bei der Zersetzung Produkte, die in bezug auf die elementare Oxydationsgeschwindigkeit träge sind. Das gilt für die frei werdenden Metalle und vorzüglich auch für das freiwerdende Kohlenoxyd. Haben sich die Metalle oxydiert, so wirken die Oxyde, ähnlich wie Gesteinstaub bei schlagenden Wettern, als „negative“ Verbrennungskatalysatoren bremsend.

4. Die Verbrennung als katalytische Reaktion.

Katalysatoren. In einem chemischen Gleichgewichtssystem, welches nur gasförmige Phasen aufweist, sind scheinbar die besten Voraussetzungen gegeben für den Ablauf von Reaktionen mit höchster Geschwindigkeit. Dies gilt indessen nur für den Fall, daß man dem System so viel fremde Wärme zuführt, daß die Wärmetönung der Reaktion größer wird als die Wärmeverluste des Systems durch Ableitung und Abstrahlung. Fehlt aber diese Voraussetzung, so sind bei gewöhnlicher Temperatur die meisten Reaktionsgeschwindigkeiten praktisch gleich Null, wie man an dem Verhalten eines Gemisches von Sauerstoff mit Wasserstoff oder mit Kohlenoxyd oder irgendeinem Kohlenwasserstoff deutlich erkennen kann.

Aber auch bei gegebener Temperatur erreichen die Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasen im freien Raum niemals ihren höchsten Wert, wenn nicht bestimmte feste Stoffe vorhanden sind, die man als „Katalysatoren“ bezeichnet. Dies gilt vorzüglich für die wahre Verbrennung, welche ganz spezifisch eine katalytisch beschleunigte Gasreaktion ist.

Unter einem „Katalysator“ versteht man einen Stoff, der, zu einem chemischen Gleichgewichtssystem gebracht, den Reaktionsablauf dieses Systems beschleunigt, ohne aber selbst mit einem der beteiligten Stoffe ins chemische Gleichgewicht zu treten.

In welcher Weise ein solcher Katalysator wirkt — ob es sich dabei um Zwischenreaktionen handelt oder um eine Verdichtung der Gase auf der Oberfläche des Katalysators — mag dahingestellt bleiben. Man hat vielmehr, besonders für Verbrennungsvorgänge, zu unterscheiden zwischen der quantitativen und der qualitativen Wirkung der Katalysatoren.

Die quantitative Wirkung ist abhängig nur von der freien Oberfläche des Katalysators und daher bei gleichem Volumen auch von der geometrischen Form. Ist die freie Oberfläche nicht planeben und dicht, sondern uneben (rauh) und porös, so ist ihre Wirkung immer um ein Vielfaches größer und steht damit in Beziehung zu der qualitativen Wirkung.

Die qualitative Wirkung des Katalysators läßt sich zahlenmäßig nicht erfassen, ist aber von besonderer Bedeutung. Man kann sie definieren als die Beschaffenheit der Oberfläche. Eine rauhe, matte Oberfläche wirkt ungleich besser katalytisch als eine glatte und blanke, wie besonders an allen metallischen Katalysatoren erkennbar. Diese Oberflächenbeschaffenheit kann wohl alle Übergänge bis zur Porosität und damit wieder zu einer quantitativen Wirkung zeigen. Dies sei aber nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Denn die qualitative und nicht meßbare katalytische Wirkung der Oberfläche ist immer viel größer als die Wirkung der Porosität allein. Dies ist besonders zu erkennen an dem Vergleich zwischen Holzkohle und Koks.

Die individuelle chemische Art des Katalysators bedingt grundsätzlich keinen Unterschied in der katalytischen Wirkung, aber sie macht sich bemerkbar durch eine ausgesprochene Beziehung zwischen Temperatur und katalytischer Wirkung. So z. B. können Verbrennungsvorgänge katalytisch beeinflußt werden ebenso durch Platinmetalle wie durch einen glühenden Roststab oder die Chamotteausmauerung der Feuerung. Während aber die Platinmetalle schon bei niedrigen Temperaturen katalytisch wirken, fein verteiltes Palladium z. B. schon zwischen 150 und 200°, liegt diese Temperatur für die unedlen Metalle und noch mehr für die mineralischen Baustoffe wie Chamotte immer höher. Im allgemeinen steht der Beginn der katalytischen Wirkung im Zusammenhang mit dem Beginn des Glutzustandes, läßt sich jedoch nie mit einer scharf begrenzten Temperatur identifizieren. Wohl aber ergibt sich — und dies ist verbrennungstechnisch das Wichtigste — daß bei genügend hoher Temperatur jeder feuerbeständige feste Stoff zum Katalysator wird.

Die Oxydationsgeschwindigkeit der verbrennungsreifen Was-

sergasbestandteile, Kohlenoxyd und Wasserstoff, ist, wie kaum eine andere gasförmige Reaktion, im höchsten Ausmaß abhängig von der Anwesenheit von Katalysatoren. Die Umkehrbarkeit des Vorgangs bedingt, daß auch im Katalysator sich ein Gleichgewicht herstellt zwischen den zwei Reaktionsgeschwindigkeiten von entgegengesetzter Richtung. Verbrennungstechnisch wirkt der Katalysator somit wohl überwiegend, aber niemals ausschließlich „positiv“.

Im allgemeinen Fall, d. h. bei der Wandlung von Brennstoffen der Systeme C—H und C—H—O zur Verbrennungsreife, kann der Katalysator ebenfalls wirksam werden, aber nur in einer Richtung, da ja die Wandlung eine nicht umkehrbare Reaktion ist.

Verbrennungstechnisch ergibt sich der Unterschied zwischen positiver und negativer Wirkung des Katalysators somit dadurch, daß die Verbrennung der Wassergasbestandteile eine umkehrbare Reaktion ist, die chemische Wandlung der Brennstoffe dagegen nicht. Für die Allgemeinheit der Brennstoffe ergibt sich deshalb die Frage, ob die Wandlung überhaupt durch Katalysatoren beschleunigt wird.

Dies ist zu bejahen nur in dem Sinne, daß die Katalysatoren der Verbrennungstechnik immer auch Wärmespeicher und Wärmeausgleicher darstellen. Aber gerade aus diesem Grunde ist die positive katalytische Wirkung auf die Wandlung eine sehr beschränkte und im stärksten Maße abhängig von Molekulargewicht und Konstitution des Brennstoffs. Die Wandlung der Kohlenstoffverbindungen erfolgt in Stufen. Ist die Erhitzung stärker, als dies der Aufnahmefähigkeit für fühlbare Wärme entspricht (Überschreitung der Grenztemperatur), so tritt Kohlenstoffabscheidung ein, und die Wandlung verläuft uneinheitlich. Da nun bei den meisten Katalysatoren solche „Temperatursprünge“ des Brennstoffes kaum zu vermeiden sind, so ist eine positive Wirkung des Katalysators auf die Wandlungsgeschwindigkeit nur möglich bei niedrigstem Molekulargewicht und vollkommen gasförmigem Zustand.

Um ein Beispiel anzuführen, vollzieht sich in der freien Flamme einer Ölfeuerung der Abbau der Kohlenwasserstoffe auf dem Brennpfad mit einem progressiven Temperaturanstieg. Leitet man aber dieselben Kohlenwasserstoffe nach ihrer Verdampfung unmittelbar auf einen glühenden Katalysator, so erfolgt die Zersetzung so schnell und unvermittelt, daß starke Kohlenstoffabscheidung stattfindet. Praktisch kann man das beobachten an der Einmauerung von Ölfeuerungen, die sehr oft Kohlenstoffabscheidung aufweist.

Solche Temperatursprünge und ihre chemischen Folgen können aber auch nach der anderen Richtung auftreten, d. h. im Sinne einer plötzlichen Temperaturerniedrigung. Dies wird z. B. bei Metallen beobachtet, praktisch also vor allem an den gekühlten Zylinderwänden der Motoren. Ebenso wie eine in verbrennungstechnischem Sinne „kühle“ Metallfläche aus Kohlenoxyd Kohlenstoff katalytisch ausscheiden kann im Sinne der Hochofenreaktion, ebenso kann es das wassergekühlte Metall eines Verbrennungszylinders aus den bereits hoch erhitzten und im Abbau begriffenen Kohlenwasserstoffen. Dies ist mit der Grund, warum die mannigfachen Versuche, den motorischen Verbrennungsprozeß durch Katalysatoren zu verbessern, durchweg ein negatives Resultat gehabt haben.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß Katalysatoren für die Wandlung zur Verbrennungsreife nur wirksam sind bei einfachen, vollkommen gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Bei allen unvollkommen gasförmigen Kohlenwasserstoffen und erst recht bei allen wärmeunbeständigen Brennstoffen fällt die günstige Wirkung von Katalysatoren weg bzw. erstreckt sich nur auf die während der Wandlung entstandenen vollkommenen Gase.

Verbrennungstechnisch kann jeder feste Stoff als Katalysator wirken, und es ergeben sich unter diesem Gesichtspunkt 3 Arten von Katalysatoren:

1. Die mineralischen Baustoffe der Feuerungen und ebenso die mineralischen Rückstände der Verbrennung selbst.
2. Die metallischen Baustoffe der Feuerungen und Motoren, und die feuerbeständigen Metalloxyde.
3. Kohlenstoff.

Während das Gleichgewicht der beiden zuerst genannten mit Luft sich gar nicht oder nur sehr langsam ändert, kann die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes mit Sauerstoff in keinem Fall vernachlässigt werden. Aber da diese Reaktionsgeschwindigkeit immer kleiner ist als die der gewöhnlichen chemischen Wandlung, so wirkt bei jeder Verbrennung der glühend ausgeschiedene Kohlenstoff zunächst katalytisch. Wir haben somit bei jeder Verbrennung zu unterscheiden zwischen „Fremd-Katalysatoren“ und dem durch die Verbrennung selbst geschaffenen „Autokatalysator“, d. i. Kohlenstoff.

Die Fremdkatalysatoren sind immer feste Stoffe von beschränkter Oberfläche. Ihre katalytische Wirkung beruht auf einer Wechselbeziehung zwischen chemischer Art und Temperatur. Dies vorausgeschickt, besteht kein grundsätzlicher Unter-

schied zwischen ihnen, jeder feuerbeständige Stoff kann zum Katalysator werden.

Der Autokatalysator Kohlenstoff dagegen zeigt eine andere Abstufung seiner Wirkung. Da keine Kohlenstoffverbindung unbegrenzt wärmebeständig ist, so treten Kohlenstoffabscheidungen bei jeder Wandlung zur Verbrennungsreife auf, und es ergeben sich Unterschiede nur in bezug auf die Größe und Beschaffenheit der Oberfläche, mit welcher der ausgeschiedene Kohlenstoff als Katalysator wirksam wird. In dieser Hinsicht nun ergeben sich alle nur denkbaren Abstufungen, die am besten gekennzeichnet werden durch die beiden gegensätzlichsten Formen:

1. Die wärmeunbeständigen Brennstoffe bilden autokatalytischen Kohlenstoff in fester, grober Form, gemeinhin als „Koks“ bezeichnet.

2. Die wärmebeständigen einfachen Kohlenwasserstoffe bilden autokatalytischen Kohlenstoff in feinsten Form und von größter Oberfläche: die leuchtende Flamme.

Für den ausgeschiedenen Kohlenstoff trifft also im Fall 2 größte Oberfläche mit bester Oberflächenbeschaffenheit zusammen, während im Fall 1 die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Das bedingt ebenso große Unterschiede und Gegensätze in der Wandlungsgeschwindigkeit von Kohlenstoff zu Wassergas. Diese Geschwindigkeit hat beispielsweise in einer Gasflamme die Größenordnung von tausendstel Sekunden, während sie in einer Kohlenfeuerung je nach Stückgröße des Brennstoffes die Größenordnung von Minuten und Stunden haben kann.

Der glühende Kohlenstoff ist natürlich auch in der leuchtenden Flamme kein wahres Gas. Aber nach seiner Entstehung in der Flamme ist seine Verteilung eine so äußerst feine und seine Oberfläche eine so unendlich große und wirksame, daß daneben auch das feinste glühende Koksteilchen in einer Staubfeuerung wie ein „grober“ Katalysator erscheint.

Die katalytische Wirkung des Kohlenstoffs in der Flamme ist demzufolge auch um so stärker, je geringer seine Menge und Teilchengröße ist, also je weniger die Flamme tatsächlich eine leuchtende ist. Bei wirklich leuchtender Flamme dagegen ist die wirksame freie Oberfläche des Kohlenstoffs schon geringer und es gelangt deshalb nicht aller Kohlenstoff, der aus Kohlenwasserstoffen abgeschieden wurde, restlos zur Wassergasbildung. Bei „überfetteten“ Flammen (Benzin, Benzol) geht deshalb ein Teil des Kohlenstoffs sichtbar durch die Flammenzone hindurch und

ballt sich beim Austritt wieder zum Anfangsstadium des groben Kohlenstoffs, d. i. Ruß, zusammen.

Faßt man die Beeinflussung der Verbrennung durch Katalysatoren zusammen, so ergibt sich, daß Fremdkatalysatoren in allen Feuerungen gegeben sind, da diese immer einen Raum darstellen, dessen Wandungen hohe Temperaturen annehmen. Für die Verbrennungsmotoren trifft dies wegen der Wasserkühlung nicht zu, so daß hierbei praktisch Fremdkatalysatoren überhaupt nicht wirksam werden¹.

Autokatalytisch wirkender Kohlenstoff dagegen bildet sich bei jeder Art der Verbrennung, in den Kohlenfeuerungen sogar in quantitativ meßbarer Menge. In den Motoren tritt solcher Kohlenstoff in beiden Formen auf: in feinsten Verteilung bei der Wandlung des Brennstoffs, in grober, fester Form als glühender Ölkoks. Die Verbundenheit von Fremdkatalysatoren und Autokatalysator wird am besten verwirklicht bei der flammenlosen Verbrennung.

Die flammenlose Verbrennung. Eine flammenlose Verbrennung wird im einfachsten Falle bewirkt, wenn man das aus einem „Brenner“ ausströmende Gas in eine poröse Scheibe von nicht zu großer Dicke eintreten läßt und sodann auf der dem Brenner abgewendeten Seite der Scheibe zur Entzündung bringt. Es bildet sich dann zuerst eine Flamme. Aber in demselben Maße, wie sich der Katalysator erhitzt, zieht sich die Flamme in die Scheibe zurück und verschwindet schließlich vollständig.

Die Verbrennung vollzieht sich sodann in einem sehr dünnen Flächenelement, welches im Schnittpunkt der Zündgeschwindigkeit mit der abnehmenden Strömungsgeschwindigkeit des Gas-Luftgemisches liegt. Da die Strömungsgeschwindigkeit des Gases durch den Widerstand des Katalysators sehr schnell sinkt, so liegt dieses Flächenelement sehr nahe der Eintrittsstelle des Gases.

Die Brennstoffgeschwindigkeit (Strömungsgeschwindigkeit) ist beim Austritt des Gases aus dem

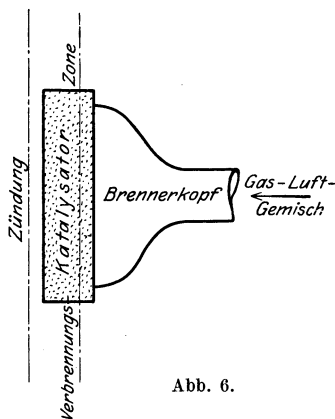


Abb. 6.

¹ Eine Ausnahme bildet bei den Glühkopfmotoren der Glühkopf, der indessen, was seine Fläche betrifft, nur einen Bruchteil der gesamten Oberfläche der Verbrennungskammer darstellt.

Brenner die gleiche wie bei Verbrennung mit Flamme. Da sie indessen durch den Widerstand des Katalysators sehr rasch absinkt und jede Pore des Katalysators ein konstantes Volumen darstellt, so wird bei der flammenlosen Verbrennung die Auflösung einer Verbrennung bei konstantem Druck in unendlich viele kleine Verbrennungen bei konstantem Volumen verwirklicht. Ein Flammenweg ist bei diesem Vorgang wohl vorhanden, aber er ist dermaßen verkürzt, daß die Länge der Flamme nicht mehr bemerkbar ist: der Vorgang erfolgt augenscheinlich flammenlos.

Fremde und autokatalytische Wirkung finden dabei gleichzeitig statt und ergänzen sich gegenseitig. Der Fremdkatalysator, als welcher sich die poröse Scheibe darstellt, bewirkt vermöge seiner hohen Temperatur eine sehr rasche Zersetzung der Kohlenstoffverbindungen. Er bewirkt aber auch gleichzeitig durch seine große Oberfläche, daß sich der Kohlenstoff in feinsten Form absetzt und autokatalytisch wirkt. Abscheidung des Kohlenstoffs und Wassergasbildung erfolgen deshalb ohne erkennbaren zeitlichen Verzug.

Der Widerstand des Katalysators gegen die Gasbewegung verzögert den Zustandsausgleich der gasförmigen Verbrennungsprodukte gegenüber der atmosphärischen Luft. Praktisch gesprochen verzögert er also den Temperatúrausgleich und damit die Wärmeausnützung. Der Katalysator wird dadurch selbst zum Wärmespeicher in weit höherem Maße als die Wandung einer gewöhnlichen Verbrennungskammer. Nur die Abstrahlung gegen die Umgebung, also gegen das zu erwärmende Objekt, schafft darin einen Ausgleich. Trotzdem stellt die flammenlose Verbrennung immer noch sehr hohe Anforderungen an das Material der Kesselwandungen usw., die einer solchen Wärmeleistung ausgesetzt werden.

Die flammenlose Verbrennung ist anwendbar nur auf vollkommene Gase, bedingungslos sogar nur auf die verbrennungsreifen Gase Kohlenoxyd und Wasserstoff. Bei leichten, vollkommen gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist die katalytische Beschleunigung der Wandlungsgeschwindigkeit so groß, daß Störungen durch Kohlenstoffabscheidung sich praktisch nicht bemerkbar machen. Wohl aber gilt dies für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, so daß die flammenlose Verbrennung auf Brennstoffe, wie sie in der Ölfeuerung verwendet werden, nicht ausgedehnt werden kann.

Der wirtschaftliche und technische Vorzug der flammenlosen Verbrennung liegt in erster Linie darin, daß die Brennstoff- (Gas-)

Geschwindigkeit und die Luftgeschwindigkeit im Katalysator völlig gleich und nahezu gleich Null sind. Es ergibt sich deshalb wie bei keiner anderen Form der Verbrennung eine vollendete Durchmischung von Luft und Gas und man kommt deshalb mit geringstem Luftüberschuß aus. Da die Wandlung zum Wassergas durch den Katalysator außerordentlich beschleunigt wird, so erreicht man höchste Verbrennungsgeschwindigkeiten und höchste Temperaturen:

Kohlenoxyd . . .	∞ 2100°
Wasserstoff . . .	∞ 1950°
Methan	∞ 1850°

Die Vorteile der flammenlosen Verbrennung sind so große, daß es nahe liegt, sie — wenigstens teilweise — auch für andere Brennstoffe als vollkommene Gase nutzbar zu machen, also für die bei der Wandlung sich bildenden Gase.

Die Wandlungen aller Verbrennungskammern, die nicht wassergekühlt sind, haben immer katalytische Wirkung. Einem Einbau von besonderen Katalysatoren in Feuerungen steht jedoch entgegen, daß der wirksamste Katalysator immer quer zu der Bewegung des Brennstoffs stehen muß, und daher einen Widerstand darstellt. Aus diesem Grunde sind besondere technische Katalysatoren, sog. „Feuergitter“, im allgemeinen nur in Gasfeuerungen zu gebrauchen, in Ölfeuerungen, besonders auch Kohlenfeuerungen aber nur in jener Zone der Verbrennung, wo die Wandlung des Brennstoffes zum Wassergas nahezu vollendet ist.

Die Verbrennung mit Flamme. Die Flamme — ein glühender Gasstrom — ist das allgemeinste äußere Kennzeichen der Verbrennung. Da die Beobachtung der Flamme mit zu den ältesten Erkenntnissen gehört, so betrachtete man bis in die Neuzeit Verbrennung und Flamme als zwei voneinander untrennbare Begriffe. Indem man die Abhängigkeit gasförmiger Reaktionen von Katalysatoren anerkennt, kann man viel eher die Flamme diesen katalytischen Vorgängen mit unterordnen als umgekehrt.

