

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

**Spektroskopische und chemische
Charakterisierung der technischen
Verbrennung von Alkali- und Erdalkalimetallen
in Modellsystemen**

Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie
Physikalische Chemie I

vorgelegt von

Pia Kievernagel

Mai 2019

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass mir die geltende Promotionsordnung der Fakultät Chemie der Universität Bielefeld bekannt ist. Des Weiteren habe ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und gelieferte Datensätze, Zeichnungen, Skizzen und graphische Darstellungen eigenständig erstellt. Aus anderen Werken entnommene Stellen dieser Arbeit wurden unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht. Ich habe keine Quellen außer den angegebenen verwendet. Zudem bestätige ich, dass Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Vermittlungstätigkeiten oder für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Ich erkläre außerdem, dass ich die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe und ich nicht die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Bielefeld, Mai 2019

Pia Kievernagel

Danksagung

Diese Arbeit ist in der Zeit zwischen Januar 2016 und Mai 2019 in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I der Universität Bielefeld unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus entstanden. Ihr danke ich zunächst für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe.

Des Weiteren danke ich meinem Doktorvater Herrn apl. Prof. Dr. Andreas Brockhinke für die Betreuung dieser Arbeit und die Freiheit in der Durchführung der Experimente während dieser Zeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Thomas Koop möchte ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur bedanken.

Der gesamten „alten“ PC I danke ich für den tollen Zusammenhalt während der Zeit, die ich in dieser Arbeitsgruppe verbracht habe.

Danke auch an Frau Prof. Dr. Angelika Kühnle und die „neue“ PC I, welche trotz der teils aufwendigen Übernahme der Arbeitsgruppe, für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben.

Ein großes Dankeschön gilt Dr. Michael Tapete Letzgus-Koppmann, der immer die Ruhe bewahrt und eine Lösung für ziemlich alles parat hat.

Außerdem danke ich den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt für ihre stete Hilfsbereitschaft bei Fragen und Problemen. Und natürlich danke an Harald Waterbör – Du warst oft der Retter in der Not!

Ein weiterer Dank gilt Regine Schröder, welche mir auch bei logistischen Problemen oder Fragen immer tatkräftig zur Seite stand.

Zudem möchte ich meinem Semester danken. Ich bin froh die Zeit mit euch an der Uni verbracht zu haben - Mal sehen, wo uns das alle hinführt.

Vielen Dank auch an Isabelle, Mona und Emma aus unserem „grünen Büro“ dafür, dass ihr mir immer den Rücken freigehalten habt. Ihr seid weit mehr als Kollegen für mich geworden und ich hoffe, dass wir unsere Treffen noch lange beibehalten

werden. Besonders danken möchte ich hierbei Isabelle. Du hast mich immer sehr unterstützt, wozu nicht nur das Korrekturlesen dieser Arbeit gehört und hattest ein offenes Ohr für alles. Ich hoffe, du mischt den Laden hier noch ein bisschen auf bis du fertig bist!

Danke, Jan! Du wusstest immer, wie du mich in den richtigen Momenten auf andere Gedanken bringen konntest. Deine liebevolle Unterstützung bedeutet mir sehr viel. Zuletzt danke ich meinen Freunden und meinen Eltern dafür, dass ich immer auf sie zählen konnte es auch außerhalb der Universität nie langweilig wurde. Dabei sind besonders meine Mutter und Kathrin hervorzuheben, welche mich bedingungslos unterstützt haben und -wenn nötig- mit aufbauenden Gesprächen immer für mich da waren.

Abstract

The major fraction of the global primary energy demand is still covered by fossil fuels. Emissions from combustion processes also contribute significantly to global warming and have a negative impact on human health. Therefore it is of great interest to obtain energy from renewable resources such as water, wind or solar energy. A complete switch from fossil to renewable energy would already be technically feasible, but is still problematic due to the fluctuating availability.

One approach to compensate these temporal and spatial irregularities was provided by the *Lithium - the renewable coal* project funded by the German Federal Ministry of Education and Research. The aim of this cooperative project was to ensure a closed energy cycle through the combustion and subsequent regeneration of metals. In this case lithium is burned in different atmospheres, such as air or carbon dioxide, to release energy in the discharge step. The combustion residue is regenerated into elemental lithium during the charging process via fused-salt electrolysis with the help of excess renewable energy afterwards. The investigations carried out in this working group served to analyse mechanisms and basic principles of lithium combustion. A special focus laid on the chemical and spectroscopic analysis of gas-phase and solid-state temperatures as well as the intermediates and products formed during combustion. Lithium served as a model system for further possible metals. The objective of this work is to further characterize the combustion of sodium and magnesium under defined reaction conditions in air, carbon dioxide and their mixed atmospheres. Two different burner types are used to investigate the behaviour of bulk metal on one hand and a metal spray on the other hand. The adjustable parameters for these systems must be tested in order to ensure optimum conversion of the metal to be burnt. The aim is to classify the suitability of the metals as energy carriers with regard to flame temperatures, formed combustion products and reactivities via chemiluminescence measurements and other analytic methods.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Zielsetzung	3
2. Metallverbrennung	5
2.1. Mechanismus der Metallverbrennung	5
2.1.1. Glassman-Kriterium	5
2.1.2. Pilling-Bedworth-Verhältnis	5
2.1.3. Verlauf der Oxidation	6
2.1.4. Oxidationskinetiken	7
2.1.5. Oxiddefekte	9
2.2. Verwendung der Metallverbrennung zur Energiespeicherung	10
2.2.1. Gewinnung der Metalle	11
2.2.2. Lithium	11
2.2.3. Natrium	17
2.2.4. Magnesium	21
3. Spektroskopische Grundlagen	25
3.1. Molekülspektren	25
3.1.1. Rotationsspektren	26
3.1.2. Rotationsvibrationsspektren	27
3.1.3. Elektronische Spektren	28
3.1.4. Einsteinkoeffizienten	30
3.1.5. Termsymbole und Auswahlregeln	30
3.1.6. Linienform	32
3.2. Schwarzkörperstrahlung	32
3.3. Linienumkehr	34

4. Spektroskopie der erwarteten Spezies	39
4.1. Natrium	39
4.1.1. Atomares Natrium	41
4.1.2. Dimer Na ₂	42
4.1.3. Oxidische Spezies	43
4.2. Magnesium	44
4.2.1. Atomares Mg	45
4.2.2. Dimer Mg ₂	46
4.2.3. Oxidische Spezies	47
5. Experimentelle Aufbauten	49
5.1. Untersuchung der Natriumverbrennung	49
5.1.1. Reaktor	50
5.1.2. Linienumkehrmethode	52
5.1.3. Spraybrenner	53
5.2. Untersuchung der Magnesiumverbrennung	55
5.2.1. Reaktor	55
5.2.2. Induktionsheizanlage	56
6. Kalibration der Chemilumineszenzmessungen	59
6.1. Detektionseffizienz	60
6.2. Wellenlängenkalibration	60
7. Ergebnisse der Natriumverbrennung	63
7.1. Reaktor	63
7.1.1. Natriumverbrennung in Luft	65
7.1.2. Natriumverbrennung in CO ₂ und CO ₂ -Luft-Mischungen	80
7.1.3. Diskussion	81
7.2. Spraybrenner	85
7.3. Eignung des Natriums als potenzieller Energiespeicher	91
7.3.1. Beanspruchung der Edelstahlbauteile durch Natrium	92

7.3.2. Natriumverunreinigung in der Lithium-Luft-Flamme	94
8. Ergebnisse der Magnesiumverbrennung	97
8.1. Reaktor	97
8.1.1. Magnesiumverbrennung in Luft	98
8.1.2. Magnesiumverbrennung in CO ₂ und CO ₂ -Luft-Mischungen . .	106
8.2. Induktionsheizanlage	107
8.3. Diskussion	108
8.4. Eignung des Magnesiums als potenzieller Energiespeicher	111
9. Zusammenfassung	113
9.1. Ausblick	116
Literaturverzeichnis	132
A. Linienumkehrmethode an der Lithium/CO₂-Flamme	133
A.1. Ergebnisse und Diskussion	133

1. Einleitung

Der globale Primärenergiebedarf wird noch immer zu über 80% mithilfe von fossilen Energieträgern gedeckt.^[1] Die bei den Verbrennungsprozessen entstehenden Emissionen, wie Kohlenstoffdioxid (CO₂), Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und Ruß tragen zudem maßgeblich zur Erderwärmung bei.^[2;3] Aufgrund der Endlichkeit fossiler Energieträger, der Auswirkungen auf das Klima und auch in Hinblick des negativen Einflusses auf die menschliche Gesundheit besteht ein großes Interesse Energie aus erneuerbaren Ressourcen, wie Wasser-, Wind- oder Solarenergie zu gewinnen.^[4;5] 2018 betrug der Anteil erneuerbarer Energien in Deutschland lediglich 14% der Primärenergie.^[6] Das Ziel ist, diesen Anteil bis 2020 europaweit zunächst auf 20% erhöhen.^[7] Ein vollständiger Umstieg von fossiler auf erneuerbare Energie wäre zwar bereits technisch umsetzbar, ist allerdings aufgrund der fluktuierenden Verfügbarkeit letzterer problematisch.^[8;9] Nur wenige Quellen für erneuerbare Energien unterliegen keiner Fluktuation. Hierzu zählen Geothermie oder Wasserkraft. Dem gegenüber stehen beispielsweise Wind- und Solarenergie, welche nicht dauerhaft zur Verfügung stehen. Manche der zur Zeit genutzten Energiespeicher, wie Pumpspeicherkraftwerke, sind zudem an örtliche Begebenheiten gebunden.^[10] Zum Ausgleich der auftretenden zeitlichen und räumlichen Unregelmäßigkeiten in der Verfügbarkeit besteht ein dringender Bedarf an einer flächendeckenden Methode zur Energiespeicherung.^[11-13]

Die bisher zur Energieüberschussspeicherung untersuchten Systeme können in elektrische, thermische, mechanische und chemische Energiespeicher unterteilt werden. Zudem muss möglicherweise die Menge und Art der dadurch zur Verfügung gestellten Energie an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden, sodass sich eine Vielzahl von möglichen Kombinationen aus Methoden und Dimensionen der Speichermedien ergibt.

Einen Ansatz zur Energiespeicherung in Form von chemischen Speichern lieferte

das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Förderinitiative Energiespeicher geförderte Projekt *Lithium - die erneuerbare Kohle*.^[14;15] Lithium besitzt aufgrund seiner geringen Kernmasse eine hohe Energiedichte und ist daher ein effizientes Speichermedium, welches bereits vielfältig in Akkumulatoren und Batterien eingesetzt wird.^[16-18] Ziel des Projekts war es einen Energiezyklus, ähnlich dem von Akkumulatoren, durch die Verbrennung und anschließende Regeneration des elementaren Metalls zu gewährleisten. Lithium kann dabei zur Energiefreisetzung im Entladungsschritt in unterschiedlichen Atmosphären, wie Luft oder CO₂, verbrannt werden. Neben den gebildeten festen, lithiumhaltigen Verbrennungsprodukten können auch die in der Gasphase erzeugten Produkte für industrielle Zwecke genutzt bzw. weiterverarbeitet werden.^[19-21] Der Verbrennungsrückstand wird schließlich mithilfe erneuerbarer Energie aus einem Stromüberschuss im Aufladevorgang zu elementarem Lithium regeneriert. Dies soll über Schmelzflusselektrolyse erfolgen, da es sich hierbei um eine bereits etablierte und effiziente Methode zur Gewinnung von Metallen aus seinen Salzen handelt.^[22]

In Kooperation von Ingenieurwissenschaften, vertreten durch die Siemens AG, und Naturwissenschaften der Ruhr-Universität Bochum mit ergänzenden physikochemischen Untersuchungen der Arbeitsgruppe Physikalischen Chemie I der Universität Bielefeld wurden unterschiedliche Gebiete abgedeckt, um eine umfassende Untersuchung des Lithiums auf Eignung als potenziellen Energieträger ermöglichen zu können. Die in dieser Arbeitsgruppe durchgeführten Untersuchungen im Rahmen des Projekts dienten dazu Mechanismen und grundlegende Prinzipien der Lithiumverbrennung zu analysieren. Hierbei lag ein besonderer Fokus auf der chemischen und spektroskopischen Analytik hinsichtlich Gasphasen- und Festkörpertemperaturen und der während der Verbrennung gebildeten Intermediate und Produkte.^[23;24] Für die Diagnostik gasförmiger und flüssiger Brennstoffe stehen einige etablierte Methoden zur Verfügung^[25-27], welche für die hier auftretende Kombination aus Gasphasen- und Festkörperverbrennung nicht infrage kommen. Daher musste zunächst die Anwendbarkeit der in dieser Arbeit verwendeten Methoden geprüft werden.

Lithium diene als Modellsystem für weitere mögliche Metalle, welche hinsichtlich ihrer Eignung als potenzieller Energiespeicher untersucht werden können. In diesem Zusammenhang sind Natrium und Magnesium zu nennen. Natrium bietet einen großen Vorteil in Hinblick auf die Beschaffung aufgrund seiner hohen Verfügbarkeit, allein durch die Gewinnung aus Meerwasser. Bei der Verbrennung von Magnesium werden hingegen höhere Flammentemperaturen erreicht, was es wiederum als Energiespeicher interessant macht. Zudem bildet es, wie auch Lithium, ein stabiles Nitrid mit elementarem Stickstoff (N_2), welcher mit 78% den Hauptbestandteil an Luft ausmacht.^[28]

1.1. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die weitere Charakterisierung der Verbrennung von Magnesium und Natrium. Hierzu sollen grundlegende Informationen über die ablaufenden Prozesse gewonnen werden. Es ist zu erwarten, dass nicht alle Reaktionsbedingungen zu einer erfolgreichen Reaktion führen werden, da sich die Metalle hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, wie Schmelz- und Siedepunkte, deutlich unterscheiden. Eine ausführliche Einordnung soll im Vorfeld erfolgen.

Die Untersuchung der Metallverbrennungen soll an zwei verschiedenen Systemen durchgeführt werden. Zum einen in einem Edelstahlreaktor zur Analyse der Verbrennung eines Metallpools um fundamentale Informationen über die Eigenschaften zu gewinnen. Durch die relativ hohen einsetzbaren Metallmengen steht genügend Verbrennungsprodukt für weitere Analysen zur Verfügung. Zum anderen soll ein kontinuierlicher Spraybrenner zur Verbrennungsdiagnostik eines Metallsprays verwendet werden. Diese Art der Verbrennung kommt im Labormaßstab einem potenziell umsetzbaren Kraftwerk nahe. Bei beiden verwendeten Systemen gilt es die verstellbaren Parameter, wie Druck, Vorheiztemperatur und Gaszusammensetzungen, zu testen, um eine optimale Umsetzung des zu verbrennenden Metalls gewährleisten zu können.

Mittels spektroskopischer und chemischer Analyse sollen die während der Verbren-

nung gebildeten Produkte untersucht werden. Für den spektroskopischen Ansatz wird die Chemilumineszenz genutzt. Diese zeichnet sich durch ihren kosteneffiziente und apparativ vergleichsweise schlichten Aufbau aus und ist als Regelungsgröße zur Kraftwerkssteuerung dadurch für industrielle Zwecke besonders interessant. Mithilfe der von den Flammen aufgenommenen Chemilumineszenzbilder können Auskünfte über die gebildeten Spezies und der vorherrschenden Temperaturen während der Verbrennung mit zeitlicher und örtlicher Auflösung erhalten werden. Durch eine chemische Analyse der erhaltenen Verbrennungsprodukte soll die Zusammensetzung nach Abschluss der Reaktion ermittelt werden.

Ergänzend zu bereits zuvor durchgeführten Experimenten soll die Temperaturmessung während der Verbrennung von Lithium in CO_2 mithilfe der Linienumkehrmethode durchgeführt werden.

Es soll zudem eine Einordnung der Eignung der Metalle als Energieträger in Bezug auf Flammentemperaturen, gebildete Verbrennungsprodukte und Reaktivitäten erfolgen. Die beobachteten Vor- und Nachteile in der Handhabbarkeit sollen in Hinblick auf eine weitere Verwendung abgewogen werden.

2. Metallverbrennung

In diesem Kapitel sollen die grundlegenden Mechanismen der Metallverbrennung erläutert werden. Zudem werden die bereits bekannten Eigenschaften sowie Vor- und Nachteile der in dieser Arbeit untersuchten Metalle Lithium, Natrium und Magnesium vorgestellt.

2.1. Mechanismus der Metallverbrennung

Zunächst sollen grundlegende Vorgänge während der Metallverbrennung beschrieben werden. Einige Kriterien, wie das Glassman-Kriterium und das Pilling-Bedworth-Verhältnis, können dabei helfen Voraussagen über den Verlauf der Verbrennung des jeweiligen Metalls zu treffen. Diese werden im Folgenden erläutert.

2.1.1. Glassman-Kriterium

Mithilfe des Glassman-Kriteriums lässt sich abschätzen, ob die Verbrennung eines Metalls an der Feststoffoberfläche oder in der Gasphase erfolgt. Hierbei wird angenommen, dass die Flammentemperatur nicht die Dissoziationstemperatur des gebildeten Salzes, was in der Regel dessen Verdampfungstemperatur entspricht, überschreitet. Liegt die Verdampfungstemperatur des Salzes unter der des Metalls, findet eine Oberflächenreaktion statt, da die Reaktionsenthalpie unter diesen Umständen nicht ausreicht, um das Metall in die Gasphase zu überführen. Ist der Siedepunkt des Metalls niedriger als die Verdampfungstemperatur des Salzes, wie es bei Alkali- und Erdalkalimetallen der Fall ist, kommt es demnach zur Gasphasenverbrennung.^[29]

2.1.2. Pilling-Bedworth-Verhältnis

Bei dem Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) handelt es sich um das Verhältnis des molaren Volumens eines Metalls zu seinem Oxid. Anhand dessen können Voraus-

sagen darüber getroffen werden, wie gut ein Metall durch seine Oxidschicht vor Korrosion geschützt und somit an Luft beständig ist. Ist dieses Verhältnis <1 , so kommt es zu keiner flächendeckenden Oxidschicht, wodurch diese keine passivierende Wirkung auf das Metall besitzt. Bei einem PBV zwischen 1 bis 2 wird eine beständige Oxidschicht gebildet, welche das Metall schützt. Ab einem Verhältnis >2 kommt es durch mechanische Belastung zum Abplatzen der Schicht, weshalb kein Schutz der blanken Metalloberfläche gewährleistet ist.^[30;31]

Im Fall von Alkali- und Erdalkalimetallen ist das Verhältnis <1 , sodass sich in der Regel keine schützende Oxidschicht formt.^[32]

2.1.3. Verlauf der Oxidation

Metalle reagieren grundsätzlich mit Luftbestandteilen, vor allem Sauerstoff und Wasser. Ist die Metalloberfläche Luftatmosphäre ausgesetzt, ist sie häufig von einem leichten Feuchtigkeitsfilm benetzt. Feuchtigkeit begünstigt dabei die Oxidation, da sie eine elektrolytische Schicht darstellt. Dies führt zu einer erhöhten Leitfähigkeit, welche den Korrosionsvorgang weiter beschleunigt. Es findet eine direkte Oxidation der Oberfläche durch den Luftsauerstoff statt. Bei Temperaturen ab 100 °C kann es zusätzlich zu Feststoffdiffusion durch die Oxidschicht kommen. Mit steigender Temperatur nimmt zudem die Korrosionsrate exponentiell zu, was sowohl für die Metalle der verwendeten Bauteile als auch für das zu verbrennende Metall relevant ist und sich stark auf deren Beständigkeit auswirkt.^[30]

Die Oxidation eines Metalls mit Sauerstoff verläuft nach einem verallgemeinerbaren Prinzip. Der Vorgang und die Einflüsse auf die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten sollen nachfolgend beschrieben werden.

Im ersten Schritt gelangen Sauerstoffmoleküle durch Diffusion oder aktiven Transport zur Metalloberfläche. Sie werden dort adsorbiert, was den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oxidation eines Metalls darstellt. Es bildet sich zunächst ein Monolayer von Sauerstoffmolekülen auf der Metalloberfläche. An Stellen von strukturellen Defekten, Verunreinigungen oder Leerstellen beginnen sich daraufhin

erste dreidimensionale Oxidstrukturen zu formen. An der Metall-Oxid-Grenzfläche kommt es dabei zur Ionisation von Metallatomen. Da Ionisationsraten wesentlich größer als Diffusionsraten sind, ist dieser Schritt nicht geschwindigkeitsbestimmend. Sobald die Schicht eine Dicke von drei oder vier Monolayern umfasst (Schichtdicke etwa 1 nm), nimmt die Oxidationsrate abrupt ab. Die Elektronen des Metalls diffundieren durch das Oxidgitter zur Gas-Oxid-Grenzschicht. Dort dissoziieren die Sauerstoffmoleküle, und die Sauerstoffatome werden durch die Elektronen ionisiert. Im letzten Schritt diffundieren die Metall- und Sauerstoffatome in die Oxidschicht, wobei sie ihren Platz im Kristallgitter einnehmen. Hier ist die Ionendiffusionsrate im Oxid entscheidend.^[30;33]

2.1.4. Oxidationskinetiken

Der Verlauf der Metalloxidation kann bedingt durch die unterschiedlichen Vorgänge nicht ausschließlich mit einer einzigen Ratengleichung beschrieben werden. Daher werden mehrere Reaktionskinetiken zur Beschreibung herangezogen. Die Verläufe der verschiedenen Kinetiken im Zuge der Oxidation, welche im Folgenden genauer erläutert werden, sind in Abbildung (2.1) dargestellt.

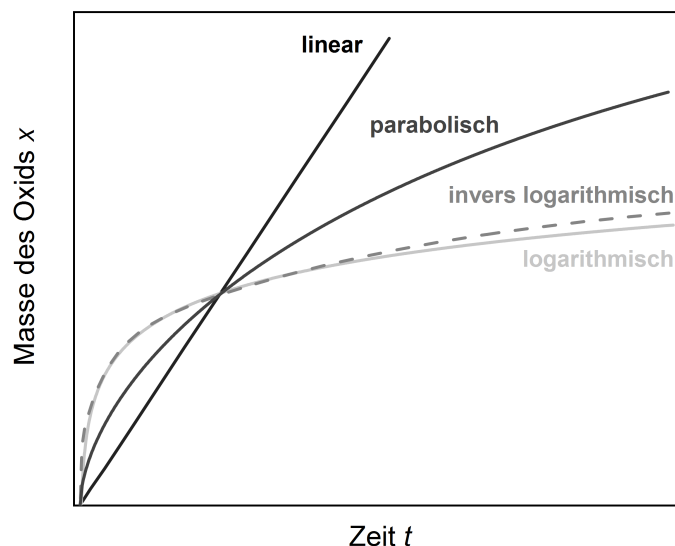


Abbildung 2.1.: Darstellung der Masse des Oxids x in Abhängigkeit der Reaktionszeit t für die möglichen Typen der Reaktionskinetik (linear, parabolisch, logarithmisch und invers logarithmisch) während der Oxidation eines Metalls.^{nach [30]}

Welche Kinetik des Oxideckschichtwachstums vorliegt, wird experimentell in der Regel gravimetrisch bestimmt.^[32]

Lineare Oxidation

Bildet das Oxid, bedingt durch ein $PBV < 1$ oder schmelzendes bzw. verdampfendes Oxid, keine schützende Schicht auf der Metalloberfläche, bleibt die Oxidationsrate über die Verbrennung hinweg konstant, was durch die Differenzialgleichung (2.1.1) beschrieben wird. Dies ist bedingt durch eine konstante Sauerstoffzufuhr durch Diffusion an die Metalloberfläche.

$$\frac{dx}{dt} = k_l \quad (2.1.1)$$

Hierbei ist x die Masse oder Schichtdicke des Oxids, t die Zeit und k_l die lineare Ratenkonstante. Diese hängt von verschiedenen Faktoren, wie dem gebildeten Oxid, Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur ab. In integrierter Form wird Gleichung (2.1.2) erhalten.

$$x = k_l t \quad (2.1.2)$$

Logarithmische und invers logarithmische Oxidation

Bei dünnen Oxidschichten bis 100 nm folgt die Reaktion in der Regel einer logarithmischen oder invers logarithmischen Kinetik. Zudem tritt diese meist bei niedrigen Temperaturen auf. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier der Elektronen- und Ionentransport durch die Grenzschicht. Es gilt Gleichung (2.1.3) für einen logarithmischen und Gleichung (2.1.4) für einen invers logarithmischen Reaktionsverlauf. Im frühen Stadium der Reaktion sind beide Kinetiken experimentell kaum unterscheidbar.

$$x = k_e \log(at + 1) \quad (2.1.3)$$

$$\frac{1}{x} = b - k_i \log t \quad (2.1.4)$$

Bei k_e , a , b und k_i handelt es sich um experimentell bestimmte Konstanten.^[30] Die logarithmische Kinetik beschreibt das Oxideckschichtwachstum von Metallen unterhalb von 500 °C oft am besten.^[32]

Parabolische Oxidation

Oxidschichten, welche als schützend eingestuft werden (Schichtdicke 100–200 nm), unterliegen in der Regel einer parabolischen Reaktionskinetik (Gleichung (2.1.5)). Der Oxidationsfortschritt wird in diesem Fall von der Ionendiffusion durch eine kompakte Oxidschicht bestimmt. Leerstellen im Kristallgitter führen zu einer zusätzlichen Beschleunigung dieser Diffusion.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad (2.1.5)$$

Durch Integration wird Gleichung (2.1.6) erhalten.

$$x^2 = 2k_p t \quad (2.1.6)$$

k_p ist die entsprechende Ratenkonstante. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Diffusionsdistanz ab, was wiederum die Oxidation verlangsamt, da sich die Diffusionsrate umgekehrt proportional zur Schichtdicke verhält.^[30] Die parabolische Kinetik des Oxideckschichtwachstums tritt am häufigsten bei hohen Temperaturen, wie sie auch bei der Metallverbrennung herrschen, auf.^[32]

2.1.5. Oxiddefekte

In Kristallgittern, so auch in denen der Metalloxide, kann es zu Ionenwanderungen und daraus resultierenden Defekten kommen. Häufig auftretende Punktdefekte sind Schottky- und Frenkel-Defekte. Bei dem Schottky-Defekt wandern Kationen und Anionen im gleichen Verhältnis, wodurch es zu Leerstellen im Ionengitter kommt,

die Ladung aber gleich bleibt. Im Fall des Frenkel-Defekts wandert ein Ion auf einen nicht besetzten Platz im Kristallgitter, was zu einer zusätzlichen Leerstelle führt. Durch die gebildeten Leerstellen können erheblichen Änderungen in Reaktivität und Stofftransport entstehen. Hohe Temperaturen begünstigen das Auftreten derartiger Defekte.^[34] Die Stöchiometrie des Oxids, also das Verhältnis von Metall- zu Sauerstoffatomen, wird bei den genannten Punktdefekten nicht verändert.^[30]

Zusätzlich können Defekte auftreten, welche zu einer Stöchiometrieabweichung führen. Durch den möglichen Stofftransport werden diese Oxide entsprechend den Halbleitertypen in p- bzw. n-Typ und Amphoter unterteilt. Im Fall des p-Typ Oxids tritt ein Sauerstoffionenüberschuss oder ein Metallionenmangel auf, wodurch Kationenleerstellen im Kristallgitter entstehen.^[32] Zusätzlich treten oft Schottky- und Frenkel-Defekte auf, welche den Ionentransport weiter begünstigen. Ein Beispiel für ein Oxid des p-Typs ist NiO. Oxide des n-Typs treten auf, wenn es zu Leerstellen von Anionen, also Sauerstoffionenmangel, oder zu einem Metallionenüberschuss kommt (z.B. Fe₂O₃). Oxide, welche sowohl als p- als auch als n-Typ fungieren können, werden als amphotere Oxide bezeichnet. Ein Beispiel hierfür ist Al₂O₃.^[30]

2.2. Verwendung der Metallverbrennung zur Energiespeicherung

Alkali- und Erdalkalimetalle zur Energiegewinnung zu nutzen ist bereits unter verschiedenen Aspekten von Interesse. So wird Lithium in einer Vielzahl von Batterien und Akkumulatoren als Energiespeicher verwendet.^[17] Magnesium wurde u.a. auf dem Gebiet des Raketenantriebs untersucht.^[35;36]

In diesem Kapitel sollen die untersuchten Metalle Lithium, Natrium und Magnesium und die voraussichtlich ablaufenden Reaktionen während ihrer Verbrennung in Luft und Kohlenstoffdioxid (CO₂) vorgestellt werden. Zur besseren Abwägung von Vor- und Nachteilen und der Verwendbarkeit sind zuvor einige physikalische Eigenschaften und die Häufigkeit der untersuchten Metalle in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1.: Übersicht einiger physikalischer Eigenschaften sowie das Vorkommen der untersuchten Metalle Lithium, Natrium und Magnesium.^[28;37]

	Lithium	Natrium	Magnesium
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	6,94	22,99	24,31
Schmelzpunkt / $^{\circ}\text{C}$	180,54	97,82	650
Siedepunkt / $^{\circ}\text{C}$	1347	881,3	1105
Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,534	0,971	1,738
Standardelektrodenpotential / V	-3,0401	-2,71	-2,372
Vorkommen in Erdhülle / %	0,006	2,27	2,76

2.2.1. Gewinnung der Metalle

Gewonnen werden Alkali- und Erdalkalimetalle durch Schmelzflusselektrolyse ihrer Salze. Eine Aufarbeitung über die Elektrolyse wässriger Lösung ist in diesem Fall nicht möglich, da sich durch ihre negativen Standardpotentiale Wasserstoff anstelle des gewünschten Metalls bilden würde.

Bedingt durch ihre hohen Reaktivitäten kommen Lithium, Natrium und Magnesium in der Natur nicht elementar, sondern lediglich in Mineralien vor. Die Erzeugung der reinen Elemente erfolgt in diesem Fall durch die Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride. Dabei wird die Schmelztemperatur mittels Zusatz weiterer Chloride durch Bildung eines Eutektikums erniedrigt.^[28;38]

2.2.2. Lithium

Lithium besitzt unter den Metallen das Verhältnis der geringsten Kernmasse zu höchster elektrischer Ladungsdichte und zählt mit einem Anteil von unter 0,01% in der Erdkruste zu den sehr seltenen Elementen.^[28;38]

In der aktuellen Forschung ist Lithium, wie bereits erwähnt, vor allem in Form von Energieträgern in Batterien bzw. Akkumulatoren von Interesse. Zudem kommt

es unter anderem in der Glas- und Keramikherstellung und als Schmiermittel zum Tragen.^[39] Es ist mit einem Standardelektrodenpotential von $E^0 = -3,0401 \text{ V}$ ^[37] außerdem ein starkes Reduktionsmittel, was es für einige Vorgänge in der Metallverarbeitung attraktiv macht. Allerdings wird dadurch auch die Materialauswahl der verwendeten Bauteile stark eingeschränkt. So reagiert elementares Lithium beispielsweise mit den Verunreinigungen in Messing und Kupfer, was zur Korrosion dieser führt. Ebenso dürfen Teflon aufgrund des Fluorgehalts und Glas bzw. Keramiken durch ihren Sauerstoffgehalt als Werkstoffe nicht verwendet werden.^[16] Sogar Edelstähle können durch Lithium korrodiert werden.^[40]

Einige physikalische Daten von Lithium und der zu erwartenden Reaktionsprodukte von Lithium in Luft und CO_2 sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Tabelle 2.2.: Übersicht der molaren Masse, des Schmelz- (Smp.) bzw. Siedepunktes (Sdp.), der Dichte und der Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 von Lithium und den zu erwartenden Reaktionsprodukten bei der Verbrennung in Luft und CO_2 .^[37;41]

	molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Smp. / $^\circ\text{C}$	Sdp. / $^\circ\text{C}$	Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ΔH_f^0 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Li	6,94	180,54	1347	0,534	0
LiOH	23,948	471,1	1626	1,46	-484,93
Li_2O	29,881	1560	2563	2,013	-598,73
Li_3N	34,82	813	k.A.	1,28	-164,56
Li_2CO_3	73,891	720	1310*	2,111	-1216,04
Li_2C_2	37,90	k.A.	k.A.	1,30	-59,5

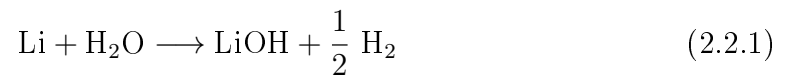
* unter Zersetzung

In dieser Arbeitsgruppe wurden bereits umfangreiche Untersuchungen zur Lithiumverbrennung im Rahmen des BMBF-Projektes der Förderinitiative Energiespeicher *Lithium - die erneuerbare Kohle* durchgeführt.^[23;24] Im Folgenden sollen einige der dabei gewonnenen Erkenntnisse vorgestellt werden, um Vergleiche zu darauffolgen-

den Experimenten ziehen zu können. Die Ergebnisse der Verbrennung im Reaktor beziehen sich dabei lediglich auf die Zündung per Hochspannungsentladung (s. Kapitel 5.1.1).

Lithiumverbrennung in Luft

Lithium reagiert bereits bei Raumtemperatur mit dem in Luft vorhandenen Wasser zu Lithiumhydroxid (LiOH) (Gleichung (2.2.1)) und Lithiumoxid (Li₂O) (Gleichung (2.2.2)).



Bei der Verbrennung in Luft werden hauptsächlich Li₂O und Lithiumnitrid (Li₃N) (Gleichung (2.2.3)) gebildet. Lithium neigt im Gegensatz zu Natrium nicht zur Peroxidbildung und ist zudem das einzige Alkalimetall, welches mit gasförmigen Stickstoff zu einem stabilen Nitrid reagiert (Gleichung 2.2.3)).^[19;42]



Die Verbrennung von elementarem Lithium in Luft wurde bereits von Koppmann^[23] eingehend untersucht. Mithilfe einer Hochspannungszündung im Reaktor startet die Verbrennung ab einer Oberflächentemperatur von 220 °C mithilfe der Hochspannungszündung an der Stelle des Hochspannungsfunkens. Als Verbrennungsprodukt bildet sich eine oberflächlich farblose, spröde Koralle mit rötlich-braunem Kern (Abbildung 2.2). Produktanalysen ergaben, dass es sich dabei an der Oberfläche um Lithiumoxid und im Kern um Lithiumnitrid im Verhältnis 3:2 handelt.

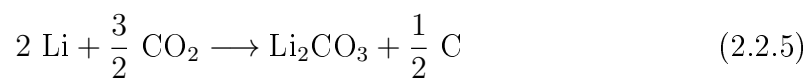
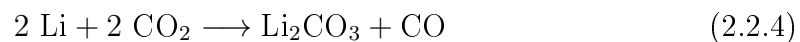


Abbildung 2.2.: Fotos der Verbrennung von Lithium in Luft mittels Hochspannungsentladung unter Bildung des außen farblosen, spröden Verbrennungsprodukts.

Untersuchungen der Lithiumverbrennung in Luft mittels Spraybrenner (s. Kapitel 5.1.3) zeigten, dass das Produkt, neben teilweise nicht verbranntem Lithium, vollständig aus Li_2O besteht. Die Partikelgrößen des Sprays lagen bei etwa $30\ \mu\text{m}$.^[23] Zudem ist auch die Reaktion von Lithium mit als Luftbestandteil vorhandenem Kohlenstoffdioxid (CO_2) denkbar (Gleichungen (2.2.4)-(2.2.6)). Allerdings wurde weder Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) noch Lithiumcarbid (Li_2C_2) im Feststoffanteil des Verbrennungsproduktes in Luft nachgewiesen.^[23]

Lithiumverbrennung in CO_2

Die Verbrennung von Lithium in reinem Kohlenstoffdioxid (CO_2) führt zu Lithiumcarbonat (Li_2CO_3), Kohlenstoffmonoxid (CO) und elementarem Kohlenstoff (C) (Gleichungen (2.2.4) und (2.2.5)). Zudem wird Lithiumoxid nach Gleichung (2.2.2) gebildet.^[43;44]



Auch die Verbrennung von Lithium in CO_2 wurde bereits von Koppmann^[23] untersucht. Wird die Verbrennung unterstützend mit der Hochspannungszündung durchgeführt, beginnt die Lithiumfolie am Ort des Funkeneinschlags ab einer Oberflächentemperatur von ca. $270\ \text{°C}$ zu glühen. Das Glühen breitet sich aus bis die gesamte

Fläche brennt. Es bildet sich ein graues bis schwarzes, sprödes Verbrennungsprodukt (Abbildung 2.3).



Abbildung 2.3.: Fotos der Verbrennung von Lithium in CO_2 mittels Hochspannungsentladung unter Bildung des grau-schwarzen, spröden Verbrennungsprodukts.

Analysen zeigten, dass es sich hierbei um 85% Lithiumoxid und 14% Lithiumcarbonat handelt. Außerdem wurde die Entstehung von ca. 0,04 mol CO /mol Li detektiert. Massenspektrometrisch konnte Lithiumcarbid (Li_2C_2) nachgewiesen werden.^[23] Dieses wird mittels Reaktion mit CO_2 (Gleichung (2.2.6))^[45] oder elementarem Kohlenstoff (Gleichung (2.2.7))^[45;46] gebildet.



Mittels HCN-Analyse und Titration konnten 15 Gew.-% Kohlenstoff im Verbrennungsrückstand nachgewiesen werden. Anteile von elementarem Kohlenstoff würden dabei die dunkle Färbung des Produktes, welches ansonsten farblos erscheinen sollte, erklären. Atomabsorptionsspektren zeigten geringe Anteile von Eisen und Nickel im Produkt. Diese sind auf Korrosion der Edelstahl-Auflagefläche durch das heiße Lithium zurückzuführen.

Im Laufe der Verbrennung tritt meist eine gleißende Durchzündung der Lithiumprobe mit einer Dauer von <1 s auf, welche in vorangegangenen Arbeiten als *Flash* bezeichnet wurde.^[24] Das Auftreten des *Flash*s kann auf unterschiedliche Weisen

erklärt werden. Es ist denkbar, dass es sich hierbei um die spontane Entzündung von Lithiumatomen handelt, welche durch die hohen Temperaturen in die Gasphase gelangt sind. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die um das Lithium gebildete Oxidschicht aufreißt und schlagartig Lithium freisetzt, was sich spontan entzündet.^[47] Aufgrund der hohen Strahlungsintensität ist es durch Überbelichtung schwierig übliche Detektionsmöglichkeiten zur Temperaturbestimmung zu verwenden. Daher wurde die Linienumkehrmethode etabliert, welche auch bei derart hohen Intensitäten Ergebnisse liefert. Die auf diese Weise vorerst ermittelte Flammentemperatur liegt bei etwa 1500 °C.^[24] Dass es sich bei dem Hauptbestandteil um Lithiumoxid handelt, ist demnach darin zu begründen, dass Lithiumcarbonat lediglich bis zu einer Temperatur von 1310 °C^[41] stabil ist und aufgrund der hohen Flammentemperaturen nur als Nachreaktion bei kälteren Temperaturen beständig gebildet werden kann. Bei höheren Temperaturen wird es zu Li₂O und CO₂ zersetzt. Weitere Untersuchungen zur Temperaturbestimmung der Lithium-CO₂-Flamme sollen im Zuge dieser Arbeit folgen und werden im Anhang vorgestellt.

Aerosolpartikel

Sowohl bei der Verbrennung von Lithium in Luft als auch in CO₂ im Reaktor werden Aerosolpartikel gebildet, wobei es in Luft vermehrt zur Aerosolbildung kommt. Die Untersuchungen dazu ergaben, dass es sich in beiden Fällen um reines Li₂O handelt.^[23] Die Partikelgrößen liegen bei der Verbrennung in Luft im Durchschnitt bei etwa 0,4 µm. Die Aerosolpartikel sind damit als lungengängig einzustufen. Bei der Verbrennung in CO₂ traten amorphe und kristalline Partikel unterschiedlicher Größe auf. Diese reichen von etwa 5 µm im Fall vom amorphen bis zu 15 µm im kristallinen Zustand der gleichen Probe. Die Partikel fallen demnach in verschiedene Feinstaubklassen. Die Aerosole mit einer Größe <10 µm gelangen in die Nasenhöhle, wobei die Partikel <2,5 µm wiederum lungengängig sind.^[23;48]

Handhabung von Lithium

Lithium ist ein weiches Metall, welches sich bei Raumtemperatur bereits problemlos mit einem Messer schneiden lässt. An den Oberflächen bildet sich mit der Zeit eine Schicht aus LiOH (Gleichung (2.2.1)) und Li₂O (Gleichung (2.2.2)). Um derartige Reaktionen zu vermeiden wird es in der Regel in Paraffinöl gelagert.

