

Ontsteking van mijngasmengsels door aanraking met een vreemde bron

Nota door Ad. VAN TIGGELEN,

Doctor in de Scheikunde, verbonden aan het Instituut.

De betrekkelijk nieuwe theorie der ketenreacties heeft de studie der ontstekings- en ontploffings-reacties van gasmengsels geweldig bevorderd. Zij verschaft het middel zich het scheikundige mechanisme dezer reacties voor te stellen, tenminste als zij homogeen verlopen, 't is te zeggen als de geheele gasmassa, onder zekere druk en concentratie-voorwaarden, op een temperatuur wordt gebracht hetzij een weinig onder de ontstekingstemperatuur (traag verbrandingsmechanisme) hetzij op een gelijke of hoogere temperatuur (snelle verbranding).

Men weet praktisch nog niets af van het scheikundige mechanisme op het oogenblik zelf der ontsteking door eene uitwendige bron : vonk, vlam, gloeidraadje, enz.

Zekere minima voorwaarden moeten nochtans verwezenlijkt worden door de bron om door aanraking met een ontvlambaar mengsel, op gewone temperatuur gehouden eene ontsteking te veroorzaken.

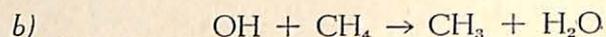
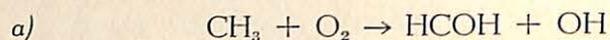
Het is duidelijk dat deze toe te schrijven is aan eene plaatselijke verhitting van het mengsel boven de ontstekingstemperatuur.

Klaarblijkelijk is de vaststelling der minima afmetingen dezer bron van primordiaal belang voor vraagstukken als het vermijden der mijngasontploffingen in de mijn. Het laat geen twijfel over dat deze afmetingen in de eerste plaats van zekere natuurkundige wetten zullen afhangen zooals : aard der bron, warmtegeleidbaarheid van het mengsel, convectorie, enz. Het moet nochtans aangenomen worden dat zekere omstandigheden van zuiver scheikundigen aard dienen verwezenlijkt.

Het vervolg dezer nota is een proeve tot afleiding dezer omstandigheden.

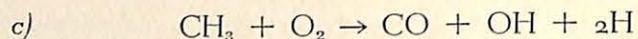
Vooreerst is het noodig kort te herinneren hoe wij ons de reactie-ontwikkelingsgang voorstellen. Voor een beter begrip dezer herinnering verwijzen wij naar onze vorige uitgaven over de methaanverbranding beschouwd als ketenreactie (1). Het is ons natuurlijk onmogelijk hier in geheel zijn omvang de theorie der ketenreacties weer te geven en wij verwijzen naar het leerboek van Semenoff (2) voor al de uitwijdingen waarmede wij ons hier niet kunnen inlaten.

De volgende twee reacties verzekeren de uitbreiding der ketting in de methaanoxydeering :



Aan deze reacties moet noodzakelijkerwijze een nieuwe toegevoegd worden om de vertakking der kettingen toe te laten, vereischte voorwaarde om den ontploffingsgang uit te leggen welke de globale reactie aannemen kan.

Laat ons veronderstellen dat deze vertakkingsreactie de volgende is :



Deze reactie doet aldus twee bijgevoegde actieve centra ontstaan (twee H atomen) die zich ten andere zeer snel in twee OH radicalen omzetten door de werking van het zuurstof. Wij zullen later deze reactie verrechtvaardigen naar aanleiding van de ontstekingsvertraging.

De b) reactie is eertijds bestudeerd geworden en wij hebben gevonden dat zij een activatie-energie vereischt van 8.500 cal.; hare snelheid kan dus uitgedrukt worden door :

$$V_b = K_b (\text{CH}_4) (\text{OH}) e^{-(8500/RT)}$$

waarin T de temperatuur is op dewelke zij zich voordoet.

De reactie a) wordt voortgebracht bij iedere botsing (activatie-energie gelijk aan nul); hare snelheid bedraagt :

$$V_a = k_a (\text{O}_2) (\text{CH}_3)$$

(1) *Annales des Mines de Belgique*, T. 42 (1941), p. 773; T. 43 (1942), p. 117.

(2) N. SEMENOFF. — *Chemical Kinetics and Chains Reactions*. Oxford, Clarendon Press, 1935.