Gegenüber der vollkommen katalytischen flammenlosen Verbrennung bedeutet die Flamme immer eine raum-zeitliche Dehnung der Reaktion.

Nur beim Wassergas vollzieht sich in der Flamme ausschließlich die Verbrennung und kein anderer chemischer Vorgang (keine Wandlung). Die Wassergasbestandteile haben die gleiche Verbrennungswärme per Volumeinheit und die gleiche Art der Flamme. Ihre Flamme wird als „nicht leuchtende“ oder „blaue“ Flamme bezeichnet. Bei dieser Übereinstimmung in der äußeren Erscheinung kann man diese Flamme ebensogut als die „Flamme

des Sauerstoffs“ bezeichnen, der in Kohlenoxyd oder Wasserstoff verbrennt. Für alle anderen, noch nicht verbrennungsreifen Gase vollzieht sich die Flammenentwicklung immer so, daß sie zeitlich und räumlich zerfällt in die Bildung und Verbrennung von Wassergas. Solche Flammen sind immer leuchtende, und sie müssen bei gleicher Gas-Luftgeschwindigkeit folgerichtig immer länger sein als die Flamme der Wassergasbestandteile.

Für die Bildung und Entwicklung der Flamme sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. der vollkommene Fall oder das Prinzip des nicht leuchtenden Bunsenbrenners. Gas und Luft entströmen mit der gleichen Geschwindigkeit, also in vollendeter Mischung dem Brenner. Das Gemisch entzündet sich im Schnittpunkt der Zündgeschwindigkeit mit der im Abstände vom Brenner rasch abnehmenden Strömungsgeschwindigkeit.

Technisch ist dieser Fall gegeben bei den Gasfeuerungen, weniger vollkommen bei den Ölfeuerungen;

2. der allgemeine Fall oder das Prinzip des leuchtenden Bunsenbrenners. Das Gas entströmt dem Brenner mit einer gewissen Geschwindigkeit, während die Luft (die Atmosphäre) relativ zum Brenner die Geschwindigkeit Null besitzt. Da die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Abstand vom Brenner rasch abnimmt, umgekehrt aber der durch die Verbrennung entstehende natürliche Zug der Luft in der Umgebung des Brenners eine Geschwindigkeit erteilt, so ergibt sich für die Mischung von Gas und Luft eine Resultante beider Geschwindigkeiten. Der Ausgleich und damit die Vermischung von Gas und Luft wird aber niemals so vollständig sein wie im vollkommenen Fall.

Diese Flamme ist deshalb immer länger als die vollkommene und in ihrer Entwicklung auch nicht gleichmäßig, weil die Gemischgeschwindigkeit (Resultierende) niemals streng konstant sein kann. Eine solche Flamme kann sich deshalb ebensowohl dehnen wie kürzen, und ebenso treten auch Richtungsdissonanzen in der Luft auf. Das alles bewirkt Erscheinungen, die in ihrer Gesamtheit als das „Flackern“ der Flamme bezeichnet werden.

Dieser Fall ist der allgemeine, weil er für jede kontinuierliche Verbrennung, also für jede Feuerung gilt. So z. B. entwickelt jedes Flächenelement der stückigen oder staubförmigen Kohle Gas und wird dadurch zum „Brenner“.

Ein brennbares Gas kann immer nur zwei Arten von Bestandteilen enthalten:

1. Verbrennungsreife Wassergasbestandteile.
2. Nicht verbrennungsreife Kohlenwasserstoffe.

Die Entwicklung (Länge) der Flamme wird bestimmt nicht allein durch die Menge der Kohlenwasserstoffe, sondern auch durch ihr Molekulargewicht (Kohlenstoffdichte). Beides findet seinen Ausdruck in der Wassergasmenge, die aus einem Kohlenwasserstoff C_nH_m entsteht. Je größer diese Menge ist, um so größer sind Zeit und Weg der Wandlung, die sich in der Flamme vollzieht. Dem Sinne nach läßt sich also die Länge einer Flamme darstellen wie folgt:

Tabelle 8.

Kohlenwasserstoff:	Verhältnis des Kohlenwasserstoffvolumens=1 zu dem daraus entstehenden Volumen $CO+H_2$.
Allgemein für C_nH_m	$1 : (n \cdot CO + m/2 H_2) = 1 : (n + m/2)$
Benzin C_6H_{14}	$= 1 : 13$
Benzol C_6H_6	$= 1 : 9$
Methan C_1H_4	$= 1 : 3$

Es ergibt sich daraus z. B., daß die Gase von größtem Molekulargewicht, also die durch Vergasung entstehenden, unvollkommenen Gase, wie Benzin und Benzol, die keine Wassergasbestandteile beigemischt enthalten, die längsten Flammen ergeben müssen, während Leuchtgas, welches zur einen Hälfte aus Wassergasbestandteilen, zur anderen aus Methan besteht, eine viel kürzere Flamme ergibt.

Der vollkommene Fall oder der nicht leuchtende Bunsenbrenner.

Die Entwicklung der Flamme im nicht leuchtenden Bunsenbrenner läßt zwei Zonen erkennen, die zwei zeitlich und räumlich getrennten Vorgängen entsprechen.

In der inneren Zone ABC findet nur die Wassergasbildung statt oder, bildlich gesprochen, die „Karbrierung“ des Sauerstoffes zu Kohlenoxyd. Es wird also nicht die tatsächliche Verbrennungstemperatur erreicht, sondern eine niedrigere, bei Leuchtgas beispielsweise 1500° . Diese Zone der Wassergasbildung ist kurz und äußerlich farblos (blau). Der in der inneren Zone verbrauchte Sauerstoff ist spezifisch Primärsauerstoff (Primärluft).

Das aus der inneren Zone ACB in die äußere Zone $DACB$ übertretende Gasgemisch enthält nur die Produkte der Wassergasreaktion und Stickstoff, aber keinen freien Sauerstoff.

Die verbrennungsreifen Produkte dieses Gemisches werden in der äußeren, außerordentlich dünnen Zone $DACB$ verbrannt mit

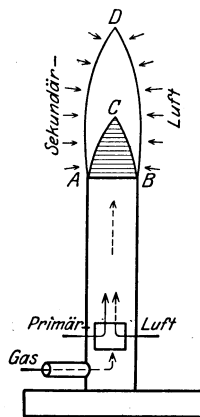


Abb. 7.

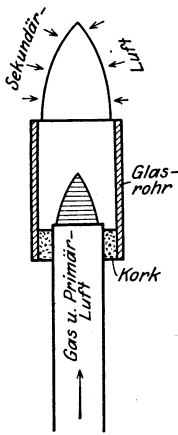
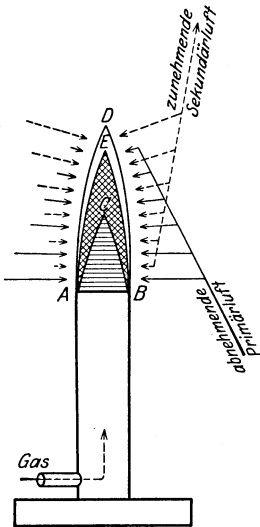


Abb. 8.



1. Zone *ACB*: Wassergasbildung wie im vollkommenen Falle, aber gedehnt und unvollkommen.
2. Zone *ADBE*: blauer Saum, entsprechend Zone *ADBC* im vollkommenen Falle.
3. Zone *AEB*: Leucht-Zone, durch unvollkommene Wandlung ausgedehnter Kohlenstoff.

Abb. 9.

der aus der Atmosphäre zuströmenden Luft. Diese Luft, deren Zustrom sich von selbst stöchiometrisch regelt, ist spezifische Sekundärluft. In dieser Zone erst wird die wirkliche Verbrennungstemperatur erreicht, bei Leuchtgas z. B. 1800° .

Die getrennte Bildung und Verbrennung von Wassergas in der Bunsenflamme läßt sich experimentell nachweisen, wenn man auf die Mündung des Brenners mittels eines durchbohrten Korks ein Glasrohr aufsetzt. Dann vollzieht sich die Wassergasbildung nach wie vor unmittelbar am Brenner mittels der Primärluft. Die Verbrennung des Wassergases dagegen setzt erst am anderen Ende des Glasrohrs, also in zeitlichem und räumlichem Abstand ein.

Diese experimentelle Anordnung stellt sodann die Vergasung von Kohlenwasserstoffen dar, also das Prinzip des Generators in idealer Vollendung.

Der allgemeine Fall oder der leuchtende Bunsenbrenner. Auch im allgemeinen Fall muß die Wandlung zum Wassergas der Verbrennung vorangehen. Aber weder die Primärluft noch die Sekundärluft haben in diesem Fall eine endliche Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der atmosphärischen Luft relativ zum Brenner ist gleich Null, und erst der durch die Verbrennung entstehende natürliche Zug erteilt der Luft eine gewisse Geschwindigkeit, aus welcher die Gas-Luftgeschwindigkeit resultiert.

Die Folge ist, daß die Wassergasbildung niemals so schnell verläuft wie im vollkommenen Fall. Es geht deshalb unvergaster Kohlenstoff durch die Zone der Wassergasbildung hindurch und gelangt in die Verbrennungszone, wo er zum Glühen (Leuchten) kommt. Die beiden Zonen werden dadurch nicht bloß gedehnt, sondern überhaupt nicht örtlich so scharf abgegrenzt sein wie im vollkommenen Fall.

Die Geschwindigkeit der atmosphärischen Luft muß nicht nur von Null auf einen endlichen Wert gebracht werden, sondern sie muß sich auch von Anfang an teilen in die beiden Ströme von Primär- und Sekundärluft, von denen jeder seine eigene Geschwindigkeit hat. Die Sekundärluft ist dabei im Vorteil, weil ihr für den Geschwindigkeitsausgleich immer mehr Zeit und Weg zur Verfügung stehen wie der Primärluft. In jedem Fall können sich aber nicht scharf getrennte Zonen von Wassergasbildung und Wassergasverbrennung herausbilden. Die Zone der Wassergasbildung dehnt sich vielmehr in die Verbrennungszone hinein, und es müssen sich daraus Dissonanzen ergeben in den Geschwindigkeiten von Primärluft und Sekundärluft. Alles Wassergas verbrennt mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der es sich bildet. Aber die Wandlung des Gases zu Wassergas kann dabei jeden Grad von Unvollkommenheit haben. Das Leuchten der Flamme ist nur auf unvollkommene Wandlung, nicht auf unvollkommene Verbrennung zurückzuführen.

Diese Unvollkommenheit der Wassergasbildung wird zunehmen mit dem Molekulargewicht des gasförmigen Brennstoffs oder allgemein gesprochen mit dem oben (S. 24) genannten Quotienten der Gaszusammensetzung. Die Unvollkommenheit der Wandlung erreicht deshalb ihr Maximum bei den überfetteten Flammen der unvollkommenen Gase (Benzin und Benzol).

Entwicklung und Richtung der Flamme. In jeder Flamme vollzieht sich als chemische Bewegung die Bildung und Verbrennung von Wassergas. Diese chemische Bewegung muß sich unmittelbar fortsetzen in eine mechanische Fortbewegung der Verbrennungsprodukte. Die Bewegung ist ihrer Art nach eine Diffusion der Verbrennungsprodukte in das Volumen ∞ der atmosphärischen Luft. Da die heißen Verbrennungsprodukte immer spezifisch leichter sind als die atmosphärische Luft, so erfahren sie einen Auftrieb, der als der „natürliche Zug“ bezeichnet wird. Bei vollständig freier Entwicklung wird deshalb jede Flamme der Richtung des natürlichen Zuges folgen, d. h. vom Brenner aus senkrecht nach oben gerichtet sein. Dies gilt für jeden Brennstoff ohne Unterschied, den man an der Luft frei abbrennen läßt. Die technischen Feuerungen gestatten keine solche freie Flammenentwicklung; denn die Objekte, welche bestimmt sind, den aus der Flamme sich entwickelnden Wärmestrom auszunutzen, sind in den meisten Fällen nicht vertikal, sondern horizontal oder mit Neigung zur Horizontalen gegliedert. Dies gilt z. B. für die Dampfkesselsysteme fast ausnahmslos. Die Anforderungen an eine möglichst vollkommene Wärmeausnutzung

erfordern überdies die Anwendung von Widerständen. Diese Widerstände wirken doppelt:

- a) mechanisch als Richtungswiderstände;
- b) thermisch durch das Temperaturgefälle, das sie gegen den heißen Gasstrom darstellen.

Diese Widerstände dürfen nicht in die Entwicklungszone der Flamme hineinragen, weil sonst die Wandlung des Brennstoffes zum Wassergas immer eine unvollkommene bleibt. Es ist deshalb widersinnig, wenn man bei Dampfkesseln überhaupt von „feuerberührten“ Flächen spricht. Nicht die Flamme soll die Kesselfläche erwärmen, sondern nur der sich aus der Flamme entwickelnde Wärmestrom. Das Dampfkesselflammrohr z. B., welches für die Wärmeausnutzung ideal erscheint, ist das stärkste Hindernis für die ungestörte Entwicklung langer Flammen. In dieser Hinsicht wird praktisch immer ein Widerspruch zwischen vollkommener Verbrennung und bester Wärmeausnutzung bestehen bleiben. Für die Verbrennung ist ein thermischer Widerstand von hoher Temperatur, also ein schlechter Wärmeleiter (Schamotteauskleidung des Verbrennungsraumes) das Beste, während für die Wärmeausnutzung umgekehrt gute Wärmeleiter, insbesondere metallische direkt von Wasser berührte Flächen als das Beste erscheinen (Flammrohr- und Wasserrohrkessel).

Aber selbst, wenn die vollkommene Trennung von Verbrennung und Wärmeausnutzung gewahrt ist, läßt sich eine Rückwirkung der Richtungswiderstände auf die Flamme nicht vermeiden. Die Flamme wird immer mehr oder weniger aus ihrer natürlichen Richtung in diejenige des Zuges „umgebogen“. Daraus ergeben sich stets Dissonanzen zwischen Wandlungsgeschwindigkeit und Luftgeschwindigkeit, d. h., eine unvollkommene Wandlung zur Verbrennungsreife. Diese Unvollkommenheit mag mengenmäßig noch so gering sein, grundsätzlich vorhanden ist sie in allen technischen Feuerungen und äußerlich zu erkennen an dem Leuchten der Flammen.

Diese nachteilige Rückwirkung der Wärmeausnutzung auf die Flammenrichtung wird sich um so weniger bemerkbar machen, je geringer die Länge der Flamme ist. Es ist deshalb immer vorteilhaft, eine große Flamme in möglichst viele kleinere zu zerlegen. Das typische Beispiel und Gegenbeispiel dafür ist die Verfeuerung von Kohlen in Staubform bzw. in Stücken.

Formen der Verbrennung.

5. Die Zustandsänderung der Gase.

Die „wahre“ Verbrennung ist eine rein gasförmige Reaktion. Das gleiche gilt aber auch schon für die letzten Stufen der Wandlung. Alle Verbrennungsvorgänge werden deshalb gesetzmäßig erfaßt durch die Zustandsänderung der beteiligten Gase. Damit ist aber das Wesen der Verbrennung noch nicht gegeben. Man muß vielmehr diesen Erscheinungen eine Auslegung geben, die uns erkennen läßt, welche Zustandsänderungen unmittelbar mit der Verbrennung zusammenhängen und welche Zustandsänderungen als ihre Folge zu betrachten sind. Ins Praktische übersetzt ist dies die gleiche Unterscheidung wie zwischen Verbrennung und Wärmeübertragung (Ausnutzung der Wärme).

In einem Gas oder Gasgemisch von konstantem Volumen, dessen Zustandsgleichung lautet

$$p_1 \cdot v = R \cdot T_1,$$

vollzieht sich eine Zustandsänderung, gekennzeichnet durch die Gleichung

$$p_2 \cdot v = R \cdot T_2$$

durch Änderung der Temperatur. Diese Änderung kann auf zweierlei Weise erfolgen:

1. in passiver Form dadurch, daß dem Gas oder Gasgemisch von außen Wärme zugeführt oder Wärme entzogen wird;

2. in aktiver Form dadurch, daß in einem Gasgemisch eine chemische Gleichgewichtsänderung eintritt, die mit einer Wärmetönung verbunden ist.

Die Verbrennung ist die typische und wichtigste Form einer aktiven Zustandsänderung mit positiver Wärmetönung. Sie ist aber in ihrem zeitlichen Ablauf immer zwangsläufig mit passiven Zustandsänderungen verbunden. Diese Verbundenheit ist sowohl theoretisch wie praktisch ihr bedeutsamstes Merkmal. Also nur wenn man die aktive Zustandsänderung aus dieser Verbundenheit heraushebt, läßt sich das eigentliche Wesen der Verbrennung erkennen.

Die aktive Zustandsänderung. Der ideale Fall der aktiven Zustandsänderung wäre gegeben, wenn man Wassergasbestandteile mit genau der theoretischen Menge Sauerstoff in einem fest umgrenzten Raum verbrennt, dessen Wandungen vollständig wärmeundurchlässig sind und unter der weiteren Annahme, daß keine Umkehrung der Verbrennung (Dissoziation von Kohlensäure und Wasserdampf) stattfindet. In diesem Idealfall würde die aktive Zustandsänderung unverändert als potentielle Energie bestehen bleiben, es würde sich an der Zustandsgleichung

$$p_2 \cdot v = R \cdot T_2$$

in beliebig langer Zeit nichts ändern.

Dieser ideale Fall besagt, daß die aktive Zustandsänderung sich nur erstreckt auf die an der wahren Verbrennung unmittelbar beteiligten Gase, das sind die Wassergasbestandteile, der Sauerstoff — aber nicht der überschüssige — und die beiden Verbrennungsprodukte Kohlensäure und Wasserdampf. Die aktive Zustandsänderung besteht sodann darin, daß die Reaktionswärme oder „innere“ Energie des Gemisches Wassergas-Sauerstoff restlos umgewandelt wird in fühlbare oder potentielle Wärme und als solche von den Verbrennungsprodukten aufgenommen. Das Wort „Verbrennungswärme“ (Heizwert) ist in diesem Falle nicht so kennzeichnend wie „Reaktionswärme“. Wenn man nämlich von Verbrennungswärme der Wassergasbestandteile spricht, kann man mit gleichem Recht auch von „Verbrennungswärme des Sauerstoffs“ sprechen; denn nur das Gemisch beider Gase kann eine aktive Zustandsänderung erfahren.

Die aktive Zustandsänderung ist eine Potentialbewegung. Sie schafft ein Wärmepotential, welches dargestellt wird durch die Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$. Da das Brennstoff-Sauerstoffgemisch bereits vor der aktiven Zustandsänderung fühlbare Wärme enthält, so ist T_2 , die sog. Verbrennungstemperatur, auch wenn man ganz absieht von der Änderung der spezifischen Wärmen mit der Temperatur, von Dissoziation usw., keine absolute Größe, sondern immer abhängig von der Ausgangstemperatur T_1 . Erhöht man diese, z. B. durch Vorwärmung des Brennstoff-Sauerstoffgemisches, so erhöht sich auch T_2 .

	Wärmeinhalt kcal.	Temperatur °
Vor der aktiven Zustandsänderung	$v \cdot c_{v1} \cdot T_1$	T_1
Aktive Zustandsänderung	x kcal	—
Nach der aktiven Zustandsänderung	$v \cdot c_{v1} \cdot T_1 + x$ kcal	$T_2 = \frac{v \cdot c_{v1} \cdot T_1 + x \text{ kcal}}{v \cdot c_{v2}}$

endlich der atmosphärischen Luft, weil jede Verbrennung — Motor und Feuerung — schließlich in die Luft ausmündet.

Alles das ist „passive“ Zustandsänderung, und es ergibt sich deshalb nur die Frage nach der zeitlichen Folge der beiden Zustandsänderungen. Die Beantwortung dieser Frage ist gleichbedeutend mit der Deutung, welche man den beiden Hauptformen der Verbrennung, bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen, gibt.