Sollte es zur nicht erwünschten Zündung kommen, darf kein herkömmlicher CO₂-Löscher genutzt werden, da Lithium mit CO₂ reagieren und den Brand nur beschleunigen würde. Aus diesem Grund sind bei der Arbeit mit Lithium Löschsand und/oder -decken bereitzuhalten. Bei Verätzungen mit Lithium ist die betroffene Stelle als erste Maßnahme zunächst mit Wasser und anschließend mit einer 0,5%igen Essiglösung zu spülen.^[49]

2.2.3. Natrium

Da Natrium in der Natur nicht elementar vorliegt, wird es in Form seiner Salze Natriumchlorid (NaCl) und Natriumcarbonat (Na₂CO₃) in großen Mengen gefördert. Hiervon wird nur wenig zu elementarem Natrium weiterverarbeitet.^[28] Die Häufigkeit von Natrium in der Erdkruste ist mit 2,27% wesentlich höher als die von Lithium.^[38]

Geschmolzenes Natrium dient aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und dem großen Temperaturbereich, in dem es flüssig vorliegt, als Kühlmittel für Brutreaktoren.^[50;51] Weiterhin findet es in Form von Natriumdampflampen in der Straßenbeleuchtung und als Reduktions- bzw. Trocknungsmittel in der Synthese Anwendung.^[28] Mit einem Standardelektrodenpotential von $E^0 = -2,71 \text{ V}$ ^[37] hat auch Natrium die Eigenschaft mit einigen Materialien zu reagieren. Daher ist auch hier davon abzusehen Glas- oder Keramik und einige Metalle mit Natrium in Kontakt zu bringen, weshalb in dieser Arbeit lediglich Edelstahl genutzt wurde. Im Folgenden sind zur Übersicht einige physikalische Eigenschaften von Natrium der bei der Verbrennung in Luft und CO₂ zu erwartenden Produkte dargestellt (Tabelle 2.3).

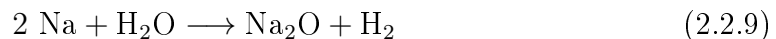
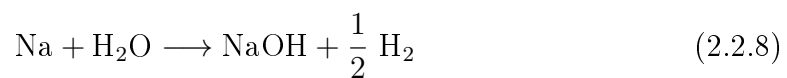
Tabelle 2.3.: Übersicht der molaren Masse, des Schmelz- (Smp.) bzw. Siedepunktes (Sdp.), der Dichte und der Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 von Natrium und den zu erwartenden Reaktionsprodukten bei der Verbrennung in Luft und CO_2 .^[37;41]

	molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Smp. / $^\circ\text{C}$	Sdp. / $^\circ\text{C}$	Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ΔH_f^0 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Na	22,99	97,82	881,3	0,971	0
NaOH	40,00	323	1554	2,13	-425,9
Na_2O	61,98	1132	1950*	2,27	-597,9
Na_2O_2	77,98	675	k.A.	2,55	-513,2
Na_3N	82,98	87*		1,84	k.A.
Na_2CO_3	105,99	851	1600*	2,532	-1130,8

* unter Zersetzung

Natriumverbrennung in Luft

Natrium ist stark hygroskopisch und reagiert an Luft bereits bei Raumtemperatur teils heftig mit Wasser zu Natriumhydroxid (NaOH) und Natriummonoxid (Na_2O) (Gleichungen (2.2.8) und (2.2.9)).

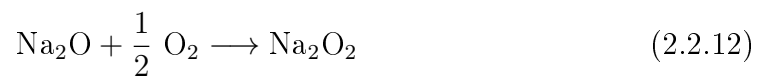


Bei der Verbrennung von Natrium in Luft werden abhängig vom Sauerstoffgehalt unterschiedliche Oxide bevorzugt gebildet. Bei einem hohen Gehalt an Sauerstoff entsteht eher das gelbe Natriumperoxid (Na_2O_2), bei einem geringeren ist die Bil-

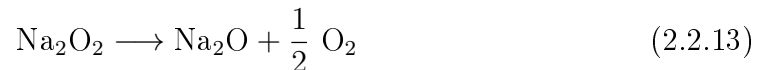
dung von farblosem Na_2O wahrscheinlicher (Gleichungen 2.2.10 und 2.2.12)).^[52]



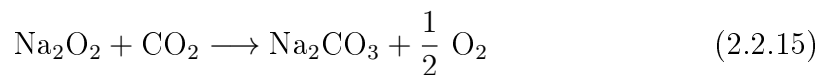
Na_2O_2 wird zusätzlich ausgehend von Na_2O ab Temperaturen von 300 °C gebildet (Gleichung (2.2.11)).^[28]



Ab einer Temperatur von 675 °C ist ausschließlich Na_2O im Produkt zu erwarten, da sich Na_2O_2 bei diesen Temperaturen bereits zersetzt (Gleichung (2.2.13)).



Aufgrund des im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) wesentlich höheren Sauerstoffgehalts in Luft, finden vor allem die oben aufgeführten Reaktionen statt. Zusätzlich ist allerdings auch die Bildung von Natriumcarbonat (Na_2CO_3) ausgehend von Na_2O und Na_2O_2 denkbar (Gleichung (2.2.14) bzw. (2.2.15)).^[50]



Ein zur Zeit in Bezug auf die Akkumulatorenforschung häufig diskutiertes und untersuchtes Natriumderivat stellt das Natriumhyperoxid NaO_2 dar. Dieses wird allerdings aufgrund der benötigten hohen Drücke, einhergehend mit hohen Temperaturen oder Elektrolyse bei der Herstellung, in diesem Fall nicht erwartet.^[53–55]

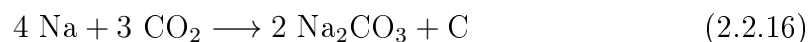
Natrium bildet im Gegensatz zu Lithium und Magnesium kein stabiles Nitrid, wes-

halb von keiner Reaktion mit molekularem Stickstoff ausgegangen wird.^[28]

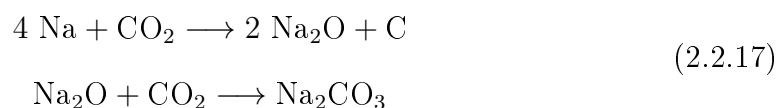
Die Verbrennung von Natrium in Luft findet unter starker Aerosolbildung statt. Hierzu fanden im Rahmen der Verwendung des Natrium als Kühlmittel für Brutreaktoren bereits einige Untersuchungen statt.^[56] Das gebildete Aerosol besteht dabei ausschließlich aus Na_2O . Die bestimmten Aerosolpartikeldurchmesser reichten hierbei von $\varnothing=0,1$ ^[57] bis $14 \mu\text{m}$ ^[58], womit sie in unterschiedliche Feinstaubklassen einzuteilen sind.^[48]

Natriumverbrennung in CO_2

Für die Bildung von Natriumcarbonat (Na_2CO_3) bei der Verbrennung von Natrium in reinem CO_2 sind alternative Reaktionswege in der Literatur zu finden. Als direkte Reaktion wird elementarer Kohlenstoff als Nebenprodukt erhalten (Gleichung (2.2.16)).^[50;59]



In einem weiteren Experiment wurde das geschmolzene Natrium gerührt während es mit CO_2 zur Reaktion gebracht wurde. In diesem Fall wird die Bildung von Na_2CO_3 in zwei Reaktionsschritten beschrieben, wobei ebenfalls Carbonat und elementarer Kohlenstoff entstehen (Gleichung (2.2.17)). CO konnte nicht als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Natrium reagierte dabei bereits bei Temperaturen von etwa $175 \text{ }^\circ\text{C}$ mit CO_2 , wobei eine Verbrennung ab ca. $350 \text{ }^\circ\text{C}$ stattfand.^[59;60]



Handhabung von Natrium

Auch bei Natrium handelt es sich um ein weiches Metall, welches sich bei Raumtemperatur problemlos mit einem Messer bearbeiten lässt. Auf der blanken Schnittfläche wird an Luft zügig eine Schicht aus NaOH und Na_2O nach den Gleichungen (2.2.8)

und (2.2.9) gebildet, was teilweise unter starker Blasenbildung, bedingt durch die Bildung von elementarem Wasserstoff (H_2), abläuft.^[28] Aufgrund der hohen Reaktionsbereitschaft wird Natrium in Paraffinöl gelagert.

Natriumbrände sollten ebenfalls weder mit Wasser, noch mit CO_2 gelöscht werden. Hier ist wiederum Löschsand zu verwenden. Treten Verätzungen durch Natrium auf, werden diese zunächst mit Wasser und anschließend mit einer 0,5%-igen Essiglösung gespült.^[61]

2.2.4. Magnesium

Mit einer Häufigkeit von 2,76% in der Erdkruste zählt Magnesium, wie auch Natrium (s. Kapitel 2.2.3), zu den zwanzig am häufigsten vorkommenden Elementen und tritt in der Natur ebenfalls nur in Form seiner Mineralien auf.^[38]

Magnesium verbrennt mit sehr heller Flamme, was sich in Anfängen der Fotografie bei Blitzlichtpulvern zunutze gemacht wurde.^[62] Des Weiteren wird Magnesium in Legierungen eingesetzt, welche aufgrund ihrer geringen Dichte besonders im Flugzeug- und Automobilbau Verwendung finden.^[28;63] Neben dem zuvor erwähnten Einsatz als möglichen Brennstoff für Raketentriebwerke, wird es häufig in der Synthesechemie verwendet.^[38] Es besitzt ein Standardelektrodenpotential von $E^0 = -2,372 \text{ V}^{[37]}$, fungiert demnach als starkes Reduktionsmittel und wird zudem als kostengünstiges und umweltfreundliches Metall für Akkumulatoren erforscht.^[64;65] Korrosion der verwendeten Bauteile durch Magnesium ist nicht zu erwarten.

In Tabelle 2.4 sind zunächst einige physikalische Daten der erwarteten Verbrennungsprodukte aufgeführt.

Tabelle 2.4.: Übersicht der molaren Masse, des Schmelz- (Smp.) bzw. Siedepunktes (Sdp.), der Dichte und der Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 von Magnesium und den zu erwartenden Reaktionsprodukten bei der Verbrennung in Luft und CO_2 .^[28;37;41]

	molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Smp. / $^\circ\text{C}$	Sdp. / $^\circ\text{C}$	Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ΔH_f^0 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mg	24,31	650	1105	1,738	0
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58,33	269 ¹		2,4	-924,66
MgO	40,31	2831	3600	3,576	-601,24
Mg_3N_2	100,95	550/788	1077*	2,712	-460,66
MgCO_3	84,32	900 ²		3,037	-1095,80

* unter Zersetzung

¹ unter H_2O -Abspaltung

² unter CO_2 -Abspaltung

Magnesiumverbrennung in Luft

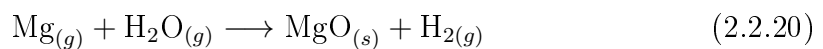
Magnesium verhält sich bei der Verbrennung in manchen Punkten trotz nächsthöherer Elementgruppe aufgrund der Schrägbeziehung ähnlicher zu Lithium als letzteres zu Natrium. So entsteht bei der Verbrennung in Luft hauptsächlich Magnesiumoxid (MgO) (Gleichung (2.2.18)) und nicht, wie im Fall des Natriums, bevorzugt das Peroxid. Des Weiteren entsteht das entsprechende Nitrid (Mg_3N_2) nach Gleichung (2.2.19), welches bei der Verbrennung von Natrium in Luft aufgrund geringer Stabilität unwahrscheinlich ist.

Bedingt durch die negative Reaktionsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -601,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sollte die Bildung von MgO bevorzugt ablaufen.^[28] Das Nitrid wird daher eher bei geringen Sauerstoffkonzentrationen erzeugt.





Ab Temperaturen von etwa 575 °C reagiert bereits gasförmiges Magnesium mit Wasserdampf zu MgO (Gleichung (2.2.20)). Der dabei freiwerdende Wasserstoff bildet mit Sauerstoff erneut Wasser, welches wiederum mit Magnesium zur Reaktion gebracht wird.



MgO kann in einer Folgereaktion mit CO₂ zu Magnesiumcarbonat (MgCO₃) weiter reagieren, wobei das Gleichgewicht ab einer Temperatur von 540 °C vollständig auf der Seite des Oxids liegt. Aufgrund der hohen Temperaturen während der Verbrennung und der geringen CO₂-Konzentrationen in Luft ist das Auftreten von MgCO₃ im Verbrennungsprodukt in sehr niedriger Menge zu erwarten.



In dieser Arbeitsgruppe wurden bereits erste Untersuchungen der Magnesiumverbrennung in Luft durchgeführt. Das erhaltene Verbrennungsprodukt bestand, ersten Analysen zufolge, in einer äußeren Schicht aus MgO und im Inneren aus Mg₃N₂, was wiederum auf den verfügbaren Sauerstoffgehalt der verschiedenen Zonen zurückzuführen sein sollte. Der Anteil von MgO im erhaltenen Verbrennungsrückstand wurde auf durchschnittlich 77% bestimmt. Das bei der Verbrennung freigewordene farblose Aerosol wurde nicht berücksichtigt. Durch eine positive Knallgasprobe konnte zudem elementares Magnesium im Produkt nachgewiesen werden.

Für das gebildete farblose Aerosol, bei dem es sich vermutlich um reines MgO handelt, wurden Partikelgrößen eines mittleren Durchmessers von 1,5 µm bestimmt.^[66] Damit sind sie, wie auch die Aerosolpartikel der Lithiumverbrennung in Luft, als lungengängig einzustufen.^[48]

Magnesiumverbrennung in CO₂

Bei der Verbrennung von Magnesium in CO₂ werden in einer Gasphasenreaktion Magnesiumoxid (MgO) und CO gebildet (Gleichung (2.2.22)). Zusätzlich entsteht elementarer Kohlenstoff in einer heterogenen Reaktion mit CO (Gleichung (2.2.23)).^[67]



Ausgehend von MgO kann MgCO₃ wiederum in einer Gleichgewichtsreaktion gebildet werden (Gleichung (2.2.21)). Bei den hohen Verbrennungstemperaturen ist auch in diesem Fall nicht mit hohen Anteilen an Magnesiumcarbonat zu rechnen.^[28;66]

Handhabung von Magnesium

Magnesium ist im Vergleich zu Lithium und Natrium wesentlich fester und wurde daher mit einer Handsäge zerkleinert. Zudem ist Magnesium sehr beständig an Luft, sodass auch nach langer Exposition im Zuge dieser Arbeit keine passivierten Stellen zu detektieren waren. Auch eine Änderung der Reaktivität durch eine mögliche Oxidschicht wurde nicht beobachtet. Im Gegensatz zu größeren Magnesiumstücken sind feine Partikel, wie auch die entstehenden Späne beim Sägen, hochentzündlich und sollten daher gesondert gelagert werden.

Magnesium ist, wie Lithium- und Natrium, im Fall eines ungewollten Brandes aus vorher genannten Gründen nicht mit Wasser und CO₂ zu löschen.^[68]

3. Spektroskopische Grundlagen

Durch spektroskopische Methoden werden berührungslose Untersuchungen atomarer und molekularer Vorgänge ermöglicht. Im Folgenden sollen die Grundlagen erläutert werden, auf denen die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden beruhen.

3.1. Molekülspektren

Absorbiert ein Atom oder Molekül elektromagnetische Strahlung wird es vom elektronischen Grundzustand G in einen energetisch höheren Zustand A angeregt. Dabei muss die Energie des eingestrahnten Photons der Differenz ΔE der Energie des angeregten E_A zur Energie des Grundzustands E_G entsprechen (Gleichung (3.1.1)).

$$\Delta E = E_A - E_G = h\nu \quad (3.1.1)$$

Hier ist $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ^[69] das Planck'sche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des eingestrahnten Photons. Die Absorption von Mikrowellen führt zu Übergängen zwischen den Rotationsniveaus, die Absorption von Infrarotstrahlung zu Übergängen zwischen Vibrationsniveaus. Wird sichtbares bzw. ultraviolettes Licht absorbiert, finden elektronische Übergänge innerhalb des Moleküls statt.^[69]

Ausgehend vom angeregten Zustand können verschiedene Prozesse zur Rückkehr in den elektronischen Grundzustand führen. Einen möglichen Übergang stellt das Ausstrahlen eines Photons dar, was als Lumineszenz bezeichnet wird. Die Energie des Photons entspricht einer für den Übergang charakteristischen Wellenlänge. Durch Stöße mit anderen Molekülen kann zudem Energie übertragen werden, welche zur Änderung des angeregten Zustands führen. Hierbei wird zwischen Vibrationsenergie-transfer (VET), Rotationsenergie-transfer (RET) und elektronischem Energietransfer (EET) unterschieden. Das Auftreten eines strahlungslosen Übergangs in den Grundzustand wird als Quenching bezeichnet.

Die Boltzmann-Verteilung (Gleichung (3.1.2)) gibt die Wahrscheinlichkeit eines Zustands in einem thermischen Gleichgewicht an.

$$\frac{N_i}{N_0} = g_i \cdot e^{-\frac{E_i - E_0}{k_B T}} \quad (3.1.2)$$

Hier wird das Verhältnis der Teilchenanzahlen in einem thermisch angeregten Zustand N_i und im Grundzustand N_0 mit der Entartung g_i und der Energie des Grundzustands E_0 bzw. des angeregten Zustands E_i , der Boltzmannkonstante k_B mit $1,38064 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[69] und der Temperatur T in Relation gesetzt.

3.1.1. Rotationspektren

Ein Rotationspektrum kann nur beobachtet werden, wenn Licht von einem Molekül absorbiert wird, welches ein permanentes Dipol aufweist. Die Eigenwerte der Energie können über die Rotationsquantenzahl J bestimmt werden. Für zweiatomige Moleküle gilt dann Gleichung (3.1.3) für ganzzahlige $J \geq 0$ mit $\Delta J = \pm 1$.^[70]

$$E(J) = hcBJ(J + 1), \text{ wobei } B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad (3.1.3)$$

Dabei ist $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[69] die Lichtgeschwindigkeit und B die Rotationskonstante, welche das Trägheitsmoment I beinhaltet. Die entsprechenden Rotationsterme $F(J)$ werden über Gleichung (3.1.4) erhalten.

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = BJ(J + 1) \quad (3.1.4)$$

Die Wellenzahlen der Rotationsübergänge sind definiert über $\tilde{\nu} = 2B(J + 1)$, was bedeutet, dass die Niveaus mit steigender Rotationsquantenzahl J eine zunehmend größere Distanz zueinander aufweisen. Die Linienabstände im Spektrum sind mit $2B$ äquidistant. Diese Annahmen gelten für einen starren Rotator, sodass es in der Realität zu Abweichungen kommen kann.

3.1.2. Rotationsvibrationsspektren

Um ein Vibrationsspektrum zu erhalten muss es zu einer Änderung des Dipolmoments während des Übergangs kommen. Da die benötigte Anregungsenergie zur Vibration wesentlich höher ist als die der Rotation, sind die Übergänge des Vibrationsspektrums erwartungsgemäß von Rotationsübergängen überlagert, sodass ein Rotationsvibrationsspektrum erhalten wird. Die reinen Vibrationsterme $G(v)$ sind über Gleichung (3.1.5) definiert.

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = (v + 0,5)\tilde{\nu}_0 \quad (3.1.5)$$

Hierbei handelt es sich bei v um die Vibrationsquantenzahl und bei $\tilde{\nu}_0$ um die Frequenz der Grundschwingung. Der Rotationsvibrationsterm T setzt sich also aus Rotations- ($F(J)$) und Vibrationsterm ($G(v)$) mit den Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und für die Vibrationsquantenzahl $\Delta v = \pm 1$ in Gleichung (3.1.6) zusammen. Diese gilt unter der Vernachlässigung von Zentrifugaldehnungen und Anharmonizitäten, sodass bei realen Molekülen auch hier Abweichungen auftreten.

$$T = F(J) + G(v) = BJ(J + 1) + (v + 0,5)\tilde{\nu}_0 \quad (3.1.6)$$

Anders als bei Atomspektren bilden sich keine Linien, sondern Banden im Rotationsvibrationsspektrum aus, welche der jeweiligen Rotationsanregung ($\Delta J = \pm 1$) zugeordnet werden können. Diese Banden werden als P-, Q- und R-Zweig bezeichnet. Der P-Zweig ist mit dem Übergang $\Delta J = -1$ rot- und der R-Zweig mit $\Delta J = +1$ blauverschoben. Der Q-Zweig ist auf $\Delta J = 0$ zurückzuführen und nicht für alle Moleküle zulässig.^[71] Er tritt bei zweiatomigen Molekülen lediglich auf, wenn sie eine Komponente des Bahndrehimpulse um seine Kernverbindungsachse besitzen, wie es bei Stickstoffmonoxid (NO) der Fall ist.^[69] Die Wellenzahlen der jeweiligen Zweige $\tilde{\nu}$ lassen sich über die Gleichungen (3.1.7)-(3.1.9) berechnen.

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \quad \text{für P-Zweig} \quad (3.1.7)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2B' + (3B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \quad \text{für R-Zweig} \quad (3.1.8)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \quad \text{für Q-Zweig} \quad (3.1.9)$$

B' und J' entsprechen dabei den Koeffizienten des oberen und B'' und J'' denen des unteren Energieniveaus. Durch Auftragen der Wellenzahldifferenz $\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0$ gegen J'' wird ein sogenanntes Fortrat-Diagramm erhalten, welches Informationen über das betrachtete Molekül, wie Kernabstände oder Bindungsstärken, liefert. Die sich ergebenden Verläufe für die jeweiligen Zweige werden als Fortrat-Parabeln bezeichnet. Da in diesem Fall grundsätzlich $B' > B''$ gilt, ist die Ausrichtung dieser Parabeln für alle Moleküle identisch. Das Minimum der Parabeln liegt dabei im hochfrequenten Bereich.

3.1.3. Elektronische Spektren

Elektronische Spektren können beobachtet werden, wenn Elektronen in ein energetisch höher liegendes Orbital angeregt werden. Sie sind aufgrund der hohen zur Anregung benötigten Energie mit Signalen der Rotations- und Vibrationsanregung überlagert. Gleichung (3.1.10) enthält nun zusätzlich zum Rotations- ($F(J)$) und Vibrationsterm ($G(v)$) den Elektronenterm T_e .

$$T = T_e + F(J) + G(v) \quad (3.1.10)$$

Die Übergänge der Elektronenzustände unterscheiden sich in ihren vibronischen Potentialkurven, weshalb die Auswahlregel mit $\Delta v = \pm 1$ ungültig wird. Anstelle dessen kann die Intensität eines elektronischen Übergangs in einen anderen Vibrationszustand mit dem Franck-Condon-Prinzip vorhergesagt werden. Diesem liegt die Annahme zugrunde, dass die Änderung des Elektronenzustands derart schnell erfolgt, dass sich der Kernabstand während der Anregung nicht ändert. Die relative Lage der vibronischen Potentialkurven in den verschiedenen elektronischen Zuständen be-

stimmt dabei, in welchen Vibrationszustand das Molekül angeregt wird.

Die Wellenzahlen der Rotationsfeinstruktur $\tilde{\nu}_r$ werden mithilfe von Gleichung (3.1.11) bestimmt.

$$\tilde{\nu}_r = B' J'(J' + 1) - B'' J''(J'' + 1) \quad (3.1.11)$$

In der Rotationsfeinstruktur existieren wieder P-, Q-, und R-Zweig mit den zuvor in Kapitel 3.1.2 aufgeführten Auswahlregeln. Ihre Wellenzahlen $\tilde{\nu}_r$ lassen sich wie folgt über die Gleichungen (3.1.12)-(3.1.14) ermitteln.

$$\tilde{\nu}_r = -(B' - B'')J'' - (B' - B'')J''^2 \quad \text{für P-Zweig} \quad (3.1.12)$$

$$\tilde{\nu}_r = 2B' + (3B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \quad \text{für R-Zweig} \quad (3.1.13)$$

$$\tilde{\nu}_r = (B' - B'')J'' - (B' - B'')J''^2 \quad \text{für Q-Zweig} \quad (3.1.14)$$

Während diese für die unterschiedlichen Niveaus im Fall von reinen Rotations-Schwingungsspektren oft sehr ähnlich sind, unterscheiden sie sich bei den unterschiedlichen Potentialkurven der elektronischen Spektren meist stark. Dadurch tritt der Umkehrpunkt des R-Zweiges im Fortat-Diagramm bereits bei niedrigen Werten von J'' ein, wodurch viele Linien dicht beieinander liegen. Diese Ansammlung von Linien wird als Bandenkopf bezeichnet. Zudem ergeben sich je nach Beziehung der Rotationskonstanten B zueinander ($B' > B''$, $B' < B''$, $B' = B''$) unterschiedliche Ausrichtungen dieser Parabeln, sodass sich der Bandenkopf entweder im niedrigfrequenten ($B' > B''$) oder im hochfrequenten ($B' < B''$) Bereich befinden kann. Der Zustand $B' < B''$ tritt auf, wenn der Gleichgewichtskernabstand im angeregten Zustand kleiner ist als der im Grundzustand. Im Fall von $B' = B''$ existiert kein Bandenkopf.^[71;72]

3.1.4. Einsteinkoeffizienten

Mithilfe der Einsteinkoeffizienten kann die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zur Anregung von Molekülen abgeschätzt werden. Dabei werden die Koeffizienten für drei Prozesse zwischen zwei energetischen Zuständen, nämlich der induzierten Absorption B_{12} , der induzierten Emission B_{21} und der spontanen Emission A_{21} unterschieden. Zwischen den Koeffizienten B_{12} und B_{21} ergibt sich unter Berücksichtigung der entarteten Zustände g die in Gleichung (3.1.15) formulierte Beziehung.

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (3.1.15)$$

Zudem steht der Koeffizient der induzierten Prozesse im direkten Zusammenhang mit der spontanen Emission A_{21} (Gleichung (3.1.16)).^[69;71]

$$A_{21} = \left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \right) B_{21} \quad (3.1.16)$$

3.1.5. Termsymbole und Auswahlregeln

Termsymbole geben den elektronischen Zustand eines Atoms oder Moleküls wieder und werden in der Form $^{2S+1}L_J$ dargestellt. Sie setzen sich aus dem elektronischen Gesamtbahndrehimpuls L , der Multiplizität $2S + 1$ und dem Wert der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J zusammen. Der elektronische Gesamtbahndrehimpuls L ergibt sich aus den nicht kompensierten Bahndrehimpulsen eines Mehrelektronensystems. Im Fall einer geschlossenen Elektronenschale ist L gleich Null, da eine vollständige Kompensation der Bahndrehimpulse erfolgt. Die Multiplizität wird über die Gesamtspinquantenzahl S erhalten, welche wiederum von den jeweiligen Spins der Elektronen abhängt. Für eine geschlossene Elektronenschale ist S gleich Null und die Multiplizität demnach 1, was einem Singulettzustand entspricht. Alkalimetallatome besitzen ein ungepaartes Elektron, wodurch eine Gesamtspinquantenzahl von $S = \frac{1}{2}$ und damit ein Dublett erhalten wird.

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J kombiniert die Orientierung des Spin- und

Bahndrehimpuls eines Mehrelektronensystems, was für viele Moleküle vereinfacht mittels des Russell-Saunders-Kopplungsschemas dargestellt werden kann. Dieses gilt für schwache Spin-Bahn-Kopplungen im Fall von leichten Atomen, wie auch Lithium, Natrium und Magnesium.^[71] Hierzu werden zunächst alle Bahndrehimpulse zum Gesamtbahndrehimpuls L und alle Spins zum Gesamtspin S kombiniert. Durch Spin-Bahn-Kopplung wird der Gesamtdrehimpuls J erhalten. Die erlaubten Werte für J werden über die Clebsch-Gordan-Reihe (Gleichung (3.1.17)) ermittelt.^[69;71]

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (3.1.17)$$

Mithilfe der Termsymbole können Aussagen darüber getroffen werden, ob ein elektronischer Übergang erlaubt ist. Dabei gelten verschiedene Auswahlregeln mit Voraussetzung der Drehimpulserhaltung (Gleichung (3.1.18)).^[69]

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0, \quad \Delta L = 0, \pm 1 \text{ mit } \Delta l = \pm 1, \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ ohne } J = 0 \leftrightarrow J = 0 \end{aligned} \quad (3.1.18)$$

Termsymbolen von Molekülen werden in der Spektroskopie häufig lateinische Buchstaben zugeordnet, wobei X für den jeweiligen Grundzustand steht und die darauffolgenden Energieniveaus in alphabetischer Reihenfolge beginnend bei A bezeichnet werden. Kleinbuchstaben geben dabei den Zustand eines einzelnen Elektrons und Großbuchstaben die des Mehrelektronensystems wieder.

Durch Spin-Bahn-Kopplung kommt es bei Lithium ($670,776/670,791 \text{ nm}$, ${}^2\text{P}_{\frac{3}{2}/\frac{1}{2}} \leftarrow {}^2\text{S}_{\frac{1}{2}}$) und der Natrium- D -Linie ($588,995/589,592 \text{ nm}$, ${}^2\text{P}_{\frac{3}{2}/\frac{1}{2}} \leftarrow {}^2\text{S}_{\frac{1}{2}}$)^[73] zur Ausbildung einer Feinstruktur in Form eines Dubletts. Da die Linien besonders im Fall des Lithiums sehr nah beieinander liegen, ist eine Auflösung instrumentell bedingt oft nicht möglich, sodass sie als ein breites Signal erfasst werden.^[69]

3.1.6. Linienform

Linienform und -breite hängen von mehreren Faktoren, wie Druck, Temperatur und Lebenszeiten des angeregten Zustands ab.^[70] Da diese Mechanismen allerdings bei der Linienbreite von Alkalimetallen eine untergeordnete Rolle spielen, werden diese hier nicht weiter diskutiert. Ausgeprägter sind andere Einflüsse, wie die Linienverbreiterung durch Ausläufer, welche sich um die Resonanzlinien bei hohen Metallkonzentrationen bilden.^[74] Weiterhin können hohe Konzentrationen zu Reabsorption führen, was eine Senke in der Atomlinie und zusätzlich eine Verbreiterung dieser zufolge hat. Ausgelöst wird dies durch kältere Metallatomschichten in der Gasphase, welche Strahlung von Metallatomen heißerer Zonen absorbieren.^[75]

Zudem treten teils Asymmetrien der verbreiterten Spektrallinien im blauen für die stärker ausgeprägten oder im roten Wellenlängenbereich für die schwächeren Feinstrukturkomponenten auf. Diese entstehen durch interatomare Wechselwirkungen. Die betroffenen Energieniveaus würden sich im Normalfall überschneiden, sodass dies durch Abstoßung zur Ausprägung eines Minimums des energetisch höheren und zu der eines Maximums des niedrigeren Potentials führt.^[76;77]

3.2. Schwarzkörperstrahlung

Bei schwarzen Strahlern handelt es sich um Körper, welche einfallendes Licht jeder Wellenlänge absorbieren und emittieren. Die Form des emittierten Spektrums ist lediglich von der Temperatur des schwarzen Strahlers abhängig und kann mit dem Planck'schen Strahlungsgesetz (Gleichung (3.2.1)) beschrieben werden. Je höher die Temperatur des schwarzen Strahlers ist, desto intensiver wird die Strahlung und desto weiter verschiebt sich das Maximum des Emissionsspektrums in den kurzwelligeren Bereich.

$$E(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \left(\frac{\exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right)} \right) d\lambda \quad (3.2.1)$$

λ ist dabei die Wellenlänge. Über das Planck'sche Strahlungsgesetz können Schwarz-

körperspektren berechnet oder an gemessene Spektren zur Temperaturbestimmung angepasst werden. In Abbildung 3.1 sind auf diese Weise bestimmte beispielhafte Schwarzkörperspektren des in dieser Arbeit relevanten Temperaturbereichs dargestellt. Zudem ist der Detektionsbereich des verwendeten UV/Vis-Objektivs (220–1040 nm) markiert.

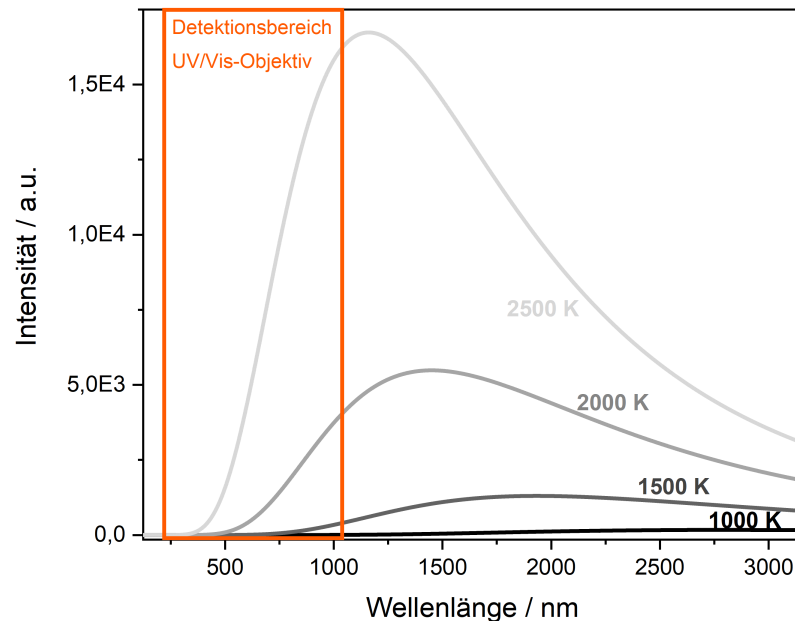


Abbildung 3.1.: Darstellung von Schwarzkörperspektren nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz (3.2.1)^[69] zwischen 1000 K und 2500 K in einem Wellenlängenbereich von 125–3150 nm. Zusätzlich ist der Detektionsbereich des verwendeten UV/Vis-Objektivs gekennzeichnet.

Durch das Wien'sche Verschiebungsgesetz (Gleichung (3.2.2)) kann die Änderung des Emissionsmaximums λ_{max} eines schwarzen Strahlers mit steigender Temperatur beschrieben werden.^[78]

$$\lambda_{max} = \frac{2,898 \text{ nm} \cdot \text{K}}{T} \quad (3.2.2)$$

Als graue Körper werden solche bezeichnet, die einen Absorptionsgrad <1 besitzen, aber dennoch wellenlängenunabhängig absorbieren. Demnach hat ein grauer Strahler die gleiche relative Energieverteilung bei geringerer Strahlungsintensität.^[79]

3.3. Linienumkehr

Bei der Linienumkehrmethode handelt es sich um eine spektroskopische Methode zur Temperaturbestimmung, welche bereits Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelt wurde. Grundlage hierfür ist das Kirchhoff'sche Gesetz, welches besagt, dass Absorption und Emission jeder Wellenlänge zweier Körper gleich sind, wenn sie sich im thermischen Gleichgewicht befinden.^[78;80]

Für die Temperaturbestimmung wird bei dieser Methode in der Regel das kontinuierliche Spektrum einer Wolframbandlampe durch eine mit einem Metallsalz dotierte, absorbierende Flamme aufgenommen. Durch die angelegte Spannung an der Wolframbandlampe werden die Strahlungsintensität und damit auch die Temperatur und das Emissionsmaximum des Spektrums entsprechend des Planck'schen Strahlungsgesetzes (Gleichung 3.2.1)) durchgestimmt. Das Spektrum wird an einem Punkt hinter der Flamme aufgenommen. Ist die Temperatur der Lichtquelle T_L geringer als die der Flamme T_F , so ist eine Emissionslinie des dotierenden Metalls im Schwarzkörperspektrum sichtbar (Abbildung 3.2, *links*).

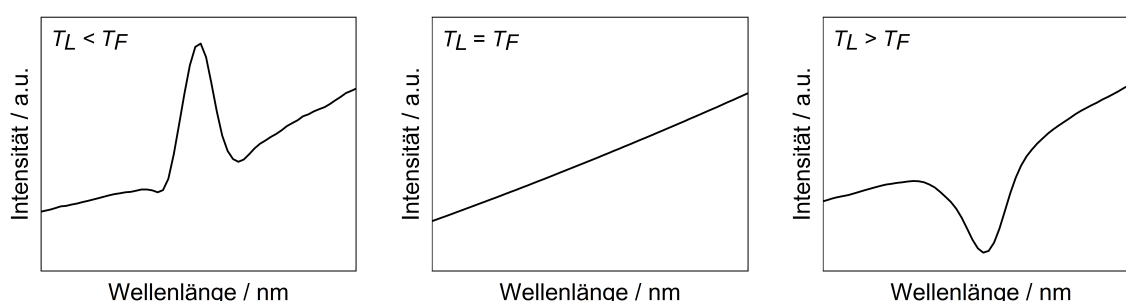


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung einer Spektrallinie bei geringerer (*links*), gleicher (*Mitte*) und höherer Temperatur (*rechts*) der verwendeten Lichtquelle T_L im Vergleich zur Flammentemperatur T_F bei der Temperaturbestimmung über die Linienumkehrmethode.

Die Emission der Flamme ist demnach stärker als die Absorption der Strahlung der Lichtquelle durch die Flamme. Wird die Temperatur der Lichtquelle erhöht, verringert sich die Intensität der Linie kontinuierlich bis ein thermisches Gleichgewicht ($T_L = T_F$, Abbildung 3.2, *Mitte*) erreicht ist und die Linie vollkommen

verschwindet. Hier ist die Absorption der Flamme gleich der Emission der Flamme. Dieser Punkt wird als Umkehrpunkt bezeichnet. Bei weiterer Temperaturerhöhung überwiegt schließlich die Absorption der Flamme und es kommt zur Linienumkehr. Dabei ist dann die Temperatur der Lichtquelle höher als die der Flamme ($T_L > T_F$, Abbildung 3.2, *rechts*). Die Temperaturbestimmung am Umkehrpunkt erfolgt im klassischen Experiment mithilfe eines Pyrometers, welches die Schwarzkörpertemperatur ermittelt. In dieser Arbeit wird das gleiche Prinzip angewendet. Hier erfolgt die Anpassung eines Schwarzkörperspektrums an das gemessene Lichtquellenspektrum in Origin^[81].

Bei thermischem Gleichgewicht von Flamme und Lichtquelle gilt Gleichung (3.3.1).

$$E_F + D_F \cdot E_L = E_L \quad (3.3.1)$$

E_F und E_L sind dabei die Emissivitäten der Flamme und des Vergleichsstrahlers bei der untersuchten Wellenlänge. D_F ist die Durchlässigkeit der untersuchten Flamme bei dieser Wellenlänge. Unter der Annahme, dass die optischen Eigenschaften der Flamme lediglich durch D_F , die Absorption der Flamme A_F und die Reflektivität der Flamme R_F bestimmt werden, gilt Gleichung (3.3.2).

$$D_F + A_F + R_F = 1 \quad (3.3.2)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3.3.2) in Gleichung (3.3.1) wird Gleichung (3.3.3) erhalten.

$$\frac{E_F}{A_F} = \left(1 + \frac{R_F}{A_F}\right) \cdot E_L \quad (3.3.3)$$

Experimente zeigten, dass das R_F vernachlässigbar klein ist.^[82] Somit ergibt sich Gleichung (3.3.4).

$$\frac{E_F}{A_F} = E_L \quad (3.3.4)$$

Demnach ist die Temperatur der Flamme an diesem Punkt nach dem Kirchhoff'schen Gesetz gleich der Temperatur des schwarzen Vergleichsstrahlers (Gleichung (3.3.5)), wobei sich die Absorption A_F und die Emission E_F auf den gleichen Vorgang beziehen müssen.^[82;83]

$$T_F = T_L. \quad (3.3.5)$$

Da dies bei den elementspezifischen Resonanzlinien der Fall ist, werden sie für die Temperaturbestimmung genutzt.^[84] In der Regel wird die Anregung vom Grundzustand in den am häufigsten bevölkerten ersten angeregten Zustand und die Emission aus Letzterem in den Grundzustand betrachtet. Dies hat zum einen zur Konsequenz, dass die absorbierte Energie dabei vollständig in Strahlung der gleichen Wellenlänge bzw. in Wärme umgewandelt wird. Zum anderen muss die emittierte Strahlung restlos der thermischen Anregung der Moleküle oder der zuvor absorbierten Energie dieser Wellenlänge entstammen.