De reactie c) vereischt integendeel eene activatie-energie gelijk aan 82.000 cal. (hetgeen aantoonst dat deze reactie maar mogelijk is op hooge temperatuur); hare snelheid bedraagt :

$$V_c = k_c (\text{O}_2) (\text{CH}_3) e^{-(82000/RT)}$$

De symbolen (O_2), (CH_4), (CH_3) en (OH) verbeelden de gedeeltelijke drukkingen der samenstellende stoffen O_2 , CH_4 , CH_3 en OH van het in reactie zijnde mengsel; p vertegenwoordigt de totale drukking.

Deze enkele gegevens voldoen voor het begrip der afleidingen die wij ervan bekomen zullen.

1. — Theoretische berekening van τ : de ontstekingsvertraging.

Beschouwen wij een ontvlambaar mengsel CH_4 +lucht op zulke temperatuur en drukking dat het in de vereischte voorwaarden tot ontsteking verkeert. In dit geval toont de kettingreactie-theorie aan dat de snelheid der reactie zeer vlug eene buitengewone waarde zal bereiken (praktisch oneindig vergeleken met de snelheden der gewone reacties) om reden der bestendige vertakking der kettingen welke zich uitbreiden in het mengsel.

Nochtans zal deze groote snelheid zich slechts instellen na een zekeren tijd, veranderlijk volgens de proefondervindelijke omstandigheden van temperatuur, drukking en concentratie, en inductieperiode of ontstekingsvertraging τ genoemd.

In de kettingreactie-theorie legt men deze vertraging uit door het feit dat een afzonderlijke ketting een gewissen tijd noodig heeft om zich tot een vertakkingsreactie uit te breiden.

Wij zullen nu aantonen hoe deze inductieperiode van de scheikundige veranderlijken van het systeem, namelijk van de temperatuur, drukking en concentratie kan afhangen.

Laat ons bij veronderstelling een actief CH_3 centrum aanschouwen, bij toeval genomen in het in reactie zijnde mengsel en laat ons zien wat er gebeurt wanneer deze radicaal een rechtlijnigen afstand x doorloopt.

De kinetische gastheorie laat de berekening toe van het getal botsingen Z welke een om 't even welke molecule ondergaat die zich rechtlijnig over eenen afstand x in een gas verplaatst :

$$Z = \frac{3 \pi x^2}{4 \lambda^2}$$

waarbij λ de gemiddelden vrijen doortocht is in het gas, voor een bepaalde temperatuur en drukking.

Z vertegenwoordigt dus het getal botsingen door de radicaal CH_3 ondergaan.

Onder deze botsingen geven zekere aanleiding tot de vertakkingsreactie $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + 2\text{H}$; deze bijzondere botsingen doen zich voor met eene waarschijnlijkheid gelijk aan P .

Bijgevolg, indien wij door ν het getal keeren vertegenwoordigen dat de ketting zal vertakt worden terwijl het actieve centrum den afstand x doorloopt, bekomen wij :

$$\nu = \frac{5 \pi x^2}{4 \lambda^2} P$$

Berekenen wij nu de waarschijnlijkheid P :

De reactie c) is maar op twee voorwaarden mogelijk : zij moet plaats grijpen met een zuurstof molecule en dan nog met een molecule drager van een energie van ten minste 82.000 cal. per mole.

De waarschijnlijkheid eener individueele vertakkingsreactie, door de inwerking van een aldus geactiveerde zuurstof molecule met een CH_3 radicaal, is gelijk aan :

$$P_b = \frac{(\text{O}_2)}{p} e^{-(82000/RT)}$$

Het is klaar dat het product $[(\text{O}_2)/p] e^{-(82000/RT)}$ ook gelijk is aan de betrekkelijke gedeeltelijke spanning der zuurstof moleculen drager van een energie ten minste gelijk aan de activatie-energie van 82.000 cal. per mole. Duiden wij deze molecules aan door O_2^* ; deze molecules hebben een uiterste reactiegeschiktheid en kunnen bijvoorbeeld heel gemakkelijk met een gewone methaanmolecule als volgt reageren :



De wettiging dezer reactie zal verder aangetoond worden door het feit dat zij ons zal toelaten een waarde voor τ af te leiden welke verandert volgens de methaanconcentratie, overeenkomstig met de proefnemingen.