Der Unterschied ist gegeben durch die Größe des Raumes in welchem die Verbrennung stattfindet:

1. Konstantes Volumen besagt, daß dieses Volumen von endlicher Größe ist. Der Raum wird erfüllt von n -Mol Verbrennungsprodukt und m -Mol neutralem Gas. n und m sind wohl sehr große, aber doch endliche Werte.

2. Bei konstantem Druck findet die Verbrennung im freien Luftraum statt, dessen Volumen = unendlich ist. Auch wenn man die Molzahl der Verbrennungsprodukte wiederum = n annimmt, also von endlichem Wert, so ist die Molzahl des neutralen Gases, d. h. der überschüssigen Luft nicht mehr ein endlicher Wert, sondern = unendlich.

Die passive Zustandsänderung wird in beiden Fällen sich so gleich an die aktive anschließen. Aber während sie in dem meßbar begrenzten Raum nach Weg und Zeit beschränkt ist, gibt es im unendlichen Volumen der atmosphärischen Luft keine solchen Grenzen.

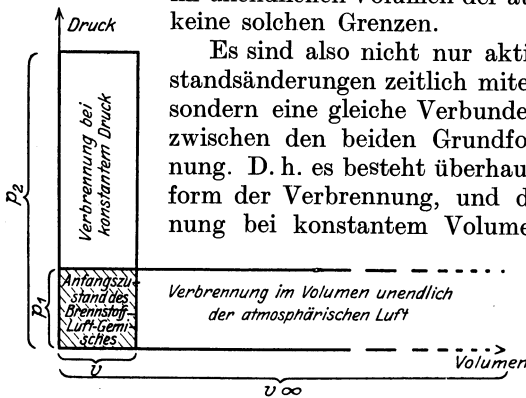


Abb. 11.

Es sind also nicht nur aktive und passive Zustandsänderungen zeitlich miteinander verbunden, sondern eine gleiche Verbundenheit besteht auch zwischen den beiden Grundformen der Verbrennung. D. h. es besteht überhaupt nur eine Grundform der Verbrennung, und das ist die Verbrennung bei konstantem Volumen. Eine aktive

Zustandsänderung ist nur bei konstantem Volumen denkbar. Wenn sich die Wasser-gasbestandteile

mit dem Sauerstoff vereinigen zu den Verbrennungsprodukten, so muß das Potential der Wärme (Temperatur) und des Druckes für einen, wenn auch nur kurzen Zeitraum bestehen bleiben, bevor überhaupt eine Auswirkung, d. i. passive Zustandsänderung

möglich ist. D. h. bei Verbrennung unter konstantem Druck in dem Volumen unendlich der atmosphärischen Luft vollzieht sich für jedes kleinste Teilchen des Brennstoffluftgemisches die aktive Zustandsänderung in genau der gleichen Weise wie bei konstantem Volumen.

Die Verbrennung unter konstantem Druck unterscheidet sich also von der Verbrennung unter konstantem Volumen nur durch die kontinuierliche Verbundenheit von aktiver und passiver Zustandsänderung, aber sie stellt keine selbständige Grundform der Verbrennung dar. Derselbe Vorgang, der sich bei einer motorischen Verbrennung über die ganze Menge des Brennstoff-Luftgemisches erstreckt, vollzieht sich bei der Verbrennung unter konstantem Druck für die kleinsten Teilchen in ununterbrochener Zeitfolge.

Ideal verwirklicht wird diese zeitliche Verbundenheit nur, wenn die Verbrennung unter konstantem Druck unmittelbar im Volumen ∞ der atmosphärischen Luft erfolgt, also z. B. beim Abbrennen eines Brennstoffes in freier Luft. In allen Feuerungen dagegen ist die Verbindung mit dem Luftraum ∞ keine unmittelbare, sondern der Ausgleich wird verzögert durch (gewollte) mechanische und thermische „Widerstände“. Infolgedessen zeigen die technischen Formen der Verbrennung unter konstantem Druck zahlreiche Übergänge und Beziehungen zu der Verbrennung unter konstantem Volumen. Diese Annäherung geht soweit, daß sich eine Verbrennung unter konstantem Druck ebenso wie die Verbrennung unter konstantem Volumen zur Explosion entwickeln kann.

Die Ausnutzung jeder Verbrennung ist gleichbedeutend mit passiver Zustandsänderung. Immer aber, gleichgültig, ob Motor oder Feuerung, muß die aktive Zustandsänderung vollendet sein, bevor die passive beginnt. Der Motor wird nicht „getrieben durch die Verbrennung“, sondern durch die Expansion der Gase nach der Verbrennung, und der Dampfkessel wird nicht erwärmt durch die Flamme, sondern durch den Wärmestrom, der sich aus der Flamme entwickelt.

Die passive oder adiabatische Zustandsänderung. Die passive Zustandsänderung kann sich auf alle Stoffe erstrecken, welche sich innerhalb des Verbrennungsraumes befinden oder diesen Raum umgeben, gleichgültig ob dieser Raum meßbar begrenzt ist, oder, wie bei allen Feuerungen, mit dem unendlichen Volumen der atmosphärischen Luft in dauernder Verbindung steht. Dabei sind grundsätzlich zu unterscheiden:

1. die an der Verbrennung beteiligten Stoffe, also Brennstoff und Luft, welche bei der Wandlung zur Verbrennungsreife beide eine passive Zustandsänderung, im einfachsten Falle Erwärmung, erfahren müssen;

2. verbrennungstechnisch neutrale Stoffe, das sind überschüssige Luft, Wassergehalt, mineralische Bestandteile (Asche) des Brennstoffes und ferner alle Baustoffe, die den Verbrennungsraum umgeben oder sich innerhalb desselben befinden.

Die passive Zustandsänderung kann sich also auf Stoffe jeden Aggregatzustandes erstrecken und im Hinblick darauf sind zu unterscheiden:

1. Die vollkommene oder direkte passive Zustandsänderung umfaßt diejenigen Stoffe, auf welche die Gasgesetze unmittelbar anwendbar sind.

2. Die unvollkommene oder indirekte passive Zustandsänderung umfaßt die festen und flüssigen Stoffe, vor allem also die Brennstoffe selbst.

Die vollkommene passive Zustandsänderung ist ein adiabatischer Vorgang. D. h. der durch die aktive Zustandsänderung neu geschaffene Wärmeinhalt der Verbrennungsprodukte und der bereits vorhandene Wärmeinhalt der anderen Stoffe gleichen sich gegenseitig aus, ohne daß dem gesamten System andere Wärme zugeführt oder entzogen wird. Bei konstantem Volumen ist dieser adiabatische Zustandsausgleich ohne weiteres erkennbar und wird praktisch (in den Motoren) auch annähernd verwirklicht. Bei konstantem Druck dagegen wird der Begriff „adiabatisch“ leicht verwischt, weil das unendliche Volumen der atmosphärischen Luft naturgemäß örtliche und zeitliche Verschiedenheiten in der Temperatur und damit in seinem Wärmeinhalt zeigt. Diese zeitlich und örtlich begrenzten Schwankungen erlauben aber nicht, das unendliche Volumen der Luft anders zu betrachten wie ein meßbar begrenztes, d. h. eines von konstantem Wärmeinhalt.

Da die adiabatische Zustandsänderung, gleichgültig wie groß das Volumen der Verbrennungsprodukte plus der neutralen Gase ist, sich unmittelbar an die aktive Zustandsänderung anschließt, so wird sie zu der wichtigsten Folgeerscheinung jeder Verbrennung. Aber sie ist keineswegs die Verbrennung selbst. Diese ist vielmehr immer und ausschließlich eine aktive Zustandsänderung.

Jede Wärme- oder Arbeitsleistung einer Verbrennung gründet sich auf diese adiabatische Zustandsänderung dadurch, daß man dem unmittelbaren Ausgleich gegenüber der atmosphärischen Luft mechanische (Motoren) oder thermische (Dampfkessel usw.)

Widerstände entgegensetzt. Diese Ausnutzung läßt sich vollständig vergleichen mit dem Niveauegleich, welchem das Wasser auf der Erde zustrebt und welcher im Potential Null, d. i. im Niveau des Meeres endet. Der Wärmemotor läßt sich vergleichen mit dem Mühlenrad oder der Turbine, welche dem ozeanischen Niveauegleich des Wassers einen mechanischen Widerstand entgegensetzt. Der Dampfkessel dagegen verzögert den unmittelbaren Ausgleich dadurch, daß er eine Temperaturzwischenstufe, also einen thermischen Widerstand darstellt, kann also einer „Talsperre“ verglichen werden.

Gekennzeichnet wird die vollkommene passive Zustandsänderung durch den Unterschied zwischen den spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Druck (c_p) und bei konstantem Volumen (c_v), welcher für das Gramm-Mol eines Gases dargestellt wird durch

$$c_p = c_v + R$$

$$R = 0,001985 \text{ kcal/1}^\circ.$$

Da die aktive Zustandsänderung, d. h. die Verbrennung immer bei konstantem Volumen erfolgt, so findet grundsätzlich auch immer eine Arbeitsleistung statt bei der Expansion der Verbrennungsprodukte. Diese adiabatische Arbeitsleistung ist deshalb, wenn auch nicht mengenmäßig, so doch spezifisch in der Feuerung viel stärker ausgeprägt wie in den Motoren. In den Feuerungen findet sie für jedes kleinste Teilchen kontinuierlich statt, während sie in einem Motor durch die begrenzte Kolbengeschwindigkeit zum mindesten verzögert wird.

Man kann dieses auch so ausdrücken, daß man sagt: Bei einem Motor erfolgt der Ausgleich indirekt, d. h. zwischen dem begrenzten Volumen des Verbrennungsraumes und dem unendlichen Volumen der atmosphärischen Luft „schiebt“ sich der Kolben ein. Restlos vollendet wird der Ausgleich erst im Auspuff.

Die adiabatische Arbeitsleistung stellt deshalb die eigentliche Auswertung der Gaskonstante R als einer Energiekonstante dar. Sie erhebt den Ausgleich der aktiven Zustandsänderung und damit die Verbrennung selbst über den Rahmen eines gewöhnlichen Wärmeaustausches hinaus. Da dieser Ausgleich auch im begrenzten Volumen, wo sich Brennstoff und Luft gegenüber dem Raum im Ruhezustand befinden, niemals mit unendlicher Geschwindigkeit erfolgt, so ist die Folge jeder Verbrennung eine Gasbewegung. Jede Verbrennung muß Gasbewegungen wie Strömungen, Wirbel usw. erzeugen. Die einfachste dieser Gasbewegungen ist der „natürliche Zug“ einer Flamme.

Die vollkommene passive Zustandsänderung setzt sich fort —

bei der Verbrennung im Luftraum ∞ sogar zwangsläufig — in eine Bewegung (Vermischung) der Gase durch gegenseitige Diffusion. Die Diffusion ist aber nur eine Folge der passiven Zustandsänderung und nicht diese selbst. Sie ist eine Vermischung von Gasen gleichen Zustands und unterscheidet sich von dem passiven Zustandsausgleich dadurch, daß sie ohne Arbeitsaufwand erfolgt.

Die unvollkommene und indirekte passive Zustandsänderung. Sie erstreckt sich vor allem auf den Brennstoff, besonders wenn dieser den festen oder flüssigen Aggregatzustand besitzt und ist gleichbedeutend mit einer Erwärmung des Brennstoffes durch die Rückwirkung der Verbrennung selbst. Diese Erwärmung ist eine notwendige Voraussetzung für die Wandlung des Brennstoffes zur Reife. Für die Primärluft ist — bei gleichem Anfangszustand — die Geschwindigkeit der passiven Zustandsänderung immer die gleiche, weil sie vollständig den Gasgesetzen gehorcht. Beim Brennstoff müssen die größten Unterschiede in der Geschwindigkeit der Zustandsänderung auftreten.

Nur bei vollkommen gasförmigen Brennstoffen vollzieht sich die passive Zustandsänderung im Brennstoff-Luftgemisch so schnell, daß daraus die höchsten Wandlungsgeschwindigkeiten und die höchsten Brenngeschwindigkeiten resultieren. Schon bei den unvollkommenen Gasen, wie z. B. Benzin, Benzol usw. nimmt die Geschwindigkeit der passiven Zustandsänderung deutlich ab. Für die Allgemeinheit der Brennstoffe aber verringert sich diese Geschwindigkeit um so mehr, je länger diese Brennstoffe brauchen, um bei der Erwärmung und Wandlung den gasförmigen Zustand zu erreichen, sei es nun durch Verdampfung (im System C—H) oder durch Zersetzung (im System C—H—O).

Man kann in dieser Hinsicht den festen oder flüssigen Aggregatzustand auch so deuten, daß das Brennstoffmolekül sein Mol-Volumen nicht einmal annäherungsweise ausfüllt. Schon für Benzin, von welchem ein Liter 730 g wiegt und dem ein Molekulargewicht von rund 140 zukommt, berechnet sich das Verhältnis zwischen Flüssigkeitsvolumen und Gasvolumen zu

$$140 \text{ g Benzin als Gas} = 22,4 \text{ Liter (Mol-Volumen)}$$

$$140 \text{ g Benzin, flüssig} = \frac{140}{730} = 0,192 \text{ Liter}$$

$$\text{Volumenverhältnis: } \frac{\text{Gas}}{\text{Flüssigkeit}} = \frac{22,4}{0,192} = \frac{116,6}{1}$$

Wird das Molekulargewicht eines Brennstoffs größer — gleichgültig ob es nun ein wirkliches oder nur ein angenommenes ist —,

so bewirkt die passive Zustandsänderung bzw. die mit ihr verbundene Wandlung, daß das ursprüngliche Mol-Volumen gar nicht in die Erscheinung tritt. Indem sich nämlich das Molekül bei der Wandlung wiederholt teilt (verjüngt), entstehen Produkte von kleinerem Molekulargewicht, und das dem Brennstoff entsprechende Gasvolumen wird sehr groß.

Praktisch bedeutet dies, daß ein gasförmiger Brennstoff sein Mol-Volumen tatsächlich erfüllt und sich deshalb mit der zugehörigen Primärluft in jedem Zeitpunkt vollkommen vermischt und wandelt. Bei einem festen oder flüssigen Stoff dagegen wird eine so vollkommene Wandlung auch bei feinsten Zerteilung niemals erreicht, weil die Zerstäubung wohl die wirksamsten Oberflächen schafft, aber nicht den „Mol-Abstand“ der Oberflächen voneinander. In einer Staubfeuerung z. B. schwebt ein Teilchen zunächst nicht in dem ihm zukommenden Luftvolumen, sondern ist von anderen Teilchen umgeben bzw. bedrängt. Erst im weiteren Verlauf der Wandlung stellt sich der Mol-Abstand zwischen den einzelnen Teilchen her.

Da die passive Zustandsänderung des Brennstoffs gleichbedeutend ist mit Erwärmung, so zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Erwärmung des Brennstoffes in stärkstem Maße abhängig ist von der Wärmeübertragung durch die Luft, da diese allein und von Anfang an den Gasgesetzen gehorcht. Indem die Luft sich immer schneller und höher erwärmt als der feste oder flüssige Brennstoff, beschleunigt sie dessen passive Zustandsänderung, die sich schließlich in einer „Vergasung“ vollendet.

Am deutlichsten zu erkennen sind diese Vorgänge in der Ölfeuerung und in der Kohlenstaubfeuerung, wo die Erwärmung und Wandlung des Brennstoffes sichtbar abhängig ist von der Länge der Zeit und des Weges. Wird die Brennstoffgeschwindigkeit zu groß, so bleibt die passive Zustandsänderung und die Wandlung unvollkommen. Herausgeschleuderte Teilchen kommen nicht mehr zur Verbrennungsreife.

Am stärksten abhängig von der Erwärmung des Brennstoffes ist die Beschleunigung der Wandlung, wie sie in der Zündung in die Erscheinung tritt. Auch im einfachsten Falle, das ist bei Verbrennung eines vollkommen gasförmigen Brennstoff-Luftgemisches bei konstantem Volumen, muß sich die vom Zündort ausgehende Wandlung radial auswirken in einer Umgebung, die aus unverbranntem Brennstoff und Luft besteht. Schon die Fortpflanzung der Zündung setzt also passive Zustandsänderung in dieser Umgebung voraus. Ohne Wärmefortpflanzung kommt überhaupt keine Fortpflanzung der Zündung zustande

und ohne Druckfortpflanzung zum mindesten keine Beschleunigung der Zündgeschwindigkeit.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die allgemeinste passive Zustandsänderung, d. i. die Erwärmung von Brennstoff und Luft, notwendig ist für die Wandlung. Da die Wandlungsgeschwindigkeit immer begrenzt ist durch die Größe und Konstitution des Brennstoffmoleküls, so ist auch die Auswirkung der passiven Zustandsänderung begrenzt. Höchste Brenngeschwindigkeit, wie z. B. in Gasmotoren, setzt beim Brennstoff kleines Molekulargewicht und vollkommenen Gaszustand voraus, so daß bei der passiven Zustandsänderung die Gasgesetze verwirklicht und damit größte Geschwindigkeiten erreicht werden. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, sehr hochmolekulare Kohlenwasserstoffe und vollends unmöglich, Kohlen bei konstantem Volumen, d. h. in Explosionsmotoren, zu verbrennen.

Indirekt nehmen an der passiven Zustandsänderung im allgemeinsten Sinne auch die Wandungen jeder Brennkammer teil, dadurch, daß sie sich miterwärmen. Diese Erwärmung erfolgt indirekt, d. h. durch die Vermittlung der Gase. Eine Ausnahme davon macht nur die Wärmeübertragung durch Strahlung. Die Erwärmung der Brennkammerwandung ist deshalb wichtig, weil es sich dabei immer um verbrennungstechnisch neutrale Stoffe handelt. Diese nehmen an der passiven Zustandsänderung dadurch teil, daß sie Wärme aufnehmen, sie können aber im zeitlichen Verlauf des ganzen Verbrennungsvorgangs ebenso auch wieder Wärme abgeben und damit indirekt die passive Zustandsänderung des Brennstoffes befördern. Die Wandungen einer Brennkammer haben deshalb immer die Wirkung eines Wärmespeichers oder richtiger eines Wärmeausgleichers. Diese Wirkung wird bei den kontinuierlichen Verbrennungsvorgängen (Feuerungen) bewußt in Rechnung gestellt. Bei den Motoren dagegen kann die passive Erwärmung der Brennkammerwandungen nicht aufgespeichert und „reflektiert“ werden. Sie muß mit Rücksicht auf das Material sogar ins Gegenteil verkehrt werden: das Kühlwasser nimmt dauernd Wärme auf und entzieht sie unwiederbringlich dem Verbrennungssystem.

Die Wärmeübertragung bei der passiven Zustandsänderung. Die passive Zustandsänderung ist in erster Linie eine Wärmeübertragung. Für die Wärmeübertragung ist es gleichgültig, ob die betreffenden Stoffe verbrennungstechnisch neutral sind oder, wie Brennstoff und Sauerstoff, an dem Verbrennungsgleichgewicht selbst beteiligt sind. Eine ausgezeichnete Stellung bei der Wärme-

übertragung nimmt aber in jedem Falle der Stickstoff ein als der Verbrennungsballast der Luft.

Bei der Wärmeübertragung gibt es drei Arten, welche bei technischen Verbrennungsvorgängen stets gleichzeitig auftreten:

1. Wärmeübertragung durch Leitung;
2. Wärmeübertragung durch Konvektion;
3. Wärmeübertragung durch Strahlung.

Die Wärmeübertragung durch Leitung gilt als die allgemeinste Form. Sie ist indessen zwischen zwei oder mehr Stoffen in reiner Form nur möglich, wenn diese sich im Ruhezustand gegeneinander befinden und sich unmittelbar berühren. Strenge Gültigkeit hat sie deshalb nur für feste Stoffe. Die solchermaßen übertragene Wärmemenge ist abhängig von der Temperaturdifferenz der beiden Stoffe, der Berührungsfläche, der Weglänge und einem spezifischen Geschwindigkeitsfaktor, d. i. der Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit, der von der Art der Materialien abhängt (vgl. S. 28).