Die für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen relevanten Resonanzlinien für Natrium und Lithium mit den jeweiligen spektroskopischen Übergängen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Sowohl bei Natrium als auch bei Lithium handelt es sich Resonanzliniendoublets. Da die Linien des Lithiums mit einem Abstand von 0,015 nm sehr nah beieinander liegen, ist es in der Regel, wie bereits erwähnt, nicht möglich diese voneinander zu trennen.

Tabelle 3.1.: Übersicht der zur Untersuchung verwendeten Resonanzlinien für Natrium und Lithium mit den jeweiligen spektroskopischen Übergängen.^[73;85]

Alkalimetall	Resonanzlinien / nm	Orbitalübergang	Spektroskopische Nomenklatur der Übergänge
Natrium	588,995/589,592	3s ← 3p	$^2S_{\frac{1}{2}} \leftarrow ^2P_{\frac{3}{2}/\frac{1}{2}}$
Lithium	670,776/670,791	2s ← 2p	$^2S_{\frac{1}{2}} \leftarrow ^2P_{\frac{3}{2}/\frac{1}{2}}$

Die Methode der Linienumkehr ist insofern fehleranfällig, da das Verhältnis der Atome im Grundzustand und der angeregten Atome von Flamme und Lichtquelle gemessen wird und jeder Prozess, der den angeregten Zustand stört, zu Temperaturabweichungen führt. Im Idealfall ist die Anzahl der Atome, die im angeregten Zustand von Molekülen gequenchet werden gleich der Anzahl von Atomen, die von Molekülen in den angeregten Zustand versetzt werden.^[86] Die in der Literatur angegebene Genauigkeit der Linienumkehrmethode liegt zwischen $\pm 10\text{ °C}$ ^[75;87] und $\pm 100\text{ °C}$ ^[88]. Die aus vorangegangenen Experimenten ermittelte Genauigkeit beträgt zwischen $\pm 30\text{ °C}$ und $\pm 47\text{ °C}$.^[24]

4. Spektroskopie der erwarteten Spezies

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist im Wesentlichen der Prozess der thermischen Anregung während der Verbrennung relevant. Einzig bei der kurzzeitigen Zündung durch Hochspannungsentladung (s. Kapitel 5.1.1) zu Beginn der Verbrennung tritt zusätzlich eine Anregung durch Elektronenstöße auf. Durch Relaxation der angeregten Atome bzw. Moleküle in den energetischen Grundzustand und die dabei emittierte Strahlung werden die aufgenommenen Chemilumineszenzspektren erhalten.

In diesem Kapitel sollen die auftretenden Signale der während der Verbrennung erwarteten Spezies, möglichen energetischen Übergänge und die sich dadurch ergebenden Spektren vorgestellt werden. Hierzu werden im Fall der Metallatome Termschemata und für die zweiatomigen Moleküle die Potenzialkurven der relevanten Energieniveaus nach dem Morsepotenzial herangezogen.

4.1. Natrium

Natrium verbrennt in einer charakteristischen gelben Flamme, welche durch die dominante Emission der Natrium-D-Linie hervorgerufen wird. Abbildung 4.1 zeigt das zu erwartende Emissionsspektrum der Natriumverbrennung in Luft, welches durch Addition zweier gemessener Spektren erhalten wurde. Dabei wurde eines während der Zündung durch Hochspannungsentladung und eines bei der Verbrennung in Luft aufgenommen. Neben der Natrium-D-Linie (588,995/589,592 nm) sind zwei weitere Signale des Natriums, hervorgerufen durch den $3p \leftarrow 4d$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 568,819/568,821 nm bzw. den $3p \leftarrow 3d$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 818,326-819,482 nm, im Spektrum zu detektieren.^[73] Diese treten aufgrund der elektronischen Anregung durch die Hochspannungsentladung auf und werden bei

der thermischen Anregung der Verbrennung in weit geringerer Ausprägung bzw. gar nicht erwartet. Zudem sind Emissionen der Verunreinigungen des im Natrium vorhandenen Lithium (670,776/670,791 nm) und Kalium (766,490/769,965 nm)^[73] zu erkennen.

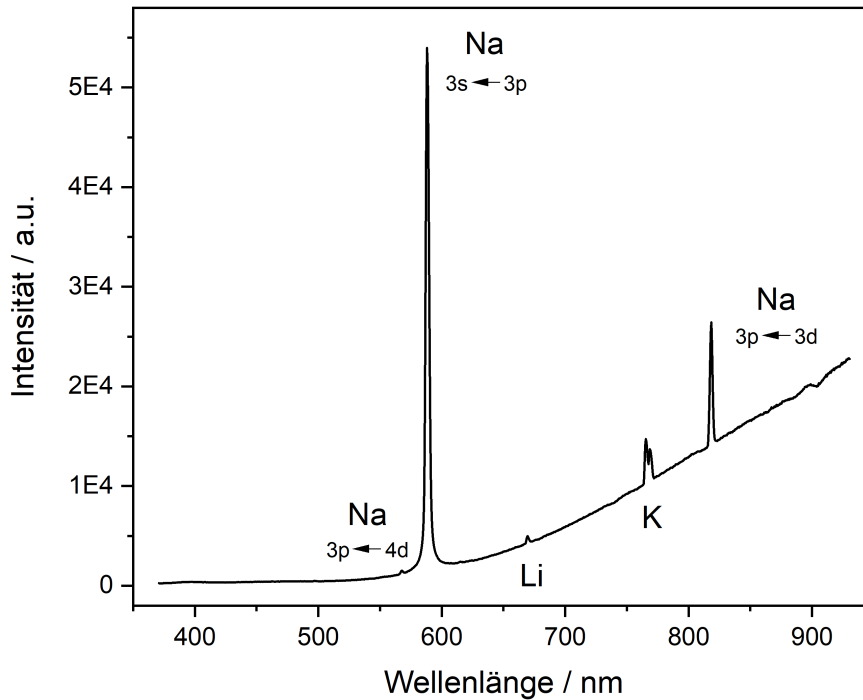


Abbildung 4.1.: Zu erwartendes Chemilumineszenzspektrum der Verbrennung von Natrium in Luft zweier gemessener und addierten Spektren. Eines wurde dabei während der Zündung durch Hochspannungsentladung und eines während der Verbrennung aufgenommen. Durch die hohe Energiefreisetzung bei der Zündung werden die Signale des $3p \leftarrow 4d$ -Übergangs bei einer Wellenlänge von etwa 569 nm und des $3p \leftarrow 3d$ -Übergangs bei einer Wellenlänge von etwa 819 nm sichtbar, welche bei der Verbrennung kaum bis gar nicht detektierbar sein sollten. Neben den Natriumsignalen kommen Verunreinigungen von Lithium und Kalium hinzu. Den Untergrund bildet ein Schwarzkörperspektrum. Mögliche Bandenspektren sind aufgrund der hohen Intensität des Schwarzkörperspektrums und der Natrium-D-Linie nicht erkennbar. Ab dem nahen IR-Bereich nimmt das Signal/Rausch-Verhältnis der verwendeten Detektionseinheit zu.

Die Natrium-D-Linie liegt in einem niedrigeren Wellenlängenbereich als die der Verunreinigungen. Aufgrund dessen wird weniger Energie zur Anregung von Lithium und Kalium benötigt, sodass sie häufiger angeregt werden können. Eine Abschätzung mithilfe der Boltzmann-Verteilung (Gleichung (3.1.2)) ergibt eine bis um den Faktor

9 häufigere Anregung des Lithiums und sogar eine bis um den Faktor 63 häufigere Anregung im Fall des Kaliums bei einer Temperatur von 1400 °C. Dadurch sind trotz wesentlich geringerer Konzentration vergleichsweise intensive Emissionslinien zu detektieren. Des Weiteren kann ein breiter Untergrund, entstanden durch Emission des bei der Verbrennung entstehenden Natriummonoxids (NaO) und möglicherweise des Natriumdimers (Na₂), auftreten, welcher in diesem Fall von der intensiven Schwarzkörperstrahlung überlagert wird.

Auf die Spektroskopie von atomarem Na, dem Dimer Na₂ und der oxidischen Spezies NaO, Na₂O und NaO₂ soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

4.1.1. Atomares Natrium

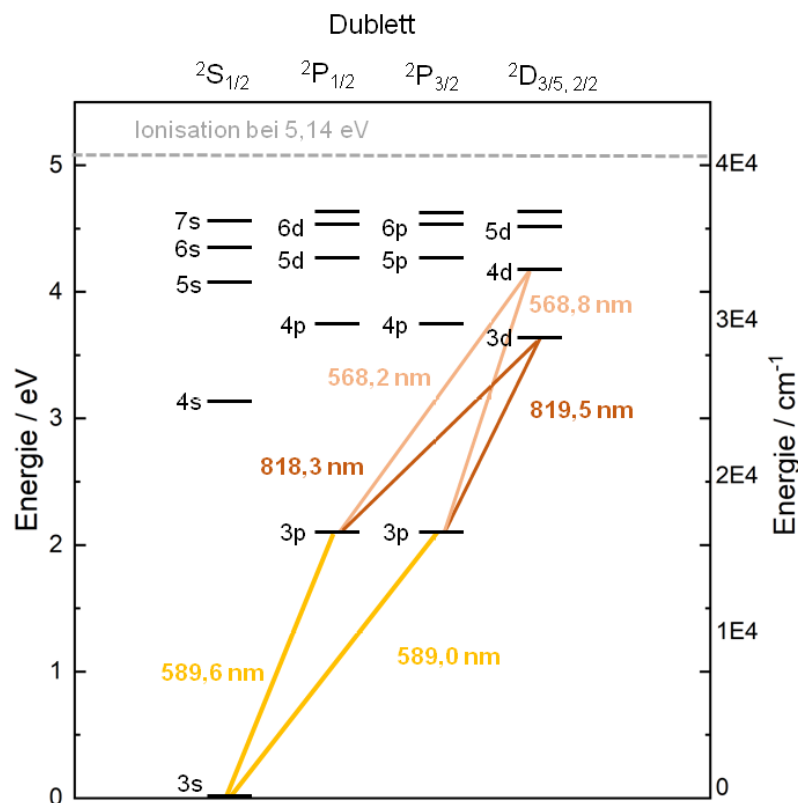


Abbildung 4.2.: Darstellung des Termschemas eines Natriumatoms. Eingezeichnet sind die für diese Arbeit relevanten Übergänge von 3p ← 4d (568,2/568,8 nm), 3p ← 3d (818,3/819,5 nm) und der Natrium-D-Linie von 3s ← 3p (589,0/589,6 nm). Die Ionisierungsenergie des Natriums liegt bei 5,14 eV. ^{nach [37;91;92]}

Die Natrium-D-Linie kann zur Bestimmung von Flammentemperaturen mittels Linienumkehrmethode genutzt werden.^[89;90] Diese wurde auch in vorangegangenen Untersuchungen in dieser Arbeitsgruppe^[24] bereits angewendet. Diese Linie ist in der Regel stark ausgeprägt und schon bei geringen Natriumkonzentrationen im Spektrum sichtbar. Das Termschema eines Natriumatoms ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Wie in Kapitel 3.1.6 bereits erwähnt, können verschiedene Effekte, wie auch die Linienumkehr durch Selbstabsorption, zur Linienverbreiterung in den gemessenen Spektren führen. Auf die Linienumkehr im Fall der Natriumverbrennung soll in Kapitel 7.1.1 genauer eingegangen werden.

4.1.2. Dimer Na₂

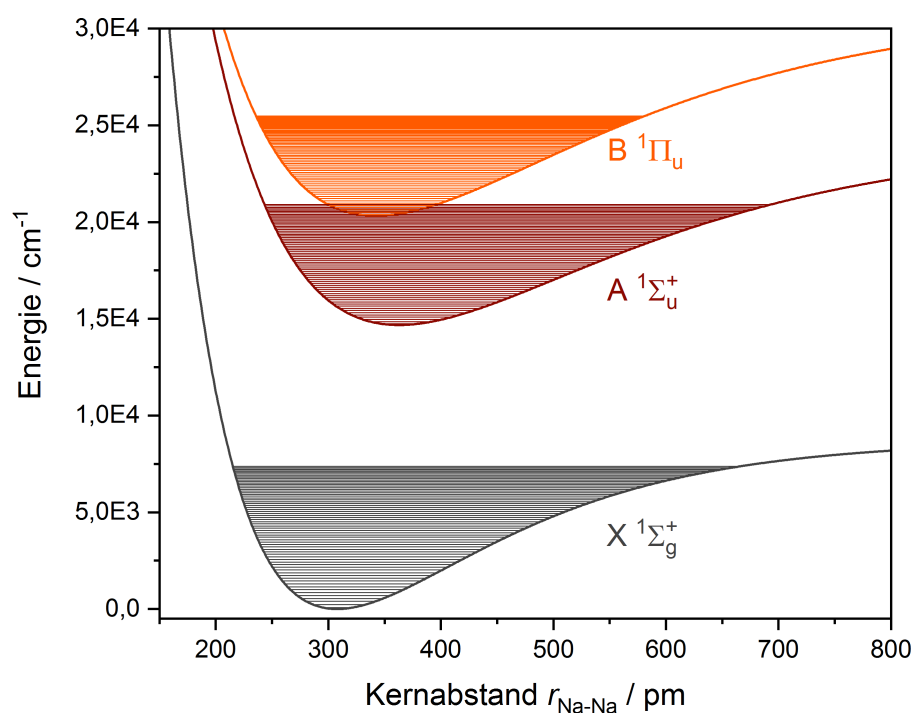


Abbildung 4.3.: Darstellung der Potenzialkurven der Energieniveaus X, A und B des Natriumdimers Na₂ nach Herzberg^[98].

Das Lithiumdimer Li₂ spielte in vorangegangenen Untersuchungen der Lithiumverbrennung eine große Rolle durch stark ausgeprägte Bandenstrukturen.^[23] Durch

die Verdampfung von Natrium entstehen ebenfalls Dimere in der Gasphase. Die Atome im Na_2 sind dabei untereinander lediglich schwach gebunden. Durch hochenergetische Anregung werden Fluoreszenzbanden bei Wellenlängen von 310–380 nm ($X \leftarrow C$) im UV, bei 460–565 nm ($X \leftarrow B$) und 580–825 nm ($X \leftarrow A$) erhalten.^[93;94] Kowalczyk^[95] detektierte eine weitere Bande zwischen 420–440 nm, Radzewicz^[96] bei 413–456 nm. Zusätzlich treten Linien bei 452,5 nm und 436,5 nm auf.^[93] Die Intensität der Emission ist bei der Verbrennung im Vergleich zu der des NaO allerdings aufgrund der energetisch höheren Lage der Energieniveaus als gering einzuschätzen. Zudem dissoziiert es bei Temperaturen von etwa 500 °C.^[97]

Die Potenzialkurven der Energieniveaus sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

Die Emission von Na_2 kann zu einer Verbreiterung der Natrium-D-Linie bei hohen Natriumkonzentrationen in der Gasphase führen (s. Kapitel 3.1.6).^[99;100] Der Natriumdampf enthält dann etwa 2% Na_2 .^[101]

4.1.3. Oxidische Spezies

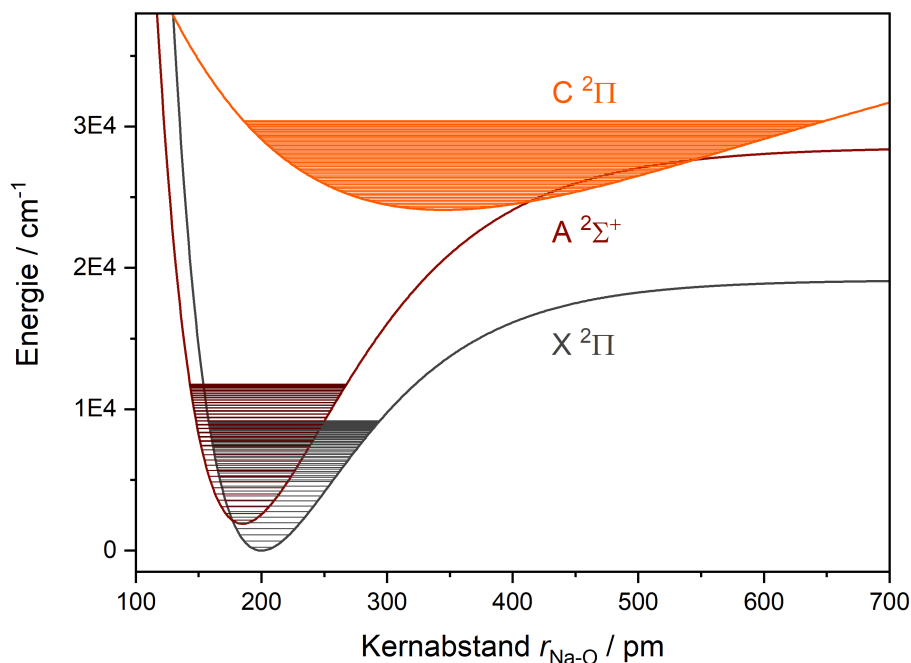


Abbildung 4.4.: Darstellung der Potenzialkurven der Energieniveaus X, A und C von NaO nach Langhoff^[103].

Bei der Verbrennung von Natrium in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wird das Radikal NaO in der Gasphase gebildet. Nach Experimenten von Pfeifer^[102] und Woodward^[97] emittiert dieses ein breites Bandenspektrum von etwa 500 nm bis zu 1000 nm, mit einem Maximum bei etwa 800 nm bei Temperaturen von 700–800 °C. Hierzu wurde Natrium in die Gasphase überführt und mit N₂O zur Reaktion gebracht.

Langhoff^[103] beschreibt eine theoretisch berechnete Bandenstruktur bis zu einer Wellenlänge von 2000 nm, welche durch die Übergänge $X \leftarrow C$ und $X \leftarrow A$ entsteht. Der Übergang $X \leftarrow C$ überlappt dabei mit dem Übergang $A \leftarrow C$, welcher allerdings um zwei Größenordnungen schwächer ausgeprägt und damit vernachlässigbar ist. Abbildung 4.4 zeigt die entsprechenden Potenzialkurven der relevanten Energieniveaus.

NaO ist die einzige oxidische Natriumspezies, welche im gasförmigen Zustand vorliegt. Die weiteren Oxide Na₂O, NaO₂ und Na₂O₂ existieren lediglich im festen Aggregatzustand und zersetzen sich bei Temperaturen über ihren Schmelzpunkten (s. Kapitel 2.2.3).

4.2. Magnesium

Abbildung 4.5 zeigt ein während der gleißenden Verbrennung von Magnesium in Luft aufgenommenes Spektrum der Magnesiumflamme. Noch intensiver als die Atomlinien des Magnesiums sind hier die Signale des entstandenen Magnesiumoxids (MgO) und der im Magnesium vorhandenen Verunreinigungen Lithium (670,776/670,791 nm), Natrium (588,995/589,592 nm) und Kalium (766,490/769,965 nm). Bei einer Wellenlänge von 380 nm ist zudem ein Signal von MgOH zu detektieren. Des Weiteren können Banden im UV und im sichtbaren Wellenlängenbereich durch MgO auftreten.^[104] Hier liegen die Atomlinien des Magnesiums wiederum in einem niedrigeren Wellenlängenbereich als die von Natrium, Lithium und Kalium. Aufgrund der geringeren zur Anregung benötigten Energie werden letztere häufiger angeregt, sodass trotz sehr niedriger Konzentrationen intensivere Atomlinien zu detektieren sind. Nach einer Abschätzung über die Boltzmann-Verteilung (Gleichung (3.1.2)) könnte Natrium etwa um einen Faktor 6, Lithium um den Faktor 26 und Kalium

etwa um den Faktor 77, bezogen auf die Magnesiumlinie bei ca. 517 nm, häufiger angeregt werden.

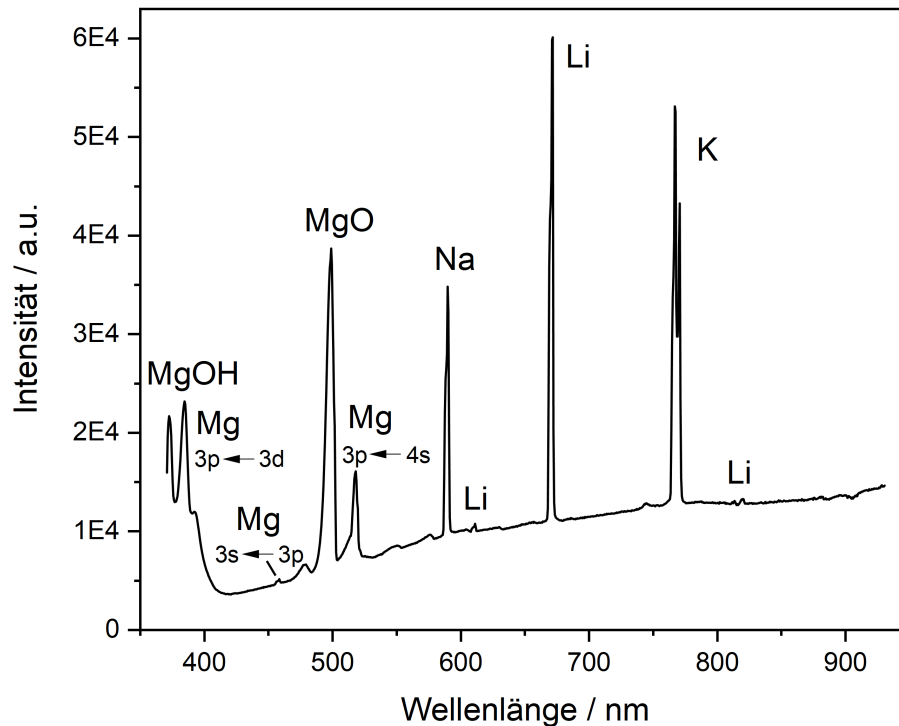


Abbildung 4.5.: Zu erwartendes Chemilumineszenzspektrum der Verbrennung von Magnesium in Luft. Neben den Linien des atomaren Magnesiums, des Magnesiumoxids (MgO) und MgOH kommen Verunreinigungen von Lithium, Natrium und Kalium hinzu. Den Untergrund bildet ein Schwarzkörperspektrum. Ein Bandenspektrum von MgO ist bereits zu erahnen. Ab dem nahen IR-Bereich nimmt das Signal/Rausch-Verhältnis der verwendeten Detektionseinheit zu.

Im folgenden Kapitel soll genauer auf die Spektroskopie von atomarem Mg, Mg₂ und der oxidischen Spezies MgO eingegangen werden.

4.2.1. Atomares Mg

Magnesium emittiert bei der Verbrennung in Luft dominante Linien in Form von Triplets bei 382,94–383,83 nm (3p ← 3d) und 516,73–518,36 nm (3p ← 4s) bzw. Singulets bei Wellenlängen von 285,21 nm (3s ← 3p) und 457,11 nm (3s ← 3p).^[105] Abbildung 4.6 zeigt das Termschema eines Magnesiumatoms mit den für die dominanten Linien verantwortlichen Übergängen.

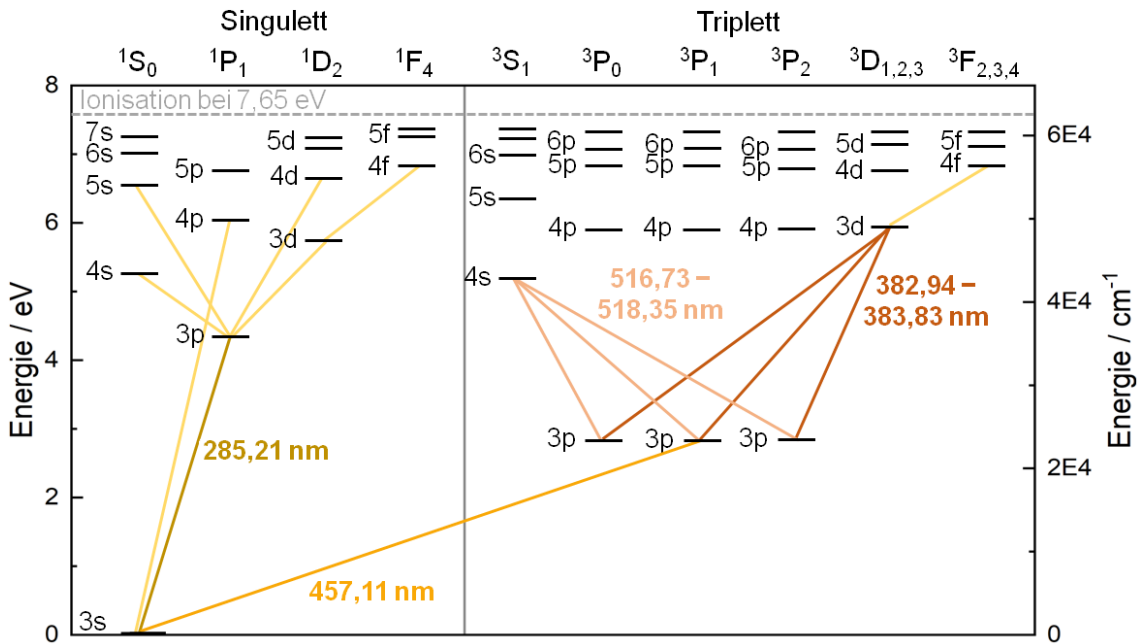


Abbildung 4.6.: Darstellung des Termschemas eines Magnesiumatoms. Eingezeichnet sind die durch Anregung wahrscheinlichen Übergänge. Zusätzlich sind die resultierenden Wellenlängen für die in diese Arbeit relevanten Übergänge von $3p \leftarrow 3d$ (382,94–383,83 nm), $3p \leftarrow 4s$ (516,73–518,36 nm) und $3s \leftarrow 3p$ (457,11 nm). Eine weitere dominante Linie entsteht durch den Übergang von $3s \leftarrow 3p$ (285,21 nm) aufgeführt. Diese liegt allerdings außerhalb des untersuchten Detektionsbereichs. Die Ionisierungsenergie des Magnesiums liegt bei 7,65 eV.^{nach [37;91;92]}

4.2.2. Dimer Mg_2

Wird Magnesium verdampft, werden, wie auch im Fall von Lithium und Natrium, Dimere in der Gasphase gebildet. Durch Laseranregung emittiert Mg_2 , eingebettet in eine Argon- bzw. Krypton-Matrix bei Temperaturen von 10–12 K, Signale bei etwa 400 nm und 500 nm, welche auf den Übergang $X \leftarrow A$ zurückzuführen sind.^[106;107] Abbildung 4.7 zeigt die Potenzialkurven dieser beiden Energieniveaus. Sie sind energetisch stark separiert, weshalb eine Achsenunterbrechung zur besseren Übersicht eingefügt wurde. Das Dimer ist im Grundzustand schwächer gebunden als im angeregten Zustand. Balfour^[108] erhitzte Magnesium auf 800 °C und beobachtete mehrere diffuse Absorptionsbanden, welche er auf das Mg_2 zurückführte. Dieses ist bei der Verbrennung aufgrund der Dissoziation ab einer Energie von ca. 400 cm^{-1}

im Grundzustand allerdings nicht zu erwarten.

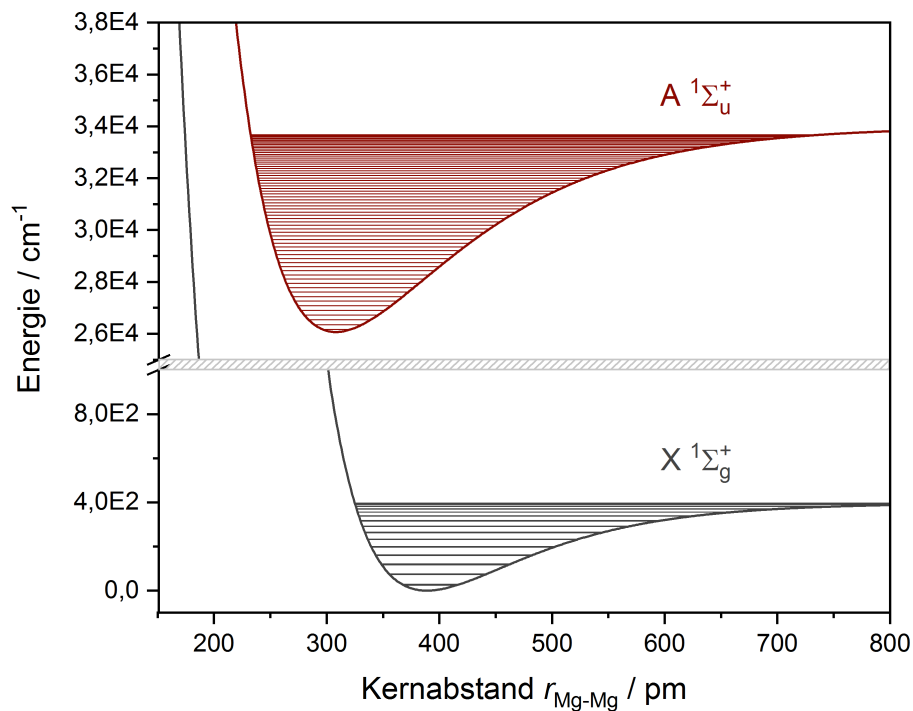


Abbildung 4.7.: Darstellung der Potenzialkurven der Energieniveaus X und A des Magnesiumdimers Mg_2 nach Herzberg^[98]. Zur besseren Übersicht wurde, aufgrund der weit auseinanderliegenden Niveaus, eine Achsenunterbrechung eingefügt.

4.2.3. Oxidische Spezies

Wird Magnesium in sauerstoffhaltiger Atmosphäre verbrannt, entsteht MgO in der Festkörper- und in der Gasphase. In Abbildung 4.8 sind die entsprechenden Potenzialkurven der Energieniveaus dargestellt. MgO kann neben den auftretenden Bandenköpfen bei 490–500 nm, welche auf den Übergang $X \leftarrow B$ zurückzuführen sind^[105;109], durch eine breite Emissionsbande zwischen etwa 250–900 nm nachgewiesen werden.^[110;111] Zhang^[112] konnte diese breite Emissionsbande im Fall von MgO Nanopartikeln ebenfalls beobachten.

Neben MgO tritt keine weitere in den Spektren detektierbare rein oxidische Spezies in der Gasphase auf. Emission von MgOH sollte nur schwach im UV bei 350–450 nm überlagert von Signalen von MgO bzw. seinen Clustern zu erkennen sein.^[105]

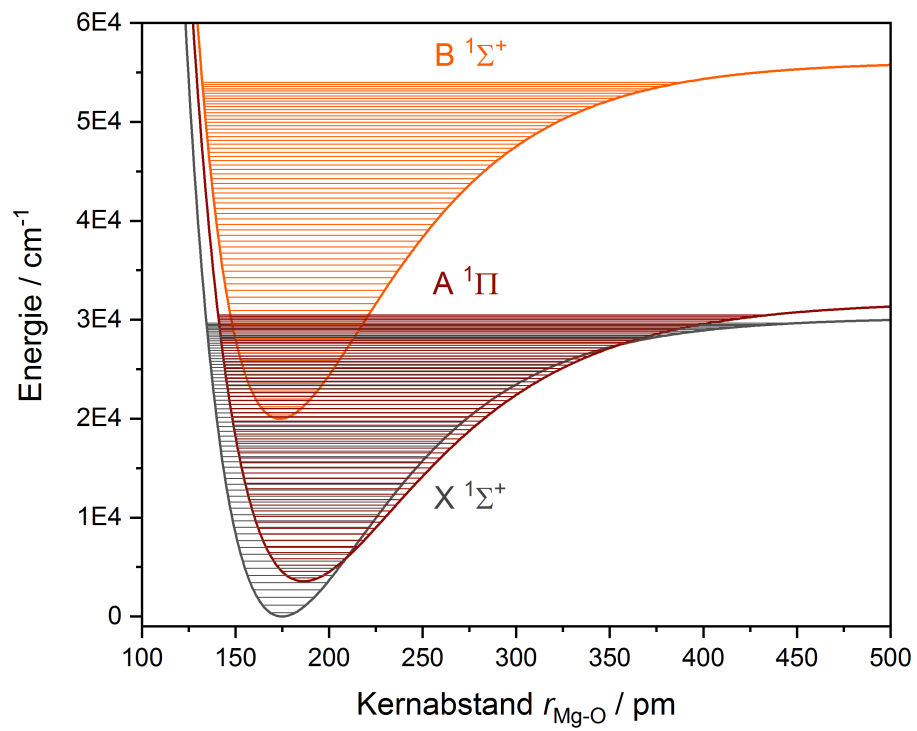


Abbildung 4.8.: Darstellung der Potenzialkurven der Energieniveaus X, A und B von MgO nach Herzberg^[98].

5. Experimentelle Aufbauten

Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit genutzten Aufbauten und Vorgehensweisen beschrieben werden, wobei zwischen Pool- und Partikelverbrennung der Metalle unterschieden wird. Um Wissen über das grundlegende Verhalten der Metalle während der Verbrennung und ihrer Verbrennungsprodukte zu erlangen, wurden zunächst Untersuchungen an Poolfeuern in einem Edelstahlreaktor verschiedener Atmosphären durchgeführt. Dabei werden größere Metallmengen am Stück verbrannt, was in diesem Fall im Grammmaßstab stattfand. Aufgrund der vergleichsweise großen Metallmengen stand ausreichend Verbrennungsprodukt für anschließende Analysen zur Verfügung. Darauf folgten Untersuchungen der Verbrennung eines kontinuierlichen Natriumsprays in Luft, was mithilfe eines Spraybrenners, entwickelt von der Siemens AG, umgesetzt wurde. Diese Art der Verbrennung kommt einer großtechnischen Anlage in Form eines Kraftwerks näher.

Zunächst werden die Systeme, welche zur Untersuchung der Natriumverbrennung genutzt wurden, erläutert. Daraufgehend werden die Aufbauten für die Magnesiumverbrennung vorgestellt.

Für die im Anhang vorgestellten Untersuchungen der Lithiumverbrennung in CO_2 wurde der in Kapitel 5.1.1 beschriebene Aufbau verwendet. Da die Verbrennung von Lithium in dieser Arbeit keine zentrale Rolle einnimmt, wird hier nicht weiter darauf eingegangen.

5.1. Untersuchung der Natriumverbrennung

Bisher wurden in dieser Arbeitsgruppe noch keine Untersuchungen zur Natriumverbrennung durchgeführt. Erste Versuche hierzu fanden anhand von Poolfeuern in Luft, CO_2 und ihren Mischatmosphären in einem Reaktor statt. Zudem erfolgten Untersuchungen der Verbrennung von Natrium in Luft mithilfe des Spraybrenners.

5.1.1. Reaktor

Für die Experimente wurden Stücke von Natrium (Merck, $\geq 99\%$, gelagert in Mineralöl, pro Verbrennung 0,9–2,2 g) verwendet. Dazu wurde das Natrium zunächst mit einem Zellstofftuch von Öl befreit und die äußere Oxidschicht mithilfe eines Messers entfernt. Die Untersuchung der Verbrennung von Natriumstücken fand in einem zylinderförmigen Edelstahlreaktors mit einem Volumen von 13,6 L statt (Abbildung 5.1).

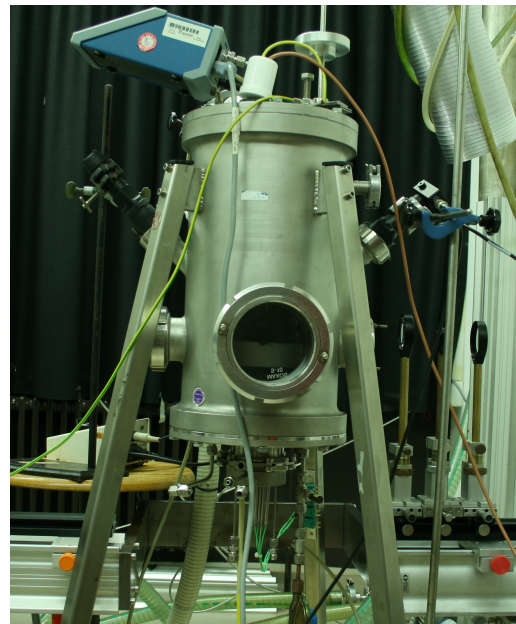
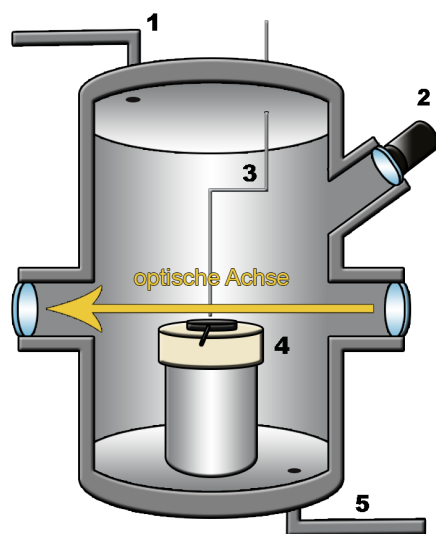


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des Reaktorquerschnitts (*links*) bzw. Foto des verwendeten Reaktors (*rechts*) mit **1** Ausgang zur Drehschieber-Vakuumpumpe mit Ventil, **2** Chemilumineszenzdetektor, **3** bewegliche Hochspannungszündeinrichtung, **4** Keramik mit Heizplatte und Auflagefläche des Natriums, **5** Gaseinlass.

Das jeweils für die Verbrennung genutzte reine Gas oder Gasgemisch wird durch einen Einlass im Boden des Reaktors eingeleitet und kann im oberen Teil mithilfe einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Leybold, TriVac) abgesaugt werden. Das Evakuieren der Kammer, das Einstellen der Atmosphäre und des Kammerdrucks erfolgen mithilfe eines Vakuumreglers (Vacuubrand, CVC 2^{II}). Die Untersuchung der Verbrennungen wurden bei Atmosphärendruck (1 atm) durchgeführt. Bevor der Reaktor nach einer Verbrennung geöffnet wird, wird die Atmosphäre erneut abgesaugt

und durch Umgebungsluft ersetzt. Zum Schutz vor Aerosolpartikeln wurde ein Mol-sieb und mehrere Gitter in den Abgasschlauch vor der zur Evakuierung genutzten Drehschieber-Vakuumpumpe eingesetzt.

Auf einem mittig im Reaktor angeordneten Sockel befindet sich zusätzlich eine Heizplatte aus Siliziumnitrid (Bach, 300 Watt, max. Temperatur 1000 °C). Die Temperatur wird hierbei durch ein Thermoelement des Typs K und einem Leistungsregler (Horst, HT30) gesteuert. Die maximal zu erreichende Temperatur auf der darüber liegenden Edelstahlplatte ($\varnothing=6$ cm, Dicke 4 mm), welche als Auflagefläche für das zu verbrennende Natrium dient, ist dabei ca. 500 °C. Sie kann zum Transport des Metalls oder seiner Verbrennungsprodukte aus dem Reaktor entfernt werden. Zusätzlich wurden Edelstahlplatten der gleichen Maße mit Rändern einer Höhe von 2,5 mm genutzt um ein Überlaufen des flüssigen Natriums zu verhindern.

Zur Zündung des Natriums wird eine bewegliche Hochspannungszündeinrichtung (Satronic ZT 931, 14 kV, 40 mA) genutzt, welche durch den Reaktordeckel geführt wird. Der Zünddraht ist frei drehbar und variabel in der Höhe über der Auflagefläche des Metalls. Diese dient dabei als Gegenelektrode, sodass das Natrium durch die elektrische Entladung erwärmt und schließlich entzündet wird. Unterhalb der Heizplatte befindet sich eine geerdete Edelstahlplatte, welche zur Spannungsableitung bei der Hochspannungsentladung dient um etwaige Schäden zu verhindern. Die Platten sind zur thermischen Isolation in eine Keramik eingefasst (Abbildung 5.2).