De rol dezer d) reactie is de vermindering der concentratie van de O_2^* molecules waarvan de gedeeltelijke drukking de volgende zal worden :

$$\frac{(\text{O}_2)}{p} \frac{p}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/RT)}$$

en de waarschijnlijkheid P , eindelijk :

$$P = \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/RT)} \quad (1)$$

Dit geeft ons :

$$\nu = \frac{5 \pi x^2}{4 \lambda^2} \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/RT)}$$

Indien men $\nu = 1$ neemt, veronderstelt men dat het actieve centrum CH_3 eenen zulken afstand x doorloopt dat gedurende deze verplaatsing zich een enkele vertakkingsreactie voordoet; deze voorwaarde wordt als volgt uitgedrukt :

$$\frac{5 \pi x^2}{4 \lambda^2} = \frac{(\text{CH}_4)}{(\text{O}_2)} e^{82000/RT}$$

Het is nu klaar dat den tijd δ vereischt voor de uitbreiding eener keten tot aan de eerste vertakkingsreactie de vereischte tijd zal wezen voor de verplaatsing over den afstand x van het actieve centrum; bijgevolg :

$$\delta = \frac{5 \pi x^2}{4 \lambda^2} \theta$$

$5 \pi x^2/\lambda^2 =$ totaal getal der moleculaire botsingen door CH_3 onderstaan gedurende zijn verplaatsing over den rechtlijnigen afstand x ;

$\theta = \lambda/c =$ tijd verstreken tusschen twee om het even welke moleculaire botsingen; c de verplaatsingsnelheid zijnde der molecules, wijkt deze snelheid zeer weinig af van de gemiddelde quadratische snelheid.

Aangezien er verscheidene kettingen zijn die zich tegelijkertijd in het gas uitbreiden en dit gedurende een zekeren tijd vóór dat de reactiesnelheid praktisch oneindig wordt, bekomen men :

$$\tau = K\delta = K \frac{5 \pi x^2}{4 \lambda^2} \theta = K \frac{\lambda}{c} \frac{(\text{CH}_4)}{(\text{O}_2)} e^{82000/RT} \quad (2)$$

De formule (2) kan nog op een andere manier afgeleid worden. De theorie der vertakte kettingreacties toont aan dat de snelheid eener reactie, wanneer de vertakking de verbreking der kettingen overtreft (ontstekingsregime), mag uitgedrukt worden door :

$$V = A e^{\phi t}$$

Men bemerkt dat de snelheid zeer vlug stijgt met den tijd t ; na het verstrijken van een tijd $t = \tau$ (ontstekingsvertraging), zal de snelheid practisch oneindig zijn (ontsteking).

Ten dien einde is het voldoende dat ϕt gelijk weze aan een zekere onveranderlijke grootte K' .

Maar :

$$\phi = f - g$$

waarin onderscheidelijk beduiden :

f : het getal der nieuwe actieve centra gevormd per tijdseenheid voor de vertakkingsreacties vanaf om 't even welk actief centrum aanwezig in het gas;

g : het getal der actieve centra per tijdseenheid vernietigd door de ketenverbrekingreacties en betrokken op het totaal aantal actieve centra in het gasmidden aanwezig.

Wanneer men zich in de vereischte voorwaarden bevindt om de ontsteking mogelijk te maken, kan g ten overstaan van f verwaarloosd worden, en bekomen wij :

$$\phi = f$$

Welnu wij komen te zien dat gedurende eenen tijd $(\lambda/c)(3\pi x^2/4y^2)$, een actief centrum door vertakking twee nieuwe centra voortbrengt (reactie c). Bijgevolg :

$$\phi = f = \frac{2}{\frac{\lambda}{c} \frac{3\pi x^2}{4\lambda^2}}$$

en eindelijk :

$$\tau = \frac{K'}{\phi} = \frac{K'}{2} \frac{\lambda}{c} \frac{3\pi x^2}{4\lambda^2}$$

Deze equatie is gelijkwaardig aan uitdrukking (2); het is voldoende $K = K'/2$ te maken.

De formule die wij aldus geheel theoretisch voor τ bekomen, stemt tamelijk goed overeen met hetgeen wij proefondervindelijk weten aangaande de onstekingsvertraging (zie leerboek van Semenoff).