Man kann deshalb nicht mehr strenggültig von Wärmeleitung sprechen, wenn sich einer der Stoffe in Bewegung gegen den anderen befindet, und das ist im einfachsten Falle schon dann gegeben, wenn ein fester Stoff sich im Wärmeaustausch mit einem flüssigen oder gasförmigen befindet. An die Stelle der einfach zu erfassenden Wärmeleitung tritt in diesem Falle die kompliziert zusammengesetzte Wärmeübergangszahl oder, wie man sie auch bezeichnet, die „äußere Wärmeleitfähigkeit“¹. Die Wärmeübertragung nähert sich in diesem Fall schon der Form, die man als „Konvektion“ bezeichnet.

Die Konvektion ist ein Transport von Wärme durch die austauschenden Stoffe selbst, indem diese sich in Bewegung gegeneinander befinden. Sie ist deshalb in vollkommener Weise gegeben beim Wärmeaustausch zwischen Gasen. Da das Gleichgewicht der wahren Verbrennung nur gasförmige Phasen aufweist und ebenso die Wandlung nach gasförmigen Produkten hinstrebt, so vollzieht sich der erste Wärmeaustausch bei der Verbrennung größtenteils auf dem Wege der Konvektion und, wie weiter unten noch gezeigt werden soll, auch durch Wärmestrahlung, aber nicht durch Wärmeleitung. Die Wärmeübertragung auf feste Stoffe, wobei die innere Wärmeleitung dieser Stoffe mit in die Erscheinung tritt, ist bereits ein abgestufter, indirekter Vorgang.

Bei flüssigen Stoffen, insbesondere auch flüssigen Brennstoffen, findet ebenfalls Wärmeaustausch durch Konvektion statt, aber

¹ Gröber: Wärmeübertragung. Berlin 1926.

diese Konvektion ist unvollkommener als die der Gase. Bei einem flüssigen Brennstoff z. B., der sich bei der Wandlung erwärmt, wird die Wärmehaufnahme durch Konvektion aber eine zunehmende in dem gleichen Maße, wie eine Verdampfung, also eine Annäherung an den Gaszustand, eintritt.

Bei den festen Stoffen ist eine Wärmeübertragung durch Konvektion nicht vollständig ausgeschlossen, wenn man Molekülschwingungen annimmt. Aber sie ist dem Betrage nach so klein, daß sie nicht in die Erscheinung tritt bzw. in der Wärmeleitzahl schon mit zum Ausdruck kommt. Wenn sich aber ein fester Stoff in Bewegung befindet gegenüber heißen Gasen, wie z. B. in allen Kohlenstaubfeuerungen, so kann man auch von einer unechten oder groben Konvektion des festen Brennstoffes sprechen.

Man kann eine solche unechte oder grobe Konvektion einem festen Stoff auch erteilen, indem man ihn in rotierende Bewegung gegenüber den heißen Gasen versetzt. Dieses Prinzip wird manchmal angewandt bei der Luftvorwärmung, indem man einen rotierenden festen Wärmeaustauscher abwechselnd mit heißen Abgasen und kalter Verbrennungsluft in Berührung bringt (Mechanisierung des Regenerativprinzips).

In jedem Falle ist die Wärmeübertragung durch Konvektion immer schneller als die durch Wärmeleitung. Für alle Verbrennungsvorgänge ist letzten Endes wichtig der Wärmeübergang von heißen Gasen zu kälteren, festen Stoffen. Dabei muß sich mit Notwendigkeit eine Geschwindigkeitsdissonanz ergeben zwischen der „äußeren“ Wärmeübertragung durch Konvektion und der „inneren“ durch die spezifische Wärmeleitfähigkeit des festen Stoffes. Diese Dissonanz macht sich je nach dem praktischen Zweck der Verbrennung in ganz verschiedener Weise bemerkbar.

In einer Dampfkesselfeuerung z. B. soll die Wärmeübertragung mit möglichst großer Geschwindigkeit erfolgen, um sich fortzusetzen in eine Wärmeübertragung von der Kesselwandung auf den Wasserinhalt des Kessels. Im Wasser vollzieht sich die Wärmeübertragung großenteils ebenfalls durch Konvektion (Strömungen), wenn auch nicht mit der Geschwindigkeit wie in Gasen. Da sich indessen zwischen den heißen Gasen und dem Wasser die Kesselwandung befindet mit ihrer verhältnismäßig geringen inneren Wärmeleitfähigkeit, so muß bei der Wärmeübertragung vom Verbrennungsraum zum Kesselinhalt notwendigerweise eine Geschwindigkeitsdissonanz auftreten. D. h. der vollständige Wärmeaustausch der heißen Gase wird sich erst beim Austritt der Gase in die freie Atmosphäre ergeben: Abwärmeverlust. Der natürliche oder künstliche Zug, den man diesen heißen Gasen in der Feuer-

rung erteilt, hat den Zweck, den Gasen — entgegen den mechanischen und thermischen Widerständen — eine zusätzliche Geschwindigkeit zu erteilen und dadurch die Wärmeübertragung zu erhöhen.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse im Motor. Auch hier ist die innere Wärmeleitfähigkeit der festen Wandungen gering. Aber die Wiederholung der diskontinuierlichen Verbrennung durch längere Zeit würde zu Temperaturen führen, denen das Material der Wandungen auf die Dauer nicht standhält, weil die Ableitung der Wärme nach außen zu langsam erfolgt. Man muß deshalb der Wärmeübertragung durch Konvektion auf die Innenseite der Wandung eine ebenso starke Konvektion auf der Außenseite entgegensetzen: Kühlung der Außenwand durch strömendes kaltes Wasser.

Wärmeübertragung durch Strahlung. Die Wärmestrahlung bei Verbrennungsvorgängen ist, soweit sie von festem glühenden Kohlenstoff ausgeht, schon lange bekannt; nach den Strahlungsgesetzen ist sie aber auch für gasförmige Stoffe möglich. Aber erst Schack¹ hat gezeigt, daß die Wärmestrahlung der Verbrennungsprodukte ein sehr hohes Ausmaß erreicht.

Gleichgültig ob die Wärmeausstrahlung ausgeht von festem glühenden Kohlenstoff oder von den Verbrennungsprodukten, ist sie in jedem Falle die unmittelbarste Form der Wärmeübertragung. Dies ist vor allem begründet in der Strahlungsgeschwindigkeit (= Lichtgeschwindigkeit), welche nicht bloß gegenüber der Konvektion, sondern gegenüber allen bei der Verbrennung auftretenden Geschwindigkeiten unendlich groß ist. Bedenkt man ferner die radiale Fortpflanzung der Wärmestrahlung, so erweist es sich, daß die Strahlung als der unmittelbarste Regulator beim Wärmeausgleich wirken muß. Ein künstlicher Eingriff in diese Art des Wärmeausgleichs ist nur teilweise möglich durch Reflektion der Wärmestrahlung. Von diesem Mittel hat die Feuerungstechnik schon seit langem Gebrauch gemacht.

Vom Standpunkt der passiven Zustandsänderung ergeben sich als Intensitätsfaktoren für die Wärmestrahlung:

1. die Temperaturdifferenz zwischen dem ausstrahlenden Stoff von der Temperatur T_2 und dem bestrahlten Stoff von der Temperatur T_1 . Der Einfluß dieser Temperaturdifferenz ist ungleich höher wie bei jeder anderen Form der Wärmeübertragung, denn als Intensitätsfaktor tritt die Differenz der absoluten Temperaturen in ihrer vierten Potenz auf;

¹ Schack; Mitteilung Nr. 55 d. Wärmestelle d. Vereins Dtsch. Eisenhüttenleute.

Temperatur-Intensitätsfaktor der Strahlung = $T_2^4 - T_1^4$.

2. Die Größe der ausstrahlenden Fläche. Diese bedingt schon einen Unterschied zwischen festen und gasförmigen Wärmestrahler. Der feste Stoff hat immer eine begrenzte strahlungsfähige Oberfläche. Da die Strahlungsdichte mit dem Quadrat des Abstandes abnimmt, so ist die von einem festen Stoff ausgehende Strahlung um so intensiver, je kleiner der Raum ist, in welchem sich der feste Strahler befindet.

Die Erfahrung lehrt indessen, daß die Wärmestrahlung gerade in großen und größten Verbrennungsräumen viel stärker in die Erscheinung tritt. Das kann nur erklärt werden durch die Wärmestrahlung der gasförmigen Verbrennungsprodukte. Der gasförmige Aggregatzustand bedeutet auch für die Strahlung eine maximale und ideale Oberfläche eines Stoffes. Für Verbrennungsvorgänge ergibt sich daraus, daß die Wärmestrahlung um so größer wird, je größer die Gasmenge und der von ihr erfüllte Raum ist. Bei dem festen Stoff ist die ausstrahlende Fläche nach Form und Größe immer begrenzt, beim Gas dagegen nicht.

Besteht schon hinsichtlich der Oberfläche ein Unterschied zwischen der Wärmestrahlung von festen oder gasförmigen Stoffen, so besteht ein weiterer und sogar spezifischer Unterschied in bezug auf den Zusammenhang dieser Stoffe mit dem Verbrennungsvorgang selbst.

Die aktive Zustandsänderung kann sich nur in den beiden Verbrennungsprodukten, Kohlensäure und Wasserdampf, auswirken. Bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit den Wassergasbestandteilen wird die Reaktionswärme in fühlbare Wärme der Verbrennungsprodukte übergeführt; es entstehen ganz unvermittelt Gasmoleküle von hoher Temperatur, d. h. stärkste Molekularschwingungen. Die Wärmestrahlung ist der unmittelbarste und erste Ausgleich dieser Molekularschwingungen. Die Verbundenheit von passiver und aktiver Zustandsänderung muß notwendigerweise mit der Wärmestrahlung beginnen.

Kohlensäure und Wasserdampf sind gegenüber anderen Gasen, insbesondere gegenüber den Bestandteilen der Luft durch ein sehr großes Strahlungsvermögen ausgezeichnet. Von beiden Gasen geht deshalb bei der Verbrennung eine sehr starke Wärmestrahlung aus. Da andererseits alle Gase sehr durchlässig sind für Wärmestrahlen (diatherman), so pflanzt sich die von den Verbrennungsprodukten ausgehende Strahlung größtenteils fort bis zu den festen Wandungen der Brennkammer und werden hier absorbiert oder reflektiert. Durch die Reflektion gelangen die

Wärmestrahlen wiederum in das Innere des Verbrennungsraumes und wirken hier aufs neue wärmeausgleichend. Hierauf beruht die Wirkung aller Wärmespeicher, auch wenn sie nicht formvollendete Strahlungsgewölbe sind. Besonders wirksam und sogar notwendig ist die Strahlung bei der Wandlung fester Brennstoffe. Die Wandlung der Kohlen z. B. wird durch die Absorption von Wärmestrahlen sehr stark befördert.

Man kann deshalb die Gasstrahlung als den inneren Wärmeausgleich der Verbrennung bezeichnen, weil sie nach allen Richtungen und mit unbegrenzt hoher Geschwindigkeit erfolgt. Wo dieser Ausgleich fehlt oder nur gering ist, wie z. B. beim Abbrennen eines Stoffes an freier Luft, ist deshalb eine vollendete Wandlung und Verbrennung nur bei einfachsten Stoffen (Gase) möglich, nicht aber bei hochmolekularen festen oder flüssigen Stoffen.

Die Wärmestrahlung des festen Kohlenstoffes steht mit dem gesamten Verbrennungsvorgang in ganz anderem Zusammenhang wie die Wärmestrahlung der Gase. Während die letztere die unmittelbarste Auswirkung der aktiven Zustandsänderung darstellt, ist der ausgeschiedene Kohlenstoff in jedem Falle ein Produkt der Wandlung, aber nicht der Verbrennung. D. h. die Abscheidung und das Erglühen des Kohlenstoffes fallen noch unter die passive Zustandsänderung des Brennstoffes.

Die Wandlung zur Verbrennungsreife muß bei beiden Brennstoffsystemen zur Abscheidung von elementarem Kohlenstoff führen. Zwischen dem festen Kohlenstoff, der sich in grober, dichter Form bei der Verkokung einer Kohle auf dem Rost bildet und dem Kohlenstoff in feinsten Form in der leuchtenden Flamme besteht ein großer quantitativer Unterschied, aber kein grundsätzlicher.

Der bei der Wandlung abgeschiedene elementare Kohlenstoff wird immer erst verbrennungsreif durch die Wassergasbildung. Diese aber ist in ihrer Geschwindigkeit abhängig von der Temperatur und der wirksamen Oberfläche des Kohlenstoffes. Die Temperatur entspricht immer dem Glutzustand, d. h. sie ist stets mit Strahlungserscheinungen, sowohl Wärme- wie Lichtstrahlung, verbunden. Die strahlende Oberfläche des Kohlenstoffes aber kann jede Abstufung zeigen bis zur Annäherung an den Gaszustand. Das letztere ist der Fall in allen leuchtenden Flammen.

Die Wärmestrahlung der leuchtenden Flammen ist somit abhängig von der Menge des in ihr schwebenden Kohlenstoffes:

1. Die Flammenstrahlung nimmt zu mit der Kohlenstoffdichte im Molekül des Kohlenwasserstoffs, d. h. mit der Zunahme des Verhältnisses C : H.

2. Die Flammenstrahlung nimmt ab mit zunehmender Geschwindigkeit der Wassergasbildung, also vor allem mit zunehmender Geschwindigkeit der Primärluft.

Während also bei genügender Geschwindigkeit der Primärluft, d. i. in der nichtleuchtenden Flamme des vollkommenen Bunsenbrenners, der Anteil der Kohlenstoffstrahlung gering ist und nur geringe Unterschiede bei den einzelnen Gasen aufweist, tritt bei ungenügender Geschwindigkeit der Primärluft (leuchtende Flamme) der Unterschied in der Kohlenstoffdichte aufs deutlichste hervor, wie aus den nachfolgenden Versuchen von Haslam und Boyer zu ersehen ist¹:

Tabelle 9. Wärmestrahlung in Prozenten des Heizwertes.

Kohlenwasserstoff	in nichtleuchtender Flamme	in leuchtender Flamme	Kohlenstoffdichte C : H
Methan CH ₄ . .	7,0 %	8,0 %	1 : 4
Äthylen C ₂ H ₆ . .	7,4 %	10,1 %	1 : 3
Azetylen C ₂ H ₂ . .	6,9 %	28,2 %	1 : 1

Bei den festen und flüssigen Brennstoffen liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Gasen. Aber bei ihnen ist die Oberfläche des abgeschiedenen Kohlenstoffs immer eine begrenzte bis zu dem Betrage, daß vornehmlich der Intensitätsfaktor der Oberfläche Einfluß hat auf die Wandlung des Kohlenstoffs zu Wassergas und seine Wärmestrahlung. Bei jeder Art von Kokskohlenstoff ist die Geschwindigkeit der Primärluft immer größer als die Geschwindigkeit der Wassergasbildung. Infolgedessen wird die glühende Oberfläche des Kohlenstoffs nicht nur Wasserdampf aufspalten unter Bildung von Kohlenoxyd, sondern gleichzeitig auch Wärme ausstrahlen. Für die Wärmestrahlung des Kohlenstoffs in Kohlen- und Ölf Feuerungen gilt deshalb folgendes:

1. Die Wärmestrahlung nimmt zu mit der Kohlenstoffdichte im Brennstoffmolekül. Maximum der Kohlenstoffstrahlung bei Koks und Anthrazit, Minimum bei Torf und Holz. Bei Heizölen: Maximum bei schwerem Steinkohlenteeröl, Minimum bei leichtestem Petroleumheizöl.

2. Die Kohlenstoffstrahlung nimmt zu, wenn die freie Oberfläche in ihrem Verhältnis zum Volumen zurückgeht. Stärkste

¹ Haslam, R. T., and M. W. Boyer: Radiation from luminous flames. Massachusetts Inst. of Technol. Serie 191, März 1927.

Strahlung bei großstückigem Koks oder Kohlen, geringste Strahlung in der Kohlenstaubfeuerung.

3. Die Kohlenstoffstrahlung nimmt ab mit zunehmender Geschwindigkeit der Primärluft, d. h. zunehmender Geschwindigkeit der Wassergasbildung. Unterwind oder ganz allgemein Blaswirkung vermindert die Kohlenstoffstrahlung.

Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet ergibt sich die stärkste Kohlenstoffstrahlung bei Verfeuerung von großstückigem Koks (Zentralheizungen), die geringste bei Braunkohlenstaubfeuerungen und Ölfeuerungen.

Gleichgültig, auf welche Weise die Wärmestrahlung des Kohlenstoffs zustande kommt, bedeutet sie immer einen Wärmeverlust, eine Verminderung des Intensitätsfaktors der Temperatur. Sie verringert also grundsätzlich die Geschwindigkeit der Wassergasbildung und hat deshalb einen negativen Einfluß auf den Gesamtverlauf der Wandlung.

Dieser negative Einfluß wird teilweise wieder ausgeglichen dadurch, daß ein Teil der vom Kohlenstoff ausgestrahlten Wärme an den Wandungen der Brennkammer reflektiert wird und so aufs neue in die Wandlungszone gelangt. Die Absorption der ausgestrahlten Wärme dagegen, die für die Ausnutzung der Kohlenfeuerungen als selbstverständlich erscheint und bewußt mit in Rechnung gesetzt wird, muß grundsätzlich die Geschwindigkeit der Gesamtverbrennung verkleinern.

Es besteht also hinsichtlich der Wärmestrahlung des Kohlenstoffs und derjenigen der Verbrennungsprodukte ein bedeutsamer Unterschied, der nicht allein in dem Aggregatzustand begründet ist, sondern in dem Zusammenhang beider Stoffe mit dem Gesamtverlauf der Verbrennung. Die Wärmestrahlung der Verbrennungsprodukte ist die unmittelbarste Auswirkung der aktiven Zustandsänderung, während die Wärmestrahlung des Kohlenstoffs bis zu einem gewissen Grade der Wandlung und damit auch der aktiven Zustandsänderung entgegenwirkt.

6. Einheitlichkeit der Verbrennung — Relativität der Formen.

Die Wandlung zur Verbrennungsreife verläuft wohl für die verschiedenen Brennstoffe je nach Molekulargewicht und Konstitution mit sehr verschiedener Geschwindigkeit, aber sie bedingt für sich allein noch keinen Unterschied in den Formen der Verbrennung. Die Formen der Verbrennung ergeben sich vielmehr daraus, daß die chemische Bewegung der Wand-

lung in Beziehung tritt zu der mechanischen Bewegung des Brennstoffs (Brennstoffzufuhr).

Man unterscheidet bei der Verbrennung zwei Hauptformen:

1. die Verbrennung bei konstantem Druck, welche in ihrer technischen Anwendung die Feuerungen umfaßt;
2. die Verbrennung bei konstantem Volumen, die in den sog. Explosionsmotoren annähernd verwirklicht wird.

Eine Mittelstellung zwischen beiden nimmt der Gleichdruck- oder Dieselmotor ein.

Die Unterscheidung der beiden Hauptformen ist begründet in der Zustandsänderung der Gase. Sie umfaßt sowohl die aktive wie auch die passive Zustandsänderung, also Ursache und Folge. Die beiden Begriffe „konstantes Volumen“ und „konstanter Druck“ geben daher noch keinen unmittelbaren Einblick in die Entstehung der beiden Formen.

Die chemische Bewegung des Brennstoffs (Wandlung) ist, wie oben ausgeführt, bei beiden Formen die gleiche. Ein Unterschied kann somit nur bestehen hinsichtlich der mechanischen Bewegung oder Zufuhr des Brennstoffes. Unter diesem Gesichtspunkt ergibt sich folgendes:

1. Konstanter Druck bedeutet: Verbrennung in unmittelbarer oder mittelbarer Verbindung mit der atmosphärischen Luft. Die atmosphärische Luft hat gegenüber allen Verbrennungseinrichtungen die Geschwindigkeit Null und ihr Volumen hat als unendlich groß zu gelten. Eine Verbrennung in dem stillstehenden, unendlich großen Volumen der atmosphärischen Luft ist nur möglich, wenn der Brennstoff mit einer bestimmten Zufuhrgeschwindigkeit in die Luft eingeführt wird. Die Verbrennung erfolgt sodann kontinuierlich und ist in ihrer Zeitdauer nicht begrenzt.