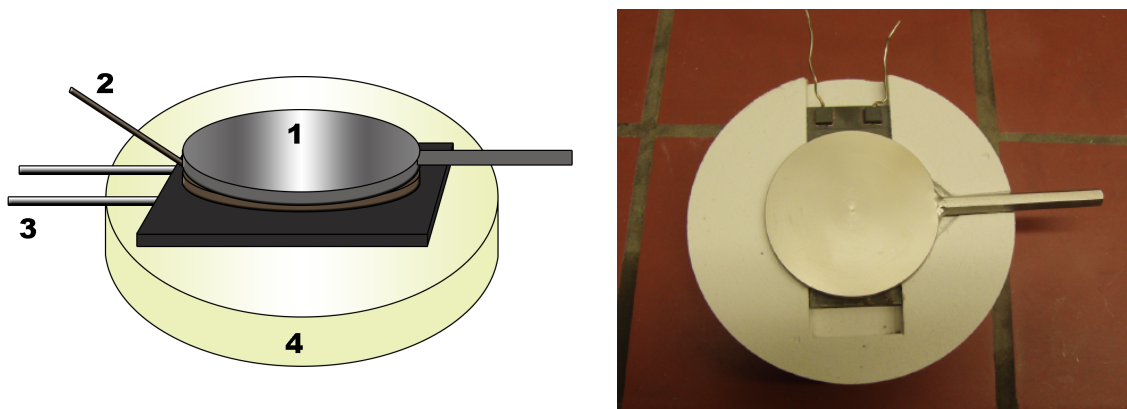


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung (*links*) bzw. Foto (*rechts*) der Auflagefläche des zu verbrennenden Natriums, eingefasst in eine isolierende Keramik. **1** Auflagefläche, **2** Spannungsableiter, **3** Heizplatte, **4** isolierende Keramik.

In vorangegangenen Experimenten erfolgten bereits Zündversuche über eine hohe Stromstärke mittels eines Stahlstiftes.^[23] Da diese Methode allerdings nicht berührungsfrei ablaufen kann, ist die Methode der Hochspannungszündung hier die bevorzugte Wahl.

Zur genauen Bestimmung des Reaktionsstarts und -endes wurde ein transimpedanzverstärkter Fotodetektor (Thorlabs, PDA 100 A, 340–1100 nm) genutzt. Die Lumineszenz ermöglicht eine sensitivere Verfolgung der Reaktion als die Wärmerückstrahlung.

5.1.2. Linienumkehrmethode

Die Linienumkehrmethode wurde bereits in vorangegangenen Experimenten zur Temperaturbestimmung während der Lithiumverbrennung in CO₂ etabliert.^[24] Hierbei wird das Licht einer Wolframwendellampe (Osram, Xenophot, HLX 64623, 100 W, 12 V) bzw. einer Wolframbandlampe (Osram, WI 17/G, 9 V, 16 A) zunächst durch zwei plankonvexe Linsen L1 und L2 ($f=+200$) parallelisiert und in der Reaktormitte fokussiert (Abbildung 5.3). Anders als im klassischen Experiment^[113] wird anstatt eines weiteren Linsensystems vor der Detektionseinheit (Spektrograph (Princeton Research 2300i) mit CCD-Kamera (Princeton Instruments, Pixis, 1024×256 px)) ein UV-Objektiv (Nikon, Rayfact PF10545MF-UV, 220–1040 nm) genutzt. Zur Vermeidung von Streulichteeffekten werden zudem die Blenden B1 und B2 im Strahlengang positioniert.

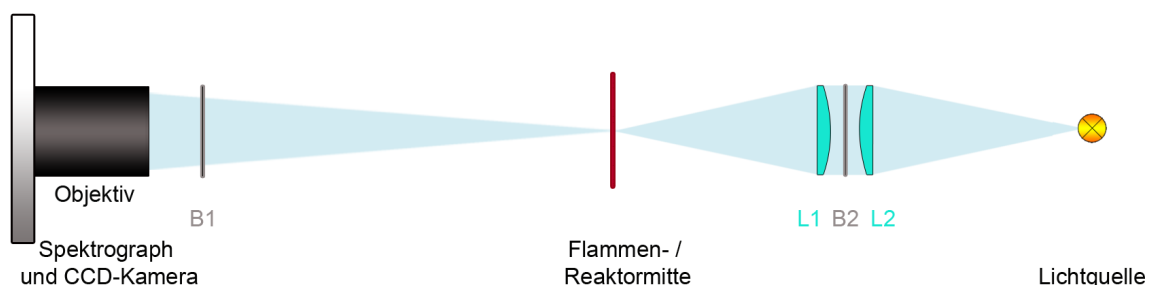


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung des Strahlengangs für den Aufbau der Linienumkehrmethode mit den plankonvexen Linsen (L1, L2), den Blenden (B1, B2) und Detektionseinheit mit UV-Objektiv.

5.1.3. Spraybrenner

Der Spraybrenner wurde von der Siemens AG Erlangen entwickelt und gebaut (Abbildung 5.4). Er ermöglicht das Verdüsen und die damit einhergehende Umsetzung eines Metalls in einem Reaktionsgasstrom durch eine Zweistoffdüse. Die auf diese Weise durchgeführte Verbrennung mit kontinuierlicher Eduktmischung findet auch in Kraftwerken Anwendung. In vorangegangenen Experimenten wurde bereits Lithium in Luft mithilfe des Spraybrenners verbrannt und analysiert.^[23] In dieser Arbeit erfolgten erstmals Untersuchungen der Natriumverbrennung in Luft.

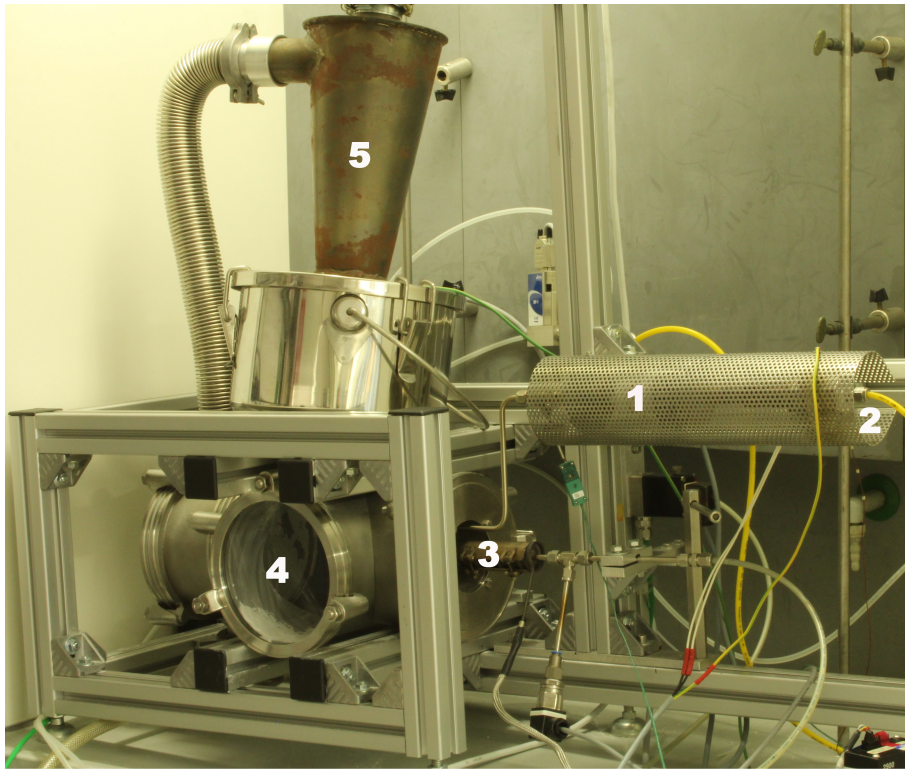


Abbildung 5.4.: Foto des zur Verdüsung des Natriums genutzten Spraybrenners mit 1 Gasheizung, 2 Gaszulang für Argon, 3 Metallheizung mit Versprüheinheit, 4 Reaktorkreuz mit optischem Zugang, 5 Zyklon.

Das zu verbrennende Natrium (Merck, $\geq 99\%$, gelagert in Mineralöl, pro Verbrennung 2,0–4,0 g) wird zylindrisch geformt und in dem Edelstahlzylinder der Versprüheinheit ($\varnothing=2,5$ cm, Länge 14 cm) eingeschraubt. Um den Zylinder befindet sich eine Heizspirale, welche Temperaturen von bis zu 600 °C erreicht um das Me-

tall vor dem Verdüsen zu verflüssigen. Zur Vermeidung einer verfrühten Reaktion mit anderen Komponenten während der Aufheizphase ist am hinteren Teil des Zylinders ein Gaszulaß für Argon angebracht. Ursprünglich sollte der Argonstrom der Kontrolle der Stöchiometrie während der Verbrennung dienen und dabei zusätzlich den Austritt des Metalls aus der Düse erleichtern. Durch den zusätzlichen Gasstrom wurde das zuvor untersuchte Lithium allerdings lediglich pastenartig aus der Düse gedrückt, wodurch im folgenden Experimenten davon abgesehen wurde diesen unterstützend einzusetzen. Am vorderen Teil befindet sich die innere Düse einer Zweistoffdüse (Abbildung 5.5, Schlick, Vollkegeldüse, externe Mischung, Typ 970) mit einem Öffnungsdurchmesser von 0,3 mm.

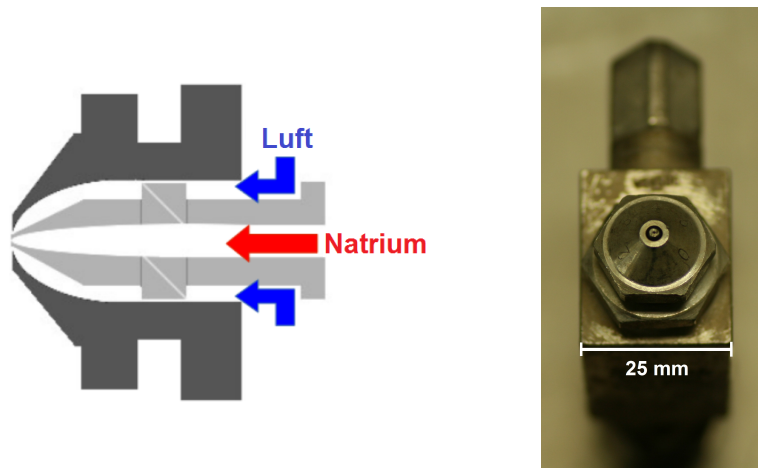


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung (*links*) und Foto (*rechts*) der im Spraybrenner verbauten Vollkegeldüse.

Diese Düse ist umgeben von einer weiteren Düse, aus welcher das Reaktionsgas strömt und das geschmolzene Metall durch den Venturi-Effekt mitreißt. Dadurch wird das Metall versprüht und simultan im Gasstrom verbrannt. Das Reaktionsgas wird über Masseflussregler mit Flüssen von 15–50 slm reguliert. Zudem kann der Abstand zwischen innerer und äußerer Düse variiert werden, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit des Gases zusätzlich verändert wird.

Über dem Reaktorkreuz befindet sich ein Zyklon, welcher den Großteil des entstehenden Aerosols abscheidet. Der Prozess wird durch ein etwa einstündiges Programm mithilfe eines PID-Reglers (Watlow, F4) gesteuert. Zunächst wird der Luftstrom

dabei auf 450 °C erhitzt, wobei er bereits durch die Düse tritt, weshalb das Natrium durch Argon geschützt werden muss. Anschließend wird das Metallreservoir auf 600 °C erhitzt, was zur Verflüssigung des Natriums führt. Währenddessen muss der Argonfluss abgestellt werden, da das Natrium sonst frühzeitig aus der Düse gedrückt werden könnte. Daher werden auch der Fluss des Reaktionsgases und dessen Heizung unterbrochen. Diese werden bei vollendetem Heizvorgang wieder aktiviert, was zum Mitreißen des flüssigen Natriums und zur Zündung dessen führt. Dabei ist das Reaktionsgas mittlerweile auf ca. 80 °C abgekühlt. Eine leicht abschüssig gestellte Versprüheinheit unterstützt dabei den Austritt des Natriums. Der zusätzliche Einsatz des Argonstroms bei der Verdüsung führt lediglich dazu, dass das Natrium aus der Düse gedrückt, allerdings weder versprüht noch verbrannt wird.

5.2. Untersuchung der Magnesiumverbrennung

Es wurden bereits erste Versuche der Magnesiumverbrennung in dieser Arbeitsgruppe durchgeführt.^[66] Diese erfolgten bisher unter einem Abzug und wurden in dieser Arbeit zur besseren Kontrolle der Reaktionsbedingungen im Reaktor realisiert. Zudem fanden Versuche statt, eine Induktionsheizanlage zur Verbrennung von Magnesium in CO₂ zu etablieren. Für die Experimente wurden Magnesiumstangen (Alfa Aesar, 99,8%, pro Verbrennung 0,1–0,2 g) in Streichholzgröße (Länge etwa 3 cm, Querschnitt 1 mm) zersägt.

5.2.1. Reaktor

Für die Poolverbrennung von Magnesium wurde der in Kapitel 5.1.1 beschriebene Edelstahlreaktor verwendet. Aufgrund der mit 650 °C wesentlich höheren Schmelztemperatur des Magnesiums war es allerdings nicht möglich den gleichen Aufbau im Inneren des Reaktors zu nutzen. Daher wurde das Magnesium anstelle der Hochspannungszündung mittels Widerstandsheizern gezündet. Dazu wurde die in Abbildung 5.6 gezeigte Plattform entwickelt.



Abbildung 5.6.: Foto der Plattform zur Verbrennung von Magnesium im Reaktor mittels Widerstandsheizern.

Hierbei handelt es sich um eine runde Edelstahlplatte mit zwei mobilen Krokodilklemmen, welche in ihrer Entfernung durch unterschiedliche Bohrungen in der Platte verstellbar sind. An die Klemmen kann eine Stromstärke von bis zu 40 A angelegt werden. Zunächst wurde jeweils ein Magnesiumstäbchen pro Krokodilklemme gespannt. Durch nur leichten Kontakt der Stäbe wurde ein möglichst hoher Widerstand und damit die höchste Temperatur an der Kontaktstelle erzielt. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Zündung an der Magnesiumkontaktstelle und damit innerhalb des Fokus der Kamera stattfindet. In weiteren Versuchen wurde lediglich ein Stäbchen in beide Klemmen eingespannt und in der Mitte eingeritzt um dort den höchsten Widerstand zu erzeugen.

5.2.2. Induktionsheizanlage

Da das Entzünden des Magnesiums trotz der Stromstärke von 40 A mit dem in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Aufbau für die Verbrennung mit CO_2 erfolglos verlief, wurden weitere Versuche mithilfe einer Induktionsheizanlage (IEW, TTH2HT) durchgeführt. Diese besteht aus einer Steuereinheit und einer daran befestigten mobilen Induktionsspule mit einer Ausgangsleistung von bis zu 2 kW bei einer Frequenz von 70–450 kHz.

In der Spule wird ein Stab aus Edelstahl platziert, welcher zur Isolation von Glaswolle umgeben ist. Zusätzlich soll direkter Kontakt zur Induktionsspule vermieden werden. Am oberen Ende des Stabes befindet sich ein hohler, in isolierende Keramik eingefasster Edelstahltiegel (Abbildung 5.7).

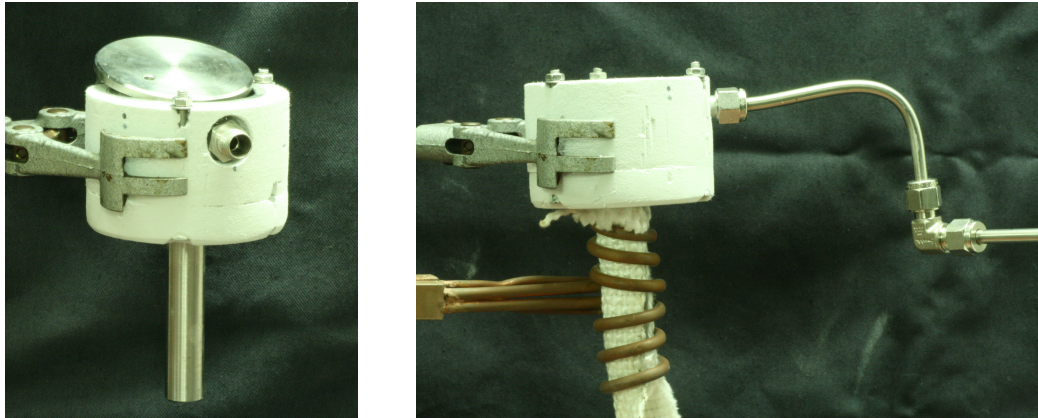


Abbildung 5.7.: Fotos des mittels Induktionsheizung geheizten Edelstahltiegels bei Raumtemperatur.

Dieser wird mit einem Magnesiumstäbchen bestückt und mit einem Deckel verschlossen. An der Tiegelwand befindet sich ein Gaseinlass um das Magnesium mit CO_2 umspülen zu können. Die Induktion der Spule führt zum Erhitzen des Edelstahlstabes und erwärmt im Folgenden auch das Magnesium im Edelstahltiegel. Die Temperatur wird währenddessen mittels Thermoelement Typ K und Zwei-Farben-Pyrometer (Greisinger, Infrarotthermometer ST 512) überprüft.

6. Kalibration der Chemilumineszenzmessungen

Das Detektionssystem setzt sich aus einem UV-Objektiv (Nikon, Rayfact PF10545 MF-UV, 220–1040 nm), einem Spektrographen (Princeton Research 2300i) und einer CCD-Kamera (Princeton Instruments, Pixis, 1024×256 px) zusammen. Es können entweder zweidimensionale Aufnahmen eines Objektes (geöffneter Spalt, 0 nm Zentralwellenlänge) oder eindimensionale Bilder in spektraler Aufspaltung (Spalt 150 μm , Zentralwellenlänge des beobachteten Bereichs) vorgenommen werden.

Nachfolgend sollen die an den aufgenommenen Spektren durchgeführten Kalibrationen näher erläutert werden. Bei den aufgenommenen Chemilumineszenzspektren handelt es sich um dreidimensionale Bilder. Die x-Achse gibt hierbei die Emissionswellenlänge, die y-Achse die Ortsinformation und die Falschfarbenskala die Intensität wieder. Zur Korrektur des Dunkelstroms muss zunächst ein Dunkelbild mit identischer Belichtungszeit vom jeweiligen Rohdatenspektrum subtrahiert werden. Zusätzlich erfolgt eine Kalibration der Detektionseffizienz und eine Wellenlängenkalkulation. Durch den möglicherweise nicht vollständig plan in der Abbildungsebene liegenden Kamerachip kann eine V-Verzerrung der aufgenommenen Bilder hervorgerufen werden. Diese wird durch eine Entzerrungsfunktion korrigiert, dessen Parameter über die Abbildung eines Strichtargets erhalten wurden. Zusätzlich wurde eine Höhenkalibration mithilfe eines Targets durchgeführt, wodurch eine Umrechnung der Pixel entlang der y-Achse der aufgenommenen Spektren in eine Längeninformation ermöglicht wird.

Die Kalibrationen des Dunkelstroms, der Detektionseffizienz, der V-Verzerrung und der Höheninformation erfolgen mithilfe des Auswerteprogramms SUAP^[114].

6.1. Detektionseffizienz

Die Detektionseffizienz der verwendeten CCD-Kamera ist wellenlängenabhängig, weshalb eine Korrektur der Intensität notwendig ist. Für die jeweilige Einstellung der Zentralwellenlänge und des verwendeten optischen Gitters muss daher ein Kalibrationsdatei erstellt werden. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene optische Gitter genutzt, 150 Striche/mm und 1800 Striche/mm, wobei eine höhere Strichzahl eine höhere Auflösung und einen kleineren detektierbaren Wellenlängenbereich bedeutet. Hierfür wird ein kontinuierliches Spektrum einer Halogenlampe (Osram, Xenophat, 12 V, 50 W) ab einer Wellenlänge von 370 nm aufgenommen. Es wird ein Spektrum für eine Temperatur von 3350 K über das Planck'sche Strahlungsgesetz berechnet, welches anschließend durch das gemessene Spektrum dividiert wird. Die dadurch erhaltene Kurve entspricht der Kalibrationsdatei der Detektionseffizienz und wird mit den gemessenen Rohdaten in SUAP^[114] multipliziert.

6.2. Wellenlängenkalibration

Die x-Achse wird in den Rohdaten zunächst als Pixel ausgegeben. Um eine Umrechnung in die entsprechende Wellenlänge durchführen zu können werden Spektren einer Quecksilberdampfampe (LOT-Oriel) bei den später genutzten Zentralwellenlängen aufgenommen. Von diesen Spektren werden horizontale Profile in SUAP^[114] erstellt und die erhaltenen Signale über eine Gaußfunktion in Origin^[81] angepasst. Den gemessenen Spektrallinien werden den Linien eines Literaturspektrums der Quecksilberdampfampe^[115] zugeordnet. Die Linienpositionen in Pixeln [px] werden gegen die Literaturlinienpositionen aufgetragen und mit einer Funktion der Form

$$\lambda(\text{nm}) = \text{Steigung} [\text{nm} \cdot \text{px}^{-1}] \cdot (\text{Pixel} [\text{px}] - 512) + y\text{-Achsenabschnitt} [\text{nm}] \quad (6.2.1)$$

in Origin^[81] angepasst. Die über diese Anpassung erhaltenen Gleichungen dienen zur Umrechnung der Kamerapixel in Wellenlängen. Die x-Achse der CCD-Kamera besteht insgesamt aus 1024 Pixeln. Durch die Subtraktion von 512 wird der Pixelnull-

punkt in die Kameramitte gesetzt. Die verwendeten Parameter für die verschiedenen Gitter und Zentralwellenlängen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1.: Steigungen und y-Achsenabschnitte zur Umrechnung der Kamerapixel in die jeweilige Wellenlänge bei entsprechender Zentralwellenlänge und verwendetem optischen Gitter nach Gleichung (6.2.1).

	Zentralwellenlänge / nm	Steigung / nm·px ⁻¹	y-Achsenabschnitt / nm
150 Gitter	650	0,54697	370,9797
	520	0,03431	501,94892
1800 Gitter	590	0,03134	573,57211
	670	0,02868	654,85627

7. Ergebnisse der Natriumverbrennung

Die Untersuchung der Natriumverbrennung erfolgte in dieser Arbeit in zwei verschiedenen Brennergeometrien. Zum einen mittels des Edelstahlreaktors zur Analyse von Poolfeuern, wodurch grundlegende Informationen zu Mechanismus und Produktbildung während der Verbrennung erhalten werden. Zum anderen erfolgten Experimente mithilfe des Spraybrenners. Dieser ermöglichte die Untersuchung der Verbrennung eines Natriumsprays im Labormaßstab. Dies ist auch die Geometrie, wie sie sonst in einem möglichen Kraftwerk Anwendung fände. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Experimente in Luft und CO_2 vorgestellt und in Hinblick auf Besonderheiten und Sicherheitsaspekte diskutiert werden.

7.1. Reaktor

Die Poolverbrennung von Natrium wurde in dem in Kapitel 5.1.1 vorgestellten Reaktor durchgeführt. Durch die bezüglich Zusammensetzung und Druck definierte Atmosphäre des Reaktors können Reaktionen mit unerwünschten Reaktionspartnern, sowohl während der Verbrennung als auch danach, vermieden werden. Pro Verbrennung werden mit 0,9–2,2 g recht große Mengen an Natrium verbrannt. Dies dient zum einen dazu, ein ausreichendes Flammenleuchten während der Verbrennung für optische und spektroskopische Untersuchungen zu generieren. Zum anderen steht auf diese Weise genügend Verbrennungsprodukt für anschließende Analysen zur Verfügung, um die Produktzusammensetzung analysieren zu können.

Trotz der zuvor ebenfalls in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Probenpräparation, einschließlich des Entfernens der äußeren Schicht um das Natrium, bildete sich noch vor dem Aufheizen eine neue Hydroxid- bzw. Oxidschicht um das zu verbrennende Natriumstück. Dies wurde ausgelöst durch Wasser und Sauerstoff in der Atmosphäre

und äußerte sich durch starke Blasenbildung (Abbildung 7.1).

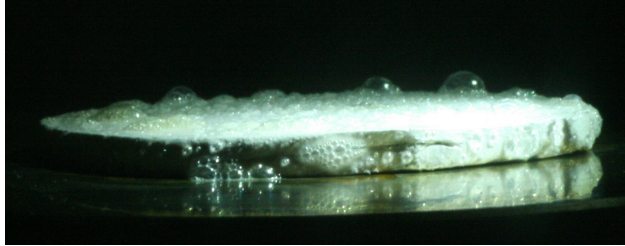


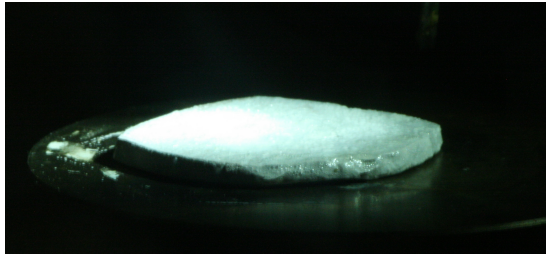
Abbildung 7.1.: Foto der Reaktion von elementarem Natrium in Luft vor Beginn des Aufheizens. Unter teils starker Blasenbildung an der Metalloberfläche bildet sich eine Hydroxid- bzw. Oxidschicht aus.

Um eine wasserfreie Atmosphäre zu generieren und damit die Bildung dieser Schicht zu vermeiden, wurden verschiedene Methoden getestet. Das Natrium wurde im Argonstrom präpariert und unter Lagerung in Argon zum Reaktor transportiert. Der Reaktor wurde mehrfach unter Vakuum ausgeheizt und nur mit synthetischer Luft (Linde, 20% O₂, Rest N₂) befüllt. Allerdings konnten auch diese Maßnahmen die Schichtbildung nicht verhindern. Eine Präparation unter vollständig inerten Bedingungen konnte nicht gewährleistet werden, sodass das Natrium der Raumluft zumindest kurzzeitig ausgesetzt war, welche im Mittel 1,3% Wasser enthält.^[116] Schon einige Sekunden schienen auszureichen um die Bildung der Hydroxid- bzw. Oxidschicht hervorzurufen, da hier kein Unterschied im Verhalten der Schichtbildung unter den hier bestmöglichen inerten Bedingungen zu denen ohne besondere Maßnahmen festgestellt werden konnte. Offensichtlich sind schon katalytische Wassermengen ausreichend um die Schichtbildung hervorzurufen. Daher wurde im Weiteren Raumluft zur einfacheren Durchführbarkeit des Experiments verwendet. Die Beschaffenheit der Hydroxid- bzw. Oxidschicht war maßgeblich verantwortlich für das Zündverhalten.

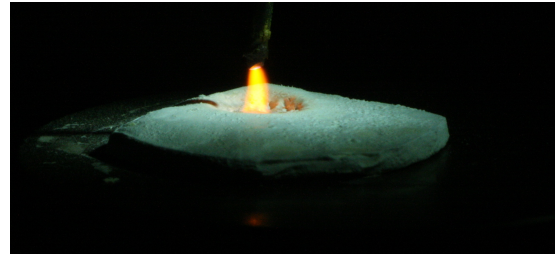
Die Zündung des Natriums erfolgte über Erhitzen mithilfe einer Siliciumnitridplatte und simultaner Hochspannungsentladung. Eine Verbrennung über thermische Selbstzündung ohne die zusätzliche Energie der Entladung, wie im Fall der Lithiumverbrennung^[23], verlief bei den umsetzbaren Reaktionsparametern nicht erfolgreich.

7.1.1. Natriumverbrennung in Luft

Es wurde die Verbrennung von Natrium im mit Raumluft gefüllten Reaktor untersucht. Die einzelnen Stufen der Verbrennung sind in Abbildung 7.2 fotografisch dokumentiert.



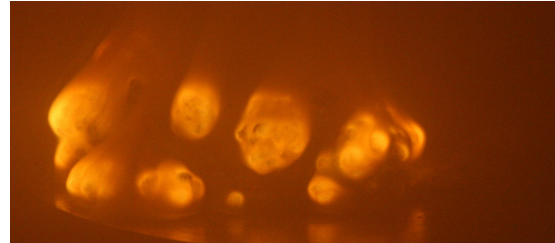
(a) Aufheizen



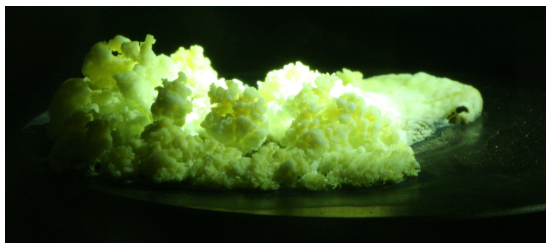
(b) Hochspannungsentladung



(c) Beginn der Verbrennung



(d) Verbrennung



(e) Abkühlen



(f) Produkt bei Raumtemperatur

Abbildung 7.2.: Fotos des Verlaufs der Verbrennung von Natrium in Luft im Reaktor. Die Zündung erfolgte während des Aufheizens (a) mithilfe eines Hochspannungsfunkens (b), wobei sich während der Verbrennung (c–d) das farblos bis gelbe Verbrennungsprodukt (e–f) bildete.

Während des Aufheizens (a) verflüssigte sich das Natrium. Mit Unterstützung der Hochspannungsentladung (b) konnte die Zündung des Natriums ab einer Oberflächentemperatur der Siliciumnitridplatte von ca. 210 °C beobachtet werden. Die Zeit

7. Ergebnisse der Natriumverbrennung

bis zur Zündung (c) und das Verhalten des bei der Zündung geschmolzenen Natriums hing, wie bereits erwähnt, entscheidend von der Beschaffenheit der zuvor gebildeten Hydroxid- bzw. Oxidschicht ab. Bei einer dünnen Schicht war es durchaus möglich, dass sich das flüssige Natrium auf der Auflagefläche oder sogar darüber hinaus bewegte. Dabei formte das geschmolzene Natrium eine Art Halbkugel, bevor es sich entzündete und in einer gleißenden Flamme unter starker Freisetzung farblosen Aerosols verbrannte (d). Es bildete sich ein sprödes, farblos bis gelbes und zum Teil graues Verbrennungsprodukt in Form einer Koralle (e–f).

Da Natrium keine stabilen Produkte mit Stickstoff bilden kann (Kapitel 2.2.3), lag die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Verbrennungsprodukt größtenteils um eine Mischung von farblosem Natriummonoxid (Na_2O) und gelben Natriumperoxid (Na_2O_2) handelte, was auch die gelbliche Färbung erklären würde. Die gräulichen Stellen im Inneren des Produkts könnten auf noch unverbranntes Natrium hinweisen.

Das entstandene Produkt ist stark hygroskopisch, weshalb es neben dem festen Produkt in Abbildung 7.2 auch zur direkten Zersetzung des Produkts nach der Verbrennung kommen konnte. Somit war es oft schon trotz direkter Entfernung des Reaktionsgases mittels Vakuumpumpe nach Beenden der Reaktion nur noch als dunkelbrauner, flüssiger Rückstand vorhanden. Dieser trocknete aufgrund der noch hohen Auflageflächentemperatur meist zügig fest (Abbildung 7.3).

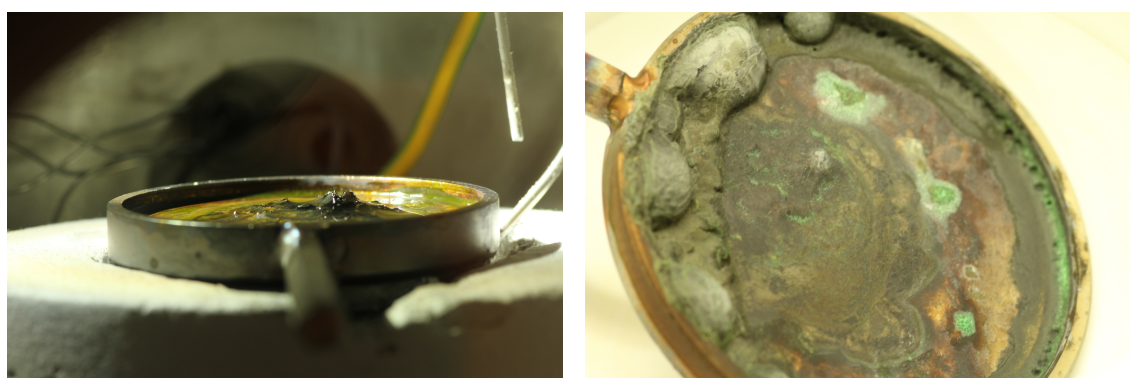


Abbildung 7.3.: Fotos des bei der Verbrennung von Natrium gebildeten instabilen und schon zersetzten Produkts im noch feuchten (*links*) bzw. getrockneten Zustand (*rechts*). Die grünlichen Rückstände sind auf Verbindungen des aus dem Edelstahl herausgelösten Stoffe zurückzuführen.

Die grünlichen Verfärbungen des Rückstands sind auf Verbindungen der aus dem Edelstahl herausgelösten Stoffe zurückzuführen (s. Kapitel 7.3.1).

Sowohl das gut erhaltene als auch das zersetzte Produkt waren vollständig wasserlöslich und führten zu einer stark basischen Lösung, was auf das durch dabei gebildete NaOH zurückzuführen ist. Konnte festes Produkt erhalten werden, so wurde es unter Argon gelagert und war unter diesen Bedingungen stabil. Ohne Lagerung unter Argonatmosphäre zersetzte sich auch das zuvor feste Produkt innerhalb von etwa 20 min vollständig unter Blasenbildung und entzündete sich dabei zum Teil selbst (Abbildung 7.4).



Abbildung 7.4.: Verlauf der Zersetzung des Verbrennungsproduktes von Natrium an Luft in Luftatmosphäre bei Raumtemperatur. (*Links*): Beginn der Lagerung in Luft, (*Mitte*): vollständige Zersetzung nach ca. 20 min, (*rechts*): Trocknung des Rückstands in kristallines NaOH über Nacht.

Das ist damit zu begründen, dass Na_2O_2 stark hygroskopisch ist, sodass Na_2O mit Wasser stark exotherm zu NaOH reagiert (s. Kapitel 2.2.3). Über Nacht trocknete das Verbrennungsprodukt dann in NaOH-Kristallen aus. Eine Systematik unter welchen Bedingungen sich das stabile oder instabile Produkt bildete, konnte nicht festgestellt werden. Ein zunächst vermuteter Zusammenhang mit der gebildeten Oxidschicht wurde nicht bestätigt. Lichtmikroskopaufnahmen (Leica, 020-520.008 DM/LM) zeigen einen, ähnlich des Verbrennungsprodukts von Lithium in Luft, dendritischen Aufbau der Oberfläche (Abbildung 7.5).^[23] Diese Struktur könnte durch an den Spitzen kondensiertes Aerosol zustande kommen. Auch hier hat die Zersetzung des Produkts durch Luftfeuchtigkeit bereits begonnen, was durch den wässrigen Film an der Oberfläche zu erkennen ist.

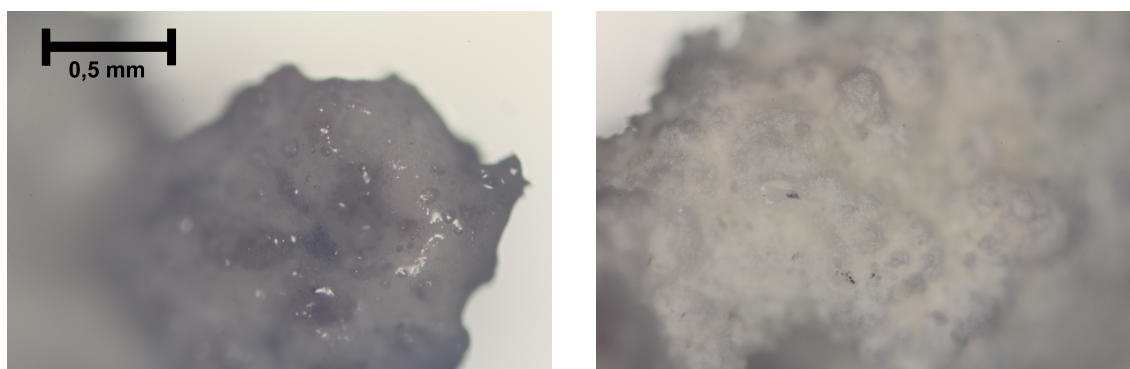


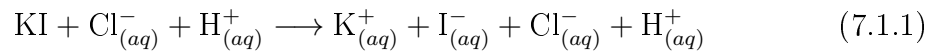
Abbildung 7.5.: Lichtmikroskopaufnahmen des Verbrennungsprodukts von Natrium in Luft der selben Probe in 50-facher Vergrößerung. Die Zersetzung des Produkts hat bereits bedingt durch Luftfeuchtigkeit eingesetzt, was durch den wässrigen Film auf der Oberfläche zu erkennen ist.

Der hier beschriebene Ablauf der Verbrennung und die gewonnenen Produkte wurden bei der Verbrennung bei Atmosphärendruck beobachtet. Eine Verbrennung von Natrium in Luft war bereits ab verringerten Drücken von 800 mbar nicht mehr möglich. Dies ist auf die geringere Sauerstoffkonzentration zurückzuführen, welche wiederum die Reaktionsrate beeinflusst. Die Energiefreisetzung ist dadurch zu gering, sodass sich eine Kettenreaktion nicht selbst erhalten kann. Da Natrium während der Verbrennung nicht mit Stickstoff reagiert, entsteht somit eine Mangelatmosphäre und es findet keine Reaktion statt.

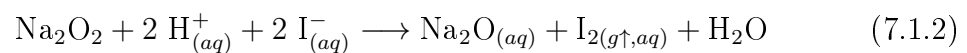
Produktanalyse

Die Optik des Verbrennungsproduktes ließ, wie bereits erwähnt, vermuten, dass es sich um eine Mischung von Na_2O , Na_2O_2 und womöglich unverbranntem Natrium handelt. Zudem wurde bei der Verbrennung farbloses Aerosol frei, welches sich im Reaktorinneren auf Wänden und Fenstern absetzte. Die Färbung und die höhere Stabilität an Luft wiesen darauf hin, dass es sich um reines Na_2O handelt. Für die Analyse wurde das Aerosol mit einem Spatel von der Reaktorwand entnommen.

Zum Nachweis von Na_2O_2 wurde der im Folgenden beschriebene Peroxidtest durchgeführt. Konzentrierte Salzsäure (HCl) wurde mit etwas Wasser und Kaliumiodid (KI) versetzt (Gleichung (7.1.1)).



Zu dieser Mischung wurde ein Teil des Verbrennungsprodukts gegeben. Enthält es Peroxid, wird dieses zu Oxid reduziert und elementares Iod (I_2) in Form von purpurnem Gas und in Lösung frei (Gleichung (7.1.2)). Das im Fall eines positiven Tests gebildete Na_2O reagiert im wässrigen Milieu direkt weiter zu NaOH .^[117]



Durch Einwaage der zu analysierenden Probe und vorgelegter Menge an KI kann ermittelt werden, wie viel I_2 freigeworden ist, wodurch auch der Peroxidgehalt bestimmt werden kann. Ist kein Peroxid in der Probe vorhanden, bleibt eine Reaktion aus. Abbildung 7.6 zeigt den Vergleich eines positiv verlaufenden Tests anhand des Produkts (P) und eines negativen Tests am Beispiel des Aerosols (A) der Verbrennung von Natrium in Luft im Reaktor.

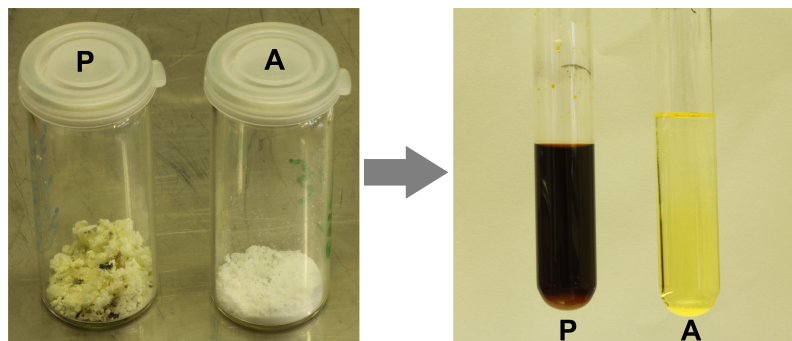


Abbildung 7.6.: Produkt (P) und Aerosol (A) der Verbrennung von Natrium in Luft im Reaktor vor (*links*) bzw. nach durchgeführtem Peroxidtest (*rechts*). Im linken Reagenzglas zeigt die purpurne Farbe deutlich die Bildung von I_2 durch Peroxid nach Gleichung (7.1.2) an. Im rechten Reagenzglas bleibt eine Reaktion aus, sodass das Aerosol frei von Peroxiden zu sein scheint.