1. *Verandering van τ met de temperatuur.* — Indien λ en c met T veranderen, zoo is deze verandering weinig belangrijk ten opzichte van den invloed uitgeoefend door den factor $e^{82000/RT}$. De verandering van τ met deze uitdrukking werd proefondervindelijk bestatigd (1).

2. *Verandering van τ met de drukking.* — De factor $(CH_4)/(O_2)$ heeft geen afmetingen, λ alleen verandert zooals het omgekeerde van de drukking; dit geeft ons een variatie van τ evenredig aan $1/p$ in plaats van $1/p^{1.8}$ volgens de observatie.

Het moet nochtans opgemerkt worden dat de veranderingen ten overstaan van p , proefondervindelijk tamelijk moeilijk vast te stellen zijn, daar zij van zeer veranderlijke factoren schijnen af te hangen, bv. den aard van het vat waarin de reactie plaats grijpt (1).

3. *Verandering van τ met de CH_4 -concentratie.* — Wij hebben proefondervindelijk een verandering van τ bekomen ongeveer evenredig met $(CH_4)/(O_2)$ (1).

II. — *Berekening van d : minimum afmeting eener vreemde ontstekingsbron.*

Ten einde de gedachten te vestigen zullen wij veronderstellen dat de vreemde ontstekingsbron bestaat uit een electrisch verwarmd gloeidraadje aangebracht in een onbegrensde atmosfeer gevormd uit een ontvlambaar mengsel van methaan en lucht.

Indien de doormeter van het lampdraadje voldoende klein is, kleiner bijvoorbeeld dan $1/10$ mm. moet men aannemen dat zijne afkoeling door de omgevende atmosfeer niet meer de gewone wetten der warmteoverdraging volgt.

Trachten wij ons nu in te beelden wat er in de omgeving van dit gloeidraadje gebeurt en hoe zijn afkoeling geschiedt.

(1) NEUMANN en EGOROW. — *Phys. Zts. Sowjetunion*, I, blz. 536 1932. — DIXON, HIGGINS en HARWOOD. — *Trans. Farad. Soc.*, 22, blz. 267 (1926). — MASON en WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, 125, blz. 1869 (1924).

De molecules welke tegen het draadje komen aanstooten worden met eene zeer vermeerderde snelheid terug uitgezonden; deze verhooging der snelheid stemt overeen met de energie aan het draadje onttrokken; nochtans zullen zij deze hooge snelheid niet lang behouden, om reden der botsingen die reeds na een verplaatsing van $5 \cdot 10^{-6}$ cm. voorkomen ($5 \cdot 10^{-6} = \lambda =$ gemiddelde vrije verplaatsing in het omgevende gas); hunne snelheid zal heel vlug verspild en gelijkvormig verdeeld worden onder de molecules die zich op een afstand van eenige λ van het draadje bevinden.

Deze molecules zullen, gezien de onbeperktheid der atmosfeer die het draadje omgeeft, heel vlug verdwijnen in de onmiddellijk naburige massa waar Maxwell's verdeling der snelheden voor de gewone temperatuur- en druktingsvoorwaarden verwezenlijkt is. Men neemt gewoonlijk aan dat ongeveer 10^4 tot 10^5 botsingen noodig zijn om al de energie welke een molecule toevallig kan bezitten te verspillen. Dit beeld komt er neer op te zeggen dat het draadje omringd is door een soort omhulsel, waarvan de diepte van dezelfde grootheidsorde zal wezen als de doormeter van het draadje en waarin de molecules op thermisch gebied zoo snel in beweging zullen zijn dat in dit gebied zelfs afwijkingen aan de Maxwell-Boltzmann verdeling kunnen voorkomen.

Buiten dit gebied met een diepte ongeveer gelijk aan d (waarschijnlijk zelfs minder dan d), zal de atmosfeer voor wat betreft temperatuur en drukking nagenoeg gelijk zijn aan het zich verder van het filament bevindende gas. Dit beeld legt het proefondervindelijke feit uit van de betrekkelijke snellere afkoeling van een draadje waarvan de doormeter onder een zekere grensafmeting ligt.

