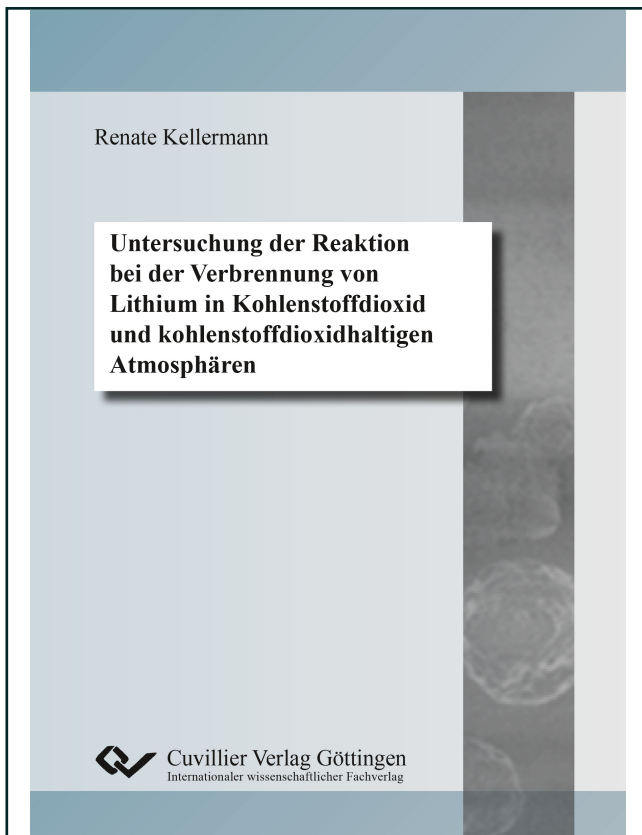




Renate Kellermann (Autor)

Untersuchung der Reaktion bei der Verbrennung von Lithium in Kohlenstoffdioxid und kohlenstoffdioxidhaltigen Atmosphären



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7825>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

1.1 Motivation

Um die Änderung des Weltklimas und die globale Erwärmung zu bekämpfen, muss eine Umstrukturierung der Energiebereitstellung stattfinden – sowohl für Industrie als auch für das Transportwesen – hin zu Energiesystemen, die ohne Kohlenstoffdioxidausstoß (CO_2) auskommen sowie zu Systemen, die auf erneuerbaren Quellen basieren. Erste Schritte wurden in den letzten Jahren im Rahmen der Energiewende in Deutschland gemacht. Die Anzahl der Photovoltaik- und Windkraftanlagen sowie Anlagen, die mit Biomasse zur Stromerzeugung betrieben werden, wurde stark ausgebaut [1, 2]. Dennoch besteht weiterhin der Bedarf an alternativen Energiequellen, die die Verwendung fossiler Brennstoffe vermeiden. Auch werden vor allem Energiespeicher mit hoher Energiedichte benötigt. Vor allem im Bereich der saisonalen Speicherung von Sonnen- und Windenergie besteht hoher Bedarf.

Die Verwendung von Batterien und dabei insbesondere die Lithium-Ionen-Batterien ist eine Möglichkeit der Energiespeicherung. Allerdings grenzen die zurzeit verfügbaren Materialien für die Kathode, die Anode und vor allem für den Elektrolyten deren Einsatz im Bereich der Speicherung großer Energiemengen stark ein. Vor allem im Bereich des Elektrolyten fehlen Materialien, die bei hohen Spannungen von 4 bis 4,5 V stabil sind. Die Dendritenbildung sowie die Selbstentladung von Batterien hoher Kapazität stellen eine weitere Herausforderung dar, um das volle Potential der Lithium-Ionen-Batterien auszuschöpfen und hohe Leistungen zu erzielen. Chemische Energiespeicher stellen eine gute Alternative dar, um insbesondere große Energiemengen zu speichern. Hierbei wird durch regenerativ betriebene Elektrolyse Wasserstoff erzeugt, der entweder direkt zur Strom oder Wärmeproduktion genutzt werden kann oder zusammen mit Kohlenstoffquellen (CO , CO_2) zu gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird. Durch z.B. Verbrennung kann die gespeicherte Energie wieder genutzt werden. Ein mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen vergleichbares Konzept ist mit elektropositiven Metallen wie etwa Lithium möglich. Elektropositive Metalle sind dabei hervorragende

Kandidaten für die Energiespeicherung, da sie eine hohe Energiedichte aufweisen [3–5].

Lithium ist in der Lage, sogar mit reaktionsträgen Gasen wie Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff (N_2) eine exotherme Reaktion einzugehen. Die Energie, die bei der Reaktion von Lithium mit CO_2 frei wird liegt bei 10,8 kWh pro kg Lithium, und ist damit vergleichbar mit der freiwerdenden Energie bei der Verbrennung von Kohlenstoff (C) in Sauerstoff (9,1 kWh pro kg C). Die bei der Verbrennung freiwerdende Wärme ist ebenfalls vergleichbar mit konventionellen Brennstoffen [6].