Im rechten Bild ist ein deutlicher Unterschied durch das im Fall des Produkts gebildeten purpurnen gelösten I_2 zu erkennen, was durch Reaktion mit dem enthaltenen

Peroxid entstanden ist. Eine quantitative Bestimmung des Peroxidgehalts ist in diesem Fall schwierig, da die Probe sehr reaktiv ist und sich, wie bereits beschrieben und anhand von Fotos (Abbildung (7.4)) gezeigt, schon oft im Vorfeld zersetzt. Daher kann nur eine grobe Abschätzung erfolgen. Hierzu wurde ein eingewogener Teil KI vorgelegt und solange ebenfalls abgewogenes Verbrennungsprodukt hinzugegeben bis keine I_2 -Bildung mehr zu detektieren war. Darüber wurde ein Peroxidgehalt zwischen ca. 34–47% im Verbrennungsrückstand bestimmt.

Auch mit dem farblosen Aerosol wurde ein Peroxidtest durchgeführt, welcher negativ ausfiel. Daher ist davon auszugehen, dass es sich um reines Na_2O handelt.

Bei über der Hälfte der durchgeführten Verbrennungen wurde kein stabiles Produkt erhalten. Da diese nur noch als wässriger bzw. bereits getrockneter Rückstand vorlag, konnten keinerlei Rückschlüsse auf die eigentliche Produktzusammensetzung gezogen werden. Gravimetrisch konnte aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften ebenfalls keinerlei Aussage über die Zusammensetzung getroffen werden. Daher ist auch keine Bestimmung des Produktgehaltes neben Na_2O_2 bezüglich des Oxids und eventuell elementarem Natrium möglich.

Der Anteil des bei der Verbrennung freigewordenen Aerosols kann trotz durchgeführter Differenzwägungen aufgrund der hohen Reaktivität des Produkts der unbekanntes Produktzusammensetzung nicht ermittelt werden.

Größenbestimmung der Aerosolpartikel

Während der Verbrennung von Natrium in Luft werden große Mengen Aerosol gebildet, welches im Reaktorraum schwebt und sich anschließend auf Wänden und Fenstern absetzt. In Anbetracht eines möglichen Natriumverbrennungskraftwerks ist es wichtig, die Notwendigkeit bzw. Auslegung von Staubabscheidern beurteilen zu können. Trotz des geschlossenen Systems eines Kraftwerks ist, auch um die Schädlichkeit des bei der Natriumverbrennung freiwerdenden Aerosols einschätzen zu können, die Größe der einzelnen Partikel eine wichtige Kenngröße. Sie bestimmt, wie weit das Aerosol in den Organismus eindringen und eventuelle Schäden hervorrufen kann (s. Kapitel 2.2.2).

Zur Größenbestimmung wurde ein Glasträger neben der Auflagefläche des Natriums positioniert, auf dem sich die Aerosolpartikel während der Verbrennung abscheiden konnten. Da das Aerosol im Vergleich zu dem auf der Platte verbleibenden Verbrennungsprodukt in Luft stabil ist, konnte es problemlos unter dem Mikroskop untersucht werden. Auch erneute Größenbestimmungen der gleichen Probe nach Stunden unter Lagerung in Luft ergaben keine Änderung der Größen. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass das Na_2O vor der Größenbestimmung bereits mit Atmosphärenwasser reagiert hat, was womöglich zu einer Partikelgrößenänderung führt.^[58] Zusätzlich sind Reaktionen von Na_2O bzw. NaOH zu Na_2CO_3 mit CO_2 möglich (Kapitel 2.2.3), was die Größe des ursprünglich gebildeten Aerosols verfälschen würde.^[118;119] Abbildung 7.7 zeigt ein beispielhaftes Bild, welches zur Auswertung der Partikelgrößen ausgewählt wurde.

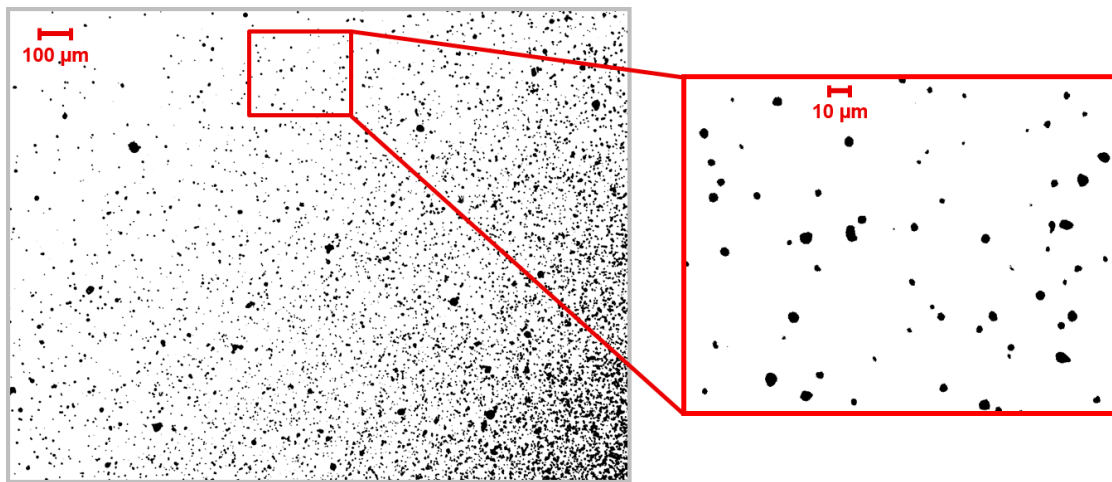


Abbildung 7.7.: Binärbild des unter dem Mikroskop aufgenommenen Aerosols der Natriumverbrennung in Luft in 100-facher Vergrößerung (*links*) und zusätzlicher Vergrößerung zur Verdeutlichung der Partikelgrößen (*rechts*).

Es wurden mehrere Bilder verschiedener Vergrößerungen analysiert. Die Größenverteilung der Partikel ist in Abbildung 7.8 dargestellt.

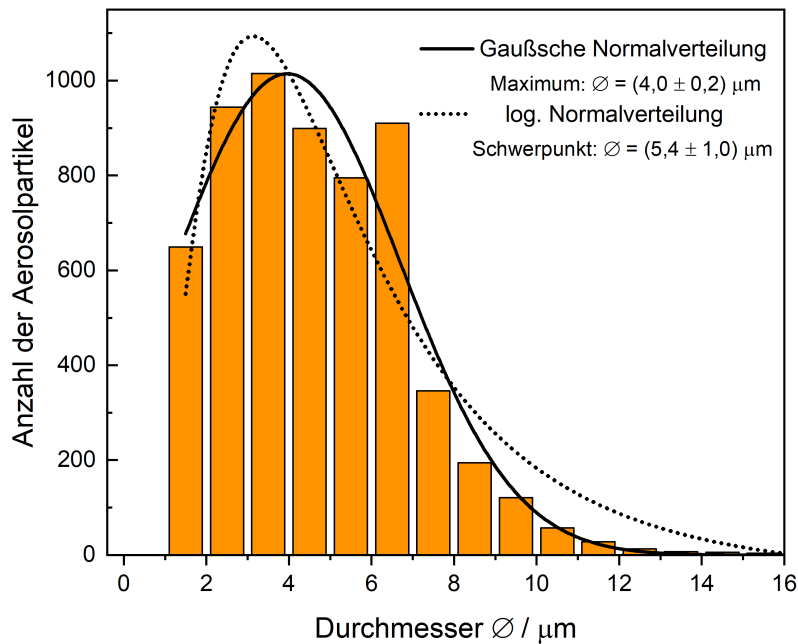


Abbildung 7.8.: Größenverteilung der Aerosolpartikel der Verbrennung von Natrium in Luft ausgewertet mittels des Programms ImageJ^[120]. Angepasst wurden eine Gaußsche und ein logarithmische Normalverteilungsfunktion in Origin^[81] zur Bestimmung des mittleren Durchmessers \varnothing der Partikel.

Mithilfe eines Größenstandards und des Programms ImageJ^[120] wurde das Aerosol unter der Annahme sphärischer Partikel ausgewertet. In Origin^[81] wurde eine Gaußsche Normalverteilungsfunktion mit einem Maximum bei einem Partikeldurchmesser von $\varnothing=(4,0\pm 0,2)\ \mu\text{m}$ angepasst. Wird von einer asymmetrischen Verteilung der Partikeldurchmesser ausgegangen, kann zudem eine logarithmische Normalverteilungsfunktion für die Anpassung in Origin genutzt werden.^[121] Der hierüber erhaltene Schwerpunkt der Funktion liegt bei einem Durchmesser von $\varnothing=(5,4\pm 1,0)\ \mu\text{m}$. Es fällt auf, dass der Bereich der Anpassung bei höheren Durchmessern im Vergleich zur Gaußkurve stark abweicht, was zu einem größeren Fehler in der Anpassung und damit dem mittleren Durchmesser führt. Weitere getestete asymmetrische Verteilungsfunktionen wiesen größere Abweichungen auf oder ließen sich nicht anpassen. Daher ist in diesem Fall die Anpassung der Gaußschen Normalverteilungsfunktion zu bevorzugen, wobei keine Aussage über den Kurvenverlauf bezüglich der Symmetrie bei Durchmessern $<1\ \mu\text{m}$ getroffen werden kann.

Die Mehrzahl (>99%) der Partikel besaß einen Durchmesser von $\varnothing=1,0-12,0 \mu\text{m}$. Die Partikelgröße liegt damit in der Größenordnung der Aerosolpartikel von Lithiumoxid ($\varnothing=5-15 \mu\text{m}$)^[23]. Auch bisher durchgeführten Untersuchungen auf dem Gebiet der Natriumverbrennung decken sich mit diesem Ergebnis (s. Kapitel 2.2.3). In vorangegangenen Untersuchungen wurden die Partikel des Magnesiumoxidaerosols auf eine Größe von $\varnothing=1,5 \mu\text{m}$ ^[66] bestimmt, wodurch sie deutlich kleiner waren als die des Natrium- und Lithiumaerosols. Allerdings wurden hier auch lediglich die Größen von 32 Partikeln ermittelt. Auf die Größe der Aerosolpartikel der Magnesiumverbrennung wird in Kapitel 8.1.1 ausführlich eingegangen.

Chemilumineszenzspektren und Flammentemperaturen

Während der Verbrennung wurden Chemilumineszenzspektren aufgenommen, welche zeit- und höhenabhängig ausgewertet werden können. Somit können mithilfe der Höhen- und Wellenlängenkalibration Spektren in verschiedenen Zonen über der Auflagefläche des Natriums erhalten werden. Diese Spektren lassen neben der Betrachtung von Atomlinien auch Aussagen über die Temperatur durch Anpassen eines Schwarzkörperspektrums (SK-Spektrums) nach Planck (Gleichung (3.2.1)) zu.

Rohdatenbilder der Chemilumineszenz bei der Verbrennung von Natrium in Luft sind in Abbildung 7.9 gezeigt.

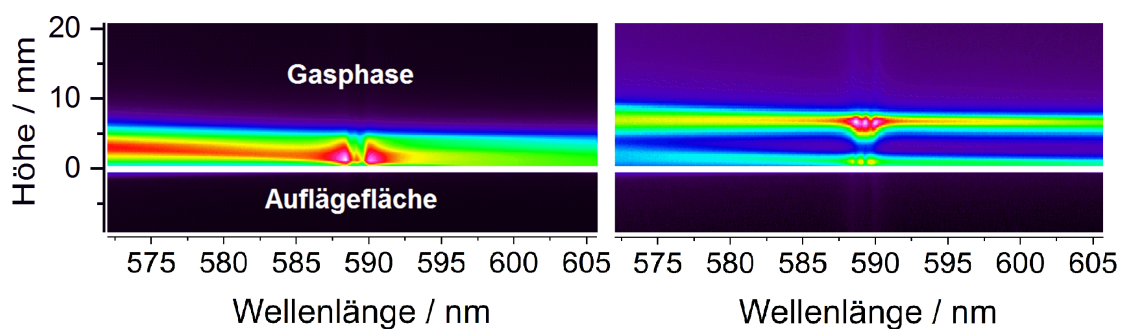


Abbildung 7.9.: Chemilumineszenzrohdatenbilder der Verbrennung von Natrium in Luft im Reaktor (1800er Gitter, Spaltöffnung $50 \mu\text{m}$) vor der Kalibration. Hierbei ist im Verlauf der Verbrennung ein deutlicher Unterschied der Festkörper- und Gasphasenverbrennung zu erkennen. Das Signal in der Mitte des Bildes ist durch die reabsorbierte Natrium-D-Linie bedingt. Die Spektren wurden mit einem Abstand von 20 s aufgenommen. Zusätzlich ist die Position der Auflagefläche, eine Höhenskala und eine Wellenlängenachse eingezeichnet.

Auch wenn die Bilder in diesem Fall noch nicht kalibriert sind, lassen sich bereits deutlich unterschiedliche Reaktionszonen erkennen. Die Auflagefläche auf einer Höhe von 0 mm ist durch den weißen Strich im Bild gekennzeichnet. Zu Anfang der Verbrennung existiert lediglich die Festkörperverbrennung (Abbildung 7.9, *links*). Allerdings bildet sich innerhalb von etwa 10 s eine zweite Zone in der Gasphase mit einem Abstand von 5 mm von der Festkörperverbrennung aus (Abbildung 7.9, *rechts*).

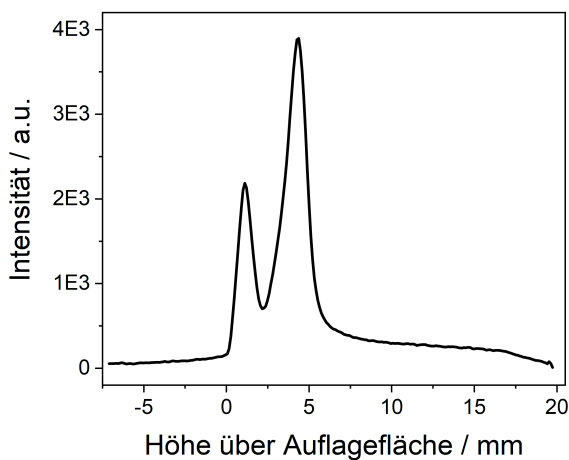


Abbildung 7.10.: Intensitätsverlauf des Chemilumineszenzspektrums der Verbrennung von Natrium in Luft bei einer Wellenlänge von 588,9 nm mit zunehmendem Abstand zur Auflagefläche (etwa 20 s nach der Zündung). Daten entnommen aus Abbildung 7.9, *rechts*.

Abbildung 7.10 zeigt den Intensitätsverlauf mit zunehmendem Abstand zur Auflagefläche bei einer Wellenlänge von 588,9 nm, entnommen aus dem in Abbildung 7.9 dargestellten rechten Chemilumineszenzbild. Es fällt auf, dass die Intensität der Spektren nach einer Höhe von etwa 1 mm zunächst abnimmt, bevor sie erneut stark ansteigt. Dies ist darin zu begründen, dass es zur Ausbildung der räumlich getrennten Festkörper- und der Gasphasenverbrennung kommt (s. Kapitel 2.1.1).

Für die folgende höhenaufgelöste Auswertung wurde das Chemilumineszenzbild zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur während der Verbrennung und eingestelltem 150er Gitter ausgewählt (Abbildung 7.11). Bei Spektren, welche bei eingestellten 1800er Gitter aufgenommen wurden, wie in Abbildung 7.9 gezeigt, ist aufgrund des kleinen Wellenlängenbereichs und der zusätzlichen Bandenstruktur keine zuverlässige Anpassung von SK-Spektren möglich.

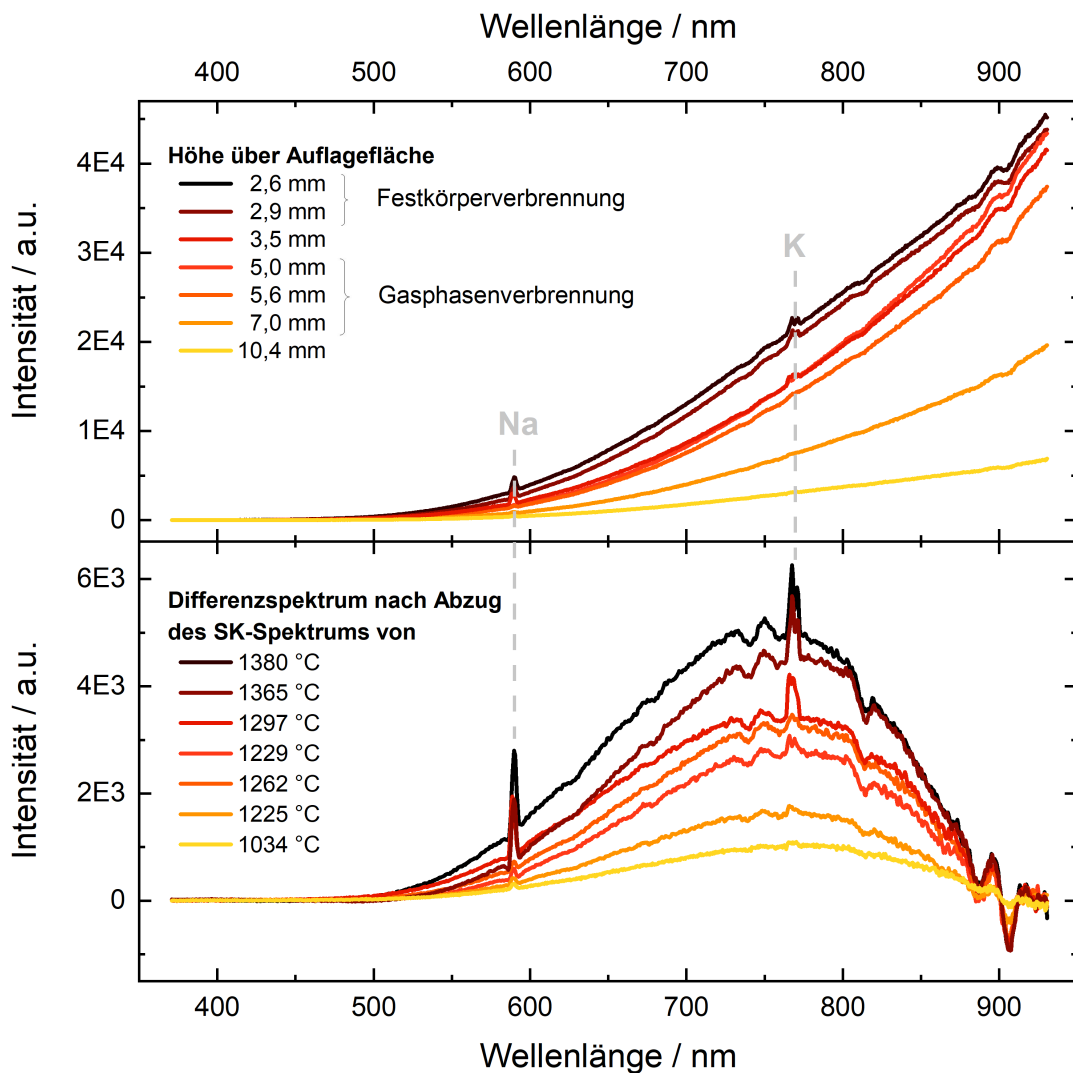


Abbildung 7.11.: Chemilumineszenzspektren der Verbrennung von Natrium in Luft im Reaktor verschiedener Höhen über der Metallaufflagefläche (*oben*) (150er Gitter, Spaltöffnung 150 μm). Durch Abziehen des jeweiligen SK-Spektrums wird eine Bandenstruktur, entstanden durch Emission von NaO, deutlich (*unten*). Das zur Auswertung ausgewählte Chemilumineszenzbild wurde zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur, in diesem Fall 12 s nach Beginn der Verbrennung, aufgenommen.

Die Natrium-D-Linie (588,995/589,592 nm) ist in den aufgenommenen Chemilumineszenzspektren über den gesamten Höhenbereich nur schwach ausgeprägt. Es ist kein Atomliniensignal der höher angeregten Zustände von Natrium sichtbar. Zusätzlich ist lediglich das Signal der Kaliumverunreinigung (766,490/769,965 nm), nicht aber der Lithiumverunreinigung (670,776/670,791 nm), zu detektieren. Durch

Anpassen von SK-Spektren an die höhen aufgelösten Profile, werden mit steigendem Abstand über der Auflagefläche Temperaturen zwischen (1477 ± 21) °C und (945 ± 15) °C über den gesamten Bereich erhalten (Abbildung 7.12). Wird der SK-Untergrund abgezogen, wird eine Bandenstruktur sichtbar. Auch diese ist bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt. Sie ist vermutlich auf die in der Gasphase gebildeten Spezies Na_2 und das radikalische Natriumoxid (NaO) zwischen 500 nm und 900 nm zurückzuführen (s. Kapitel 4.1). Allerdings sind keine weiteren Signale oder Banden im Bereich von 400 nm sichtbar, welche auf das Na_2 hinweisen würden. Daher ist davon auszugehen, dass die Bande hauptsächlich durch die Emission von NaO hervorgerufen wird. Der Intensitätseinbruch der Spektren in der Zone zwischen Festkörper- und Gasphasenverbrennung ist in dem hier gewählten Spektrum weniger stark ausgeprägt. Der Bereich dazwischen, in diesem Fall bei 3,5 mm, befindet sich außerhalb der Flammenzonen und emittiert somit schwächer.

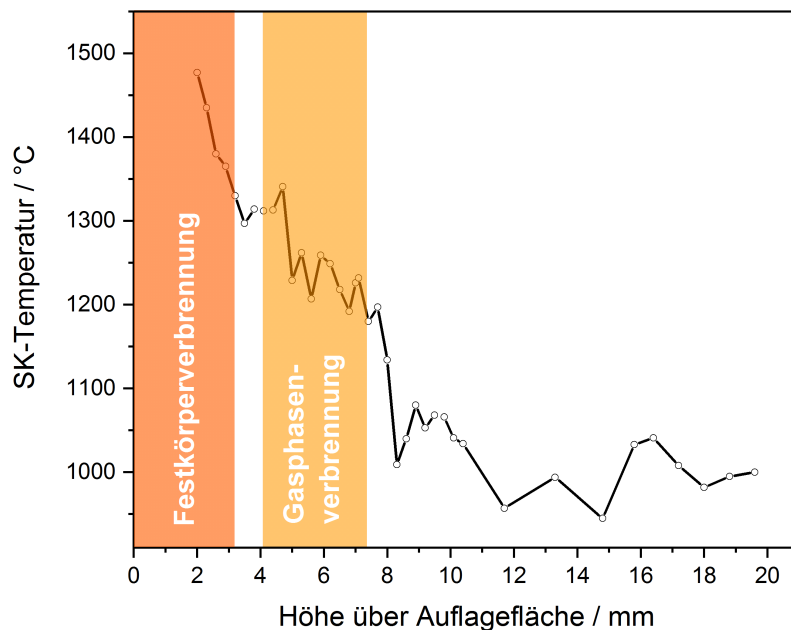


Abbildung 7.12.: Typischer Verlauf der SK-Temperatur der Verbrennung von Natrium in Luft im Reaktor mit der Höhe über der Auflagefläche. Zusätzlich sind die Hauptbereiche der Festkörper- bzw. der Gasphasenverbrennung markiert. Die Verbindung der Messpunkte soll hierbei lediglich dazu dienen die Tendenz des Temperaturverlaufs zu verdeutlichen. Das zur Auswertung ausgewählte Chemilumineszenzbild wurde zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur während der Verbrennung aufgenommen. Der Bereich < 2 mm konnte in diesem Fall aufgrund des Auflageflächenrands nicht ausgewertet werden.

Dort werden teilweise keine realistischen Temperaturen ausgegeben, da sich die Partikel hier vermutlich eher wie graue Strahler verhalten und es so einem Mischspektrum kommt. Die Temperatur nimmt ansonsten mit zunehmendem Abstand zur Auflagefläche stetig ab.

Abbildung 7.12 zeigt den höhenabhängigen Verlauf der SK-Temperatur über der Auflagefläche unter Kennzeichnung der beiden Verbrennungszonen. Die Festkörperverbrennung erstreckt sich über eine Höhe von ca. 3 mm und ist mit einer Temperatur von etwa 1400 °C ca. 150–200 °C heißer als die Zone der Gasphasenverbrennung. Diese erstreckt sich ebenfalls über eine Höhe von ca. 3 mm. In diesem Fall liegen die Zonen mit einem Abstand von 1 mm recht nah beieinander. Es wurden Abstände von bis zu ca. 5 mm beobachtet. Ab einer Höhe von 7,1 mm, welches in diesem Fall die Grenze der Gasphasenverbrennung bildet, nimmt die Temperatur stark ab. Eine konstante Temperatur wird ab einer Höhe von etwa 8 mm über der Auflagefläche von ca. 1000 °C erreicht. Die bestimmten Temperaturen sind in diesem Bereich mit ± 70 °C stark fehlerbehaftet, weshalb diese lediglich eine Tendenz des Temperaturverlaufs wiedergeben. Der Bereich unter 2 mm ist durch den erhöhten Rand der Auflagefläche in diesem Fall nicht zugänglich.

Untersuchung mittels Linienumkehrmethode

Die SK-Temperatur während der Verbrennung lag bei etwa 1400 °C in der Zone der Festkörper- und bei 1200 °C in der der Gasphasenverbrennung, wobei bei ausgeprägter gelbfarbener Flamme oft kein bzw. ein nur sehr schwaches Natrium-D-Liniensignal zu beobachten war (Abbildung 7.13, *oben*). Selbst bei der Verbrennung von Lithium in Luft war eine um ein Vielfaches intensivere Natrium-D-Linie im Spektrum vorhanden.^[23] Während der Hochspannungsentladung konnte, bedingt durch die elektronische Anregung, eine wesentlich intensivere Linie detektiert werden (Abbildung 7.13, *unten*). Daher wurden Justagefehler ausgeschlossen. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass während der Reaktion Effekte auftreten, welche zu einem deutlichen Intensitätsverlust der D-Linie führen.

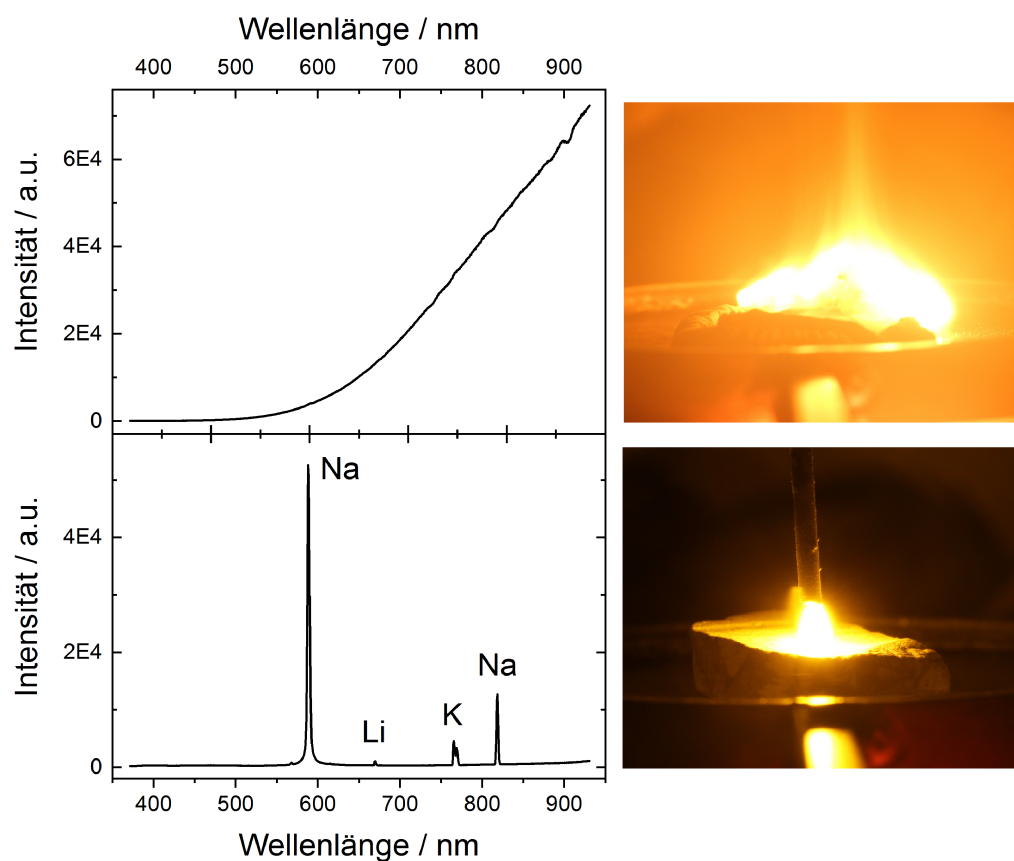


Abbildung 7.13.: Vergleich der Spektren bzw. Fotos der Natriumverbrennung in Luft (*oben*) und des Spektrums bzw. Fotos während der Hochspannungsentladung von Natrium in Luft (*unten*).

Bereits ohne Einsatz einer Lichtquelle trat vereinzelt Linienumkehr auf. Damit lag die Vermutung nahe, dass es bei der Natriumflamme zu ausgeprägter Selbstabsorption kommt und die Natrium-D-Linie daher kaum sichtbar ist. Um dies zu überprüfen wurden Untersuchungen mittels Linienumkehrmethode (Kapitel 3.3) durchgeführt. Abbildung 7.14 zeigt die Linienumkehr bei einem Spektrum mit einer Schwarzkörpertemperatur von $(1247 \pm 27) \text{ }^\circ\text{C}$, aufgenommen bei eingestelltem 150er Gitter und einer an die Wolframwendellampe angelegten Spannung von 10 V. Durch Abziehen des SK-Untergrunds wird die Umkehr der Natrium-D-Linie noch deutlicher (Abbildung 7.14, *rechts*).

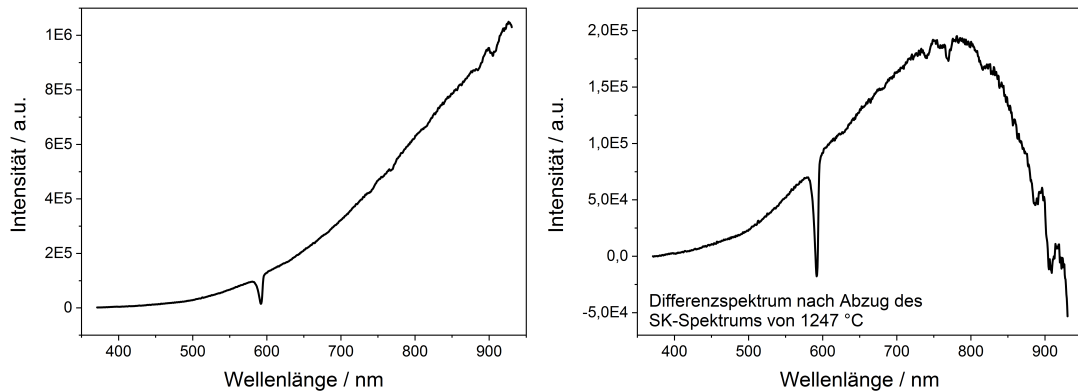


Abbildung 7.14.: Chemilumineszenzspektren der Verbrennung von Natrium in Luft. Für die Linienumkehrmethode wurde zusätzlich eine Wolframwendellampe bei einer Spannung von 10 V eingesetzt (*links*). Zu erkennen ist die umgekehrte Natrium-D-Linie. Zusätzlich ist das Differenzspektrum nach Abzug des SK-Untergrunds bei einer Temperatur von 1247 °C gezeigt, wobei die Bandenstruktur, entstanden durch Emission von NaO, sichtbar wird (*rechts*).

Daraufhin wurden Messungen bei eingestelltem 1800er Gitter und einer Spaltöffnung von 50 μm durchgeführt um die Reabsorption der Natriumatome weitergehend zu untersuchen. Hierbei konnten die beiden Linien der Natrium-D-Linie (588,995/589,592 nm) aufgelöst werden (Abbildung 7.15). Die deutliche Reabsorption erklärt demnach die geringe Intensität der Linie im Spektrum während der Verbrennung. Die Halbwertsbreiten (FWHM) der Linien beträgt hierbei jeweils 0,46 nm.

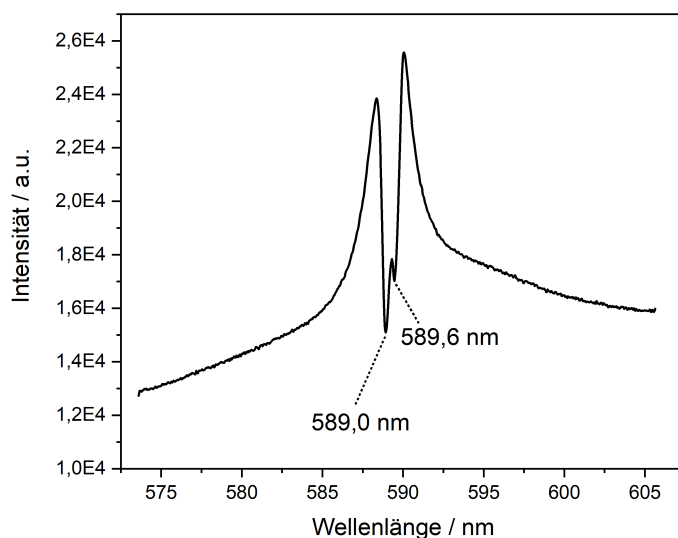


Abbildung 7.15.: Chemilumineszenzspektren der Verbrennung von Natrium in Luft (1800er Gitter, Spaltöffnung 50 μm). Zu erkennen ist die reabsorbierte Natrium-D-Linie.

Bei der Lithiumverbrennung konnten unterschiedliche Breiten des Lithiumlinie bei

670 nm abhängig von dem verwendeten Reaktionsgas detektiert werden.^[23] Da die Verbrennung von Natrium lediglich in Luft durchgeführt werden konnte (s. Kapitel 7.1.2), kann ein solcher Vergleich nicht herangezogen werden. Allerdings kann ein Vergleich der FWHM der Natriumlinie während der Natriumverbrennung mit der der Magnesiumverbrennung in Luft^[66] erfolgen (Abbildung 7.16).

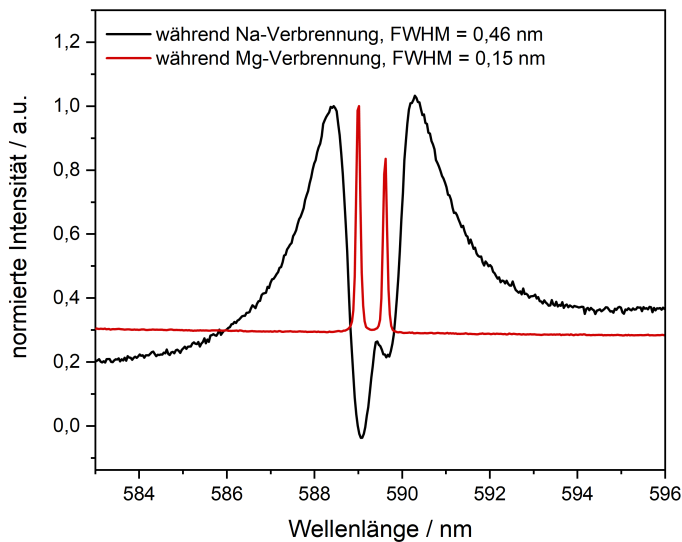


Abbildung 7.16.: Vergleich der Natrium-D-Linie mit entsprechenden Halbwertsbreiten (FWHM) während der Verbrennung von Natrium in Luft (schwarze Linie) und Magnesium in Luft^[66] (rote Linie) bei gleicher Detektionseinstellung (1800er Gitter, Spaltöffnung 50 µm).

Natrium ist dabei nur in geringen Anteilen im Magnesium enthalten, da es eine Reinheit von 99,8% besitzt. Bei gleicher Gitter- und Spalteinstellung ist die Natriumlinie im Fall der Magnesiumverbrennung mit einer Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = 0,15 \text{ nm}$ wesentlich schmaler, was die Reabsorption als wesentlichen Faktor zur Linienverbreiterung (s. Kapitel 3.1.6) bestätigt.^[122]

7.1.2. Natriumverbrennung in CO_2 und CO_2 -Luft-Mischungen

Die Verbrennung von Natrium in CO_2 verlief bei den im Reaktor einstellbaren Reaktionsparametern nicht erfolgreich. Dies ist aufgrund der bereits bei Raumtemperatur stark negativen Standardbildungsenthalpie des erwarteten Verbrennungsprodukts Natriumcarbonat (Na_2CO_3) von $\Delta H_f^0 = -1130,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu denen des mit Sauerstoff gebildeten Na_2O und Na_2O_2 (s. Kapitel 2.2.3) unerwartet. Zudem sollte eine Reaktion laut Literatur^[59] ab einer Temperatur von 300 °C

möglich sein, welche im Reaktor problemlos zu realisieren war. Auch nach halbstündigem Erhitzen des flüssigen Natriums bei Temperaturen von etwa 500 °C blieb eine Reaktion aus. Hierbei bildete sich ein oberflächlich schwarzes Produkt, welches im Kern allerdings aus nicht umgesetztem Natrium bestand (Abbildung 7.17) und nicht separiert werden konnte. Die schwarze Färbung könnte auf die Bildung von elementarem Kohlenstoff hinweisen, welcher auch im Fall der Lithiumverbrennung in CO_2 entstand.^[23]



Abbildung 7.17.: Foto des Produkts der versuchten Verbrennung von Natrium in CO_2 . Eine Zündung war nicht erfolgreich. Es bildete sich eine grau bis schwarze Oberfläche.

In Mischungen von Luft und CO_2 konnte ebenfalls zunächst keine Zündung des Natriums hervorgerufen werden. Dabei wurden Zusammensetzungen ab 90% CO_2 , aufgefüllt mit Luft, getestet. Die Atmosphäre wurde in 10%-Schritten weiter mit Luft verdünnt bis die Zündung bei einer Verdünnung des Kohlenstoffdioxids von 10% erfolgreich verlief. Sowohl bei dem Verbrennungsvorgang als auch bei dem entstandenen Produkt konnten keine Unterschiede zu der Verbrennung in reiner Luft festgestellt werden. Demnach kann auch davon ausgegangen werden, dass keine Folgereaktion des bei der Verbrennung von Natrium in Luft gebildeten Rückstands bzw. des Aerosols mit CO_2 in der Atmosphäre erfolgt ist (s. Kapitel 7.1.1).

7.1.3. Diskussion

Mithilfe des Reaktors wurden Versuche zur Untersuchung der Verbrennung von Natrium in Luft und CO_2 durchgeführt. Das Natrium wird dafür vorgeheizt und im erfolgreichen Fall durch eine Hochspannungsvorrichtung gezündet. Bei der Verbrennung von Natrium in Luft im Reaktor kann, wie durch das Glassman-Kriterium

(Kapitel 2.1.1) vorhergesagt, eine Trennung von Festkörper- und Gasphasenverbrennung beobachtet werden (Abbildung 7.18).

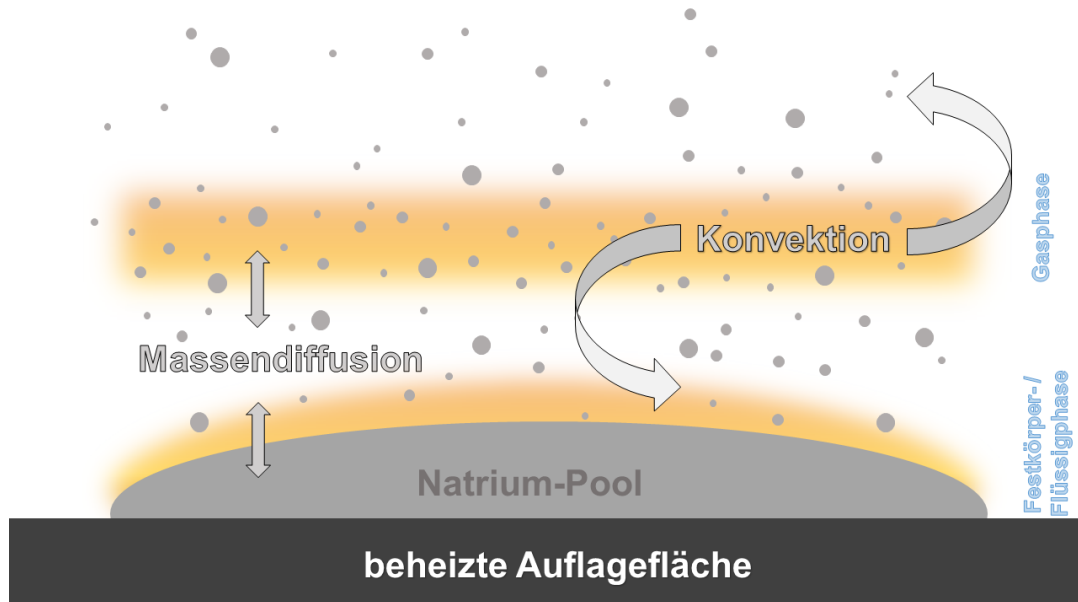


Abbildung 7.18.: Schematische Darstellung der Vorgänge während der Natriumverbrennung in Luft. Neben Massendiffusion zwischen der Festkörper- und der Gasphasenverbrennung kommt es zu Konvektion, wodurch der Stofftransport weiter begünstigt wird.