Samenvattend kan men bijgevolg zeggen :

Beschouwen wij een zeer fijn draadje met een doormeter d , op een temperatuur T gehouden grooter dan de ontstekings temperatuur van een ontvlambaar mengsel waarin het geplaatst is : er zal rond dit draadje een gasomhulsel gevormd worden waarvan de temperatuur zeer nabij T zal liggen en waarvan de dikte eene aan d palende waarde zal bereiken. Buiten deze zone zal de temperatuur veel lager zijn en in alle geval lager dan de ontstekings temperatuur.

Hieruit volgt onmiddellijk dat de ontsteking enkel in dit gebied kan aanvangen om van daar uit zich door de geheele massa te verspreiden.

Het is dus klaar dat het voldoende zal wezen de minimum diepte

dezer zone vast te stellen om terzelfder tijd de minimum doormeter van het filament te bepalen beneden dewelke het onmogelijk wordt de ontsteking te verwekken. Bij aanraking van het draadje en in het midden dezer gas-zone worden actieve CH_3 centra gevormd die, alvorens het « warme omhulsel » te verlaten zich over een maximum afstand gelijk aan d verplaatsen. Verder af zullen zij dan verdwijnen zonder aanleiding tot vertakte kettingen te geven, aangezien de ontstekingsvoorwaarden te beginnen van een afstand d van het draadje niet meer verwezenlijkt zijn. Zij n het getal actieve centra op deze wijze bestendig in zone d tegenwoordig.

De reactie c brengt twee nieuwe actieve centra voort; het is dus voldoende dat $n/2$ van de n centra tot een vertakkingsreactie aanleiding kunnen geven gedurende hun oponthoud in het omhulsel d , om het getal actieve centra te vermeerderen, 't is te zeggen om een werkelijke vertakking te bekomen.

Wij hebben aangetoond dat de waarschijnlijkheid dezer vertakking gegeven is door :

$$P = \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/RT)}$$

De waarschijnlijkheid van het omgekeerde voorval is aldus :

$$P_1 = 1 - \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/RT)}$$

waaruit blijkt dat P onvergelijkbaar veel kleiner is dan P_1 .

De berekening der waarschijnlijkheden laat toe het vraagstuk dat wij hier beschouwen te behandelen.

Veronderstellen wij een reeks van n proeven aanleiding gevende tot twee mogelijkheden met een respectievelijke waarschijnlijkheid P en $P_1 = 1 - P$.

De waarschijnlijkheid dat door $n/2$ proeven een der beide mogelijkheden verwezenlijkt wordt drukt zich uit door :

$$P_{n/2} = P^{n/2} P_1^{n/2}$$

Bijgevolg is de waarschijnlijkheid dat $n/2$ van de n centra een vertakkingsreactie kunnen teweegbrengen :

$$P_{n/2} = \left[\frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/RT)} \right]^{n/2} \left[1 - \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/RT)} \right]^{n/2}$$

$(O_2)/(CH_4) e^{-(82000/RT)}$ kan verwaarloosd worden ten overstaan van 1; zoodat :

$$P_{n/2} = \left[\frac{(O_2)}{(CH_4)} e^{-(82000/RT)} \right]^{n/2}$$

Duiden wij nu door $P_{1/2}$ de « waarschijnlijkheid van een half vertakkingsvooral » aan, dit is de waarschijnlijkheid opdat de vertakking van een afzonderlijk beschouwd actief centrum zoodanig zou wezen dat, globaal genomen, eene vertakking op twee tot stand komt wanneer men al de actieve centra beschouwt aanwezig in het gas bevat in het gebied d .

Het is klaarblijkelijk dat :

$$P_{1/2} = \sqrt[n]{P_{n/2}} = \left[\frac{(O_2)}{(CH_4)} \right]^{1/2} e^{-(41000/RT)}$$

Onderzoeken wij nu op welke voorwaarde den afstand d voldoende zal zijn opdat de balans van de vertakkingen, voortgebracht door de actieve centra gedurende hun traject in deze zone, een boni zou aanwijzen. Wij hebben reeds gezien ter gelegenheid van de berekening van τ dat $3\pi d^2/4\lambda^2$ het getal moleculaire botsingen vertegenwoordigt, ondergaan door een molecule dat zich rechtlijnig verplaatst over eenen afstand d . Aldus :

$$\frac{3\pi d^2}{4\lambda^2} \left[\frac{(O_2)}{(CH_4)} \right]^{1/2} e^{-(41000/RT)} = \nu'$$

ν' zijnde het aantal keeren dat het « halve vertakkingsvooral » voor een afzonderlijk beschouwd actief centrum kan voorkomen.