2. Konstantes Volumen besagt, daß der Luftraum, in dem die Verbrennung stattfindet, allseitig fest umgrenzt, also von beschränkter, meßbarer Größe ist. Sobald der Brennstoff in diesen Raum eingeführt und das Zufuhrorgan geschlossen ist, hat der Brennstoff ebenso wie die Luft gegenüber dem Raume die Geschwindigkeit Null. Die Verbrennung bei konstantem Volumen ist deshalb notwendigerweise ein zeitlich scharf umgrenzter, einmaliger oder diskontinuierlicher Vorgang.

Der Bezugspunkt für die Zufuhrgeschwindigkeit des Brennstoffs, gleichgültig ob diese Geschwindigkeit den Wert Null oder einen endlichen Wert hat, ist ganz allgemein der „Brenner“. Er ist nur in bestimmten Fällen ein wirklicher Brenner, d. h. ein Gasbrenner, nämlich bei den Gasfeuerungen. Aber in über-

tragenem Sinne ist bei jeder Form der Verbrennung ein Brenner vorhanden.

Bei konstantem Volumen z. B. ist das Einlaßventil, durch welches Brennstoff und Luft einströmen, ein „Brenner“. Sobald der Raum gefüllt ist und das Ventil geschlossen wird, haben Brennstoff und Luft gegenüber diesem Brenner als einem ausgezeichneten Punkt des Verbrennungsraumes die Geschwindigkeit Null.

Im allgemeinen Fall, d. h. bei festen und flüssigen Brennstoffen, gibt es einen Brenner nur bei der Kohlenstaubfeuerung und den Ölfeuerungen. Dieser Brenner ist aber nicht echt. Er ist mehr ein Bläser, d. h. er bewirkt, daß die Ölteilchen oder Kohlenstaubteilchen frei in der Tragluft schweben und somit ihre gesamte Oberfläche als freie Oberfläche wirksam wird.

Auf diese freie Oberfläche aber allein kommt es bei festen und flüssigen Brennstoffen an. Die Zufuhrgeschwindigkeit wird bei ihnen erst wirksam dadurch, daß sich bei der Wandlung aus der Oberfläche eine Gasgeschwindigkeit entwickelt. Die rein mechanische Zufuhrgeschwindigkeit des flüssigen oder festen Stoffes dagegen kann so klein sein, daß sie überhaupt zu vernachlässigen ist, wie z. B. bei einem Stück Kohle auf einem feststehenden Rost, oder ganz allgemein beim Abbrennen eines festen oder flüssigen Stoffes an freier atmosphärischer Luft.

Solange ein Brennstoff den festen oder flüssigen Aggregatzustand hat, wird jedes Oberflächenelement zu einem „Brenner“. D. h. die Wandlung bewirkt die Entwicklung einer Gasgeschwindigkeit und damit ganz allgemein eine Zufuhrgeschwindigkeit aus jedem Element der Oberfläche. Je günstiger das Verhältnis von freier Oberfläche zu Volumen ist, um so schneller entwickelt sich diese Gasgeschwindigkeit, wie besonders an dem Vergleich zwischen staubförmiger und stückiger Kohle zu erkennen ist.

Man kann also, wenn man die Beziehung zwischen chemischer und mechanischer Bewegung des Brennstoffes betrachten will, ganz allgemein ausgehen von den Brennstoffen, die schon von Anfang an gasförmig sind, und es ergibt sich sodann folgendes:

1. Das Gas-Luft-Gemisch kann gegenüber dem Brenner die Geschwindigkeit Null haben (bei konstantem Volumen) oder einen Wert von endlicher Größe (bei konstantem Druck).

2. Das Gas-Luft-Gemisch hat stets eine Wandlungsgeschwindigkeit. Diese wird bis zur Zündgeschwindigkeit beschleunigt, wenn die Intensitätsfaktoren der Temperatur und der Oberfläche bis zu einem gewissen Grade wirksam werden.

Diese Wirksamkeit der Intensitätsfaktoren ist entweder gegeben, wie in jeder Verbrennungszone einer Feuerung, oder sie wird in einem Punkt des Gas-Luft-Gemisches, dem Zündort, künstlich durch Fremdzündung (z. B. Zündkerze des Motors) geschaffen. Es besteht also in jedem Falle ein „Zündort“ oder eine Vielheit von Zündorten. Die Beschleunigung der Wandlungsgeschwindigkeit, genannt Zündung, ist, gleichen Zustand der Gase vorausgesetzt, im Zündort bei beiden Formen der Verbrennung die gleiche. Indem der Zündort zum Verbrennungsort wird, pflanzt er

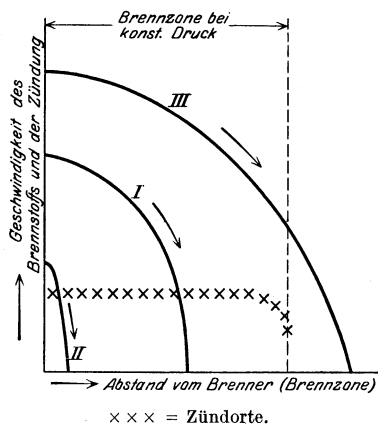


Abb. 12.

seine Wirkung fort auf die benachbarten Teile des Gas-Luft-Gemisches. Bei dieser Fortpflanzung nun ergeben sich Beziehungen zu der Gasgeschwindigkeit des Brennstoffes und damit erst die Unterschiede in den beiden Hauptformen.

Die Beziehung beider Geschwindigkeiten zueinander läßt sich graphisch darstellen, wenn man in einem Koordinatensystem die Geschwindigkeiten als Ordinate einträgt und den räumlichen Abstand vom Brenner als Abszisse.

Es ergibt sich sodann:

1. Verbrennung bei konstantem, d. i. begrenztem Volumen: Brennstoff und Luft haben gegenüber dem Brenner bzw. dem Raum die Geschwindigkeit Null, während der Zündort, der z. B. an der Zündkerze entsteht, sich mit seiner absoluten Geschwindigkeit durch das Gemisch fortpflanzt. Man nennt diese Verbrennung deshalb auch „Verbrennung am Zünder“. Anschaulich gesprochen: Brennstoff und Luft stehen still und der Zündort „wandert“ durch das Gemisch.

2. Verbrennung bei konstantem Druck: Der Brennstoff hat gegenüber dem Brenner eine Strömungsgeschwindigkeit, die sich aber im Abstand vom Brenner sehr rasch der Geschwindigkeit des unendlichen Luftvolumens, d. h. dem Werte Null, nähert. Der Zündort wird erst wirksam, wenn die Brennstoffgeschwindigkeit soweit abgenommen hat, daß sie der Zündgeschwindigkeit gleich wird. Das ist im Schnittpunkt beider Geschwindigkeiten der Fall (Abb. 12 Fall I). In diesem Schnittpunkte wird also die Zündgeschwindigkeit scheinbar gleich Null, oder anschaulich ge-

sprochen: der Zündort steht still, während Luft und Brennstoff „wandern“.

Bei der Verbrennung unter konstantem Volumen ist die Beziehung beider Geschwindigkeiten ganz eindeutig, während bei der Verbrennung unter konstantem Druck sich sehr lehrreiche Grenzfälle ergeben:

1. Die Brennstoffgeschwindigkeit (Gasgeschwindigkeit) sinkt auf den Wert Null herab, wie z. B. beim Ausdrehen eines Gasbrenners. In diesem Falle nähert sich die Zündgeschwindigkeit ihrem absoluten Wert, der Zündort wandert. Der Gasbrenner schlägt beim Ausdrehen zurück und knallt, ähnlich wie bei einer Explosion, d. h. Verbrennung unter konstantem Volumen (Abb. 12, Fall *II*).

2. Die Brennstoffgeschwindigkeit wird z. B. durch höheren Gasdruck vergrößert bis zu dem Betrag, daß der Schnittpunkt von Brennstoff- und Zündgeschwindigkeit außerhalb der Brennzona zu liegen kommt, wo die Intensitätsfaktoren nicht mehr wirksam sind, also keine Zündörter mehr vorhanden sind. In diesem Falle reißt die Zündung ab und die Flamme bläst aus (Abb. 12, Fall *III*).

Bildlich gesprochen kann man sagen, daß der bewegte Brennstoff den Zündort „vor sich herschiebt“, solange bis im Schnittpunkt Brennstoffgeschwindigkeit und Zündgeschwindigkeit gleich werden. Im Schnittpunkt vollzieht sich dann die Zündung für jedes kleinste Brennstoffteilchen in gleicher Weise wie bei einer Verbrennung unter konstantem Volumen, und diese ergibt sich somit auch vom Standpunkt der Zündung als die einheitliche Grundform der Verbrennung. Bezeichnet man die Verbrennung bei konstantem Volumen gemeinhin als „Explosion“, so löst sich die Verbrennung bei konstantem Druck auf in eine Kontinuität von kleinsten Explosionöchen, die im Schnittpunkt stattfinden.

Die Zündung ist kein Vorgang von besonderer chemischer Art, sondern nur ein ausgezeichneter Punkt im zeitlichen Verlauf der Wandlung, nämlich derjenige Punkt, in welchem die Wandlung im Sinne einer Beschleunigung verläuft. Die Zündgeschwindigkeit ist darum außerordentlich variabel, jedenfalls in viel höherem Maße variabel als die Brennstoffgeschwindigkeit. Aus der Beziehung beider Geschwindigkeiten ergeben sich somit folgende für Feuerungen und Motoren gleich wichtige Fragen:

1. Bleibt das Verhältnis zwischen Brennstoffgeschwindigkeit und Zündgeschwindigkeit konstant? Dies muß für alle Formen der Verbrennung verneint werden.

2. Gibt es zwischen den beiden Hauptformen der Verbrennung Übergangsformen? Die Antwort darauf lautet, daß überhaupt keine der beiden Formen sich in reiner Art entwickelt, sondern immer nur Übergangsformen auftreten.

3. Welche Mittel stehen uns zur Verfügung, um die Wandlungsgeschwindigkeit und damit die Brenngeschwindigkeit zu erhöhen?

Die gemeinsame Grundlage für die Beantwortung aller drei Fragen ist gegeben durch die bei der Wandlung wirksamen Intensitätsfaktoren: Wärmegefälle (Temperaturdifferenz) und wirksame Oberfläche (s. S. 25). Beide Intensitätsfaktoren treten in Verbundenheit auf bei der Wärmeaufnahmegeschwindigkeit, die somit zu der wichtigsten Grundlage für die Wandlung wird. Ohne Wärmeaufnahme des Brennstoffes gibt es keine Beschleunigung der Wandlung und ohne Beschleunigung der Wandlung keine Verbrennungsreife.

Dies tritt am deutlichsten hervor bei den Gasen. Gasförmiger Aggregatzustand bedeutet maximale und ideale Oberfläche. Die Wärmeaufnahmegeschwindigkeit ist deshalb bei Gasen nur abhängig von dem Intensitätsfaktor der Temperaturdifferenz. Das Gas erfährt bei konstantem Volumen eine Zustandsänderung (Verdichtung), ohne daß sich die maximale und ideale Oberfläche ändert. Die Verdichtung steigert die Intensivbewegung der Gasmoleküle und bewirkt deshalb eine noch schnellere Aufnahme und Weiterleitung der Wärme. Die adiabatische Kompression von Luft und Brennstoff (Explosionsmotor) oder der Luft allein (Dieselmotor) stellt deshalb das beste Mittel zur Steigerung der Wandlungsgeschwindigkeit dar.

Jede Wandlung eines Brennstoffes, als eine Verkleinerung und Verjüngung des Moleküls, strebt auch für feste und flüssige Stoffe der Auflösung des Moleküls in gasförmige Produkte zu. Unter diesem Gesichtspunkt sind die Brennstoffe ganz allgemein gesprochen „unechte“ Gase, denen ein echtes Gasvolumen in ihren Wandlungsprodukten zukommt. Je schneller sie ihr echtes Gasvolumen erreichen, um so größer ist ihre Brenngeschwindigkeit.

Änderungen im Verhältnis beider Geschwindigkeiten: Explosion. Das Verhältnis zwischen Brennstoffgeschwindigkeit und Zündgeschwindigkeit kann niemals streng konstant bleiben. Selbst wenn man eine solche Konstanz für die Brennstoffgeschwindigkeit annimmt, so liegt es schon in der Natur der Zündgeschwindigkeit als einer chemischen Bewegung, daß sie immer den stärkeren Schwankungen unterworfen ist. Zum mindesten bleibt bei keiner Form der Verbrennung die Anfangsgeschwindigkeit

keit der Zündung bestehen, weil die Zündörter, indem sie zu Verbrennungsorten werden, Wärme ausstrahlen oder ganz allgemein gesprochen, Wärme abgeben. Die dadurch bewirkte Wärmeaufnahme des Brennstoffes muß dazu führen, daß die Wandlungsgeschwindigkeit und damit die Zündgeschwindigkeit nach dem Anzünden zunimmt. Diese Zunahme kann zu einer annähernd konstanten Zündgeschwindigkeit führen, wie bei der Verbrennung unter konstantem Druck, oder zwangsläufig zu einer Beschleunigung wie bei der Verbrennung unter konstantem Volumen. Das letztere bedeutet die Entwicklung einer Verbrennung zur Explosion.

Die Entwicklung einer Verbrennung bei konstantem Volumen zur Explosion soll an dem Beispiel des Gasmotors betrachtet werden.

1. Im ersten Hub saugt der Motor das Brennstoffluftgemisch an. Dieses hat, nachdem sich das Einlaßventil geschlossen hat, gegenüber dem Raume die Geschwindigkeit Null. Eine Wandlungsgeschwindigkeit hat das Brennstoffluftgemisch in jedem Falle, aber sie kann meistens vernachlässigt werden.

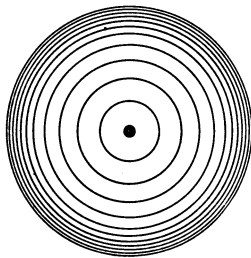
2. Im zweiten Hub wird das Gemisch adiabatisch verdichtet. Dies bewirkt immer eine Steigerung der Wandlungsgeschwindigkeit, die unter Umständen zu vorzeitiger Zündung (Klopfen) führen kann.

3. Theoretisch in dem kurzen Zeitintervall zwischen zweitem und drittem Hub, praktisch aber immer etwas vorzeitig (Frühzündung), erteilt man einem Punkte des Brennstoffluftgemisches eine bis zur Zündung beschleunigte Wandlungsgeschwindigkeit dadurch, daß man die Fremdzündung (Funkenstrecke der Zündkerze) einschaltet. In diesem einen Punkt — Zündort — entwickelt sich nun eine Verbrennung bei konstantem Volumen: aktive Zustandsänderung. Sie geht bei der maximalen und idealen Oberfläche der gasförmigen Stoffe allerschnellstens in passive Zustandsänderung über. Das heißt, der Zündort erzeugt in seiner nächsten Umgebung eine Kugelschale von erhöhter Temperatur und von erhöhtem Druck. In dieser Kugelschale sind die Bedingungen für die Erhöhung der Wandlungsgeschwindigkeit schon bessere als im Zündort. Die Folge ist, daß sich Zündung und Verbrennung mit erhöhter Geschwindigkeit in der Kugelschale fortpflanzen und in der Umgebung eine neue Kugelschale mit noch besseren Bedingungen erzeugen.

Dieser Vorgang setzt sich fort und ergibt eine immer größere Beschleunigung der Zündgeschwindigkeit solange, bis die sich ra-

dial entwickelnden Zündörter die Zylinderwandungen erreicht haben und die Verbrennung damit beendet ist.

Voraussetzung für eine ideale Beschleunigung wäre ein Verbrennungsraum in Form einer Kugel, in deren geometrischem Mittelpunkt der erste Zündort liegt. Diese Voraussetzung wird höchstens bei unfreiwilligen Explosionen, aber auch da nur annähernd erreicht. In Motoren gilt immer nur der Näherungsfall: der erste Zündort ist der geometrische Mittelpunkt einer Halb-



Explosion im kugelförmigen Raum.

Explosion im Verbrennungsraum des Motors.

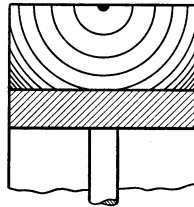


Abb. 13.

• = Erster Zündort (Zündkerze).

kugel, die sich in den Verbrennungsraum

einbeschreiben läßt. Je mehr die Explosion fortschreitet, um so mehr werden die sich entwickelnden Halbkugelschalen „gebrochen“ und damit die Geschwindigkeit der sich fortpflanzenden Zündung gebremst.

Kein Motor könnte „ideale“ Explosions-

entwicklungen auf die Dauer aushalten.

Die Explosion, richtiger gesagt die Zündexplosion, ist somit niemals ein primärer Vorgang, sondern muß sich immer erst aus einer Verbrennung bei konstantem Volumen entwickeln. Unter diesem Gesichtspunkt kann es auch keine idealen Explosionen geben, sondern nur die ideale Entwicklung einer Verbrennung zur Explosion.

Die Entwicklung einer Explosion ist somit in stärkstem Maße abhängig von der Lage des Zündortes und der Größe (Zündradius) und Form des Raumes. Denkt man sich einen zylindrischen Raum, dessen Volumen v sich aus dem Durchmesser d und der Höhe h berechnet zu

$$v = \frac{d^2 \pi}{4} \cdot h,$$

so kann man bei gleichbleibendem Volumen durch fortschreitende Vergrößerung von h und Verkleinerung von d einen Grenzfall schaffen, bei dem überhaupt keine Explosionsentwicklung mehr stattfindet. Anschaulich gesprochen, wird sich keine Explosion mehr entwickeln, wenn man die zylindrische Form des Volumens v „auszieht“ zu einer immer dünner werdenden Röhre.

Neben diesen räumlichen Grundbedingungen ist die Entwicklung einer Verbrennung zur Explosion noch von vielen anderen Einflüssen abhängig, wie z. B. Wärmeleitfähigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der Gase, zeitliche Folge von aktiver und passiver Zustandsänderung usw. Trotzdem ist die Explosionsentwicklung immer am meisten abhängig von der Wandlungsgeschwindigkeit des Brennstoffs.

Die Abhängigkeit erklärt uns:

1. die sog. „Explosionsbereiche“;
2. die Verallgemeinerung der Explosionsmöglichkeit für Brennstoffe jeden Aggregatzustandes; das sind chemisch unvollkommene Explosionen.

Explosionsgrenzen. Der Begriff des „Explosionsbereiches“ oder der „Explosionsgrenzen“ besagt, daß Explosionen nur stattfinden können innerhalb bestimmter Grenzen für das Mischungsverhältnis Brennstoff : Luft.

Eine Verbrennung bei konstantem Volumen entwickelt sich nicht mehr zur Explosion, wenn der Luftüberschuß ein bestimmtes Maß überschritten hat: Verarmung des Gemisches oder „untere“ Explosionsgrenze.

Eine Verbrennung entwickelt sich nicht mehr zur Explosion, wenn bis zu einem bestimmten Betrag zuviel Brennstoff in dem Gemisch vorhanden ist: „obere“ Explosionsgrenze (übersättigtes Gemisch).

Grundlegend für den zwischen beiden Grenzen liegenden Explosionsbereich ist natürlich das stöchiometrische Verhältnis von Brennstoff und Luft. Aber dieses Verhältnis ist keineswegs allein ausschlaggebend, wie schon daraus hervorgeht, daß die stärksten Explosionswirkungen in der Nähe der oberen Grenze, also bei etwas Luftmangel, beobachtet werden.

Daß überhaupt Explosionsbereiche bestehen, die über oder unter das theoretische Mischungsverhältnis von Brennstoff und Luft hinausgehen, wird durch die stöchiometrischen Verhältnisse wohl begründet, aber keineswegs vollständig erklärt. Entscheidend für die Explosionsbereiche ist vielmehr die Wandlungsgeschwindigkeit des Brennstoffes. Diese Geschwindigkeit ist für ein und denselben Brennstoff abhängig von dem Zustand des Gasgemisches, also von Druck und Temperatur. Als weiterer qualitativer Faktor kommt noch hinzu der Einfluß von Katalysatoren, der aber mehr für die „wahre“ Verbrennung als für die Wandlung von Bedeutung ist. Explosionsgrenzen sind deshalb überhaupt nur eindeutig für ein Gas-Luftgemisch von bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur. Die Erhöhung

beider bewirkt eine Vergrößerung der Wandlungsgeschwindigkeit und damit eine Erweiterung des Explosionsbereiches. Für den Druck allerdings muß bemerkt werden, daß seine Erhöhung bis zu einem gewissen Grade den dissoziationsähnlichen Vorgängen bei der Wandlung entgegenwirkt.