Dabei findet Wärmetransport in beide Richtungen statt. Es kommt zu Konvektion zwischen den beiden Zonen, wodurch Natrium in die Gasphase freigesetzt wird und sich gebildetes Aerosol in der Festkörperphase sedimentiert. An der Grenzfläche des Festkörpers werden wiederum zusätzliche Verbrennungsprodukte gebildet, welche sich innerhalb des flüssigen Natriums verteilen. In der Gasphase wird weiteres Aerosol durch Luftkonvektion in der Reaktoratmosphäre verteilt.

Bei der Verbrennung in Luft wurden Na_2O und Na_2O_2 als Hauptprodukte der Festkörperverbrennung in einem Verhältnis von durchschnittlich 2:1 gebildet. Der reine Peroxidgehalt wurde auf rund 40% bestimmt. Dies gilt unter der Annahme, dass das Produkt neben Na_2O und Na_2O_2 keine weiteren Bestandteile besitzt. In einigen Fällen traten allerdings gräuliche Stellen im Verbrennungsrückstand nahe der Auflagefläche auf, welche auf Reste nicht umgesetzten Natriums hinweisen könnten.

Im Fall der Verbrennung von Lithium in Luft war das rötlich bis schwarze gebildete

Lithiumnitrid (Li_3N) am Boden des Produkts lokalisiert. Darüber befand sich klar abgrenzbar das farblose Lithiumoxid (Li_2O).^[23] Dies ist durch die höhere Reaktivität von Sauerstoff im Vergleich zu Stickstoff und den dadurch schnelleren Verbrauch dessen an der Oberfläche bedingt. Nitrid wird daher lediglich im Inneren des Produkts gebildet. Bei der Natriumverbrennung in Luft entstanden neben den oxidischen Spezies keine weiteren Produkte. Hier konnten keine bevorzugten Produktzonen für Oxid oder Peroxid festgestellt werden.

Mithilfe von Chemilumineszenzspektren konnten berührungslose Temperaturbestimmungen der Flammenzonen durchgeführt werden. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren während der Verbrennung zeigten einen stark ausgeprägten SK-Untergrund und ein unerwartet schwaches Natrium-D-Linien-Signal. Durch weitere Untersuchungen konnte dies auf ausgeprägte Reabsorption der Natriumatome zurückgeführt werden. Das Anpassen von SK-Spektren lieferte Temperaturen von etwa 1400 °C der Zone der Festkörper- und 1250 °C der Gasphasenverbrennung.

Eine schematische Darstellung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zur Produktbildung während der Verbrennung in Luft mit den entsprechenden Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 bei einer Temperatur von 1100 °C ist in Abbildung 7.19 gezeigt. Die durchgezogenen Linien geben dabei die wahrscheinlicher ablaufenden Reaktionspfade an, wobei sich die gestrichelten auf die vermutlich weniger bevorzugten beziehen. Na_2O besitzt eine Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -584,14\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im festen und $\Delta H_f^0 = -536,47\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im flüssigen Zustand. Die in der Literatur angegebene Standardbildungsenthalpie des Peroxids bei einer Temperatur von 1100 °C liegt bei $\Delta H_f^0 = -684,46\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Demnach wäre es das energetisch bevorzugte Verbrennungsprodukt. Da diese Temperatur vermutlich die unbekanntete Zersetzungstemperatur (s. Kapitel 2.2.3) überschreitet, liegt es womöglich als Spezies in einem Gleichgewichtszustand mit NaO oder den elementaren Bestandteilen in der Gasphase vor und die berechnete Enthalpie gibt nicht die Realität in Form eines festen Verbrennungsprodukts wieder. Daher ist zusätzlich die Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -499,61\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von etwa 800 °C vor der Zersetzung angegeben.^[123] Sowohl das Oxid als auch das Peroxid könnten ausgehend

7. Ergebnisse der Natriumverbrennung

von NaO oder direkt aus den Elementen gebildet werden. Neben NaO existiert keine natriumhaltige Oxidverbindung im gasförmigen Zustand. Ab einer Temperatur von 1100 °C besitzt es bereits eine leicht negative Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -23,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bei Temperaturen, welche sich unter dem Siedepunkt von Natrium von 881,3 °C befinden, ist sie positiv. Na_2O zersetzt sich ab seiner Siedetemperatur von 1132 °C und auch Na_2O_2 existiert nur im festen Aggregatzustand. Eine Zersetzungstemperatur des Peroxids ist, wie bereits erwähnt, nicht bekannt. Möglicherweise zersetzt es sich innerhalb der Flammenzone aufgrund der Temperatur von bis zu 1400 °C und ist daher kein Bestandteil des gebildeten Aerosols. Im Verbrennungsrückstand würde es erst bei Abkühlen oder am Rand der Flammenzone bei kälteren Temperaturen gebildet werden.

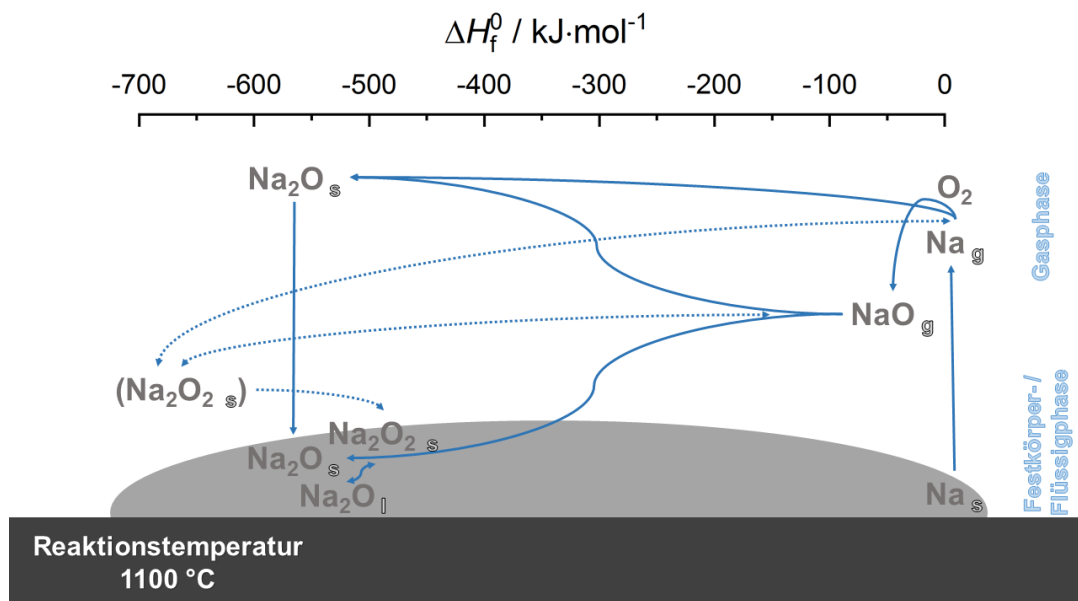


Abbildung 7.19.: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zur Produktbildung während der Natriumverbrennung in Luft. Durch die Verbrennung entsteht NaO in der Gasphase, welches zu Na_2O und Na_2O_2 im festen Aggregatzustand weiterreagieren kann. An der Metalloberfläche werden ebenfalls Na_2O und Na_2O_2 aus den Elementen gebildet. Zusätzlich sind die entsprechenden Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 bei einer Temperatur von 1100 °C aufgeführt.^[123] Die durchgezogenen Linien geben dabei die wahrscheinlichen Reaktionswege an, wobei sich die gestrichelten Linien auf die vermutlich weniger bevorzugten beziehen. Aufgrund der geringen Stabilität des Nitrids Na_3N und der geringen Wahrscheinlichkeit zur Bildung des Carbonats Na_2CO_3 sind lediglich die Reaktionen mit O_2 aufgeführt. Auch die Bildung von Na_2 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine Reaktion von Natrium und Sauerstoff kann auch direkt an der Metalloberfläche stattfinden, wobei Oxid und Peroxid gebildet werden. Die Bildung von Natriumnitrid (Na_3N) durch Reaktion des Natriums mit Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Dieses ist zudem sehr instabil und zersetzt sich ab einer Temperatur von 87 °C , was weit unter den bei der Verbrennung herrschenden Temperaturen liegt. Durch eine energetisch sehr günstige Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -1280,13\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[123] ist zudem die Bildung von Na_2CO_3 denkbar. Dieses würde durch die geringe Konzentration von CO_2 in Luft ($0,04\%$)^[124] allerdings in nur sehr geringer Menge gebildet werden und wurde nicht nachgewiesen. Daher sind sowohl Na_3N als auch Na_2CO_3 nicht in Abbildung 7.19 aufgeführt. Auch die Reaktionen von Na_2 sind in Abbildung 7.19 nicht dargestellt. Aufgrund seiner schwachen Bindung dissoziiert es leicht zu einzelnen Natriumatomen und es finden die aufgeführten Reaktionen statt.

Trotz der bereits erwähnten stark negativen Standardbildungsenthalpie des Na_2CO_3 und laut Literatur ausreichend hoher Temperaturen war keine Verbrennung von Natrium in CO_2 im Reaktor realisierbar. Selbst in Mischatmosphären von CO_2 und Luft war eine Zündung des Natriums erst ab einem sehr geringen CO_2 -Gehalt von 10% möglich. Dabei war kein Unterschied zur Verbrennung in reiner Luft feststellbar.

7.2. Spraybrenner

Mithilfe des von der Siemens AG Erlangen konstruierten Spraybrenners, beschrieben in Kapitel 5.1.3, konnte die Verdüsung mit einhergehender Verbrennung von Natrium in Luft untersucht werden. Hierbei konnten Reaktionsbedingungen von $15\text{--}50\text{ slm}$ für Luft und verschiedene Düsenöffnungen ($1,32\text{--}2,66\text{ mm}^2$) variiert werden. Allerdings war lediglich die Kombination eines Reaktionsgasflusses von 30 slm bei einer Düsenöffnung von $1,61\text{ mm}^2$ (Düsenöffnung 2) erfolgreich. Eine Übersicht der getesteten Versuchsparameter ist in Tabelle 7.1 dargestellt.

Da das flüssige Natrium durch den Venturi-Effekt mitgerissen wird, ist keine Stöchiometrie der Verbrennung einstellbar. Während bei der Verbrennung von Lithium eine

stabile Verbrennung über einige Minuten gewährleistet war^[23], konnte die Flamme in diesem Fall lediglich für ca. 30 s aufrecht gehalten werden.

Tabelle 7.1.: Übersicht der getesteten Versuchsparameter der Verbrennung von Natrium in Luft mithilfe des Spraybrenners. Hierbei konnten Reaktionsgasfluss und Düsenöffnung variiert werden.

Luftfluss	15 slm	20 slm	30 slm	40 slm	50 slm
Düse 1, 1,32 mm ²		×	×	×	
Düse 2, 1,61 mm ²	×	×	✓	×	×
Düse 3, 1,94 mm ²	×	×	×	×	×
Düse 4, 2,32 mm ²	×	×	×	×	×
Düse 5, 2,66 mm ²		×	×		

Als Erklärung kann festgehalten werden, dass sich die Düse während der Reaktion mit Aerosol zusetzt, sodass die Flamme erlosch. Aufgrund der geringen Intensität der aufgenommenen Chemilumineszenzspektren bei der Verbrennung wurde eine Spaltöffnung von 250 μm gewählt, was allerdings die Auflösung verschlechterte.

Abbildung 7.20 zeigt die Spraybrennerflamme von Natrium in Luft bei den genannten erfolgreich umsetzbaren Bedingungen.



Abbildung 7.20.: Foto der Spraybrennerflamme von Natrium in Luft bei einem Luftfluss von 30 slm und eingestellter Düsenöffnung 2 (1,61 mm²).

Der von der Düse ausgehende Flammenkegel weist die für die Natrium-D-Linie typische gelbe Färbung auf. Zudem ist die Bedeckung der Düse durch das bei der Verbrennung gebildete Aerosol zu erkennen.

Produktanalyse

Wie ebenfalls in Abbildung 7.20 zu erkennen ist, kam es zu starker Aerosolbildung während der Verbrennung. Das farblose Produkt schied sich zügig auf Fenstern und Innenwänden ab. Dabei lagerte sich das Aerosol derart zusammen, dass keine weitere Untersuchung der Partikelgröße durchgeführt werden konnte. Im Fall der Lithiumverbrennung in Luft konnten nicht umgesetzte Metallpartikel detektiert werden, was hier nicht der Fall war.^[23] Das Natrium wurde vollständig zur monooxidischen Spezies (Na_2O) umgesetzt, was der durchgeführte Peroxidtest (s. Kapitel 7.1.1) bestätigte. Dies lässt darauf schließen, dass die Natriumpartikel im Spray schon vor oder während der Reaktion verdampft wurden, sodass nur eine Gasphasenreaktion stattfindet. Wie bei der Verbrennung im Reaktor, wird dabei lediglich Na_2O als stabiles Produkt in der Gasphase gebildet. Auch hier ist das entstandene Aerosol beständig an Luft.

Chemilumineszenzspektren und Flammentemperaturen

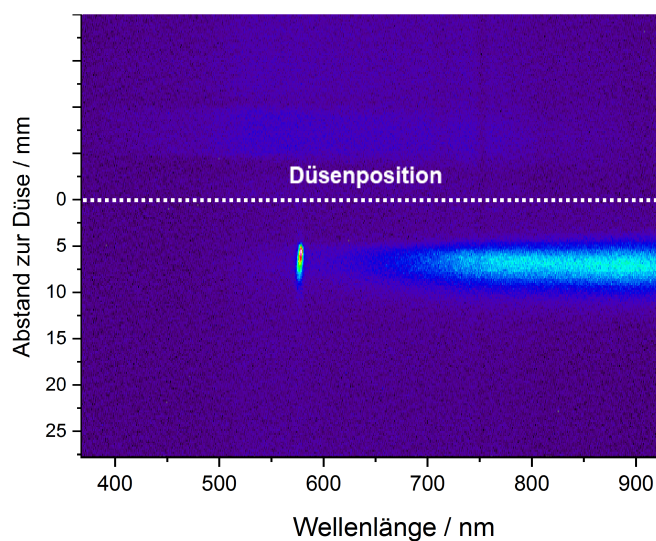


Abbildung 7.21.: Chemilumineszenzbild der Verbrennung von Natrium in Luft mithilfe des Spraybrenners (150er Gitter, Spaltöffnung $250\ \mu\text{m}$) vor der Kalibration. Zusätzlich sind die Position der Düse, eine Höhenskala und eine Wellenlängenchse eingezeichnet.

Die während der Verbrennung aufgenommenen Chemilumineszenzbilder konnten zeit- und höhenabhängig ausgewertet werden. Ein beispielhaftes wellenlängenaufgelöstes Bild vor der Kalibration zur Veranschaulichung der Düsenposition ist in Abbildung 7.21 dargestellt.

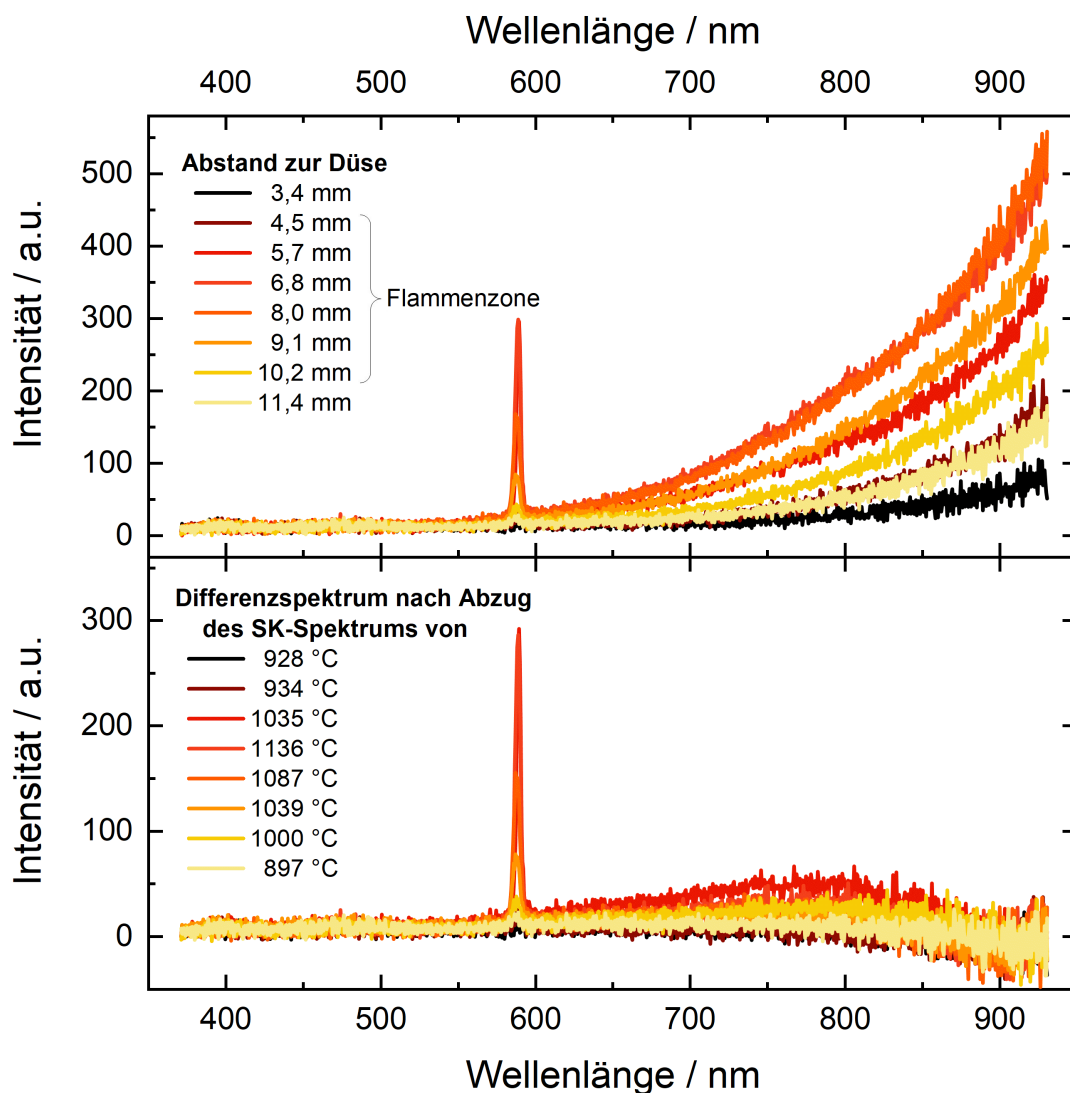


Abbildung 7.22.: Chemilumineszenzspektren der Verbrennung von Natrium in Luft im Spraybrenner verschiedener Abstände zur Düse bei einem Luftfluss von 30 slm und eingestellter Düsenöffnung 2 (*oben*) und eingestelltem 150er Gitter. Durch Abziehen des jeweiligen nach Planck angepassten SK-Spektrums ist eine schwache Bandenstruktur von NaO zu erkennen (*unten*). Das zur Auswertung ausgewählte Chemilumineszenzbild wurde zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur, in diesem Fall 8 s nach Beginn der Verbrennung, aufgenommen.

Die Spraybrennerflamme erstreckt sich über eine Distanz von ca. 6 mm. Neben der Natrium-D-Linie sind keine weiteren Signale in den aufgenommenen Spektren zu detektieren (Abbildung 7.22). Zudem treten keine Atomliniensignale der höher angeregten Zustände von Natrium oder die der Verunreinigungen durch Lithium und Kalium auf. Im Vergleich zu den Messungen der Verbrennung im Reaktor ist hier nur ein schwacher SK-Untergrund vorhanden. Auch die Bandenstruktur von NaO nach Abzug des Untergrunds ist weit weniger ausgeprägt. Die Emission ist also nahezu ausschließlich auf die Natrium-D-Linie zurückzuführen. Die Intensität der Spektren nimmt bis zur Mitte des Flammenkegels bei etwa 7 mm zu und wird danach schwächer.

Abbildung 7.23 zeigt den Verlauf der SK-Temperatur mit zunehmendem Abstand von der Düse.

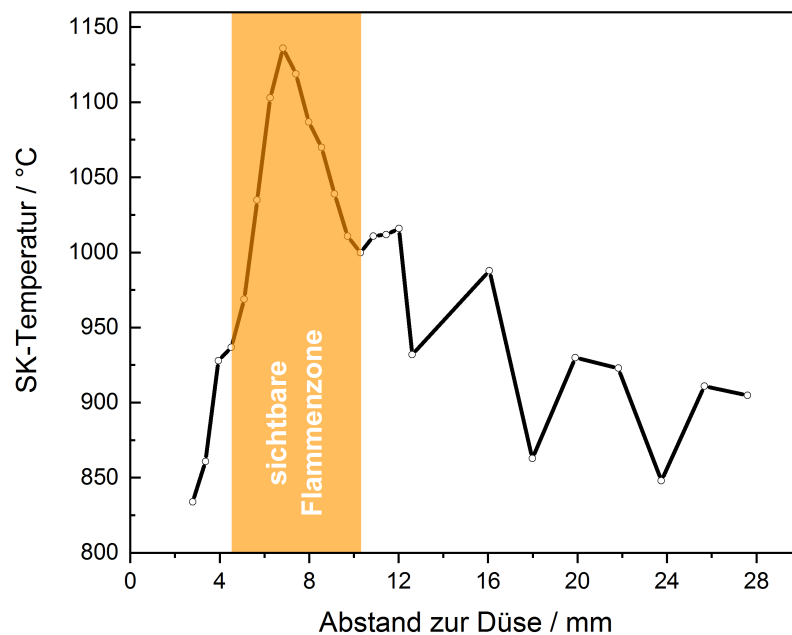


Abbildung 7.23.: Verlauf der SK-Temperatur der Verbrennung von Natrium in Luft mittels Spraybrenner mit Abstand zur Düse. Zusätzlich ist der Bereich der Spraybrennerflamme markiert. Die Verbindung der Messpunkte soll hierbei lediglich dazu dienen die Tendenz des Temperaturverlaufs zu verdeutlichen. Das zur Auswertung ausgewählte Chemilumineszenzbild wurde zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur während der Verbrennung aufgenommen.

Die über das Planck'sche Strahlungsgesetz (Gleichung (3.2.1)) angepassten Temperaturen liegen bei $((928-1136)\pm 15)$ °C in der Flammenzone zum Zeitpunkt des Temperaturmaximums während der Verbrennung. Die Stelle mit der höchsten Temperatur liegt in diesem Fall ebenfalls in der Flammenkegelmitte mit 1136 °C. Nach Erreichen des Temperaturmaximums nimmt die Temperatur stetig ab. Dies trifft auch auf die Intensität der Bandenstruktur zu. An den Rändern der Flammenzone bei Temperaturen von etwa 900 °C bleibt diese völlig aus bzw. geht im Rauschen unter.

Die angepassten Temperaturen sind ab einer Höhe von 8 mm allerdings aufgrund des Signal/Rausch-Verhältnisses mit ± 300 °C stark fehlerbehaftet und geben daher nur eine Tendenz des Temperaturverlaufs wieder.

Diskussion

Der Spraybrenner ermöglichte es die Untersuchung der Natriumverbrennung in Luft, wie sie innerhalb eines möglichen Kraftwerks stattfinden würde, im Labormaßstab durchzuführen. Reaktionsgasfluss und Düsenöffnung wurden bei den Messungen variiert, wobei trotz ausreichend hoher Temperaturen des Metallreservoirs von bis zu 600 °C lediglich eine Parameterkonstellation (30 slm Luft, Düse 2) zu einer Verdüsung des Natriums führte. Die Oberflächenspannung von Natrium im flüssigen Aggregatzustand liegt mit $197 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[125] zudem unter der von Lithium mit $399 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[125] im flüssigen Aggregatzustand, welches sich unter verschiedensten Parametern als Spray untersuchen ließ.^[23] Daher wäre ein erleichterter Austritt aus der Düse zu erwarten gewesen. Möglicherweise reichte die Viskosität des Natriums nicht aus um das Verdüsen zu ermöglichen. Allerdings liegt auch diese mit $0,69 \text{ mNs}\cdot\text{m}^{-2}$ im Bereich des Lithiums von $0,64 \text{ mNs}\cdot\text{m}^{-2}$.^[37]

Eine weitere Möglichkeit für das Scheitern der Verdüsung des Natriums könnte das bei der Verbrennung gebildeten Aerosol sein, welches die Düse zusetzte. In einigen Fällen konnte bei fehlgeschlagenen Versuchen eine Aerosolschicht an der Düsen Spitze beobachtet werden. Diese verhinderte womöglich den Austritt des verflüssigten Natriums. Alternativ könnte das Problem durch eine gebildete Oxidschicht innerhalb

des Zylinders entstanden sein. Die Oxidschicht des Natriums bildet sich schneller als die von Lithium und könnte trotz der sofortigen Lagerung unter Argon dazu führen, dass das verflüssigte Natrium im Zylinder verbleibt.

Bei der Verbrennung wurde ausschließlich Na_2O gebildet. Die Bildung des reaktiven Peroxids konnte nicht beobachtet werden, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass das Natrium vor oder während dem Austritt aus der Düse in die Gasphase überführt wird. Wie bereits in Kapitel 7.1.3 diskutiert, findet in diesem Aggregatzustand lediglich die Bildung von Na_2O statt. Das Produkt bietet auch für ein mögliches Kraftwerk Vorteile. Es ist auf diese Weise stabiler und daher besser handhabbar. Auch Rückstände elementaren Natriums konnten nicht festgestellt werden.

Im Fall einer erfolgreichen Verbrennung konnten mittels berührungsloser Chemilumineszenzmessungen SK-Temperaturen bestimmt werden, welche Höchstwerte von etwa 1150 °C innerhalb des Flammenkegels annahmen. Die Natrium-D-Linie ist in diesem Fall wesentlich stärker ausgeprägt bzw. detektierbar als bei der Poolverbrennung im Reaktor. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch das Versprühen des Metalls anteilig wesentlich mehr Natrium in der Gasphase vorhanden ist.

Messungen der Verbrennung von Natrium in CO_2 mithilfe des Spraybrenners wurden aufgrund der nicht ausreichenden Temperatur zum Heizen des Metallreservoirs von höchstens 600 °C nicht durchgeführt.

7.3. Eignung des Natriums als potenzieller Energiespeicher

Grundsätzlich bietet sich Natrium durch seine hohe Verfügbarkeit und damit in Verbindung stehenden geringen Kosten als Energiespeicher an. Zudem ist die Rückführung von den bei der Verbrennung gebildeten Produkte in seine elementare Form durch Schmelzflusselektrolyse bereits etabliert und in hohen Wirkungsgraden durchführbar (s. Kapitel 2.2). Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen durchgeführt um weitere Erkenntnisse über die Natriumverbrennung zu erlangen.

Die Verbrennung von Natrium in Luft konnte sowohl im Reaktor als auch mithilfe des Spraybrenners erfolgreich realisiert werden. Hierbei kommt der Spraybrenner einer möglichen Umsetzung als Kraftwerk im Labormaßstab sehr nah. Das bei der Verdüsung als einziges Verbrennungsprodukt gebildete Natriummonoxid erwies sich als stabiles und gut handhabbares Verbrennungsprodukt. Auch die Partikel des Oxids benötigten keine gesonderte Filterung, da sich das Produkt nahezu vollständig im Reaktorraum abschied. Nur einzelne der zusammengelagerten Aerosolpartikel gelangten bis in den über der Brennerkammer befindlichen Zyklon.

Die Verbrennung von Natrium in CO_2 verlief nicht erfolgreich, was überraschte, da Na_2CO_3 das thermodynamisch bevorzugte Produkt der in den verwendeten Gasen zu erwartenden Spezies ist (s. Kapitel 2.2.3). Die Verbrennung in CO_2 war im Fall des Lithiums in Hinblick auf das als Nebenprodukt gebildete Kohlenstoffmonoxid (CO) als Synthesegas von Vorteil. Dieses könnte für industrielle Zwecke weiterverwendet werden. Wie ebenfalls in Kapitel 2.2.3 beschrieben, wird dieses bei der Natriumverbrennung allerdings nicht als Nebenprodukt erwartet. Dennoch würde durch die Verbrennung CO_2 als Abgas verbraucht werden, wobei Luft wesentlich günstiger und daher als Reaktionsgas im industriellen Maßstab in diesem Fall zu bevorzugen ist.

Zudem sollten weitere Aspekte der Natriumverbrennung in Hinblick auf den Einsatz als potenziellen Energiespeicher berücksichtigt werden. Hierzu gehören unter anderem die Beanspruchung der verwendeten Bauteile und die während der Experimente festgestellten Auswirkungen auf andere Metallverbrennungen durch Spuren von Natrium in der Atmosphäre. Diese Eigenschaften sollen im Folgenden genauer behandelt werden.

7.3.1. Beanspruchung der Edelstahlbauteile durch Natrium

Natrium ist bekannt dafür eine Vielzahl von Materialien anzugreifen bzw. zu korrodieren. Besonders bei der Verbrennung im Reaktor, bei welcher über längere Zeit Kontakt zwischen der Auflagefläche und dem erhitzten und teils flüssigen Natrium

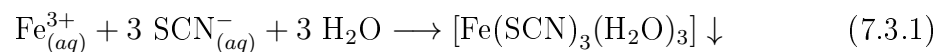
bestand, wurde die Korrosion deutlich. So zeigten sich nach jeder Verbrennung deutliche Abnutzungsspuren der Auflagefläche (Abbildung 7.24).

Rückstände von Nickel und Eisen in den Rückständen des Verbrennungsprodukts von Lithium in CO_2 konnten bereits durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) nachgewiesen werden.^[24] Da hierbei allerdings eine flüssige Probe notwendig ist und es sich bei den Verbrennungsprodukten um nicht lösliche Salze handelt, konnten keine quantitativen Bestimmungen erfolgen.



Abbildung 7.24.: Foto der Auflagefläche des Natriums für die Verbrennung im Reaktor direkt nach der Reaktion zur Veranschaulichung der Abnutzung des Edelstahls durch das Metall und seiner Verbrennungsprodukte.

Um zu testen, ob Bestandteile des Edelstahls im Verbrennungsprodukt gelöst sind, wurde ein Eisen(III)-Test durchgeführt (Gleichung (7.3.1)). Hierfür wird ein Teil des Produkts in wässriger Salzsäure gelöst und mit Kaliumthiocyanat versetzt. Ist Eisen (Fe^{3+}) in der Probe enthalten, bildet sich ein Komplex ($[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$) mit den Thiocyanationen (SCN^-) aus, welcher als roter, schwammiger Feststoff ausfällt.^[117]



In allen getesteten Proben der Verbrennungsrückstände konnte Eisen(III) nachgewiesen werden (Abbildung 7.25).



Abbildung 7.25.: Foto des Eisen(III)-Nachweises am Verbrennungsrückstands von Natrium in Luft (*links*) und dem Vergleich zum Negativtest des bei der Verbrennung entstehenden Aerosols (*rechts*).

Das Aerosol enthielt, wie zu erwarten, keinerlei Spuren von Eisen, da es auch in Form von elementarem Natrium keinen längeren Kontakt zum Edelstahl hatte. Auch im Verbrennungsprodukt von Natrium in Luft durch den Spraybrenner konnten keine Spuren von Eisen nachgewiesen werden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die äußere Schicht des Natriums meist im Edelstahlzylinder zurückblieb und das verdünnte Natrium daher nicht mit dem Edelstahl in Berührung kam.

Ein quantitativer Nachweis ist auf diese Weise nicht möglich, allerdings zur Beurteilung für die Handhabbarkeit an dieser Stelle auch nicht notwendig. Für eine industrielle Anwendung könnte sich der Einsatz von Natrium bei langer Exposition des Edelstahls als schwierig herausstellen, da Reaktorteile entweder regelmäßig und im Vergleich zum Einsatz bei anderen Brennstoffen häufiger erneuert werden müssen oder ein alternatives, beständigeres Material eingesetzt werden muss. In Brutreaktoren, wo flüssiges Natrium als Kühlmittel eingesetzt wird, wird dabei in der Regel autenistische Stähle verwendet, welche eine hohe Beständigkeit gegen aggressive Umgebungsbedingungen, insbesondere gegenüber Korrosion aufweisen.^[126;127]

Na_2O_2 sollte trotz der sonst hohen Reaktivität keinerlei Einfluss auf die Beständigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Edelstahlbauteile haben.^[128]

7.3.2. Natriumverunreinigung in der Lithium-Luft-Flamme

Im Zuge der Untersuchung der Natriumverbrennung mittels Linienumkehrmethode wurde erneut Lithium in Luft im Reaktor verbrannt. Dies geschah zunächst ohne

das Innere des Reaktors zuvor zu reinigen, sodass sich noch Natriumrückstände im Reaktor befanden. Die Lithiumverbrennung in Luft fand in einer wesentlich heftigeren und schnelleren Reaktion statt, als zuvor, was in Abbildung 7.26 deutlich wird. Die Branddauer wurde von etwa 1 min auf <20 s verkürzt.

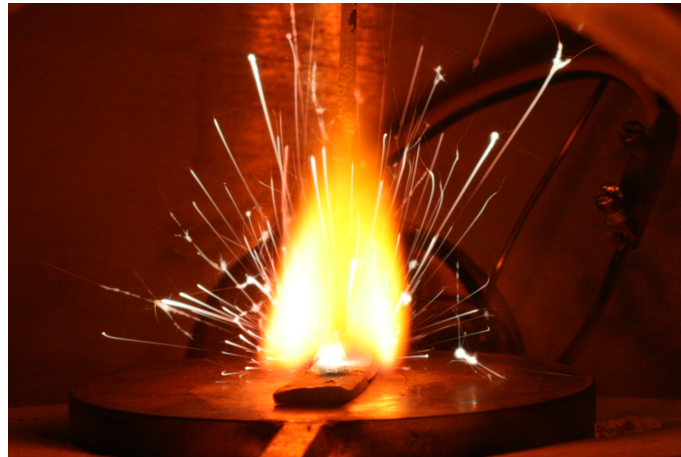


Abbildung 7.26.: Foto der Lithiumverbrennung in Luft nach zuvor durchgeführter Natriumverbrennung im Reaktor. Die Reaktion verlief wesentlich heftiger und schneller als ohne Natriumverunreinigung im Reaktor.

Neben den stark veränderten Eigenschaften während der Zündung und Verbrennung konnten Unterschiede in den aufgenommenen Chemilumineszenzbildern festgestellt werden. Zum Vergleich wurden die ausgewählten Spektren auf die Lithiumlinie normiert (Abbildung 7.27). Die nach Planck (Gleichung (3.2.1)) angepasste SK-Temperatur ist dabei mit (1069 ± 3) °C vor durchgeführter Natriumverbrennung sehr ähnlich zu der danach mit (1020 ± 10) °C. Die Natrium-D-Linie ist nach den Untersuchungen der Natriumverbrennung wesentlich intensiver, als bei den vor den Natriumuntersuchungen durchgeführten Lithiumverbrennungen. Auch nach mehrmaliger Reinigung des Reaktors konnte die beschriebenen Änderungen in der Reaktivität beobachtet werden. Dieser Effekt sollte bei möglichen Kraftwerken berücksichtigt werden um unvorhersehbare Reaktionen im Reaktorraum zu vermeiden. Daher sollten Natrium und Lithium vorsichtshalber sortenrein verbrannt werden.

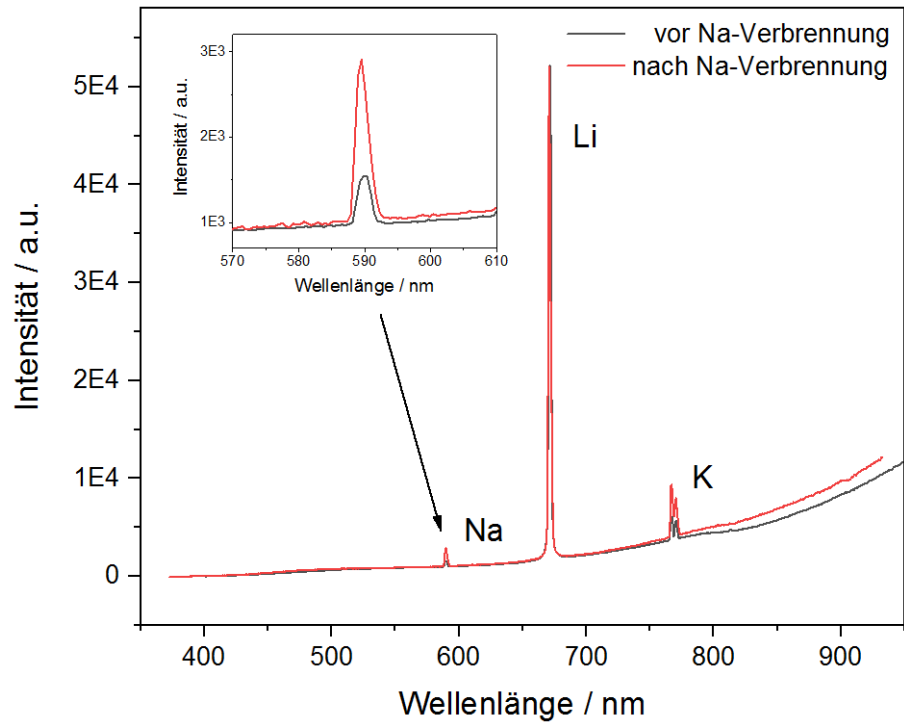


Abbildung 7.27.: Vergleich der Chemilumineszenzspektren der Verbrennung von Lithium in Luft vor (graue Linie) und nach (rote Linie) durchgeführter Natriumverbrennung im Reaktor, normiert auf die Höhe der Lithiumlinie. Zu erkennen ist ein stärker ausgeprägtes Na-D-Linien-Signal im Fall der Verbrennung nach den durchgeführten Untersuchungen der Natriumverbrennung.

8. Ergebnisse der Magnesiumverbrennung

Die Untersuchung der Magnesiumverbrennung erfolgte in dieser Arbeit im Wesentlichen mithilfe des Edelstahlreaktors, wobei Informationen zu Ablauf und Mechanismus während der Festkörperverbrennung und zu den entstehenden Verbrennungsprodukten gewonnen werden. Zusätzlich wurde im Verlauf der Experimente die Induktionsheizanlage genutzt, um die Verbrennung von Magnesium in CO₂-Atmosphäre zu untersuchen. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente werden im folgenden Kapitel dargelegt. Anschließend soll wiederum eine Diskussion bezüglich Besonderheiten und Sicherheitsaspekten in Hinblick auf die Anwendung als Energiespeicher in realen Kraftwerken erfolgen.

8.1. Reaktor

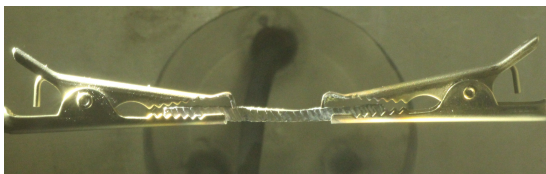
Für die Verbrennung von Magnesium in Luft wurde zunächst der in Kapitel 5.1.1 vorgestellte Reaktor verwendet. Hierbei wurden die in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Modifikationen vorgenommen, da die erreichten Oberflächentemperaturen mit der zuvor verwendeten Siliciumnitridplatte von rund 500 °C nicht ausreichten, um das Magnesium zu entzünden. Erste Untersuchungen der Magnesiumverbrennung in dieser Arbeitsgruppe wurden bereits unter dem Abzug mittels Lötlampe und Widerstandsheizen durchgeführt.^[66] Mit der Methode des Widerstandheizens wurde erstmals eine Zündung des Magnesiums im Reaktor realisiert, indem die Atmosphäre und damit die Reaktionspartner besser kontrollierbar waren.