Indien men $\nu' = 1$ stelt, beteekent dit dat d juist zal toelaten dat de vertakkingsbalans (ten opzichte van al de centra beschouwd) in boni te zijn. Men bekomt aldus een minimum waarde voor d beneden dewelke het voor de reactie onmogelijk zal zijn tot het vertakte kettingsregiem over te gaan, dat wil zeggen tot het ontplofingsregiem.

Men bekomt aldus rechtstreeks :

$$d^2 = \frac{4\lambda^2}{3\pi} \left[\frac{(CH_4)}{(O_2)} \right]^{1/2} e^{41000/RT} \quad (3)$$

Deze formule laat toe d te berekenen; indien de doormeter van het draadje kleiner is dan d , zal het niet in staat zijn het ontplofbaar mengsel, waarin het zich bevindt, te ontsteken.

Een toepassing dezer equatie wordt gegeven in den laatsten paragraaf van deze nota waaruit zal blijken dat men aldus een afmeting bekomt welke overeenkomt met de proefondervindelijke resultaten.

Wanneer men de equaties 2 en 3 combineert, wordt voor d een nieuwe uitdrukking bekomen welke de afhankelijkheid ten opzichte van τ aangeeft :

$$d^2 = \frac{4\lambda^{1.5}}{3\pi} \sqrt{\frac{c\tau}{K}}$$

Deze uitdrukking wijst op eene verandering van d evenredig met $\tau^{1/4}$.

Het is klaar dat de waarden van τ , λ en c , deze zijn welke zich voordoen in het gebied d .

III. — Practische toepassing : Proeve van een berekening van den maximum doormeter van het filament eener mijnlamp.

Theoretisch laat de formule (3) toe d te berekenen, en de waarde d aan te nemen als doormeter welke het draadje eener gloeilamp niet mag bereiken indien men de ontsteking van het methaan en lucht mengsel wil vermijden.

Practisch kan deze berekening maar benaderend zijn; inderdaad moeten aan λ en T goed bepaalde waarden toegekend worden die nochtans onmogelijk geschat kunnen worden daar het hier toestanden betreft verwezenlijkt in de onmiddellijke nabijheid van het draadje.

Wat er ook van zij, men kan zich in de grensomstandigheden plaatsen door aan te nemen dat het omhulsel met d diepte, dat het draadje omgeeft, een temperatuur T vertoont gelijk aan deze van het filament.

Zoodoende bekomt men een waarde voor d die zeker onder de werkelijkheid valt.

Veronderstellen wij bijvoorbeeld het geval van een draadje op $1500^\circ C$ verwarmd :

$$\lambda = 5 \times 10^{-6} \frac{1773}{273} = 3,25 \times 10^{-5}$$

$$T = 273^\circ + 1500^\circ = 1773^\circ$$

$$e^{41000/RT} = e^{41000/3546} = 1,05 \times 10^5$$

Indien wij nu een luchtmengsel met 9,5 % CH₄ nemen, 't is te zeggen 19 % O₂, bekomen wij :

$$\left[\frac{(\text{CH}_4)}{(\text{O}_2)} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{9,5}{19}} = 7,07 \times 10^{-1}$$

en eindelijk :

$$d^2 = \frac{4 \times (3,25)^2 \times 10^{-10} \times 7,07 \times 10^{-1} \times 1,05 \times 10^5}{3 \times 3,14}$$

$$d^2 = 3,53 \times 10^{-5}$$

$$d = 5,77 \times 10^{-3} \text{ cm.}$$

De waarde aldus bekomen ($d \cong 5,77 \times 10^{-3}$ cm.) is te vergelijken met de proefondervindelijke uitslagen over eenige jaren bekomen door de « Safety in Mines Research Board » in Engeland. Het bleek dat het mogelijk was dat platina draadjes met een doormeter van minder dan 0,01 cm. de mijngasmengsels niet zouden ontsteken (1).