Tabelle 10. Explosionsbereiche in Luft.

Brennstoff	Vol.-% Brenn- stoff auf 100 Vol.-% Luft
Verbrennungsreife Wassergasbestandteile CO und H ₂ . . .	12,5—67
Ungesättigte, niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe	
Azetylen C ₂ H ₂	3,5—52
Äthylen C ₂ H ₄	4,0—19,5
Einfachster, gesättigter Kohlenwasserstoff Methan CH ₄ . .	6,0—13,0
Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe	
Benzin	2,5—4,8
Benzol	2,7—6,3

Eine vollendete Verbrennungsreife besteht nur bei den beiden Wassergasbestandteilen. Die Explosionsbereiche von Kohlenoxyd und Wasserstoff sind deshalb die gleichen und die größten, welche überhaupt bekannt sind. Die Explosionsgeschwindigkeiten dagegen, als abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit der wahren Verbrennung, sind bei den beiden Gasen vollständig verschieden. (Vollständig trockene Mischungen von Kohlenoxyd und Luft explodieren überhaupt nicht.)

Für die Kohlenwasserstoffe ist die Wandlungsgeschwindigkeit abhängig von der Größe und Konstitution des Moleküls. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe vor allem, wie z. B. Azetylen und Äthylen haben größte Wandlungsgeschwindigkeit, weil sie sich durch „Sättigung“ mit Wasser oder Sauerstoff schon „oxydieren“. Azetylen kommt deshalb im Explosionsbereich den Wassergasbestandteilen am nächsten und übertrifft ebenso wie das Äthylen sogar das Methan. Hochmolekulare Brennstoffe dagegen, wie z. B. das Benzin und das Benzol, wandeln sich viel langsamer und ergeben deshalb kleine Explosionsbereiche.

Die Explosionsbereiche sind also um so größer, je schneller und vollkommener sich die Wandlung bis zur vollendeten Verbrennungsreife fortsetzt. Unter diesem Gesichtspunkt ergibt sich:

a) Brennstoffe von großem Molekulargewicht, bei denen schon rein stöchiometrisch die Explosionsbereiche engere sein müssen, ergeben wirksamste Explosionen in der Nähe der oberen Grenze, d. h. bei Luftmangel, (Beispiel: Benzinexplosion.)

b) Brennstoffe von kleinem Molekulargewicht haben stöchiometrisch weitere Grenzen und ergeben wirksamste Explosionen bei annähernd theoretischer Luftbeimengung.

Vollkommen ist die Wandlung eines Kohlenwasserstoffes bei explosionsartiger Entwicklung der Verbrennung niemals. Infolgedessen stellt die theoretisch berechnete Luftmenge in Wirklichkeit schon einen Überschuß dar.

Unvollkommene Explosion: Staubexplosion. Es liegt ein scheinbarer Widerspruch darin, daß staubförmige feste Stoffe im Gemisch mit Luft explodieren können und daß diese Explosion in ihrer Wirkung vielfach stärker ist als diejenige vollkommener Gase. Die festen Brennstoffe sind immer von wärmeunbeständiger Art. Ihre Wandlung setzt schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen ein und führt immer zur Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten einerseits und elementarem Kohlenstoff (Verkokungsrückstand) andererseits. Die Explosionsfähigkeit des Staubs umfaßt nur die flüchtigen Bestandteile und ist deshalb stets nur eine partielle, aber sie wird gleichzeitig gefördert durch den abgeschiedenen Kohlenstoff, der in glühendem Zustand den wirksamsten Zündkatalysator darstellt.

Die Entwicklung und Stärke einer Staubexplosion nimmt zu:

1. mit der Größe der wirksamen Oberfläche im Verhältnis zum Volumen, d. h. mit zunehmender Feinheit und abnehmender Dichte des Staubkornes. Allgemeine Voraussetzung dabei ist, daß die gesamte Oberfläche als „freie“ wirksam ist, d. h. daß das Staubkörnchen in der Luft schwebt;

2. mit zunehmender Menge der flüchtigen Bestandteile im Verhältnis zum Koksrückstand.

Diese Beziehungen stehen zueinander in Wechselwirkung, wie schon daraus hervorgeht, daß die Menge und die Güte (Verbrennungswärme) der flüchtigen Bestandteile im umgekehrten Verhältnis stehen. So z. B. können Mehl, Zucker, Holz leicht und schon bei grobem Korn explodieren; Kohlenstaub dagegen explodiert schwieriger und erst bei feinerem Korn, dafür aber mit stärkerer Wirkung wegen der viel höheren Verbrennungswärme des Gases. Bei mageren und anthrazitischen Kohlen ist die Wandlungsgeschwindigkeit so gering, daß die Explosionsfähigkeit nahezu ausgeschlossen ist. Vollständig ausgeschlossen ist eine Explosion bei allen koksartigen Brennstoffen, auch wenn sie, wie z. B. Holzkohle, nur unvollständig ausgestanden sind.

Die Entwicklung einer Staubexplosion setzt immer die Entwicklung einer Wandlungsgeschwindigkeit, also Erwärmung vor-

aus. Diese Erwärmung kann aber ebenso wie jeder andere Zündort von örtlich ganz beschränktem Umfang sein. Die örtlich beschränkte Wärmeaufnahme kann erfolgen durch Berührung mit heißen Wandungen, durch mechanische Reibung des Staubes oder durch elektrische Aufladung.

Die Bildung von flüchtigen gasförmigen Zersetzungsprodukten bedingt noch keine Explosionsentwicklung. Dafür ist vielmehr die Bildung eines Zündortes nötig und ein solcher ist unbedingt gegeben, sobald der Verkokungsrückstand des Staubkornes zum Glühen kommt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Zündung hängt ab von der Wandlungsgeschwindigkeit, wird aber in jedem Falle durch den glühenden verkokten Staub katalytisch beschleunigt. Die außerordentlich große Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei Staubexplosionen beruht also geradezu darauf, daß der explodierende Stoff gar nicht vollständig gasförmig werden kann. Die Wechselwirkung zwischen Wandlung und Verbrennung erreicht deshalb bei den Staubexplosionen ihren höchsten Grad und führt zu den stärksten Explosionswirkungen. Das ist besonders an den Schlagwetterexplosionen zu erkennen, die durch die Anwesenheit von Kohlenstaub immer viel stärker sind als reine Gasexplosionen. Stets aber bleibt eine Staubexplosion als Verbrennung höchst unvollkommen, d. h. sie endet mit der Abscheidung von großen Mengen Koks- und Kohlenstoff.

Umgekehrt kann die Staubexplosion aber auch durch Katalysatoren negativer Art in ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit gebremst werden. Geeignet dazu sind alle festen staubförmigen Stoffe, die wärmebeständig und nicht oxydationsfähig sind. Der bekannteste dieser negativen Katalysatoren ist der Gesteinstaub, welcher die Entwicklung von Grubengasexplosionen abbremsen und zum Stillstand bringen kann.

Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten in Feuerungen. Während bei der Verbrennung unter konstantem Volumen (Explosionsmotor) sich nur die Zündgeschwindigkeit ändern kann, erstrecken sich in der Verbrennung unter konstantem Druck die Änderungen und Schwankungen sowohl auf die Zündgeschwindigkeit wie auch auf die Brennstoffgeschwindigkeit.

Eine wirklich konstante Brennstoffgeschwindigkeit ist nur bei Gasen denkbar. Läßt man in einer Gasfeuerung das Gas mit gleichbleibender Geschwindigkeit einströmen, so treten, sobald der Beharrungszustand erreicht ist, im Verhältnis zwischen Brennstoff- und Wandlungsgeschwindigkeit nur sehr geringe Schwankungen auf. Gasfeuerungen zeigen den gleichmäßigsten Gang.

Bei flüssigen und festen Stoffen ist jedes Oberflächenelement ein „Brenner“ und entwickelt bei der Wandlung eine Gasgeschwindigkeit. Diese Gasgeschwindigkeit ist wichtiger als die mechanische Geschwindigkeit, welche der Brennstoff, wie z. B. in einer Staubfeuerung oder in einer Ölfeuerung, besitzt. Das geht schon daraus hervor, daß z. B. bei Verfeuerung stückiger Kohle die mechanische Geschwindigkeit nahezu vernachlässigt werden kann.

Die mechanische Geschwindigkeit des Brennstoffs, d. h. die in der Zeiteinheit zugeführte Menge, bezogen auf die Flächeneinheit des Rostes oder die Raumeinheit der Verbrennungskammer, ist deshalb immer nur eine scheinbare Größe. Sie wird bestimmt oder richtiger gesagt beschränkt durch die Geschwindigkeit, mit welcher der feste oder flüssige Stoff sich in Gas verwandelt.

Der Zusammenhang zwischen der Wandlungsgeschwindigkeit und der Wandlungsbeschleunigung, die wir als Zündung bezeichnen, ist deshalb bei flüssigen und festen Brennstoffen ein sehr enger, aber auch ein sehr empfindlicher. Er ist abhängig von den Intensitätsfaktoren der Temperatur und der Oberfläche, und nur wenn beide Intensitätsfaktoren in stärkstem Maße gegeben sind, kann das Verhältnis zwischen Brennstoffgeschwindigkeit und Zündgeschwindigkeit annähernd konstant bleiben. Bei stückiger Kohle z. B. ist eine solche Konstanz von vornherein ausgeschlossen.

Aber auch wenn man die vollste Wirkung der Intensitätsfaktoren annimmt, wie z. B. bei der kontinuierlichen Verbrennung von Gas, zerstäubtem Öl oder zerstäubter Kohle, so müssen sich trotzdem Schwankungen im Verlauf der Verbrennung ergeben durch die mechanischen und thermischen „Widerstände“, welche der Ablauf der Verbrennung erfährt.

Der mechanische Widerstand ist in Feuerungen dadurch gegeben, daß sie nicht in unmittelbarer Verbindung stehen mit dem Volumen Unendlich der atmosphärischen Luft. Während nämlich im Idealfalle — Abbrennen eines Stoffes an freier Luft — der adiabatische Zustandsausgleich wirklich kontinuierlich und radial nach allen Richtungen erfolgt, gibt man in Feuerungen dem heißen Gasstrom durch die Feuerzüge, Rauchkanäle usw. eine bestimmte, teilweise unnatürliche Richtung. Dieses Verfahren in allen seinen zahllosen Abarten wirkt sich als mechanischer Widerstand aus. Der adiabatische Zustandsausgleich gegenüber der atmosphärischen Luft wird verzögert. Die Verbrennung erfolgt nicht mehr streng bei konstantem Druck, sondern es treten Drucksteigerungen auf, welche die Zündgeschwindigkeit erhöhen

und gleichzeitig die Gasgeschwindigkeit bis nahezu auf Null erniedrigen.

Zur Überwindung dieser mechanischen Widerstände dient der natürliche oder der künstliche Zug. Der Zug verhindert, daß die Verzögerung des adiabatischen Ausgleiches Formen annimmt, die nahezu an Explosion heranreichen. Setzt aber der Zug teilweise oder vollständig aus, so können sich auch in jeder Feuerung dieselben Verhältnisse herausstellen wie bei konstantem Volumen und die Verbrennung kann sich zur Explosion entwickeln.

Der thermische Widerstand ist in den Feuerungen durch ihren Zweck, d. i. die Ausnutzung der entwickelten Wärme, gegeben. D. h., an der passiven Zustandsänderung nehmen thermische Widerstände aller Art teil, wie wasserberührte Dampfkesselflächen usw., indem sie dem Gasstrom Wärme entziehen. Durch diese thermischen Widerstände wird der Intensitätsfaktor der Temperatur geschwächt und die Zündgeschwindigkeit geht zurück.

Entscheidend für diesen Einfluß ist natürlich die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches. Je höher die Temperatur des zu erwärmenden Objektes ist, um so geringer ist die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches, und es bildet sich ein Beharrungszustand der Temperatur heraus, der auf die Gleichmäßigkeit der Zündung nur günstig wirkt. Ein schlechter Wärmeleiter (Schamotte usw.), der den Verbrennungsraum umgibt und einen allzu raschen Wärmeaustausch verhindert, wirkt deshalb immer auch als „Zündgewölbe“. Die Bezeichnung eines solchen Wärmespeichers als „Gewölbe“ ist begründet in dem Einfluß, den man durch die Form auf die Reflexion der Wärmestrahlen gewinnen will.

Umgekehrt wirken am ungünstigsten, d. h. vermindernd auf die Zündgeschwindigkeit alle Wandungen, die schon vermöge des Temperaturunterschiedes eine hohe Wärmeaufnahmegeschwindigkeit besitzen, wie z. B. die wasserberührten Flächen eines Dampfkesselflammrohres.

Faßt man beide Einflüsse zusammen — mechanische und thermische Widerstände — und berücksichtigt man ferner die Ungleichmäßigkeit der Wandlung, wie sie gerade bei festen und flüssigen Brennstoffen gegeben ist, so folgt, daß selbst der Beharrungszustand einer Kohlen- oder Ölfeuerung nur im großen und ganzen gilt, niemals aber für jedes einzelne Teilchen, das ja für sich einen Brenner darstellt. In den kleinsten Teilchen treten vielmehr dauernd Schwankungen auf zwischen Gasgeschwindigkeit und Zündgeschwindigkeit, und diese Schwankungen bewirken, daß man in allen solchen Feuerungen ebensowohl von „Lebhaftigkeit“ wie von „Unruhe“ der Flamme sprechen kann.

Die Stichflamme, welche als Folge einer plötzlich gesteigerten Wandlungsgeschwindigkeit auftritt, wird in verkleinertem Ausmaß in allen Kohlen- und Ölfeuerungen zu einer stehenden Erscheinung: die Flammenbildung schwankt stets zwischen normaler Entwicklung und Stichflamme.

Übergangsformen. Die Verbrennung bei konstantem Volumen ist die Grundform der Verbrennung. Ideal verwirklicht würde diese Grundform, wenn ein Gemisch von Wassergasbestandteilen mit genau der theoretischen Menge reinsten Sauerstoffs unter Ausschluß der Dissoziation verbrennt und unter der weiteren Voraussetzung, daß die Wandungen des Verbrennungsraumes vollständig wärmeundurchlässig sind. Wären diese beiden Voraussetzungen erfüllt, so fände keine passive Zustandsänderung statt. Die durch die Verbrennung bewirkte aktive Zustandsänderung würde vollständig und auf unbegrenzte Zeit bestehen bleiben.

Bei allen technischen Formen der Verbrennung haben wir stets eine zeitliche Verbundenheit von aktiver und passiver Zustandsänderung. Sie ist im einfachsten Fall — also bei Verbrennung unter konstantem Volumen — gegeben durch den Stickstoffgehalt der Verbrennungsluft, der immer nur passive Zustandsänderungen erfahren kann.

Bei konstantem Druck vollzieht sich die Verbindung von aktiver und passiver Zustandsänderung unmittelbar für jedes kleinste Teilchen. Die Folge ist ein kontinuierlicher adiabatischer Zustandsausgleich mit der atmosphärischen Luft. Es tritt bei dem idealen Ablauf einer solchen Verbrennung in keinem Zeitpunkt ein Druckunterschied gegenüber der atmosphärischen Luft auf.

Die Verbrennung bei konstantem Druck wird unrein und unvollkommen in ihrer Art, wenn der Zustandsausgleich nicht mehr unmittelbar für jedes kleinste Teilchen erfolgt, sondern eine zeitliche Verzögerung erleidet. In diesem Fall findet eine Annäherung statt an die Verhältnisse, wie sie bei konstantem Volumen gegeben sind. Die technischen Ausführungen der Verbrennung bei konstantem Druck — Feuerungen — haben den Zweck, den unmittelbaren Zustandsausgleich mit der atmosphärischen Luft zu verzögern bzw. abzustufen und die passive Zustandsänderung zunächst auf das zu erwärmende Objekt, z. B. den Dampfkessel, zu übertragen.

Man setzt also dem Zustandsausgleich mechanische und thermische Widerstände entgegen und damit muß zwangsläufig die Verbrennung unreine und unvollkommene Formen annehmen. Der Begriff „konstanter Druck“ hat keine strenge Gültigkeit mehr und die Form der Verbrennung zeigt je nach der Zeitdauer

der Verzögerung deutliche Annäherungen an die Verbrennung bei konstantem Volumen.

Bei konstantem Volumen, z. B. in einem Explosionsmotor sollen aktive Zustandsänderung und passive Zustandsänderung (adiabatische Expansion) zeitlich voneinander getrennt sein. Der Zustandsausgleich des konstanten, d. i. begrenzten Volumens gegen das unendliche Volumen der atmosphärischen Luft muß auch dabei schließlich stattfinden, aber er soll sich erst in einem späteren Zeitpunkt vollenden, nämlich im Auspuff. Aktive und passive Zustandsänderung sollen also ohne zeitliche Verbundenheit erfolgen, beide sind zum Unterschied von der Feuerung diskontinuierliche Vorgänge.

In reiner Form wäre also die Verbrennung bei konstantem Volumen nur gegeben, wenn die aktive Zustandsänderung in begrenztem Volumen sich zeitlich vollenden könnte bei vollständigem Ausschluß von passiver Zustandsänderung. In einem Explosionsmotor ist dieses niemals der Fall, viel eher schon, aber auch nicht vollkommen bei unfreiwilligen Explosionen in Räumen, deren Wandungen dem Explosionsdruck standhalten.

Die zeitliche Trennung von aktiver und passiver Zustandsänderung wird in einem Explosionsmotor dargestellt durch den Zeitpunkt, in welchem der Kolben den Kompressionshub vollendet, aber den Arbeitshub noch nicht begonnen hat, wo der Kolben also stillsteht. Die Beschleunigung der Wandlung bis zur Zündung wird schon etwas vorzeitig eingeleitet (Frühzündung). Trotzdem wird sich die Wandlung zur Verbrennungsreife nicht vollständig vollendet haben, bevor der Arbeitshub beginnt. Der Arbeitshub aber bedeutet schon die erste Stufe des Zustandsausgleiches gegenüber der atmosphärischen Luft. Indem also die Wandlung und die ihr folgende wahre Verbrennung des Brennstoffs in ihrem Auslauf „hineinragt“ in die adiabatische Expansion, erfolgt die Verbrennung nicht mehr strenggültig bei konstantem Volumen. Anders ausgedrückt: die Arbeitsleistung des Kolbens, welche nur auf der passiven Zustandsänderung beruhen soll, setzt teilweise in zeitlicher Verbundenheit mit der aktiven Zustandsänderung ein, ähnlich wie in einer Feuerung.

Noch viel stärker ist der Einfluß der thermischen Widerstände, wie sie besonders durch die wassergekühlten Zylinderwände gegeben sind. Sobald die aktive Zustandsänderung, die Verbrennung, die Zylinderwände erreicht, setzt hier eine passive Zustandsänderung, d. h. ein Abfluß von Wärme ein und die Folge ist, daß die aktive Zustandsänderung zum Stillstand kommen muß, bevor sie vollendet ist.

Faßt man beide Einflüsse — den mechanischen Widerstand des Kolbens und den thermischen der Zylinderwandungen — zusammen, so ergibt sich, daß in Explosionsmotoren die idealen Voraussetzungen der Verbrennung bei konstantem Volumen, d. i. scharfe zeitliche Trennung von aktiver und passiver Zustandsänderung nicht erfüllt werden. Darunter leidet natürlich auch die Entwicklung einer solchen Verbrennung zur Explosion, indem sich eine Annäherung herausbildet an die Verbrennung bei konstantem Druck, die Explosion wird eine gedehnte und verschleppte.

Zusammenfassend ergibt sich, daß in der Technik die beiden Grundformen der Verbrennung niemals reine sind, vielmehr deutliche Übergänge aufweisen. Alle technischen Verbrennungsvorgänge „jonglieren“. Die unendlich rasche Zeitfolge von kleinsten Explosiönchen, aus welchen sich eine Verbrennung bei konstantem Druck zusammensetzt, kann durch die mechanischen und thermischen Widerstände ausarten in mehr oder minder wirkliche Explosionen, während umgekehrt der Vorgang in einem Explosionsmotor so stark nach der Feuerung hin jonglieren kann, daß die Entwicklung einer Verbrennung zur Explosion aufs stärkste verzögert und gehemmt wird.