Für die Verbrennung wurden zurechtgesägte Magnesiumstäbchen mit einer Masse von ca. 0,1 g verwendet. Auch nach andauernder Luftexposition konnten keine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Schnittflächen oder der Reaktivität des Magnesiums durch eventuell entstandene Oxidschichten festgestellt werden. Die

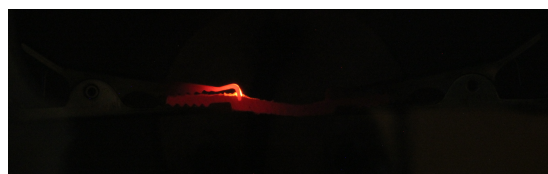
Zündung erfolgte über Widerstandsheizten, wobei eine Stromstärke von bis zu 40 A angelegt wurde.

8.1.1. Magnesiumverbrennung in Luft

Die Verbrennung von Magnesium in Luft wurde in dem mit Raumluft gefüllten Reaktor durchgeführt. Der Verlauf der Verbrennung ist fotografisch in Abbildung 8.1 dokumentiert. Die Magnesiumstäbchen wurden hierfür in Krokodilklemmen eingespannt (a). Durch Anlegen einer Spannung wurde das Magnesium zunächst zum Glühen (b) und darauffolgend zur Zündung (c) gebracht. Es verbrannte in gleißender Flamme (d), wobei sich unter starker Aerosolbildung (e) ein sprödes, farblos bis gelbes und an manchen Stellen graues Verbrennungsprodukt bildete (f).



(a) Magnesium bei Raumtemperatur



(b) Aufheizen



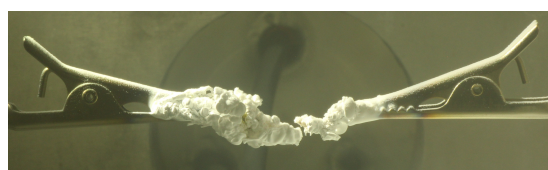
(c) Beginn der Verbrennung



(d) gleißende Verbrennung



(e) Verbrennung



(f) Produkt bei Raumtemperatur

Abbildung 8.1.: Fotos des Verlaufs der Verbrennung von Magnesium in Luft im Reaktor. Die Magnesiumstäbchen wurden dazu in Krokodilklemmen eingespannt (a) und eine Stromstärke angelegt, bis auf die Phase des Glühens (b) die Zündung folgte (c). Unter gleißender Verbrennung (d) mit starker Aerosolbildung (e) bildete sich das spröde, farblos bis gelbe und teils graue Verbrennungsprodukt (f).

Das Verbrennungsprodukt war beständig an Luft und musste demnach nicht, wie im Fall des Verbrennungsprodukts von Natrium, unter Schutzgas gelagert werden. Bereits ab einem verringerten Druck von 900 mbar konnte keine Verbrennung von Magnesium in Luft mehr durchgeführt werden, was vermutlich wiederum auf den geringeren Sauerstoffgehalt und eine damit einhergehende zu geringe Reaktionsrate, zurückzuführen ist. Magnesium reagiert zwar ebenfalls mit Stickstoff, welcher mit 78% den Hauptanteil von Luft ausmacht, die Zündung ist allerdings offenbar dennoch durch den Reaktionsstart durch O₂ limitiert.

Produktanalyse

Es fiel auf, dass sich innerhalb der Klemmen eher gelbliches Produkt und zwischen den Klemmen das farblose Produkt bildete. Diese Beobachtung konnte bereits in vorangegangenen Experimenten bei Verbrennungen unter dem Abzug gemacht werden.^[66] Bei dem gelben Feststoff handelt es sich um Magnesiumnitrid (Mg₃N₂). Anders als Natrium, bildet Magnesium ein stabiles Nitrid in der Reaktion mit elementarem Stickstoff (s. Kapitel 2.2.4). Es bildet sich bevorzugt innerhalb der Klemmen, da dort weniger Sauerstoff zur Bildung des energetisch bevorzugten Magnesiumoxids (MgO) zur Verfügung steht. Das Oxid wird daher eher zwischen den Klemmen als farbloser Feststoff gebildet. In vorangegangenen Experimenten wurde ein Anteil von durchschnittlich (77±6)% MgO im Verbrennungsrückstand über Differenzwägung bestimmt, wobei der Anteil an gebildetem Aerosol nicht berücksichtigt werden konnte. Durch eine positive Knallgasprobe wurde elementares Magnesium als Bestandteil des Verbrennungsrückstands nachgewiesen^[66], was die gräulichen Stellen erklärt. Diese waren tendenziell eher im Inneren des Verbrennungsprodukts oder in der Umgebung der Klemmen lokalisiert.

Aufgrund des Aufbaus im Reaktor konnte keine zuverlässige Differenzwägung durchgeführt werden. Um das Verbrennungsprodukt verlustfrei aus dem Reaktor zu entfernen, wäre nach jeder Verbrennung das Öffnen der Kammer nötig gewesen. Es liegt nahe, dass die Ergebnisse nicht wesentlich von den zuvor bestimmten abweichen. Optisch wurden bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten im Reaktor

keine Unterschiede zu dem unter dem Abzug verbrannten Magnesium festgestellt.

Größenbestimmung der Aerosolpartikel der Magnesiumverbrennung in Luft

Bei der Verbrennung von Magnesium in Luft wurden große Mengen an Aerosol frei, welches sich im Reaktorraum verteilte und schließlich absetzte. Auch in diesem Fall ist die Größe der entstandenen Partikel in Hinblick auf die Beeinflussung möglicher Reaktorteile eines Kraftwerks und für die Beurteilung von Gefahren für die Gesundheit von Interesse. Während der Verbrennung wurden Proben des Aerosols auf einem über der Flamme positionierten Glasträger abgeschieden. Mithilfe der bereits in Kapitel 7.1.1 beschriebenen Methode wurde mit dem Programm ImageJ^[120] eine Größenauswertung der Partikel vorgenommen. Dafür wurden in diesem Fall Mikroskopaufnahmen des Aerosols in 500-facher Vergrößerung ausgewertet. Ein beispielhaftes in ImageJ erstelltes Binärbild des Aerosols ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Ausgewertet wurden lediglich nahezu runde und freistehende Partikel.

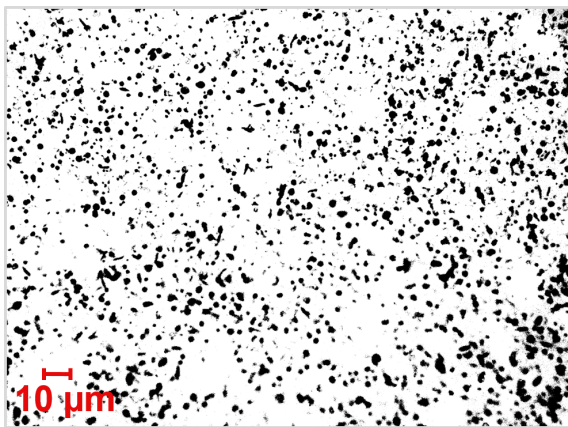


Abbildung 8.2.: Binärbild des unter dem Mikroskop aufgenommenen Aerosols der Magnesiumverbrennung in Luft in 500-facher Vergrößerung.

Über die Anpassung einer Gaußschen Normalverteilungsfunktion in Origin^[81] wurde unter der Annahme sphärischer Partikel ein Maximum der Funktion bei einem Durchmesser von $\varnothing=(1,7\pm 0,1)$ μm bestimmt (Abbildung 8.3). Der Schwerpunkt der zusätzlich angepassten logarithmischen Verteilungsfunktion liegt bei einem Partikeldurchmesser von $\varnothing=(2,0\pm 0,1)$ μm . In diesem Fall ist die Anpassung der asymmetrischen Funktion genauer und damit weniger fehlerbehaftet als im Fall der Natriumverbrennung (vgl. Kapitel 7.1.1). Hier lagen $>99\%$ der Partikel im Bereich zwischen

$\phi=0,7-7,0 \mu\text{m}$ und besitzen damit eine engere Größenverteilung als die des Natriums und Lithiums. In den vorangegangenen Untersuchungen^[66] wurden bereits Aerosolproben der Verbrennung von Magnesium in Luft unter dem Abzug genommen. Dabei wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser von $\phi=1,5 \mu\text{m}$ ermittelt. Die Ergebnisse decken sich, trotz der zuvor geringen Anzahl an ausgewerteten Partikeln, nahezu mit den hier bestimmten Aerosolpartikelgrößen.

Somit sind die Partikel des Magnesiumaerosols im Durchschnitt um den Faktor 2–3 mal kleiner als die des Natriums und fallen in die Feinstaubklasse der lungengängigen Partikel.^[48]

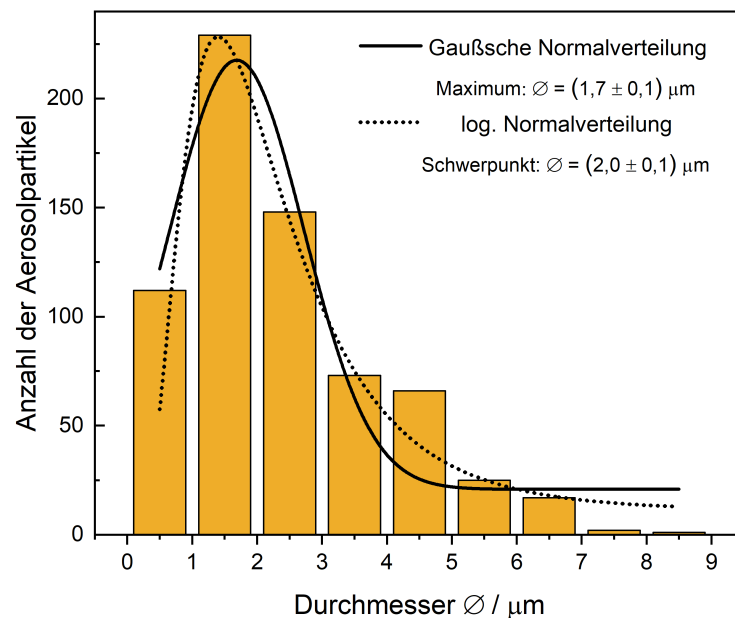


Abbildung 8.3.: Größenverteilung der Aerosolpartikel der Verbrennung von Magnesium in Luft ausgewertet mittels des Programms ImageJ^[120]. Angepasst wurden eine Gaußsche und eine logarithmische Normalverteilungsfunktion in Origin^[81] zur Bestimmung des mittleren Durchmessers ϕ der Partikel.

Chemilumineszenzspektren und Flammentemperaturen

Die während der Verbrennung von Magnesium aufgenommenen Chemilumineszenzbilder können zeit- und höhenaufgelöst ausgewertet werden. Auf diese Weise werden Spektren unterschiedlicher Zonen der Magnesiumverbrennung erhalten, welche bezüglich detektierbarer Atomlinien, Banden und Temperaturen über die Anpassung

nach Planck (Gleichung (3.2.1)) untersucht werden können.

Abbildung 8.4 zeigt ein Chemilumineszenzrohdatenbild vor der Kalibration. Zusätzlich sind eine Höhen- und eine Wellenlängenskala eingezeichnet. Die Zentren der Krokodilklemmen, in welche das Magnesium zur Verbrennung eingespannt wurde, befinden sich auf der gesetzten Höhe von 0 mm. Diese Position stimmte in der Regel mit der Position des Intensitätsmaximums der Flamme überein.

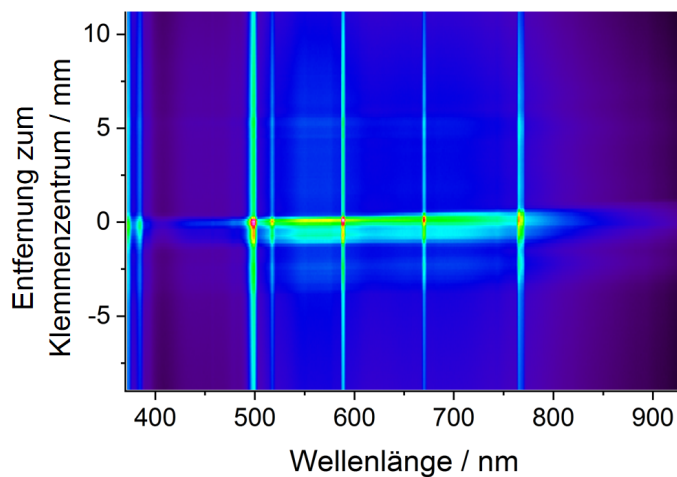


Abbildung 8.4.: Chemilumineszenzbild der Verbrennung von Magnesium in Luft im Reaktor (150er Gitter) vor der Kalibration. Zusätzlich sind eine Höhenskala und eine Wellenlängenskala eingezeichnet. Die Zentren der Krokodilklemmen befinden sich bei einer Höhe von 0 mm.

Zu erkennen ist die Magnesiumflammenzone, welche neben der Festkörperverbrennung in die umliegende Gasphase ausstrahlt. Außerdem sind intensive Atomlinien zu detektieren. Neben den Atomlinien des Magnesiums bei 383,8 nm^[73] bzw. 518,4 nm^[73] und der Signale des Magnesiummonoxids bei etwa 490–520 nm^[129] sind wiederum Linien von Lithium (670,776/670,791 nm), Natrium (588,995/589,592 nm) und Kalium (766,490/769,965 nm) erkennbar, welche als Verunreinigungen Bestandteil von elementarem Magnesium sind. Die Linie bei einer Wellenlänge von etwa 372 nm, welche auch bereits bei Messungen von Eickhoff^[66] auftrat, ist auf MgOH zurückzuführen, welches bei der Verbrennung in der Gasphase entsteht.^[129]

Die in Abbildung 8.5 höhenabhängige Auswertung des in Abbildung 8.4 dargestellten Chemilumineszenzbildes zeigt den Intensitätsanstieg bis zur gesetzten Höhe zwischen den Klemmen bei 0 mm und die mit steigendem Abstand dazu wieder geringer werdenden Intensität. Hier können keine klar abgrenzbaren Bereiche von Festkörper- und Gasphasenreaktion, wie im Fall der Natriumverbrennung (s. Kapitel 7.1.1), in

den Spektren beobachtet werden. Dennoch wird die Bezeichnung der ineinander übergehenden Zonen beibehalten, da auch in diesem Fall unterschiedliche Produkte erwartet werden.

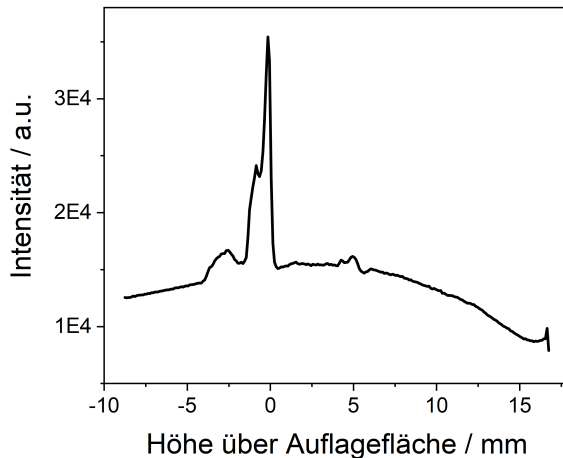


Abbildung 8.5.: Intensitätsverlauf des Chemilumineszenzspektrums der Verbrennung von Magnesium in Luft bei einer Wellenlänge von 518 nm mit zunehmendem Abstand zur Auflagefläche. Daten entnommen aus Abbildung 8.4, *rechts*.

Der höhenabhängige Verlauf der Chemilumineszenzspektren ist in Abbildung 8.6 beispielhaft anhand des Bildes, aufgenommen zum Zeitpunkt der höchsten Temperatur während der Verbrennung, dargestellt. Hierbei befinden sich die Profile zwischen -0,6 mm und 0,6 mm innerhalb der Zone der Festkörperverbrennung. Dieser Verlauf geht mit dem Verlauf der Temperaturen einher, welche über die angepassten SK-Spektren erhalten wurden. Etwa in der Mitte der Magnesiumflamme wird die maximale SK-Temperatur von (2108 ± 15) °C erreicht.

Durch Abziehen des SK-Untergrunds wird die Bandenstruktur von MgO deutlicher. In Abbildung 8.7 ist der höhenabhängige Verlauf der SK-Temperatur im Bereich der Magnesiumflamme gezeigt. Wie schon in Abbildung 8.6 deutlich wird, steigt die Temperatur bis zum Zentrum der Flamme an und nimmt danach wieder ab. Die ermittelten Temperaturen liegen dabei zwischen (1707 ± 34) °C und der bereits erwähnten maximalen Temperatur von (2108 ± 15) °C. Die höchste über die Anpassung von SK-Spektren erhaltene Temperatur bei der Verbrennung von Magnesium in Luft lag bei (2205 ± 6) °C. Die Flammenzone der Festkörperverbrennung erstreckt sich über eine Breite von ca. 2 mm, was der in dieser Arbeit durchschnittlich detektierten Zonenausbreitung des Magnesiums entspricht. Vereinzelt betragen die

Breiten der Flammenzonen bis zu 5 mm während der gleißenden Verbrennung. Schon im Rohdatenbild (Abbildung 8.4) ist schwächere SK-Strahlung um die Zone der Festkörperverbrennung erkennbar.

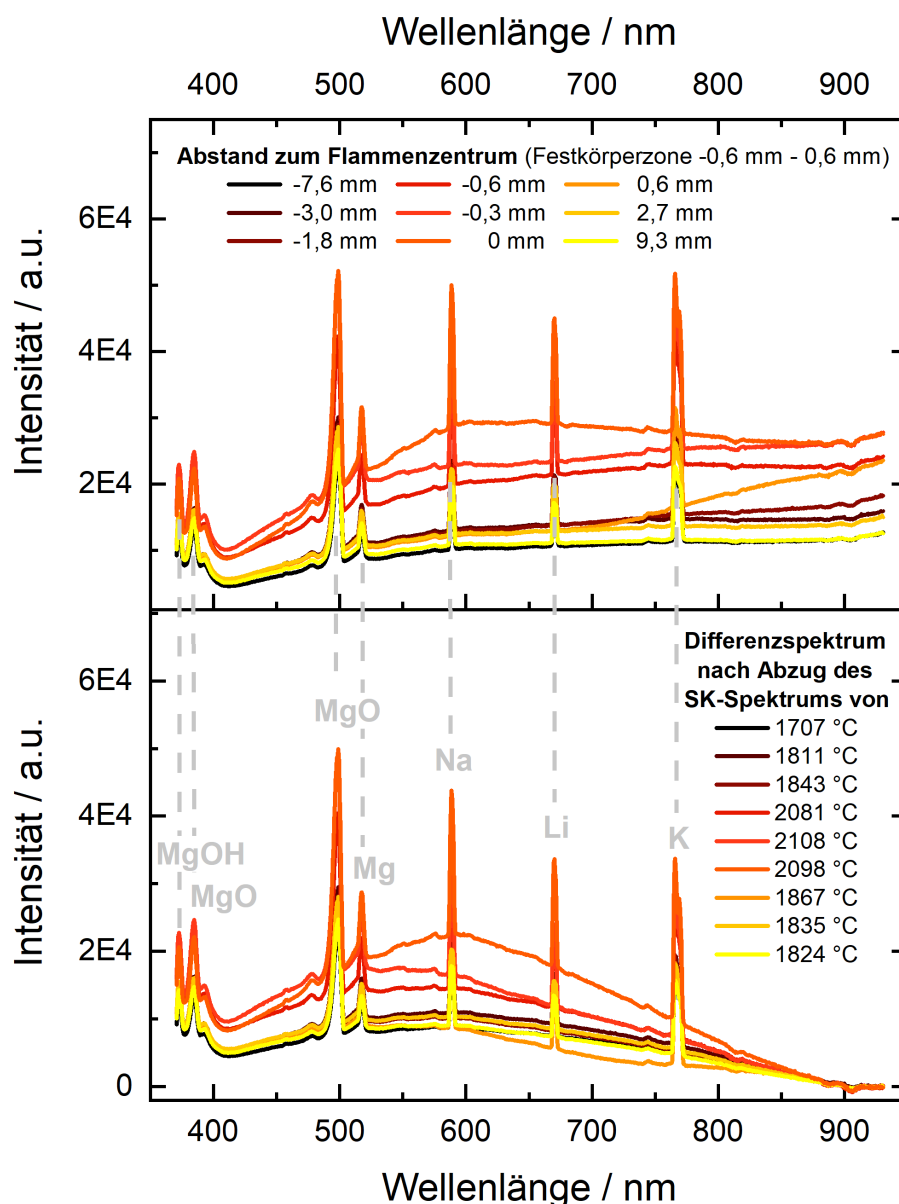


Abbildung 8.6.: Chemilumineszenzspektren der Verbrennung von Magnesium in Luft im Reaktor bei verschiedenen Abständen zum Flammenzentrum (*oben*). Durch Abziehen des jeweiligen SK-Spektrums wird die Bandenstruktur von MgO deutlicher (*unten*). Das zur Auswertung ausgewählte Chemilumineszenzbild wurde zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur, in diesem Fall etwa 6 s nach Beginn der Verbrennung, aufgenommen.

Der entsprechende Bereich ist in Abbildung 8.7 hellorange markiert und besitzt in diesem Fall eine Breite insgesamt 9 mm. Bei strahlungsintensiver Verbrennung konnten über den gesamten Höhenbereich von etwa 25 mm SK-Untergründe detektiert werden.

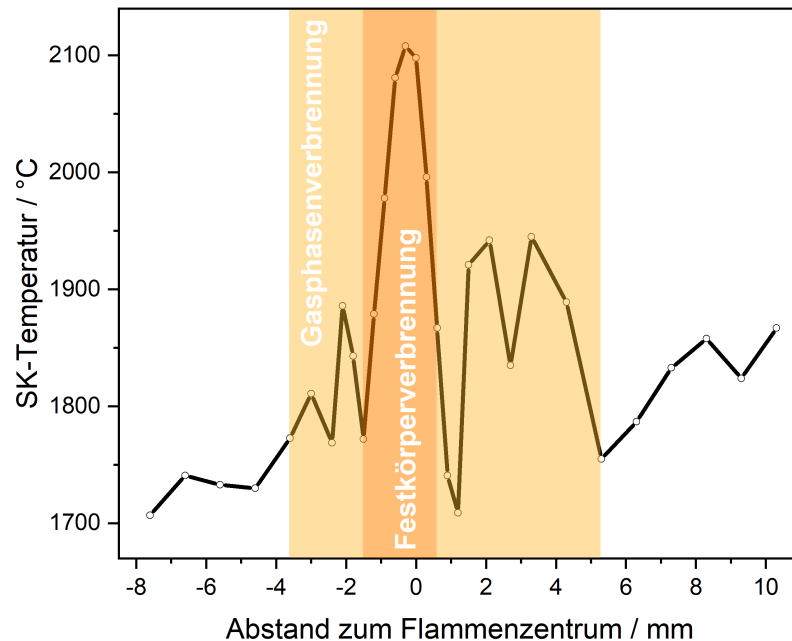


Abbildung 8.7.: Typischer Verlauf der SK-Temperatur der Verbrennung von Magnesium in Luft im Reaktor mit dem Abstand zum Flammenzentrum. Zusätzlich sind die Hauptbereiche der Festkörper- (orange) bzw. der Gasphasenverbrennung (hellorange) markiert. Die Verbindung der Messpunkte soll hierbei lediglich dazu dienen die Tendenz des Temperaturverlaufs zu verdeutlichen. Das zur Auswertung ausgewählte Chemilumineszenzbild wurde zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur während der Verbrennung aufgenommen.

Es fällt zudem auf, dass die Temperatur um die Zone des Festkörpers zunächst abnimmt und danach jeweils ein neues Temperaturmaximum annimmt. Vermutlich handelt es sich hierbei um Gasphasenverbrennung, wie es auch bei Lithium und Natrium der Fall ist. Dafür spricht auch die Vorhersage durch das Glassman-Kriterium, vorgestellt in Kapitel 2.1.1. Dieses besagt, dass eine Gasphasenverbrennung im Fall einer höheren Verdampfungstemperatur des Oxids im Vergleich zum Siedepunkt des reinen Metall auftritt.

Da das Magnesiumstäbchen zwischen den Klemmen befestigt war und sich somit nicht auf einer Auflagefläche befand, ist sowohl unter als auch über der Zone der

Festkörperverbrennung eine Gasphasenverbrennung möglich. Dabei ist die Zone der Gasphasenverbrennung unter dem Magnesiumstück schmaler, da die Flamme, bedingt durch ihre Thermik, nach oben gerichtet ist.

8.1.2. Magnesiumverbrennung in CO₂ und CO₂-Luft-Mischungen

Es konnte keine erfolgreiche Verbrennung von Magnesium in CO₂ im Reaktor mithilfe des Widerstandheizens durchgeführt werden. Trotz der bereits bei Raumtemperatur stark negativen Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -1095,80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ des zu erwartenden Magnesiumcarbonats (MgCO₃) erlosch die zum Teil aufkeimende Flamme zügig wieder (s. Kapitel 2.2.4). Dabei bildete sich eine schwarze Oberfläche, welche aufgrund der zu geringen Schichtdicke und auftretenden Fläche nicht vom Rest des Magnesiumstücks separiert werden konnte. Daher war keine Produktanalyse möglich. Auch hier weist die schwarze Färbung auf die Entstehung von elementarem Kohlenstoff hin.

Möglicherweise reichte die Temperatur an den Klemmen nur für kurze Zeit aus, um eine Zündung hervorzurufen. Durch die Bildung einer ersten Produktschicht auf der Magnesiumoberfläche war keine genügende elektrische Leitfähigkeit mehr gewährleistet. Dies wurde auch durch einen vollständigen Abfall der Stromstärke deutlich. Durchgeführte Versuche mit einer größeren Kontaktfläche des Magnesiums zum leitenden Material, anstatt der Zähne der Krokodilklemmen zur Zündunterstützung, wiesen die gleiche Problematik auf.

Bei den CO₂/Luft-Mischungen wurde vorgegangen, wie in Kapitel 7.1.2 beschrieben. Allerdings wurde selbst bei einer Verdünnung von Luft mit 10% CO₂ keine Zündung erreicht. Auch hier kam es zu einem vollständigen Abfall der Stromstärke nach erster Flammenbildung.

8.2. Induktionsheizanlage

Da eine Verbrennung des Magnesiums in CO_2 im Reaktor nicht erfolgreich verlief (s. Kapitel 8.1.2), wurde mit der in Kapitel 5.2.2 vorgestellten Induktionsheizanlage und dem dafür entwickelten Edelstahlriegel eine alternative Zündungsmethode verwendet. Am unteren Ende des Edelstahlriegels befindet sich ein Edelstahlstab, welcher in der Spule positioniert und zum Schutz in Glaswolle gefasst wird. Der Stab wird durch Induktion der Spule bis zum Glühen (ca. $900\text{ }^\circ\text{C}$; gemessen mittels Thermoelement Typ K und Zwei-Farben-Pyrometer; Abbildung 5.7 (*links*)) erhitzt und sollte daraufhin auch das auf der Plattform befindliche Magnesium erhitzen und schließlich zur Zündung bringen.

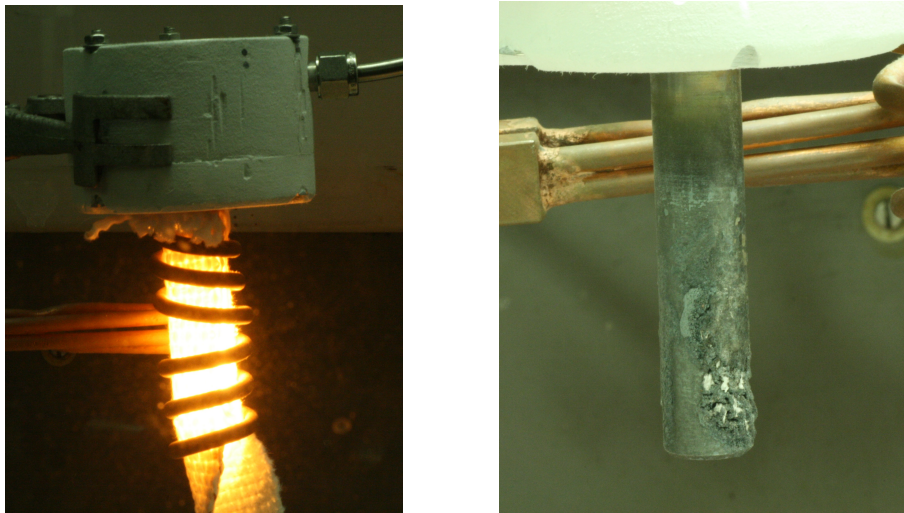


Abbildung 8.8.: Fotos des mittels Induktionsheizanlage geheizten Edelstahlriegels. (*Links*): während des Betriebs, (*rechts*): nach dem Betrieb, es ist die deutliche Abnutzung des Edelstahls durch die Erhitzung zu erkennen.

Der Wärmefluss reichte auch bei höchstens halbstündigem Betrieb bei einer Leistung von 300 W nicht aus, um die Plattform genügend zu erhitzen. Eine längere Heizperiode selbst bei geringer gewählter Leistung war aufgrund der Überhitzung der Spule nicht möglich. Bei höher gewählter Leistung wurde die Überhitzung wesentlich schneller erreicht und die Induktionsheizanlage schaltete sich ab. Die erreichte Höchsttemperatur auf der Auflagefläche des Magnesiums lag lediglich bei einer Tem-

peratur von 300 °C. Daher war es nicht möglich eine Verbrennung von Magnesium in CO₂ zu realisieren.

Des Weiteren war eine starke Abnutzung des Edelstahls bereits nach kurzem Betrieb im glühenden Zustand zu beobachten (Abbildung 8.8, *rechts*). Dies führte wiederum dazu, dass der Wärmefluss der folgenden Messungen durch die Korrosionsschicht verringert wurde. Es wäre demnach eine regelmäßige Erneuerung der Tiegels notwendig.

8.3. Diskussion

Mit der konstruierten Edelstahlplattform für das Widerstandsheizen konnten erstmals in dieser Arbeitsgruppe Verbrennungen von Magnesium im Reaktor unter definierten Atmosphärenbedingungen durchgeführt werden.

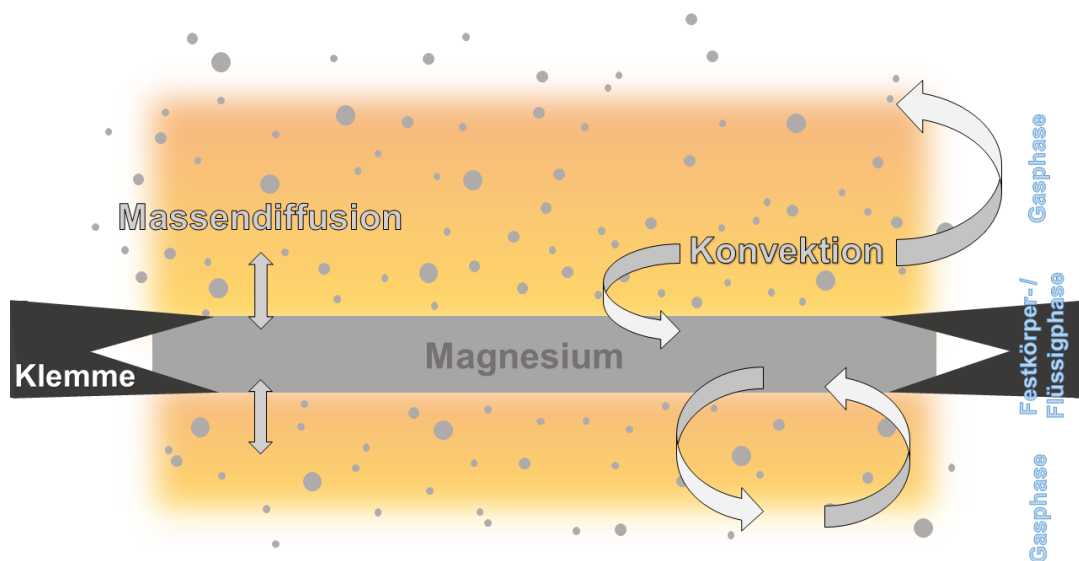


Abbildung 8.9.: Schematische Darstellung der Vorgänge während der Magnesiumverbrennung in Luft. Neben Massendiffusion zwischen der Festkörper- und der Gasphasenverbrennung kommt es zu Konvektion, wodurch der Stofftransport weiter begünstigt wird.

Wie auch bei der Natriumverbrennung zu beobachten, findet neben der Festkörperverbrennung eine Gasphasenverbrennung um das Magnesiumstäbchen nach Glassman^[29] statt (s. Kapitel 2.1.1). Die Zone erstreckt sich in diesem Fall über eine

Breite von 8–25 mm um die Festkörperverbrennung. Da sich das Magnesiumstäbchen zwischen den Klemmen freischwebend in der Luft befindet, ist eine vertikale Ausdehnung in beide Richtungen zu beobachten. Ein Schema der dabei ablaufenden Vorgänge ist in Abbildung 8.9 dargestellt. Durch Konvektion und Massendiffusion werden die metallischen Partikel und die gebildeten Verbrennungsprodukte an die Oberfläche des Metalls bzw. davon weg transportiert. Das als Aerosol zusätzlich freiwerdende MgO verteilt sich daraufhin in der Atmosphäre, wo zusätzliche Konvektion stattfindet. Die bei der Verbrennung in Luft herrschenden Temperaturen wurden über SK-Anpassungen erhaltenen und lagen bei bis zu 2200 °C in der Zone der Festkörperverbrennung. Dieses Ergebnis deckt sich in etwa mit denen von Eickhoff^[66] bestimmten SK-Temperaturen von ca. 2300 °C. In der umliegenden Gasphase wurden etwa 1900 °C erreicht.

Abbildung 8.10 zeigt eine schematische Darstellung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zur Produktbildung während der Verbrennung in Luft mit den entsprechenden Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 bei einer Temperatur von 2000 °C. Die durchgezogenen Linien entsprechen hierbei den wahrscheinlicher ablaufenden Reaktionspfaden, wobei die gestrichelten die vermutlich weniger bevorzugten wiedergeben. Als Produkt der Verbrennung wurde MgO bei der Reaktion mit O₂ mit einer Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -71,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Gasphase gebildet. Im flüssigen Aggregatzustand besitzt es eine energetisch günstigere Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -650,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, welche noch von der im festen Aggregatzustand von $\Delta H_f^0 = -721,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ überschritten wird. Zusätzlich ist Mg₃N₂ im Verbrennungsrückstand enthalten. Für dieses ist eine Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -850,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von 2000 °C angegeben, wodurch es das energetisch bevorzugte Produkt wäre. Diese Temperatur überschreitet allerdings die Zersetzungstemperatur des Nitrids von 1077 °C bei weitem. Ähnlich wie im Fall des Peroxids bei der Verbrennung von Natrium in Luft, kann hier vermutlich lediglich von einer Spezies im Gleichgewichtszustand mit den elementaren Bestandteilen ausgegangen werden.^[123] Bei einer Temperatur unterhalb des Zersetzungspunkts von etwa 1000 °C besitzt das Nitrid eine Standardbildungs-

enthalpie von $\Delta H_f^0 = -489,97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was eher der Realität entsprechen sollte. Bei höheren Temperaturen ist demnach kein Nitrid im Produkt zu erwarten. Dies könnte neben der geringeren O_2 -Konzentration innerhalb der Klemmen der Grund dafür sein, dass das Nitrid lediglich am kälteren Flammenzonenrand nachzuweisen war. Auch im in der Flamme gebildeten Aerosol kann das Nitrid nicht stabil gebildet werden. Vorherige Tests konnten zudem elementares Magnesium im Verbrennungsprodukt nachweisen.^[66]

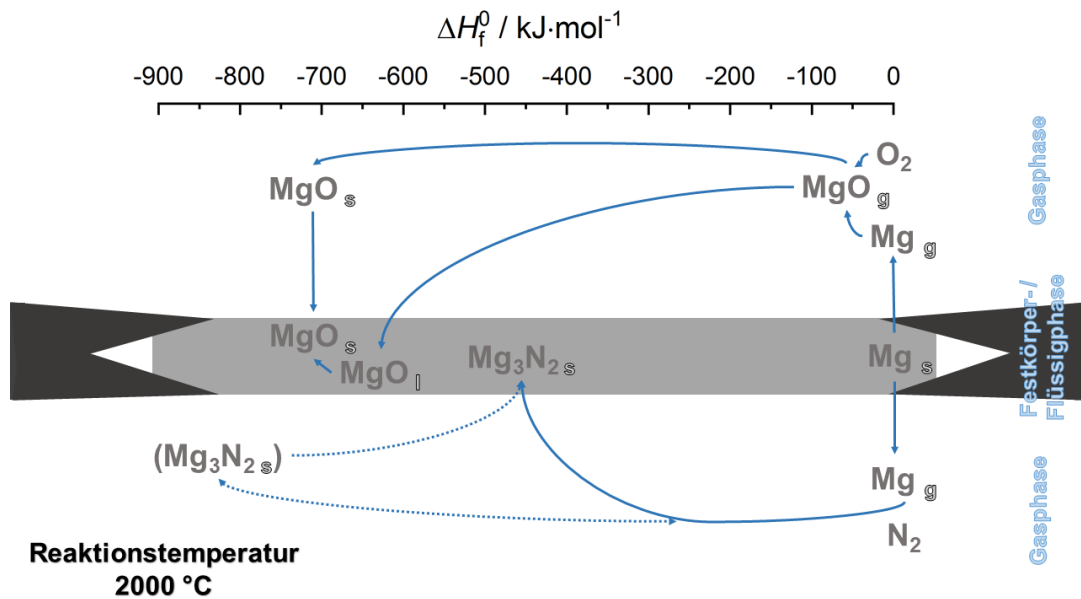


Abbildung 8.10.: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zur Produktbildung während der Magnesiumverbrennung in Luft. Bei der Verbrennung entsteht MgO durch die Reaktion mit O_2 in der Gasphase und an der Oberfläche des Metalls im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand. Zudem bildet sich Magnesiumnitrid Mg_3N_2 durch die Reaktion mit N_2 . Zusätzlich sind die entsprechenden Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 bei einer Temperatur von 2000 °C aufgeführt.^[123] Die durchgezogenen Linien geben dabei die wahrscheinlichen Reaktionswege an, wobei sich die gestrichelten Linien auf die vermutlich weniger bevorzugten beziehen.

Wie im Spektrum der Magnesiumverbrennung in Luft bei einer Wellenlänge von ca. 372 nm zu erkennen (Abbildung 8.6), wird zusätzlich MgOH als gasförmiges Intermediat gebildet. Dieses besitzt bei einer Temperatur von 2000 °C eine Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -310,92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und reagiert möglicherweise weiter zu Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), welches eine Standardbildungsenthalpie

von $\Delta H_f^0 = -711,59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei dieser Temperatur besitzt.

Eine Verbrennung von Magnesium in CO_2 konnte weder im Reaktor, noch mithilfe des Induktionsheizers ermöglicht werden. Dabei ist MgCO_3 mit einer Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -1109,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von etwa $700 \text{ }^\circ\text{C}$, welche unter dem Zersetzungspunkt bei etwa $900 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, das von allen erwarteten Reaktionsprodukten energetisch günstigste (s. Kapitel 2.2.4).

Auch in Mischatmosphären von CO_2 und Luft konnte unter den hier umsetzbaren Reaktionsparametern keine Zündung hervorgerufen werden. Möglicherweise war die Bildung einer ersten Produktschicht während des Aufheizens und der darauf auftretenden Abfall der Stromstärke ein Grund für das Fehlschlagen der Verbrennung in CO_2 . Auf diese Weise konnte keine längerfristig hohe Temperatur für die Zündung generiert werden.

8.4. Eignung des Magnesiums als potenzieller Energiespeicher

Von den in dieser Arbeit untersuchten Metallen Lithium, Natrium und Magnesium besitzt Magnesium mit $650 \text{ }^\circ\text{C}$ die höchste Schmelz-, Siede- und damit auch Zündtemperatur. Demnach ist auch mehr Energie zum Betrieb eines möglichen Kraftwerks notwendig. Allerdings würde durch die unter den Metallen größte Wärmefreisetzung auch mehr Energie produziert werden. Die hohen Zündtemperaturen stellten im Zuge dieser Arbeit eine Herausforderung dar. Derartige Temperaturen sollten im industriellen Maßstab wiederum problemlos realisierbar sein.