Het is interessant het aantal botsingen te berekenen dat een willekeurige molecule, die zich over den afstand d verplaatst, ondergaat; dit getal is gelijk aan :

$$Z = \frac{3 \pi d^2}{4 \lambda^2} = \frac{3 \times 3,14 \times 3,53 \times 10^{-5}}{4 \times (3,25)^2 \times 10^{-10}} = 7,424 \times 10^4$$

Men bekomt aldus een aantal botsingen dat niet lager is dan dit vereischt om bijna de geheele energie te verspillen welke een willekeurig molecule in zich kon dragen. Het wordt inderdaad aangenomen dat ongeveer 10^4 tot 10^5 botsingen noodig zijn om een molecule door botsing de geheele energie te doen verliezen die ze toevallig zou bezitten. Indien deze molecule bestemd is om met een actief centrum te reageeren of zoo ze zelf een actief centrum daarstelt, zal

(1) J. FRIPIAT. — *Annales des Mines de Belgique*, zelfde nummer. (Verslag voor 1942 van het Nationaal Mijninstituut.)

hare energie verspild zijn alvorens den afstand d doorloopen te hebben; daarbuiten zal dus iedere reactie onmogelijk wezen, tenzij de centra (of de geactiveerde moleculen) binnen den afstand d geregenereerd zouden worden, wat, zooals wij gezien hebben in de afleiding van d , uitgesloten is.

De formule (5) geeft waarden voor d die uitsluitend van de temperatuur der bron (door middel van λ en den exponentialen factor) en van het methaangehalte van het mijngasmengsel [door den factor $[(\text{CH}_4)/(\text{O}_2)]$] afhangen. Wij hebben een gansche reeks d waarden berekend voor temperaturen achtereenvolgens gelijk aan 700, 1.000, 1.500, 2.000, 2.500 en 3.000° C, en voor methaanconcentraties gelijk aan 5, 7, 9,5, 12 en 14 %.

Men bekomt zodoende een reeks van 50 d waarden, in tafel I verzameld, en bestemd om den invloed van temperatuur en methaangehalte aan te toonen.

Figuur 10 heeft betrekking op de 9,5 % lijn der tafel en verbeeldt $\log(d \times 10^4)$ ten overstaan van de temperatuur in °C.

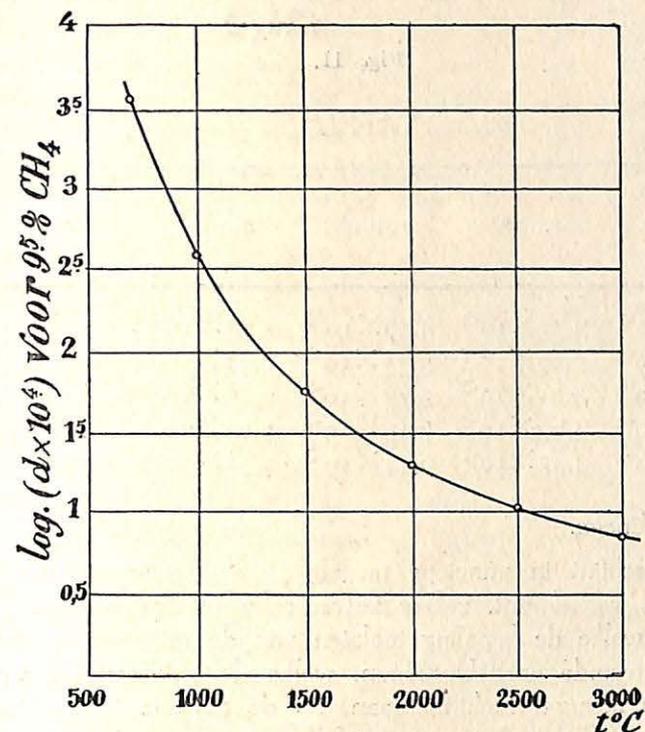


Fig. 10.

Figuur 11 heeft betrekking op de waarden der kolom 1.500° derzelfde tabel en verbeeldt ($d \times 10^3$) in functie van het methaangehalte.

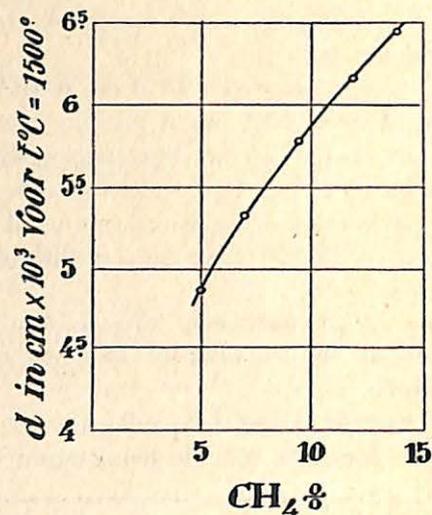


Fig. 11.