Man erkennt ohne weiteres, daß die praktische Ausnutzung der passiven Zustandsänderung, also die mechanische Arbeitsleistung eines Explosionsmotors oder die Wärmeleistung einer Feuerung mit zu den Hauptursachen des Jonglierens gehört. Aber die tiefere Ursache für die Unreinheit und damit Unvollkommenheit der technischen Verbrennungsformen beruht darin, daß eben eine vollständige Trennung der Verbrennung oder aktiven Zustandsänderung von der passiven Zustandsänderung oder Ausnutzung bei keiner Form der Verbrennung möglich ist.

In einer Feuerung soll nicht die Flamme den Kochtopf oder den Dampfkessel erwärmen, sondern der aus der aktiven Zustandsänderung sich entwickelnde Strom von wärmebeladenen Gasen. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, d. h. „ragt“ das zu erwärmende Objekt, d. i. der thermische Widerstand in die Flamme hinein, so wird schon die Wandlung und damit auch die aktive Zustandsänderung sich nicht vollenden können. Man sagt dann, die Verbrennung ist unvollkommen, in Wirklichkeit aber ist es die Wandlung.

Beim Explosionsmotor ist schon die Zeitdauer zu kurz, als daß die Wandlung sich vollständig vollziehen könnte, bevor die passive Zustandsänderung der Arbeitsleistung eintritt. Weiterhin kommt dasselbe hinzu wie bei der Feuerung: die letzten Ausläufer

der Wandlung brechen sich an dem thermischen Widerstand der gekühlten Zylinderwände.

Der Dieselmotor. Eine bewußte Übergangsform zwischen der Verbrennung bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist der Gleichdruck- oder Dieselmotor. In diesem Motor, der zum Unterschied von den Explosionsmotoren ein wahrer Verbrennungs-(Gleichdruck-)Motor ist, werden die Grundbedingungen beider Verbrennungsformen miteinander kombiniert. Die Kombination beginnt damit, daß man der Luft und dem Brennstoff verschiedene Geschwindigkeiten erteilt.

Der Vorgang ist am besten zu übersehen am kompressorlosen Dieselmotor, bei welchem der Brennstoff für sich allein, d. h. ohne Beimengung von Zerstäuberluft zugeführt wird:

1. Im ersten Hub saugt der Motor die Luft an und diese nimmt, sobald sich das Luftventil geschlossen hat, gegenüber dem Verbrennungsraum die Geschwindigkeit Null an.

2. In dem nun folgenden Kompressionshub bleibt die Geschwindigkeit Null der Luft gegenüber dem Raum bestehen, es wird aber durch die adiabatische Kompression der Intensitätsfaktor geschaffen für die Wandlung des Brennstoffes.

3. Im Verbrennungs- oder Arbeitshub tritt der Brennstoff innerhalb einer sehr kurzen aber meßbaren Zeit mit gleichförmiger Geschwindigkeit in den Verbrennungsraum ein. Jedes Brennstoffteilchen muß nun — genau wie in einer Ölfeuerung — eine Wandlung erfahren, nur mit dem Unterschiede, daß die Geschwindigkeit dieser Wandlung eine viel größere sein muß als in der Ölfeuerung.

Der Intensitätsfaktor für diese Geschwindigkeit ist gegeben durch die adiabatische Kompression der Luft. Sie beschleunigt zu allererst die Wärmeaufnahme in dem Brennstoffteilchen. Die chemische Einwirkung des Sauerstoffs setzt bereits in flüssigem Zustand des Brennstoffes ein, aber sie vollendet sich erst dadurch, daß die Wärmeaufnahme eine Verdampfung des Brennstoffes und dadurch eine Annäherung seiner Oberfläche an die maximale und ideale eines Gases herbeiführt.

Die Beschleunigung der Wärmeaufnahme, welche die Grundbedingung für die Wandlung des Brennstoffes ist, erfordert natürlich auch, daß man den Intensitätsfaktor der wirksamen Oberfläche von Anfang an steigert (Zerstäubung des Brennstoffs). Eine weitere Vorarbeit wird geleistet durch die Vorwärmung des Brennstoffes.

Die Wandlungsgeschwindigkeit wird unter solchen Bedingungen immer bis zur Selbstzündung beschleunigt werden, aber

es ist klar, daß gerade deshalb der Zeitfaktor sehr deutlich in die Erscheinung treten wird (Zündverzug).

Die Bewegung des Kolbens bzw. die Kolbengeschwindigkeit soll theoretisch so eingestellt sein, daß sie während der kontinuierlichen Brennstoffzufuhr sich der Wandlungsgeschwindigkeit anpaßt. Für jedes kleinste Brennstoffteilchen soll also genau wie in einer Feuerung eine unmittelbare zeitliche Verbindung von aktiver und passiver Zustandsänderung stattfinden. D. h. in dem Verbrennungsraum, der sich durch die Kolbenbewegung erweitert, aber trotzdem ein begrenzter bleibt, soll sich an dem Anfangsdruck nichts ändern (Gleichdruck). Der ganze Vorgang ist im Idealfall die Relativform einer Ölfeuerung, wobei die Relativität in dem Zustand der Luft (erhöhter Druck und erhöhte Temperatur) und in der Dauer der Brennstoffzufuhr besteht.

Unter praktischen Gesichtspunkten wird man, ebenso wie bei der Dampfmaschine, wo man nur eine zeitlich beschränkte Füllung gibt und dann die Expansion arbeiten läßt, auch beim Dieselmotor die Zufuhr des Brennstoffes nur auf den Anfang der Kolbenbewegung beschränken und für den größeren Teil des Kolbenweges die Expansion wirken lassen, d. h. den weiteren stufenweisen passiven Zustandsausgleich gegenüber der atmosphärischen Luft.

4. Im letzten Hub — Auspuff — wird der passive Zustandsausgleich gegenüber der atmosphärischen Luft vollendet.

Die Selbstzündung des Brennstoffes, durch welche sich der Dieselmotor von allen anderen Formen der Verbrennung unterscheidet, gilt heute noch als sein spezifisches Merkmal. Das ist sie aber keineswegs, ebensowenig wie sie eine absolute Notwendigkeit ist.

Die Selbstzündung im Dieselmotor ist ganz natürlich dadurch gegeben, daß für die Beschleunigung der Wandlung die stärksten Intensitätsfaktoren wirksam sind. Trotzdem tritt der Zeitfaktor bei der Wandlung immer noch sehr deutlich hervor und bewirkt die Erscheinung des „Zündverzuges“, für den früher ebenso zahlreiche wie widerspruchsvolle Erklärungen gegeben wurden¹. Die Selbstzündung ist immer nur ein ausgezeichnete Punkt im zeitlichen Verlauf der Wandlung. Eine frühere Selbstzündung einzelner Brennstoffteilchen, wie sie bei schweren Treibölen immer vorkommt, bleibt deshalb unwirksam, wenn ihr nicht die Wandlung der gesamten Brennstoffmenge zeitlich folgt. Aus diesem Grunde führt auch die Erhöhung der Temperatur

¹ Vollendete Aufklärung der Zündung als Geschwindigkeitsproblem bei Neumann: Untersuchungen über die Selbstzündung flüssiger Brennstoffe. Zeitschr. V. D. I. 1926, Nr. 32.

allein (stärkere Kompression) noch nicht zu schnellerer Zündung. Die Selbstzündung im Dieselmotor ist keine Funktion der Temperatur, sondern umgekehrt die Temperatur ist eine Folge der Wandlungsgeschwindigkeit. Wenn das Steinkohlenteeröl z. B. im Dieselmotor langsamer zündet als Petroleum-Gasöl, so ist dieser Unterschied mehr in der Geschwindigkeit als in der Temperatur der Wandlung begründet. Hauptgesichtspunkt bleibt immer die Vollendung der Wandlung bis zur Verbrennungsreife und, wo diese Bedingung nicht erfüllt wird, führen auch die stets vorhandenen partiellen Selbstzünderscheinungen nicht zum Ziele.

Die Entwicklung der Wandlung im Dieselmotor ist, chemisch betrachtet, eine so gute, daß Zündung und Verbrennung einen weichen, organischen Verlauf nehmen müßten. Wenn dies praktisch nicht erreicht wird, so liegt es daran, daß zwischen der Geschwindigkeit der Wandlung und derjenigen des Kolbens Dissonanzen auftreten oder mit anderen Worten, daß es ganz einfach an Zeit fehlt. Der Wandlungsverzug, gewöhnlich Zündverzug genannt, bleibt deshalb das Merkmal und die Schwäche des Dieselmotors. Seine Überwindung ist nur möglich durch die Steigerung jener Geschwindigkeit, welche den Beginn der Wandlung bildet, d. i. die Wärmeaufnahme.

Die Brennstoffe des Dieselmotors (Treiböle) haben chemisch Reihencharakter, d. h. es sind Kohlenwasserstoffe gleicher Art, aber von verschiedener Molekulargröße. Die Größenunterschiede des Moleküls äußern sich in den Siedegrenzen, während in der Konstitution ein tiefgreifender Unterschied zwischen den aliphatischen Treibölen (aus Erdöl und Braunkohlenteer) und den benzolartigen (aus Steinkohlenteer) besteht.

Bei diesem chemischen Charakter der Treiböle wird sich die Wandlung niemals gleichmäßig vollziehen. Bildlich gesprochen setzt bei dem großen Molekül (höchstsiedende Anteile) die Wandlung früher ein, hat aber einen viel weiteren Weg bis zum Wassergas, während bei dem kleineren Moleküle (leicht siedende Anteile) die Verhältnisse umgekehrt liegen. Da die Wandlung mit der Wärmeaufnahme beginnt, so ergibt sich auch dabei ein Unterschied in der Molekulargröße: kleine Moleküle sieden (verdampfen) bei niedrigeren Temperaturen, d. h. sie erreichen die maximale und ideale Oberfläche eines Gases schneller als die größeren hochsiedenden Moleküle.

Die Unterschiede im Molekulargewicht bewirken also, daß der Brennstoff sich niemals einheitlich verhält, sondern daß die niedrigmolekularen, wasserstoffreicheren Anteile vorzugsweise und schnell sich wandeln und verbrennen, während die hochmolekularen zu-

rückbleiben. Die Folge ist, daß die Wandlung niemals ohne Kohlenstoffabscheidung vor sich geht (vgl. I. Teil, S. 86, Abb. 8).

Die Verbrennung im Dieselmotor wird von diesen Dissonanzen der Wandlungsgeschwindigkeit so stark beherrscht, daß der Motor tatsächlich nicht im Gleichdruck arbeitet, sondern ebenfalls „jongliert“. Indem die niedrigmolekularen Teile sich vorzugsweise und schnell wandeln und verbrennen, schneller als sich der Kolben bewegt, bilden sich für diese Teile Verhältnisse heraus wie bei konstantem Volumen, und die Verbrennung nähert sich einer Explosion (Verpuffung). Für die hochmolekularen Teile tritt das Umgekehrte ein, ihre Wandlung und Verbrennung verschleppt sich und „ragt hinein“ in die reine Expansion, muß also unvollkommen bleiben.

Das, was für die Vollendung und Gleichmäßigkeit einer Wandlung am nötigsten ist, ein Wärmeausgleicher oder Wärmespeicher, fehlt dem Dieselmotor vollständig und, was noch schwerwiegender ist, diese Grundbedingung muß sogar ins Gegenteil verkehrt werden. Indem man gezwungen ist, die Zylinderwände zu kühlen, setzt man der Vollendung der Wandlung und ebenso auch der Verbrennung einen thermischen Widerstand entgegen. Darin unterscheidet sich der Dieselmotor zu seinem Nachteil von der Ölfeuerung. Die Ölfeuerung kann, weil sie über diesen Wärmespeicher verfügt, schwere und schwerste Treiböle wandeln, während der Dieselmotor beschränkt bleibt auf Kohlenwasserstoffe, die im Hauptanteil bis 300° destillieren und nur wenig über 350° siedende Anteile enthalten.

Endlich ist für die Wandlung des Brennstoffes im Dieselmotor sehr anschaulich das Verhalten des Schmieröles. Bei Treibölen aus Petroleum besteht eine direkte Verwandtschaft zwischen dem Treiböl und dem Schmieröl. Das letztere kann bezeichnet werden als Treiböl von größtem Molekulargewicht und höchsten Siedegrenzen. In jedem Falle wird das Schmieröl ebenfalls an der Wandlung teilnehmen und man kann also unmöglich erwarten, daß von dem Schmieröl nichts „mitverbrennt“. Man kann vielmehr nur mit Unterschieden in den Wandlungsgeschwindigkeiten rechnen. Beim Schmieröl, das die Zylinderwände in einer gleichmäßigen Schicht bedeckt, ist vor allem die wirksame Oberfläche viel geringer als beim Treiböl, welches mit großer und vollständig freier Oberfläche (zerstäubt) in den Verbrennungsraum eintritt. Wärmeaufnahme und Wandlung werden schon aus diesem Grunde im Treiböl viel schneller vor sich gehen als im Schmieröl, und weiterhin machen sich die Unterschiede im Molekulargewicht bemerkbar. Wenn die Unterschiede im Molekulargewicht aber zu-

rücktreteten, wie z. B. bei sehr schweren Treibölen, so tritt auch der Unterschied in den Wandlungsgeschwindigkeiten von Schmieröl und Treiböl stärker zurück, d. h. das Schmieröl verbrennt in stärkerem Maße mit. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß die Zeitdauer der Wandlung beim Schmieröl größer ist als beim Treiböl, weil es sich dauernd im Verbrennungszylinder befindet. Es ergibt sich daraus eine dreifache chemische Beanspruchung des Schmieröles, nämlich

1. additive Oxydation des Schmieröles schon während der adiabatischen Kompression der Luft;

2. partielle Wandlung und Verbrennung des Schmieröles gleichzeitig mit dem Brennstoff;

3. Teilnahme des Schmieröles an der passiven Zustandsänderung, d. h. Erwärmung des Schmieröls und daraus folgend thermische Zersetzung (Verkohlung).

Steigerung und Grenzen der Intensitätsfaktoren. Mit Ausnahme der verbrennungsreifen Wassergasbestandteile haben alle Brennstoffe nur scheinbare Brenngeschwindigkeiten, die außerordentlich große Unterschiede aufweisen. Die „wahre“ Brenngeschwindigkeit der Wassergasbestandteile ist — gleichen Gaszustand vorausgesetzt — konstant und es besteht darin zwischen einem Kachelofen und einem Automobilmotor kein Unterschied. Die „wahre“ Brenngeschwindigkeit entwickelt sich aus der Wandlungsgeschwindigkeit und kann gegenüber dieser als sehr groß gelten. Infolgedessen tritt immer nur die Wandlungsgeschwindigkeit in Erscheinung, und man kann sagen: scheinbare Brenngeschwindigkeit = Wandlungsgeschwindigkeit.

Das Ziel der Verbrennungstechnik in allen Formen ist die Steigerung der Brenngeschwindigkeit, d. h. die Annäherung der scheinbaren Brenngeschwindigkeit an die „wahre“ der Wassergasbestandteile. Das Mittel dazu bietet die Anwendung der „Wandlungsbeschleuniger“, das sind die Intensitätsfaktoren. Mit dem Wort „intensiv“ drücken wir aus, daß wir damit die Eigenschaften bzw. den Zustand der kleinsten Teile — Moleküle — ändern wollen zum Unterschied von den „extensiven“ Eigenschaften, die sich immer auf eine Vielheit von Molekülen — also auf eine Masse — beziehen.

Als Intensitätsfaktoren mit meßbarer (quantitativer) Wirkung erkennen wir bei allen Verbrennungsvorgängen die Temperatur und die wirksame freie Oberfläche des Brennstoffs im Verhältnis zu seiner Masse. Die katalytische Beschleunigung der Wandlung dagegen, sofern sie nicht überhaupt mit den beiden anderen Inten-

sitätsfaktoren zusammenfällt, ist wohl immer gegeben, aber quantitativ kaum meßbar.

Temperatur und Oberfläche treten immer verbunden auf in der Wärmeaufnahme- und Wandlergeschwindigkeit, welche als die „Anfangsgeschwindigkeit“ der Wandlung, als ihre unumgänglich notwendige Voraussetzung zu gelten hat. In dieser Verbundenheit liegt die Grenze für die Wirksamkeit jedes einzelnen der beiden Intensitätsfaktoren.

Es ergibt sich dabei nun ein grundlegender Unterschied zwischen Brennstoff und Verbrennungsluft.

Die Luft ist in ihrer chemischen Zusammensetzung konstant und ein vollkommenes Gas, d. h. ihre Oberfläche ist eine maximale und ideale. Für die Luft ist deshalb die Verbundenheit der beiden Intensitätsfaktoren nicht begrenzt. Unter diesem Gesichtspunkt könnte man den Intensitätsfaktor der Temperatur für die Luft durch die adiabatische Kompression (Motoren) oder Vorwärmung (Feuerungen) so weit steigern, als es die Umkehrbarkeit der „wahren“ Verbrennung zuläßt (Dissoziation von CO_2 und H_2O).

Beim Brennstoff dagegen gilt das Gleiche nur für die vollkommen gasförmigen einfachsten Kohlenwasserstoffe. Ist der Brennstoff dagegen hochmolekular, d. h. flüssig oder fest, so ist seine Oberfläche auch bei feinsten Zerstäubungen eine beschränkte und das bedingt, daß der Intensitätsfaktor der Temperatur in seiner Wirksamkeit ebenfalls begrenzt ist sowohl nach oben wie nach unten.

Beispiele:

a) Oberfläche maximal, Temperatur minimal: Feinst zerstäubtes Öl oder feinst zerstäubte Kohle entwickeln ungenügende Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme und der Wandlung, wenn der Verbrennungsraum nicht genügend heiß ist.

b) Oberfläche minimal, Temperatur maximal: Ausnehmend hohe Temperatur des Verbrennungsraumes oder der vorgewärmten Luft verfehlen ihre Wirkung bei großstückiger Kohle.

Das Wesen der Verbundenheit der beiden Intensitätsfaktoren ist darin zu erblicken, daß die Wandlung immer hinstrebt nach Verkleinerung (Verjüngung) des Brennstoffmoleküls und damit zwangsläufig zum gasförmigen Zustand der letzten Wandlungsprodukte (CO und H_2). Ein fester oder flüssiger Brennstoff „entwickelt“ sich also bei der Wandlung zum Gas, d. h. zu maximaler und idealer Oberfläche. Verbrennungstechnisch ist ein fester oder flüssiger Stoff somit ein „unechtes“ Gas, d. h. seine Oberfläche im ursprünglichen Aggregatzustand kann nahezu vernachlässigt werden gegenüber der maximalen Oberfläche, die er bei der Wandlung zu „echtem“ Gas entwickelt. In dieser Ent-

wicklung zum Gas ist die Beschleunigung der Wandlung bei allen Verbrennungsvorgängen begründet. Ebenso ist darin die Auffassung der Verbrennung als einer gasförmigen Reaktion gegeben. Ein fester oder flüssiger Stoff kann sich in diesem Aggregatzustand sehr stark additiv oxydieren bis zur partiellen Zündung, aber seine Verbrennung setzt immer für die ganze Menge Vollendung der Wandlung bis zum echten Gaszustand voraus.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Wandlung vom unechten zum echten Gaszustand vollzieht, ist abhängig von der Verbundenheit der beiden Intensitätsfaktoren und damit von der Art des Brennstoffes. Dies läßt sich erkennen, wenn man den Vorgang verfolgt bei der Verbrennung eines wärmebeständigen (Heizöl), eines wärmeunbeständigen (Kohle) Brennstoffes und endlich von Koks unter genau den gleichen Bedingungen. Bei allen drei Brennstoffen sei der Intensitätsfaktor der Oberfläche auf das Höchstmaß gesteigert durch Zerstäubung. Das Verhältnis von freier Oberfläche zu Volumen sei bei allen dreien gleich und einfach: Kügelchen von gleichem Radius.