Die Viskosität von flüssigem Magnesium ist mit $1,23 \text{ mNs}\cdot\text{m}^{-2}$ etwa doppelt so hoch, wie die von flüssigem Lithium oder Natrium.^[37] Allerdings ist auch die Oberflächenspannung mit $577 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ dreimal höher, als die von Natrium im flüssigen Zustand.^[125] Dennoch ist davon auszugehen, dass das Verdüsen des Magnesiums bei ausreichend hoher Temperatur umsetzbar ist. Allerdings könnte Magnesium auch in Form seiner Späne, ähnlich eines Kohlekraftwerks^[130], direkt verwirbelt und

simultan verbrannt werden. Anders als Lithium und Natrium neigt es nicht zu signifikanter Oxidschichtbildung, welche die Reaktivität beeinflusst.

Bei dem in Luft bevorzugt gebildeten Verbrennungsprodukt MgO handelt es sich um einen stabilen und unreaktiven Feststoff, welcher gut lager- und handhabbar ist.^[131] Das zusätzlich gebildete Mg₃N₂ ist hingegen entzündbar.^[132] Falls erwünscht, könnte die Bildung des Nitrids vermutlich mit ausreichender Sauerstoffzufuhr verringert oder gänzlich vermieden werden. Die Partikel des MgO-Aerosols, welches bei der Verbrennung in Luft freigesetzt wird, liegen mit einem mittleren Durchmesser von $\varnothing=1,5 \mu\text{m}$ im Bereich der lungengängigen Partikel.^[48] Daher sollte trotz des geschlossenen Systems eines Kraftwerks eine Methode eingesetzt werden, um das Aerosol zu filtern bzw. abzuscheiden.

Im Zuge dieser Arbeit konnte keine Verbrennung von Magnesium in CO₂ oder in CO₂/Luft-Mischatmosphären durchgeführt werden. Allerdings wurden schon einige Studien zu diesem Thema in Bezug auf Magnesium als Raketentreibstoff durchgeführt, wie bereits in Kapitel 2.2.4 vorgestellt. Die Zündung sollte demnach ab Temperaturen von 650–830 °C möglich sein, wobei unter starker Wärmefreisetzung MgCO₃ gebildet wird.^[35]

Eine Abnutzung der verwendeten Bauteile durch Magnesium konnte nicht festgestellt werden, wobei lediglich die Klemmen längerem Kontakt während der Verbrennung ausgesetzt waren.

9. Zusammenfassung

In den vorgestellten Experimenten wurden umfangreiche spektroskopische und chemisch-analytische Untersuchungen der Verbrennung von Lithium, Natrium und Magnesium in Luft, CO₂ und deren Mischatmosphären durchgeführt. Diese erfolgten hauptsächlich an zwei verschiedenen Systemen: dem Reaktor zur Untersuchung der Metallpoolverbrennung und dem Spraybrenner zum Verdüsen und damit einhergehender Verbrennung der Metalle. Die ersten Untersuchungen fanden ursprünglich im Rahmen des BMBF-Projekts *Lithium - die erneuerbare Kohle* statt und wurden im Verlauf dieser Arbeit um Ergebnisse der Natrium- und Magnesiumverbrennung ergänzt, wobei für letztere Modifikationen des verwendeten Reaktors entwickelt und vorgenommen werden mussten. Es wurden Produktanalysen der Verbrennungsrückstände und entstandenen Aerosole durchgeführt. Mithilfe aufgenommener Chemilumineszenzbilder während der Verbrennung konnten zudem zeit- und höhenaufgelöste Spektren in Bezug auf Atomlinien, Bandenstrukturen und Temperaturen der Festkörper- und Gasphasenverbrennung ausgewertet werden. Zur weiteren Analyse der Natrium- und Lithiumverbrennung wurde außerdem die spektroskopische Methode der Linienumkehr zur Temperaturbestimmung und Nachweis der Reabsorption im Fall der Natriumverbrennung eingesetzt.

Die Ergebnisse sollen im Folgenden kompakt zusammengefasst werden, um ein Fazit für die Eignung der Metalle als potenzielle Speicher für erneuerbare Energien ziehen zu können. Dafür interessante und zum Teil aus den Experimenten gewonnenen Eigenschaften von Lithium, Natrium und Magnesium, sowie die bei der Verbrennung gebildeten Produkte und maximale SK-Temperaturen T_{\max} , sind in Tabelle 9.1 dargestellt.

Tabelle 9.1.: Übersicht einiger Eigenschaften der untersuchten Metalle Lithium, Natrium und Magnesium sowie die bei der Verbrennung im Rahmen dieser Arbeit gebildeten Produkte und maximale SK-Temperaturen T_{\max} .^[23;24;28;37;66]

	Lithium	Natrium	Magnesium
phys. Eigenschaften			
molare Masse / g·mol ⁻¹	6,94	22,99	24,31
Schmelzpunkt / °C	180,54	97,82	650
Siedepunkt / °C	1347	881,3	1105
Dichte / g·cm ⁻³	0,534	0,971	1,738
Vorkommen in Erdhülle / %	0,006	2,27	2,76
Reaktor, Luft			
Oxid	60%	≤59%	77%
Nitrid	40%	×	≤23%
Peroxid	×	41%	×
vollst. Umsetzung	×	×	×
T_{\max}	2000 °C	1400 °C	2205 °C
Durchmesser Aerosol	0,4 μm	4,0(–5,4) μm	(1,8–)2,0 μm
Reaktor, CO₂			
Oxid	85%	k.A.	k.A.
Carbonat	14%	oberflächlich	oberflächlich
Kohlenstoff	<1%	oberflächlich	oberflächlich
vollst. Umsetzung	×	k.A.	k.A.
T_{\max}	1500 °C	k.A.	k.A.
Durchmesser Aerosol	5–15 μm	k.A.	k.A.
Spraybrenner, Luft			
Oxid	<100%	bis zu 100%	k.A.
Nitrid	×	×	k.A.
Peroxid	×	×	k.A.
vollst. Umsetzung	×	✓	k.A.
T_{\max}	1800 °C	1150 °C	k.A.
Durchmesser Partikel	>30 μm	Agglomeration	k.A.

Lithium stellte sich bereits zuvor als vielversprechendes Metall zum Einsatz als Energiequelle heraus.^[23] Aufgrund der geringen Kernmasse bietet es die höchste Energiedichte unter den Metallen und wies bei der Verbrennung die höchste Wärmefreisetzung bei vergleichsweise geringem Energieaufwand durch das Vorheizen auf. Sowohl das reine Metall als auch die Verbrennungsprodukte sind gut handhabbar. Einzig die geringe Verfügbarkeit könnte einen Nachteil darstellen. Die gebildeten Verbrennungsprodukte sollen in einem denkbaren Kraftwerk allerdings durch Schmelzflusselektrolyse wieder zum elementaren Metall regeneriert werden. Der Verlust des jeweiligen Metallanteils ist als gering einzuschätzen, da das Verfahren bereits zur Gewinnung von Alkali- und Erdalkalimetallen aus ihren Salzen verwendet wird. Der Wirkungsgrad beträgt zwischen 85–94% für die Lithium- und 85–90% im Fall der Natriumgewinnung.^[22]

Trotz der hohen Reaktionsbereitschaft des Natriums mit Wasser und O₂ und der im Vergleich niedrigen Schmelztemperatur waren ähnlich hohe Vorheiztemperaturen, wie im Fall der Lithiumverbrennung nötig, um eine Zündung hervorzurufen. Die bei der Verbrennung erreichte Höchsttemperatur lag mit 1400 °C zudem weit unter der der Lithium- und Magnesiumverbrennung von 2000–2200 °C. Im Gegensatz zu der Verbrennung von Lithium und Magnesium entsteht bei der Natriumverbrennung in Luft kein stabiles Nitrid. Demnach entfallen mit N₂ 78% des Luftbestandteils als Reaktionspartner. Daher müsste ein kontinuierlicher Luftfluss oder O₂-Zusatz erfolgen, um eine zuverlässige und stete Verbrennung gewährleisten zu können. Auch eine mögliche Weiterverarbeitung des Nitrids zum Rohstoff Ammoniak (NH₃), wie im Fall von Lithium, ist damit auszuschließen.^[19] Zudem konnte, anders als bei Lithium und Magnesium, die Bildung von Peroxiden bei der Verbrennung im Natriumpool nachgewiesen werden. Diese sind sehr reaktiv und können zu unvorhergesehenen Reaktionen des Verbrennungsprodukts führen. Bei der Verdüsung des Natriums mithilfe des Spraybrenners konnte die Peroxidbildung allerdings nicht nachgewiesen werden, sodass ein homogenes Produkt in Form von NaO erhalten wurde. Das wiederum bietet einen Vorteil hinsichtlich der Regeneration zu elementarem Natrium, da keine Nebenprodukte zu beachten sind.

Eine Verbrennung der Metalle in CO_2 konnte außer im Fall von Lithium im Reaktor nicht erfolgreich durchgeführt werden. Diese wäre in Bezug auf CO_2 als Treibhausgas und durch die gebildeten Verbrennungsprodukte zugänglichen Rohstoffe für die chemische Industrie von Interesse gewesen. Hierbei reichten sowohl die im Reaktor, als auch die beim Spraybrenner realisierbaren Temperaturen nicht aus, um eine Zündung der Metalle hervorzurufen. Dennoch besitzt das Carbonat jeweils die am stärksten negative Standardbildungsenthalpie der zu erwartenden Verbrennungsprodukte und sollte daher zu starker Energiefreisetzung führen.

Alle der drei untersuchten Metalle verbrannten unter den zugänglichen Bedingungen in Luft und CO_2 unter starker Aerosolfreisetzung. In dieser Arbeit konnten die Partikeldurchmesser des Natrium- und Magnesiumaerosols der Verbrennung in Luft ermittelt werden. Den kleinsten Durchmesser besaßen insgesamt die Lithiumaerosolpartikel der Verbrennung in Luft im Reaktor mit $0,4 \mu\text{m}$. Der größte Durchmesser wurde für die Partikel der Verbrennung von Lithium in CO_2 mit $5\text{--}15 \mu\text{m}$ bestimmt. In allen Fällen handelt es sich bei den Partikeln um reines Oxid, welche aufgrund der unterschiedlichen Größen in verschiedene Feinstaubklassen fallen.

9.1. Ausblick

Zur genaueren Einschätzung der Eignung der Metalle als Energiespeicher sind weitere Untersuchungen, vor allem der Verbrennung von Magnesium als einziges (Erd-)Alkalimetall, welches neben Lithium unter Energiefreisetzung mit Stickstoff reagiert, nötig. Dieses bietet aufgrund der hohen Wärmefreisetzung ein großes Potenzial zur Speicherung von Energie. Um dies zu verifizieren, sollten Experimente in Hinblick auf die massenspektrometrische Untersuchung der Gasphase erfolgen. Zusätzlich könnten weitere optische Methoden, wie die laserinduzierte Fluoreszenz, zur Konzentrationsbestimmung von Intermediaten und Produkten und deren Fluoreszenzlebenszeiten eingesetzt werden. Für weitere Untersuchungen wäre die Entwicklung von Systemen mit höher zu erreichenden Temperaturen sowohl durch Vorheizen als auch durch Regelung der Flammenstöchiometrie notwendig. Zudem sollte im Zu-

ge dessen die Verbrennung von Natrium in CO_2 erneut untersucht werden, um dessen Charakteristika zu ermitteln. In diesem Fall wird mit Natriumcarbonat zudem ein unreaktives Reaktionsprodukt erwartet.

Durch Modifikation des Spraybrenners könnten Stellgrößen, neben leistungsstärkeren Metall- und Gasheizungen, verändert werden um unterschiedliche Stöchiometrien während der Verbrennung einstellen und in Bezug auf die Produktumsetzung und Flammentemperatur optimieren zu können.

Welches Metall letztendlich zur Verbrennung genutzt wird, muss abschließend je nach Anwendungsgebiet und Maßstab abgewägt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] World Energy Outlook 2018, www.iea.org/weo2018/themes/, Stand 03.04.2019, 20.12 Uhr.
- [2] R. K. Pachauri und L. A. Meyer, *Climate Change 2014, AR5 Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC, 2015.
- [3] P. A. Owusu und S. Asumadu-Sarkodie, *A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation*, Cogent Engineering, Vol. 3, 2016.
- [4] M. Kampa und E. Castanas, *Human health effects of air pollution*, Environmental Pollution, Vol. 151 (2), pp. 362-367, 2008.
- [5] S. C. Anenberg, J. Schwartz, D. Shindell, M. Amann, G. Faluvegi, Z. Klimont, G. Janssens-Maenhout, L. Pozzoli, R. Van Dingenen, E. Vignati, L. Emberson, N. Z. Mullerand, J. J. West, M. Williams, V. Demkine, W. K. Hicks, J. Kuylenstierna, F. Raes und V. Ramanathan, *Global Air Quality and Health Co-benefits of Mitigating Near-Term Climate Change through Methane and Black Carbon Emission Controls*, Environmental Health Perspectives, Vol. 120 (6), 831-839, 2012.
- [6] Umweltbundesamt, *Primärenergieverbrauch*, www.umweltbundesamt.de, Stand 03.04.2019, 20.00 Uhr.
- [7] European Commission, *Renewable energy directive*, www.ec.europa.eu/energy/en, Stand 20.04.2019, 19.52 Uhr.
- [8] M. Z. Jacobson und M. A. Delucchi, *Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part I: Technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials*, Energy Policy, Vol. 39, 1154–1169, 2011.

- [9] M. A. Delucchia und M. Z. Jacobson, *Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part II: Reliability, system and transmission costs, and policies*, Energy Policy, Vol. 39, 1170–1190, 2011.
- [10] M. Kapsali und J. K. Kaldellis, *Combining hydro and variable wind power generation by means of pumped-storage under economically viable terms*, Applied Energy, Vol. 87 (11), pp. 3475-3485, 2011.
- [11] A. Evans, V. Strezov und T. J. Evans, *Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, pp. 4141–4147, 2012.
- [12] J. K. Kaldellis und D. Zafirakis, *Optimum energy storage techniques for the improvement of renewable energy sources-based electricity generation economic efficiency*, Energy, Vol. 32 (12), pp. 2295-2305, 2007.
- [13] A. Castillo und D. F. Gayme, *Grid-scale energy storage applications in renewable energy integration: A survey*, Energy Conversion and Management, Vol. 87, pp. 885-894, 2014.
- [14] Bundesministerium für Bildung und Forschung, *Förderprojekt: Lithium - die erneuerbare Kohle, Förderkennzeichen: 03EK3007C*, 2012.
- [15] Bundesministerium für Bildung und Forschung Energiespeicher-Forschungsinitiative Bundesregierung, *Lithium – die erneuerbare Kohle*, www.forschung-energiespeicher.info, Stand 03.04.2019, 16.21 Uhr.
- [16] G.-A. Nazri und G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer Science & Business Media, 2004.
- [17] B. Scrosati und J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*, Journal of Power Sources, Vol. 195 (9), pp. 2419-2430, 2010.
- [18] J. B. Goodenough und K.-S. Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A*

- Perspective*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 135 (4), pp. 1167–1176, 2013.
- [19] D. W. Jeppson, *Lithium literature review: Lithium's properties and interactions*, Hanford Engineering Development Laboratory, 1978.
- [20] M. E. Dry, *The Fischer–Tropsch process: 1950–2000*, Catalysis Today, Vol. 71 (3-4), pp. 227-241, 2002.
- [21] G. A. Olah, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Angewandte Chemie International Edition, Volume 44 (18), pp. 2636–2639, 2005.
- [22] K. Winnacker und L. Küchler, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Band 6b: Metalle*, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2006.
- [23] J. Koppmann, *Entwicklung und Charakterisierung von Modellsystemen zur technischen Lithiumverbrennung mittels spektroskopisch-chemischer Analytik*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2016.
- [24] P. Kievernagel, *Aufbau und Test eines Linienumkehrexperimentes zur Temperaturbestimmung in Lithium/CO₂-Flammen*, Masterarbeit, Universität Bielefeld, 2015.
- [25] C. Schulz und V. Sick, *Tracer-LIF diagnostics: quantitative measurement of fuel concentration, temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 31 (1), pp. 75-121, 2005.
- [26] M. Salamanca, J. Wullenkord, I. Graf, S. Schmitt, L. Ruwe und K. Kohse-Höinghaus, *An experimental laminar flame investigation of dual-fuel mixtures of C₄ methyl esters with C₂–C₄ hydrocarbon base fuels*, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 37 (2), pp. 1725-1732, 2019.
- [27] J. Pieper, S. Schmitt, C. Hemken, E. Davies, J. Wullenkord, A. Brockhinke, J. Krüger, G. A. Garcia, L. Nahon, A. Lucassen, W. Eisfeld und K. Kohse-

- Höinghaus, *Isomer Identification in Flames with Double-Imaging Photoelectron/Photoion Coincidence Spectroscopy (i^2 PEPICO) using Measured and Calculated Reference Photoelectron Spectra*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 232 (2), 153-187, 2017.
- [28] A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, 1995.
- [29] I. Glassmann und R. A. Yetter, *Combustion*, 4. Auflage, Academic Press, 2008.
- [30] S. A. Bradford, *Corrosion Control*, 1. Auflage, Springer Verlag US, 1993.
- [31] D. L. Douglass, *The Role of Oxide Plasticity on the Oxidation Behavior of Metals: A Review*, *Oxidation of Metals*, Vol. 1 (1), pp. 127–142, 1969.
- [32] R. Bürgel, H. J. Maier und T. Niendorf, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, 4. Auflage, Vieweg + Teubner Verlag, 2011.
- [33] W. C. Reynolds, *NASA, Technical Note, Investigation of ignition temperatures of solid metals*, Stanford University, 1959.
- [34] H. Römpp, J. Falbe und M. Regitz, *Römpp Lexikon Chemie, Band 3, H-L*, 10. Auflage, Thieme Verlag, 1997.
- [35] E. Y. Shafirovich, A. A. Shiryaev und U. I. Goldshleger, *Magnesium and Carbon Dioxide: A Rocket Propellant for Mars Missions*, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 9 (2), pp. 197-203, 1993.
- [36] A. J. Boiron und B. J. Cantwell, *Hybrid Rocket Propulsion and In-Situ Propellant Production for Future Mars Missions*, 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, 2013.
- [37] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry*, 84. Auflage, CRC Press, 2004.
- [38] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak und T. M. Klapötke, *Moderne anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, 2007.

- [39] Mineral Commodity Summaries U.S. Geological Survey, minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2018-lithi.pdf, 2018.
- [40] P. Menzenhauer, W. Peppler und K. Sonntag, *Brandverhalten von Kalium und Lithium*, Institut für Reaktorentwicklung, KFK 3313, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1982.
- [41] J. d'Ans und E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Band 3: Elemente, Anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*, 4. Auflage, Springer Verlag, 1998.
- [42] R. H. Lamoreaux und D. L. Hildenbrand, *High Temperature Vaporization Behavior of Oxides. I. Alkali Metal Binary Oxides*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 13 (1), pp. 151–173, 1984.
- [43] Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, W. E. Billups und J. L. Margrave, *Carbon Dioxide Activation by Lithium Metal. 1. Infrared Spectra of Li^+CO_2^- , $\text{Li}^+\text{C}_2\text{O}_4^-$ and $\text{Li}_2^{2+}\text{CO}_2^{2-}$ in Inert-Gas Matrices*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 105 (12), pp. 3886–3893, 1982.
- [44] S. Yuasa und H. Isoda, *Ignition and combustion of metals in a carbon dioxide stream*, Symposium (International) on Combustion, Vol. 22 (1), pp. 1635–1641, 1988.
- [45] V. V. Skripkin und N. N. Kovaliukh, *Recent developments in the procedures used at the SSCER laboratory for the routine preparation of lithium carbide*, Radiocarbon, Vol. 40 (1), pp. 211–214, 1998.
- [46] R. Juza, V. Wehle und H.-U. Schuster, *Zur Kenntnis des Lithiumacetylide*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 352 (5-6), pp. 252–257, 2013.
- [47] A. Subramani und S. Jayanti, *On the occurrence of two-stage combustion in alkali metals*, Combustion and Flame, Vol. 158 (5), pp. 1000–1007, 2011.

- [48] Umweltbundesamt, www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/feinstaub, Stand 18.01.2019, 13.19 Uhr.
- [49] Merck, *Sicherheitsdatenblatt Lithium*, www.merckmillipore.com, 2018.
- [50] F. Huber und P. Menzenhauer, *Verhalten von Natrium-Bränden und Erprobung von Schutzsystemen*, Institut für Reaktorentwicklung, KFK 1037, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1974.
- [51] M. Volkmer, *Kernenergie Basiswissen*, Deutsches Atomforum e.V., 2013.
- [52] K. Keller, *Natrium-Luft-Reaktionen als Reaktorstörfall*, Institut für Angewandte Reaktorphysik, KFK 1970, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1970.
- [53] J. C. Bailar Jr., *Inorganic Syntheses*, 4. Auflage, McGraw-Hill Verlag, 1953.
- [54] P. Hartmann, C. L. Bender, J. Sann, A. K. Dürr, M. Jansen, J. Janek und P. Adelhelm, *A comprehensive study on the cell chemistry of the sodium superoxide (NaO₂) battery*, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 15 (28), pp. 11661-11672, 2013.
- [55] C. L. Bender, P. Hartmann, M. Vračar, P. Adelhelm und J. Janek, *On the Thermodynamics, the Role of the Carbon Cathode, and the Cycle Life of the Sodium Superoxide (NaO₂) Battery*, Advanced Energy Materials, Vol. 4 (12), pp. 228-232, 2014.
- [56] A. Kumar, V. Subramanian, R. Baskaran und B. Venkatraman, *Size Evolution of Sodium Combustion Aerosol with Various RH%*, Aerosol and Air Quality Research, Vol. 15 (6), pp. 2270–2276, 2015.
- [57] S. Kitani, H. Matsui, S. Uno, M. Murata und J. Takada, *Behavior of Sodium Oxide Aerosol in a Closed Chamber*, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 10 (9), pp. 566-573, 1973.

- [58] H. J. Ettinger, W. D. Moss und H. Busey, *Characteristics of the Aerosol Produced from Burning Sodium and Plutonium*, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1966.
- [59] E. H. P. Cordfunke und W. Ouweltjes, *The reaction between CO₂ and liquid sodium*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 33, pp. 328-332, 1969.
- [60] A. Subramani und S. Jayanti, *Experimental studies on burning behaviour of liquid sodium in a shallow pool*, Nuclear Engineering and Design, Vol. 240, pp. 3462-3466, 2010.
- [61] Carl Roth, *Sicherheitsdatenblatt Natrium*, www.carlroth.com, 2015.
- [62] K. Flint, *The Cultural History of the Flash Gun*, History of Photography, Volume 41 (4), pp. 395-411, 2017.
- [63] A. Beck, *Magnesium und seine Legierungen*, 1. Auflage, Springer Verlag, 2001.
- [64] Helmholtz-Institut Ulm, *Zukunftsweisende elektrochemische Energiespeicherung*, www.hiu-batteries.de/batterieforschungszentrum-in-deutschland/, Stand 26.02.2019, 11.01 Uhr.
- [65] Bundesministerium für Bildung und Forschung, *Programmstruktur von Horizont 2020*, www.horizont2020.de/einstieg-programmstruktur.htm, Stand 26.02.2019, 11.05 Uhr.
- [66] L. Eickhoff, *Aufbau und Test eines Versuchs zur Chemilumineszenzuntersuchung der Magnesium/Luft Flamme*, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld, 2015.
- [67] E. Y. Shafirovich und U. I. Goldshleger, *Combustion of Magnesium Particles in CO₂/CO Mixtures*, Combustion Science and Technology, Vol. 84, pp. 33-43, 1992.
- [68] Carl Roth, *Sicherheitsdatenblatt Magnesium*, www.carlroth.com, 2017.

- [69] P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2006.
- [70] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie: eine Einführung*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2000.
- [71] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2004.
- [72] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Auflage, Springer Verlag, 2006.
- [73] NIST, *Atomic Spectra Database*, www.nist.gov, Stand 11.02.2019, 13.28 Uhr.
- [74] P. Lenard, *Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze, und über die Zentren dieser Emissionen*, *Annalen der Physik*, Vol. 322 (7), pp. 197–247, 1905.
- [75] J. W. Daily, *Effects of cold boundary layers on spectroscopic temperature measurements in combustion gas flow*, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 17 (3), pp. 327-338, 1977.
- [76] K. Niemax und G. Pichler, *Asymmetric self-broadening of Cs resonance lines*, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 7 (17), pp. 2355-2363, 1974.
- [77] K. Niemax und G. Pichler, *New aspects in the self-broadening of alkali resonance lines*, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 8 (2), pp. 179-184, 1975.
- [78] A. G. Gaydon und H. G. Wolfhard, *Flames; their structure, radiation and temperature*, 4. Auflage, Chapman and Hall, 1970.
- [79] R. Siegel und J. R. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*, 1. Auflage, McGraw-Hill Verlag, 1972.

- [80] G. Kirchhoff, *I. On the relation between the radiating and absorbing powers of different bodies for light and heat*, Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 4, Vol. 20 (130), pp. 1-21, 1860.
- [81] OriginPro 2018G, *Datenverarbeitungs- und Grafik-Software*, OriginLab Corporation, 2017.
- [82] F. Henning und C. Tingwaldt, *Die Temperatur der Acetylen-Sauerstoffflamme*, Zeitschrift für Physik, Vol. 48 (11), pp. 805-823, 1928.
- [83] P. J. Dyne und S. S. Penner, *Investigations on low-temperature combustion in laminar flow reactors with molecular-beam mass spectrometry*, Journal of the American Rocket Society, Vol. 23 (3), pp. 165-169, 1953.
- [84] F. X. Eder, *Arbeitsmethoden in der Thermodynamik: Band 1 - Temperaturmessung*, 1. Auflage, Springer Verlag, 2013.
- [85] B. Welz, *Atomabsorptionsspektrometrie*, 3. Auflage, Verlag Chemie, 1983.
- [86] A. G. Gaydon und H. G. Wolfhard, *The Spectrum-Line Reversal Method of Measuring Flame Temperature*, Proceedings of the Physical Society A, Vol. 65, pp. 19-24, 1952.
- [87] K. J. Euler, *Messung der wahren Temperatur in der optischen Pyrometrie*, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 38 (2), pp. 154–159, 1966.
- [88] G. W. Jones, B. Lewis, J. B. Friauf und G. St. J. Perrott, *Flame Temperatures of Hydrocarbon Gases*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 53 (3), pp. 869–883, 1931.
- [89] J. R. Greig, *The sodium D-line reversal method of temperature measurement in ionized flame gases*, British Journal of Applied Physics, Vol. 16 (7), pp. 957-965, 1965.

- [90] D. L. Thomas, *An automatic remotely operated sodium D-line reversal temperature measuring technique*, Combustion and Flame, Vol. 12 (6), pp. 569–574, 1968.
- [91] B. M. Smirnov, *Atomic Particles and Atom Systems*, 2. Auflage, Springer Series on Atomic, Optical and Plasma Physics, Volume 51, 2018.
- [92] W. L. Wiese, M. W. Smith und B. M. Glennon, *Atomic Transition Probabilities, Volume II Sodium Through Calcium*, National Bureau of standards, DTIC Document, 1969.
- [93] J. P. Woerdman, *Laser-excited broadband violet emission from sodium molecules*, Optics Communications, Vol. 26 (2), pp. 216-218, 1978.
- [94] M. Allegrini und L. Moi, *New laser-excited bands in Na₂*, Optics Communications, Vol. 32 (1), pp. 91-95, 1980.
- [95] P. Kowalczyk, C. Radzewicz und H. Liening, *Spectral properties of the diffuse violet band in Na₂ emission: key to the understanding of the excitation mechanisms*, Chemical Physics, Vol. 102 (3), pp. 377-386, 1986.
- [96] C. Radzewicz, P. Kowalczyk und J. Krasieński, *Time behaviour of diffuse band emission in Na₂ and K₂*, Optics Communications, Vol. 44 (3), pp. 139-142, 1983.
- [97] J. R. Woodward, J. S. Hayden und J. L. Gole, *Formation and characterization of a low-lying electronic state of the alkali monoxides LiO...CsO in the red and near infrared*, Chemical Physics, Vol. 134 (2-3), pp. 395-419, 1989.
- [98] G. Herzberg, *I. Spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand Company, 1950.
- [99] K. Wurm, *Über eine die D-Linien des Natriums begleitende diffuse Bande*, Zeitschrift für Physik, Vol. 79 (11-12), pp. 736–741, 1932.

- [100] H. Kuhn, *Über Spektren von unecht gebundenen Molekülen (Polarisationsmolekülen) K_2 , Na_2 , Cs_2 und Verbreiterung von Absorptionslinien*, Zeitschrift für Physik, Vol. 76 (11–12), pp. 782–792, 1932.
- [101] L. K. Lam, T. Fujimoto, A. C. Gallagher und M. M. Hessel, *Collisional excitation transfer between Na and Na_2* , The Journal of Chemical Physics, Vol. 68 (8), pp. 3553–3561, 1978.
- [102] J. Pfeifer und J. L. Gole, *Observation of alkali oxide electronic emission spectra: Analysis of the NaO “6700 Å” band system*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 80 (1), pp. 565–567, 1984.
- [103] S. R. Langhoff, H. Partridge und C. W. Bauschlicher Jr., *Theoretical study of the spectroscopy of the alkali oxides LiO, NaO, and KO*, Chemical Physics, Vol. 153, pp. 1–12, 1991.
- [104] T. M. Baker und T. F. Miller, *Ultraviolet Radiation from Combustion of a Dense Magnesium Powder Flow in Air*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 27 (1), pp. 22–29, 2013.
- [105] R. N. Newman und J. F. B. Payne, *The Anomalous Brightness of Magnesium-Air Flames*, Combustion and Flame, Vol. 68 (1), pp. 31–41, 1987.
- [106] J. C. Miller und L. Andrews, *Laser Photoluminescence Spectra of $^{24}Mg_2$ and $^{26}Mg_2$ in Solid Argon at 12 K*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 100 (10), pp. 2966–2970, 1978.
- [107] J. G. McCaffrey und G. A. Ozin, *Photophysical properties of matrix-isolated Mg_2 : Evidence for efficient predissociation*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 88 (5), pp. 2962–2971, 1988.
- [108] W. J. Balfour und A. E. Douglas, *Absorption spectrum of the Mg_2 molecule*, Canadian Journal of Physics, Vol. 48(7), pp. 901–914, 1970.

- [109] J. W. Cox und P. J. Dagdigian, *Chemiluminescence and Laser Fluorescence Study of Several $Mg(^1S, ^3P^0)$ Oxidation Reactions: On the MgO Dissociation Energy*, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 88 (12), pp. 2455-2459, 1984.
- [110] E. Beloni und E. L. Dreizin, *Experimental Study of Ignition of Magnesium Powder by Electro-Static Discharge*, Combustion and Flame, Vol. 156 (7), pp. 1386-1395, 2009.
- [111] E. L. Dreizin, C. H. Berman und E. P. Vicenzi, *Condensed-Phase Modifications in Magnesium Particle Combustion in Air*, Combustion and Flame, Vol. 122 (1-2), pp. 30-42, 2000.
- [112] J. Zhang und L. Zhang, *Intensive green light emission from MgO nanobelts*, Chemical Physics Letters, Vol. 363, pp. 293-297, 2002.
- [113] A. G. Loomis und G. St. J. Perrott, *Measurement of the Temperatures of Stationary Flames*, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 20 (10), pp. 1004-1008, 1928.
- [114] SUAP, *Programm zur Darstellung und Auswertung mehrdimensionaler Daten*, M. Letzgus-Koppmann, 2017.
- [115] E. B. Saloman, *Wavelengths, Energy Level Classifications, and Energy Levels for the Spectrum of Neutral Mercury*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 35 (4), pp. 1519, 2006.
- [116] J. L. Lozán, H. Graßl, P. Hupfer, L. Menzel und C.-D. Schönwiese, *Warnsignal Klima: Genug Wasser für alle?*, 1. Auflage, Wissenschaftliche Auswertung, 2005.
- [117] aparentas, *Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden*, 6. Auflage, Springer Verlag, 2017.
- [118] M. Murata, M. Naritomi, Y. Yoshida und M. Kokubu, *Behavior of Sodium*

- Aerosol in Atmosphere*, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 11 (2), pp. 65-71, 1974.
- [119] D. E. Self und J. M. C. Plane, *Absolute photolysis cross-sections for NaHCO₃, NaOH, NaO, NaO₂ and NaO₃: implications for sodium chemistry in the upper mesosphere*, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 4, pp. 16-23, 2002.
- [120] W. Rasband, *ImageJ., Computer Software, National Institute of Mental Health, Bethesda, Version 1.51j8*, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA, 2017.
- [121] J. Draxler und M. Siebenhofer, *Verfahrenstechnik in Beispielen*, Springer Verlag, 2014.
- [122] R. N. Newman, *The combustion of liquid sodium in air*, Berkeley Nuclear Laboratories, Berkeley (United Kingdom), 1972.
- [123] NIST JANAF fourth edition thermodynamical tables, janaf.nist.gov/, 1998.
- [124] Keeling Kurve, *A daily record of atmospheric carbon dioxide from Scripps Institution of Oceanography at UC San Diego*, scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/, Stand 26.03.2019, 17.50 Uhr.
- [125] National Physical Laboratory, *Tables of Physical & Chemical Constants*, www.kayelaby.npl.co.uk/toc/, Stand 22.03.2019, 10.28 Uhr.
- [126] H. Beißwenger, H. Blank, H. van den Boom, D. Geithoff, W. Häfele, H. Kämpf, G. Karsten, K. Kummerer, H. J. Laue und S. Leistikow, *Die Entwicklung von Brennelementen schneller Brutreaktoren*, Institut für Angewandte Reaktorphysik, KFK 700, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1967.
- [127] K.-H. Grote und J. Feldhusen, *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*, 23. Auflage, Springer Verlag, 2011.
- [128] Riba Edelstahl Handelsgesellschaft mbH, *Chemische Beständigkeit der nicht-rostenden Stähle*, Deutsches Atomforum e.V.

- [129] A. G. Gaydon, *The Spectroscopy of Flames*, 2. Auflage, Chapman and Hall, 1974.
- [130] M. Wietschel, S. Ullrich, P. Markewitz, F. Schulte und F. Genoese, *Energiotechnologien der Zukunft - Erzeugung, Speicherung, Effizienz und Netze*, Springer Verlag, 2015.
- [131] Carl Roth, *Sicherheitsdatenblatt Magnesium*, www.carlroth.com, 2015.
- [132] Alfa Aesar, *Sicherheitsinformationen zu Magnesiumnitrid*, www.alfa.com/de/, Stand 29.03.2019, 16.46 Uhr.

A. Linienumkehrmethode an der Lithium/CO₂-Flamme

Während der Verbrennung von Lithium in CO₂ tritt eine gleißende Durchzündung der Gasphase mit einer Dauer von etwa 0,5 s auf, welche hier als *Flash* bezeichnet wird. Aufgrund der plötzlichen und heftigen Wärmefreisetzung ist die Bestimmung der dabei herrschenden Temperaturen von Interesse. Durch die hohe Strahlungsintensität, die kurze Dauer und den unvorhersehbaren Reaktionsverlauf ist die spektroskopische Untersuchung des *Flash*s allerdings schwer umsetzbar. Eine Möglichkeit bietet allerdings die Methode der Linienumkehr, welche bereits theoretisch in Kapitel 3.3 und in Anwendung für die Natriumverbrennung in Kapitel 7.1.1 behandelt wurde. In vorangegangenen Untersuchungen wurde die Methode das erste Mal auf Metallbrände angewendet, wobei sie sich als preiswert und robust mit reproduzierbaren Ergebnissen herausstellte.^[24]

A.1. Ergebnisse und Diskussion

Die Verbrennung von Lithium in CO₂ im Reaktor (Kapitel 5.1.1) wurde mithilfe der Linienumkehrmethode zuvor mittels Wolframwendellampe untersucht. Die zunächst hierüber ermittelten Temperaturen unmittelbar nach dem *Flash* lagen bei etwa (1495 ± 33) °C.^[24] Eine konstantere und damit weniger fehlerbehaftete Temperatur wird über die Verwendung der Wolframbandlampe erhalten. Daher wurden im Zuge dieser Arbeit ergänzende Messungen durchgeführt.

Die beiden, dem thermischen Gleichgewicht am nächsten kommenden Spektren der Emission des Lithiums während der Durchzündung bei eingestellten Spannungen von 6 V bzw. 8 V an der Wolframbandlampe sind in Abbildung A.1 dargestellt. Im Fall der Messung bei angelegten 6 V ist zudem die durch Selbstabsorption umgekehrte Spitze der Lithium-Linie zu erkennen. Die jeweiligen Temperaturen wurden durch

die Anpassung von Schwarzkörperspektren (SK-Spektren) nach Planck (Gleichung 3.2.1) erhalten.

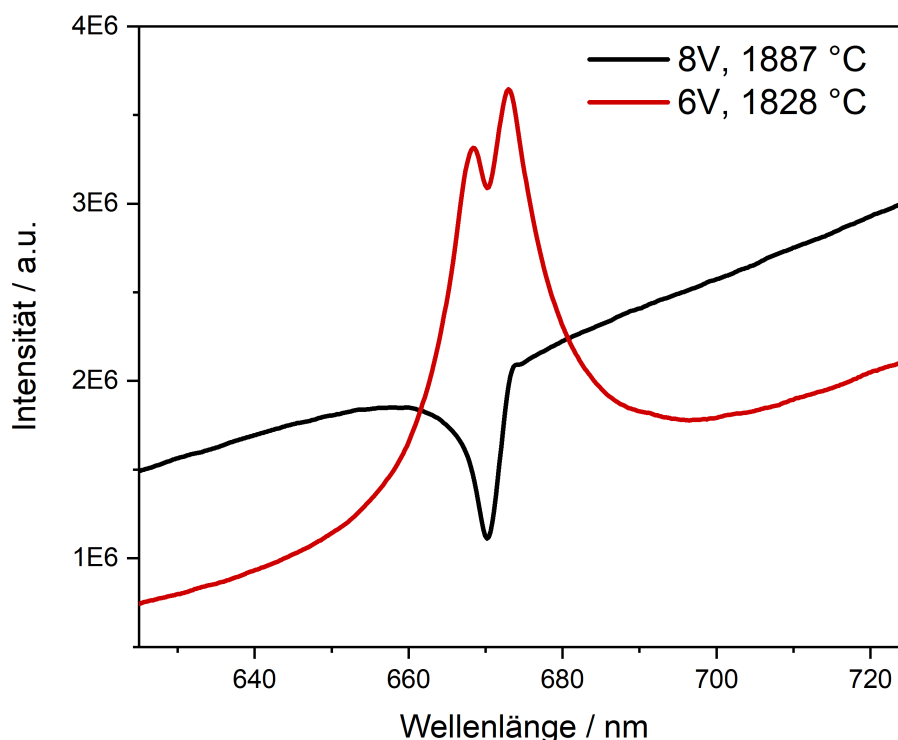


Abbildung A.1.: Chemilumineszenzspektren der Verbrennung von Lithium in CO₂ bei eingestelltem 1800er Gitter und einer Spaltöffnung von 150 μm . Für die Linienumkehrmethode wurde zusätzlich eine Wolframbandlampe bei einer Spannung von hier aufgeführten 6 V und 8 V eingesetzt. Zu erkennen ist die durch Selbstabsorption umgekehrte Lithium-Linie.

Die mithilfe der Wolframbandlampe bestimmten SK-Temperaturen während des *Flashes* liegen bei $(1828 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ und $(1887 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Die Resonanzlinie des Lithiums sollte bei der Linienumkehrmethode im thermischen Gleichgewicht, dem sogenannten Umkehrpunkt, vollkommen verschwinden, was aufgrund des bereits erwähnten unvorhersehbaren Reaktionsverlaufs und der damit einhergehenden Temperaturen kompliziert ist. In diesem Fall liegen die Messungen mit etwa 60 $^\circ\text{C}$ nah beieinander und sollten einen guten Durchschnittswert für die während des *Flashes* herrschenden Temperaturen wiedergeben.

Diese Information ergänzt die bisher erhaltenen Daten zur Lithiumverbrennung in CO₂ zu einem umfassenden Datensatz der bestehenden Bedingungen.