TAFEL I

CH ₄ %	t° C					
	700°	1.000°	1.500°	2.000°	2.500°	3.000°
5	5.09×10^{-1}	3.37×10^{-2}	4.86×10^{-3}	1.74×10^{-3}	0.94×10^{-3}	6.54×10^{-4}
7	5.38×10^{-1}	3.69×10^{-2}	5.31×10^{-3}	1.91×10^{-3}	1.05×10^{-3}	6.95×10^{-4}
9.5	5.67×10^{-1}	4.01×10^{-2}	5.77×10^{-3}	2.07×10^{-3}	1.12×10^{-3}	7.55×10^{-4}
12	5.91×10^{-1}	4.27×10^{-2}	6.15×10^{-3}	2.21×10^{-3}	1.19×10^{-3}	8.05×10^{-4}
14	4.09×10^{-1}	4.47×10^{-2}	6.44×10^{-3}	2.31×10^{-3}	1.25×10^{-3}	8.40×10^{-4}

Gevolgtrekkingen.

1. Het schijnt in principe mogelijk, met de theorie der ketenreacties als vertrekpunt, zekere zuiver scheikundige voorwaarden af te leiden, welke de bepaling toelaten van de minimum afmetingen van een vreemde ontstekings-bron, welke de ontvlaming van het ontplofbaar mengsel lucht-methaan, op de gewone temperatuur en druksomstandigheden, kan verwezenlijken.

2. De ontstekingsvertraging is een verschijnsel welke op eenvoudige wijze door de ketenreactietheorie kan uitgelegd worden. De kennis van het scheikundige mechanisme der reactie laat toe een equatie te bekomen waarin deze vertraging ten overstaan van de scheikundige veranderlijken (temperatuur, drukking en concentratie) verschijnt. Na een scheikundig mechanisme als tamelijk waarschijnlijk te hebben voorgesteld wordt er een uitdrukking der vertraging, overeenkomend met de proefondervindelijke gegevens, uit afgeleid.

3. Door het beschouwen der afkoeling van een dun draadje als zijnde veroorzaakt door moleculaire botsingen aan zijn oppervlakte en door de toepassing der waarschijnlijkheidsberekening op de behandeling van het problema der vertakkingskansen van een ketting volgens het hooger geschetste scheikundige mechanisme, komt men tot een theoretische formule voor den doormeter van het filament eener lamp, beneden dewelken de ontsteking van een mijngashoudend mengsel door de breuk van het gloeilampje eener mijnlamp, niet mogelijk zou zijn.

4. Een practische toepassing der formule laat een benaderende berekening toe welke een doormeter geeft van 5.77×10^{-3} cm. voor een draadje op 1.500° C verwarmd en geplaatst in een mijngasmengsel met 9,5 % CH₄. Deze uitslag komt tamelijk goed overeen met proefondervindelijk bekomen waarden, die schijnen aan te duiden dat onder 0,01 cm. de ontsteking door een platinadraadje onmogelijk is.

5. Het behoort nochtans alle voorbehoud te maken nopens de waarde der aanvankelijke veronderstellingen welke ten slotte maar gerechtigd zijn door het overeenkomen der berekeningsuitslagen met de proefondervindelijke gegevens bekomen door de practische navorschingen aangaande het ontstekingsgevaar door het filament eener elektrische lamp en aangaande de grootte der ontstekingsvertraging. Niettemin kan men in deze beschouwingen een aanmoediging vinden voor de verwezenlijking van filamenten welke volkomen onbekwaam zouden zijn een mengsel van methaan en lucht te ontsteken.

Als gevolg op deze theoretische nota, opgesteld overeenkomstig de hedendaagsche begrippen der scheikundige cinetica, zullen wij hierna de verschillende proefnemingen uiteenzetten op metalen filamenten verricht,

met hun interpretatie, door dhr. J. Fripiat, Eerstaanzend Ingenieur der Mijnen, verbonden aan het Instituut.

De besluiten bereikt in April 1943 worden eveneens door dhr. J. Fripiat gegeven.