1. Das Heizöl ist als Brennstoff des Systems C—H begrenzt wärmebeständig. Seine Bestandteile können bis zu ihrem Siedepunkt fühlbare Wärme aufnehmen. Von da an wird die zugeführte Wärme latent als Verdampfungswärme. Ist alles Öl verdampft, so nimmt auch noch der Öldampf fühlbare Wärme auf, solange bis die Grenztemperatur erreicht ist, bei der sich der Kohlenwasserstoff zersetzt und die Wärme als chemische Arbeit latent wird. Diese chemische Wandlung, als die Resultante aus pyrogener Zersetzung und Oxydation setzt erst bei höheren Temperaturen ein, wird aber dann in höchstem Maße beschleunigt, weil die vorhergehende Wärmeaufnahme (Verdampfung) schon zur Annäherung an den echten Gaszustand geführt hat. Ein solches Ölkügelchen vergrößert also auf seinem Wege durch die Ölfeuerung seine Oberfläche um ein Vielfaches durch die Gasbildung und Wandlung. Der flüssigbleibende Kern verkleinert sich immer mehr, bis die Gasbildung auch das letzte Teilchen, d. h. den Mittelpunkt der Kugel erreicht hat.

Die Verbundenheit der beiden Intensitätsfaktoren entwickelt sich also bei dem Öltröpfchen einheitlich und symmetrisch. Die Wandlung zur Verbrennungsreife vollendet sich auf kürzestem Wege und in kürzester Zeit.

2. Die Kohle ist als Brennstoff des Systems C—H—O wärmeunbeständig, d. h. die Grenztemperatur, bis zu welcher fühlbare Wärme aufgenommen werden kann, geht nicht erheblich über die Trockentemperatur hinaus. Von da an setzt schon die chemi-

sche Wandlung ein. Sie bewirkt, daß schon viel früher und viel schneller als beim Heizöl ein Teil der Kohlensubstanz (flüchtige Bestandteile) den echten Gaszustand erreicht. Aber die Hauptmasse der Kohlensubstanz bleibt zunächst als Verkokungsrückstand bestehen. Bei der Verkokung ändert sich äußerlich nichts an der Form und am Volumen des ursprünglichen Kügelchens. Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen bleibt scheinbar bestehen. In Wirklichkeit wird die wirksame Oberfläche aber größer, weil sich von der Kugeloberfläche nach dem Mittelpunkt zu fortschreitend bei der Verkokung Poren bilden. Wie groß die Porenbildung aber auch sein mag, so ändert sich doch nichts an der Tatsache, daß die Oberfläche eine starr beschränkte bleibt.

Die Oberflächenentwicklung, als Ganzes betrachtet, unterscheidet sich von derjenigen des Öltröpfchens dadurch, daß sie nicht einheitlich verläuft, sondern zu einem vollendeten Gegensatz führt. Die flüchtigen Bestandteile der Kohle, als Gase vollkommener und deshalb von größerer Oberfläche als die Öldämpfe, erfüllen alle Voraussetzungen für schnellste Wandlung zur Verbrennungsreife. Sie werden deshalb vorzugsweise und schnell „wegbrennen“. Der verkokte Anteil dagegen, der die Hauptmasse der Kohlensubstanz ausmacht, verharrt in seiner starr beschränkten Oberfläche und kann deshalb nur durch Steigerung des Intensitätsfaktors Temperatur zur Wassergasreaktion und damit zur Vollendung der Wandlung gebracht werden.

Die eigentliche Aufgabe und gleichzeitig die Schwierigkeiten einer Kohlenstaubeuerung bestehen immer nur in der Vergasung des Verkokungsrückstandes. Diese Aufgabe wird immer einen größeren Weg, eine längere Zeit und eine höhere Temperatur erfordern wie bei einem Öltröpfchen von gleicher Größe, weil die Verbundenheit der Intensitätsfaktoren sich nicht einheitlich und organisch entwickelt.

3. Bei Koks ist und bleibt die Oberfläche eine starr beschränkte. Seine Wandlung zur Verbrennungsreife, die nur durch die Wassergasreaktion erfolgt und deshalb chemisch einfach und einheitlich ist, hängt einzig und allein von dem Intensitätsfaktor der Temperatur ab. Erst wenn dieser Intensitätsfaktor wirksam wird, tritt eine langsame und gleichmäßig fortschreitende Oberflächenvergrößerung dadurch ein, daß das Kokskügelchen durch Wassergasbildung zu immer kleineren Kügelchen zusammenschrumpft, bis die Wandlung im geometrischen Mittelpunkt der Kugel die maximale Oberfläche und damit ihr Ende erreicht.

Die Wandlungsgeschwindigkeit des Kokes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur kann niemals die Form einer Beschleunigung

gung annehmen, denn das würde eine Beschleunigung der Wärmeaufnahme-*geschwindigkeit* voraussetzen, die bei der starr beschränkten Oberfläche unmöglich ist. Beim Koks fällt die „scheinbare“ Brenngeschwindigkeit vollständig zusammen mit der von der Temperatur abhängigen gleichförmigen Wandlungsgeschwindigkeit. Diese scheinbare Brenngeschwindigkeit des Kokes ist nicht allein durch ihre Gleichförmigkeit ausgezeichnet, sondern auch dadurch, daß sie die kleinste Brenngeschwindigkeit überhaupt darstellt.

Faßt man alle Brennstoffe zusammen, so ergibt die Verbundenheit der Intensitätsfaktoren, durch welche die Wandlung bewirkt wird, die stärksten Gegensätze einerseits beim Koks und andererseits bei den einfachsten, vollkommen gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die chemische Tendenz der Wandlung zielt aber bei allen Brennstoffen auf den gleichen Gegensatz hin, d. h. Verkokungserscheinungen treten bei jeder Wandlung auf. Die Ausscheidung von Kohlenstoff in einer leuchtenden Flamme ist ebenso eine „Verkokung“ wie der gleiche Vorgang bei stückiger Kohle auf dem Rost. Der Unterschied besteht nur in der Geschwindigkeit und in dem Temperaturbereich der Ausscheidung und in der wirksamen Oberfläche des abgeschiedenen Kohlenstoffes.

Es drückt sich darin wiederum der Gegensatz aus zwischen Kohlenstoffverbindungen und Kohlenstoff, der das stärkste Charakteristikum und gleichzeitig die Schwäche jeder Verbrennung ist. Die Rücksicht auf die gleichförmige und daher beschränkte Wandlungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes bedingt, daß bei allen Verbrennungsvorgängen der Intensitätsfaktor der Temperatur stärker in die Erscheinung tritt als derjenige der Oberfläche. Aber die Verbundenheit beider Intensitätsfaktoren muß trotzdem stets bestehen bleiben, und da sie gleichbedeutend ist mit dem Faktor Zeit, so muß zwischen Temperatur und Oberfläche ein zeitlicher Ausgleich geschaffen werden, der von dem Verbrennungsvorgang selbst ganz unabhängig ist. Diese Aufgabe erfüllen alle Wärmeausgleicher (Wärmespeicher), und zwar vornehmlich durch die Wärmestrahlung. Je ungleichmäßiger und langsamer sich die Verbundenheit zwischen Oberfläche und Temperatur herstellt, um so notwendiger ist die Vermittlung des Wärmeausgleichers. Vollkommene Gase z. B. vollenden ihre Wandlung auch beim Fehlen jedes Wärmespeichers und können deshalb auch an freier Luft abbrennen. Bei einer Ölfeuerung ist der Wärmespeicher schon allein für die Gleichförmigkeit der Wandlung nötig. Bei jeder Kohlenfeuerung aber wird der Wärmespeicher zur Notwendigkeit.

Entwicklungsmöglichkeiten¹.

7. Problem der Brenngeschwindigkeit.

Der Gesamtvorgang der Verbrennung, als chemische Reaktion betrachtet, ist niemals einfacher Art. Aber er ist stets einheitlich in dem Sinn, daß der Brennstoff auf dem Wege der Wandlung hinstrebt nach der Verbrennungsreife. Dieser Weg ist von sehr verschiedener Länge, je nach der Größe und Konstitution des Brennstoffmoleküls. Auf diesem Wege, den die chemische Bewegung der Wandlung zurücklegt, gibt es keine Umkehr. Wohl aber kann es einen Stillstand geben, und dieser Stillstand bewirkt das, was man gemeinhin als „unvollkommene Verbrennung“ bezeichnet.

Wasserstoff und Kohlenoxyd werden immer „unverbrannt“ bleiben in demselben Maße, als die wahre Verbrennung umkehrbar wird. Sie können deshalb nicht als Produkte einer unvollkommenen Verbrennung gelten. Alles andere aber, was man zusammenfaßt in „unvollkommene Verbrennung“, sei es nun Rauch, Ruß oder brenzlige Auspuffgase, Flugkoks oder Verbrennliches in den Rückständen, rührt her von einer Wandlung, die vor ihrer Vollendung zum Stillstand gekommen ist. Es gibt keine unvollkommene Verbrennung, sondern nur eine unvollkommene Wandlung.

Die Verbrennungstechnik in ihrer Entwicklung von den ersten Anfängen bis zum heutigen Stand der Feuerungstechnik und der Motorentechnik hat stets der unvollkommenen Verbrennung ihre besondere Aufmerksamkeit zugewendet, weil die unvollkommene Verbrennung in ihren Produkten leicht erkennbar ist und weil die „nichtentwickelte“ Brennstoffwärme große wirtschaftliche Verluste mit sich bringt. Indem wir die unvollkommene Verbrennung als unvollkommene Wandlung erkennen, erkennen wir als das Mittel, um ihr zu begegnen: Steigerung der Wandlungsgeschwindigkeit oder, was dasselbe ist, tunlichste Annäherung der „scheinbaren“ Brenngeschwindigkeit an die „wahre“.

¹ Aufhäuser: Die Zukunft der Verbrennung. Zeitschr. f. Brennst.-Chem. 1927, Nr. 12.

Es gibt nur wenige Brennstoffe, oder richtiger gesagt, Brennstoffgemische, welche wenigstens teilweise verbrennungsreif sind. Zu ihnen gehören in erster Linie die Generatorgase, welche in einem richtigen Wandlungsprozeß aus Kohlen und Koks hergestellt werden und deshalb überwiegend aus Wassergasbestandteilen bestehen. Ihnen folgen, aber schon in merkbarem Abstand, die Produkte der Entgasung, das sind die Kokereigase. Alle anderen Brennstoffe können erst auf dem Wege der Wandlung verbrennungsreif werden, und es erscheint als die erste Aufgabe der Verbrennungstechnik, daß sie diesen Weg mit möglichst großer Geschwindigkeit zurücklegen.

Als das Mittel, diese Geschwindigkeit zu beherrschen und zu vergrößern, haben wir die Intensitätsfaktoren der Temperatur und der Oberfläche. Die Verbrennungstechnik hat diese Intensitätsfaktoren immer mehr gesteigert. Die Feuerungstechnik hat es getan, indem sie zur Vorwärmung der Luft oder von Luft und Brennstoff und endlich auch zur Zerstäubung des Brennstoffs übergegangen ist. Wenn daneben nicht Beschränkungen beständen, die sich auf das Baumaterial und den Wärmeübergang usw. in den Feuerungen beziehen, so könnte die Verwendung von stückiger Kohle eigentlich schon als überwunden gelten.

Die Motorentechnik hatte in der adiabatischen Kompression von Brennstoff und Luft (Explosionsmotor) oder der Luft allein (Dieselmotor) schon immer ein sehr wirksames Mittel zur Hand. Feinste Zerstäubung des Brennstoffs, sofern dieser nicht schon gasförmig ist, war deshalb in der Motorentechnik von Anfang an eine Selbstverständlichkeit. Aber es mußten auch die Ansprüche an die Feinheit der Zerstäubung viel höher geschraubt werden als bei den Feuerungen, weil bei diesen die zeiträumlichen Bedingungen für die Entwicklung der Oberfläche besser sind als in den Motoren.

Alle diese Probleme sind überwiegend von Ingenieuren bearbeitet worden. Die Ingenieure versuchten die Aufgaben mit konstruktiven und dynamischen Hilfsmitteln zu lösen. Chemisch arbeiteten sie empirisch oder teilweise sogar gefühlsmäßig. Besonders die Geschichte des Dieselmotors zeigt deutlich die Entwicklung von einer rein empirischen zu einer chemischen Auffassung. Die Ingenieurarbeit hat mit den genannten Hilfsmitteln die Wandlungsgeschwindigkeit der Brennstoffe fast bis zur Grenze gesteigert. Diese Grenze aber ist immer gegeben durch den verschiedenen „Abstand“ der Brennstoffe von der Verbrennungsreife. In diesem „Abstand“, dessen grober Ausdruck der Aggregatzustand der Brennstoffe ist, ist es begründet, daß die zwangsläufige

Verbundenheit der beiden Intensitätsfaktoren, d. h. die Wärmeaufnahme-geschwindigkeit für jeden flüssigen oder festen Brennstoff eine Maximalgrenze hat, die nicht überschritten werden kann.

Wo diese Grenze erreicht ist, bleibt somit nur das eine Mittel, den Brennstoff durch chemische Vorarbeit umzuwandeln in einen solchen von höherer Anfangsgeschwindigkeit der Wandlung. Diese Vorarbeit wird somit zu einer Aufgabe der chemischen Industrie und hat an Bedeutung in demselben Maße gewonnen, als der Verbrennungsprozeß sich folgerichtig zu einem Geschwindigkeitsproblem entwickelt hat.

8. Das Problem der künstlichen Brennstoffe.

Bei der Herstellung künstlicher Brennstoffe hat man zu unterscheiden zwischen mechanischen und chemischen Verfahren. Die mechanischen Verfahren, vor allem die Brikettierung, bezwecken eine Formgebung, Verdichtung, Trocknung oder zusammenfassend eine „Konzentration“ des Brennstoffs. Auch die Trocknung allein, wie z. B. von Torf, hat als mechanisches Verfahren zu gelten. Der Brennstoff erfährt bei allen diesen Verfahren keine chemische Veränderung, wohl aber werden Größe und Beschaffenheit der Oberfläche verändert und damit andere und bessere Bedingungen für die Wandlung im Feuer geschaffen. Deshalb gehört auch die Aufbereitung, d. i. die Trocknung und Vermahlung von stückiger Kohle zu Staub mit zu den wichtigsten Verfahren mechanischer Art.

Zum Unterschied von allen diesen Verfahren wird bei den Verfahren chemischer Art die Brennstoffsubstanz selbst chemisch verändert oder zum mindesten „fraktioniert“. In der geschichtlichen Entwicklung dieser Industrie ist das Problem der Brenngeschwindigkeit¹ erst in der letzten Zeit betont worden. Aber man kann dieses Problem in der ganzen Entwicklung zwischen den Zeilen herauslesen.

Unter diesen Gesichtspunkten kann man bei den chemischen Verfahren zur Herstellung künstlicher Brennstoffe unterscheiden:

1. Vollendete Wandlung zur Verbrennungsreife.
2. Chemische Vorarbeit für die Wandlung zur Verbrennungsreife.
3. Synthese von künstlichen Brennstoffen, ausgehend von den verbrennungsreifen Wassergasbestandteilen.

¹ Hier und im folgenden ist mit Brenngeschwindigkeit stets die „scheinbare“ gemeint.

1. Vollendete Wandlung zur Verbrennungsreife findet bei der Vergasung von Koks statt, nahezu vollendete bei der Vergasung von Kohlen. Im Vergasungsverfahren — Generatorbetrieb — wird die Wandlung des Brennstoffs zeitlich und räumlich von der wahren Verbrennung vollständig getrennt. Ein Teil des Brennstoffs wird dabei verbraucht, um die Wärmearbeit für die Wandlung zu leisten bzw. die Geschwindigkeit der Wandlung zu steigern. Wenn man stückige Brennstoffe vergast, ist die wirksame Oberfläche immer eine begrenzte und damit auch die Wandlungsgeschwindigkeit. Der Prozeß beansprucht deshalb verhältnismäßig große Räume und lange Zeit. Eine unmittelbare zeitliche Verbindung von Generatorprozeß und Verbrennung besteht nur beim Sauggasmotor.

Die Wandlungsgeschwindigkeit könnte gesteigert werden durch Steigerung des Intensitätsfaktors der Oberfläche, also Generatorbetrieb mit Kohlenstaub. Dem steht aber immer noch entgegen, daß die Zeit, welche für die Wandlung des Kohlenstäubchens nötig ist, größer ist als die Zeit, während welcher das Stäubchen in Schwebe gehalten werden kann.

2. Unter den Methoden der chemischen Vorarbeit ist die Verkokung die älteste, aber auch die radikalste. Sie gibt zwei Wandlungsprodukte von vollendetem Gegensatz: niedrigmolekulare Kohlenstoffverbindungen (flüchtige Bestandteile) von höchster und Koks-kohlenstoff von kleinster Brenngeschwindigkeit.

Die isotherm stufenweise Verkokung (Schwelerei und Tieftemperaturverkokung) mildert wohl diesen Gegensatz, hebt ihn aber nicht vollständig auf.

Die fraktionierte Destillation der Kohlenwasserstoff-Stammsubstanzen — Erdöl und Steinkohlenteer — ergibt in ihren Produkten ohne weiteres „Fraktionen“ der Brenngeschwindigkeit.

Das Crackverfahren wandelt die schweren Fraktionen durch Zufuhr von fremder Wärme in solche von größerer Brenngeschwindigkeit um. Dabei sind aber dieselben Gegensätzlichkeiten nicht zu vermeiden, wie sie auch bei der Verkokung auftreten: Abspaltung von Koks-kohlenstoff, einfachsten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff.

Die Hydrierung oder Kohleverflüssigung erstrebt, die Kohlen in Produkte von höherer und einheitlicher Brenngeschwindigkeit überzuführen dadurch, daß sie durch Wasserstoffanlagerung in Produkte von höherer Wärmebeständigkeit übergeführt werden. Dieses Ziel ist erreicht worden, aber nicht im Sinn einer einheitlich höchsten Brenngeschwindigkeit des

hydrierten Produkts. Die Hydrierung der Kohle — bildlich gesprochen — hört vielmehr da auf, wo das Erdöl von Natur aus anfängt: in „Fraktionen“ der Brenngeschwindigkeit.

3. Die synthetischen Methoden verzichten auf jede Vorarbeit für die Wandlung, sondern schlagen den entgegengesetzten Weg ein, indem sie von den verbrennungsreifen Wassergasbestandteilen und damit indirekt vom Koks-kohlenstoff ausgehen. Durch künstlich geschaffene (katalytische) Gleichgewichtsbedingungen „kehren sie die Wandlung zur Verbrennungsreife um“. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehen einfachste Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltige Abkömmlinge (Methanol, Synthol) solcher Kohlenwasserstoffe.

Fast alle Verfahren zur Herstellung künstlicher Brennstoffe zielen heute darauf hin, Automobilbetriebsstoffe zu gewinnen. Ihre Bedeutung für die gesamte Brennstoffwirtschaft geht deshalb nur soweit, als es dem Anteil des Kraftwagenbetriebs an der gesamten Kraft- und Wärmewirtschaft entspricht.

Der Brennstoffverbrauch des Automobils zeichnet sich dadurch aus, daß er im höchsten Grade dezentralisiert und, wegen des Vergaserprinzips, der Art nach sehr beschränkt ist. In der Verbrennungstechnik im allgemeinen aber ist die Entwicklung eine entgegengesetzte. Sie strebt hin nach Zentralisation, d. h. nach möglichst großen Einheiten der Kraft- und Wärmeerzeugung auf breitester Brennstoffbasis.

Soweit Ölfeuerungen und Dieselmotoren in Betracht kommen, haben Erdölprodukte und Teerprodukte gewiß einen sehr bedeutenden Anteil an dieser Entwicklung. Dessenungeachtet ist die allerbreiteste Brennstoffbasis nur durch die Kohlen gegeben. Für diese aber ist und bleibt die Verkokung die wichtigste Form der chemischen Verarbeitung, zumal sich in den Produkten der Verkokung auch vielseitige Beziehungen ergeben zum Motorenbetrieb. Die zukünftige Entwicklung der Verbrennungstechnik im allgemeinen und der Feuerungstechnik im besonderen wird deshalb vorwiegend ein Koksproblem sein.