Mit Lithium als stofflichem Energiespeicher ist ein geschlossener Energie- und Stoffkreislauf darstellbar, der schematisch in Abbildung 1.1 gezeigt ist. Die oben beschriebene Verbrennung von Lithium kann als Entladungsvorgang angesehen werden, der zur Freisetzung der gespeicherten Energie in Form von Wärme dient. Im Gegensatz zur Verbrennung von Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffen sind die Reaktionsprodukte (Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) und Lithiumoxid (Li_2O)) nach der Verbrennung fest und können dadurch gut von der Gasphase separiert werden. Gleichzeitig sind diese Lithiumverbindungen die Ausgangsstoffe zur Gewinnung von elementarem Lithium mittels Elektrolyse. Für die Elektrolyse, und somit für den Aufladeprozess, kann Strom aus erneuerbaren Quellen verwendet werden. Das elementare Lithium ist somit der „geladene“ Energiespeicher, der erneuerbare Energie in chemisch gebundener Form enthält. Damit lässt sich Energie auch längerfristig speichern und bei Bedarf mittels Verbrennung zurückgewinnen.

Ein weiterer Vorteil der Nutzung der exothermen Reaktion von Lithium mit CO_2 ist, dass sich lediglich wertvolles, gasförmiges Kohlenmonoxid (CO) als Nebenprodukt bildet. CO ist ein wichtiges Synthesegas bei der Fischer-Tropsch-Synthese zur Gewinnung von Methanol, synthetischem Benzin, Diesel und anderen Wertstoffen. In diesem Prozess wird das CO mit Wasserstoff – der ebenfalls mit Hilfe erneuerbarer Energie erzeugt werden kann – umgesetzt.

1.1 Motivation

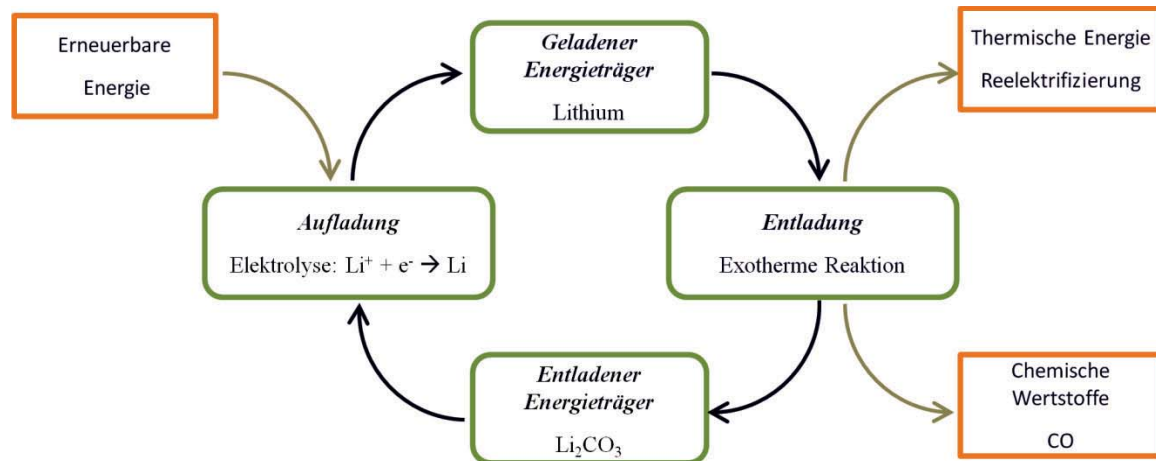


Abbildung 1.1: Flussdiagramm des auf Lithium basierenden Energie- und Materialkreislauf

Der in Abbildung 1.1 dargestellte Prozess kann auch auf andere Gase wie z.B. Stickstoff angewendet werden. Bei der Verbrennung von Lithium in N_2 entsteht festes Lithiumnitrid (Li_3N). Die Hydrolyse dieses Abbrandproduktes liefert in einer ebenfalls exothermen Reaktion den wichtigen chemischen Rohstoff Ammoniak (NH_3). Wiederum geht das eingesetzte Lithium nicht verloren, sondern kann durch Elektrolyse regeneriert werden.

Die Vorteile bei der Verwendung von Lithium als Brennstoff in einer technischen Verbrennungsanlage sind nachfolgend zusammengefasst:

- Lithium besitzt eine hohe Energiedichte. Wie bereits oben erwähnt, ist diese vergleichbar mit der Energiedichte von Kohlenstoff.
- Unter Umgebungsbedingungen ist elementares Lithium fest und kann somit leicht transportiert werden.
- Die Reaktionsprodukte nach der Verbrennung sind ebenfalls fest und können gut von der Gasphase separiert werden. Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe sind die Reaktionsprodukte (CO_2) gasförmig.
- Die Reaktionsprodukte sind gleichzeitig Ausgangsstoffe für die Gewinnung von elementarem Lithium. Dies erlaubt, im Gegensatz zu fossilen Brennstoffen, eine Mehrfachnutzung des Brennstoffs.
- Die Herstellung von Lithium mittels Elektrolyse benötigt elektrische Energie. Damit kann Lithium als Speicher von nicht verwendeter

elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen für die Langzeitspeicherung angesehen werden.

Für die großtechnische Anwendung von Lithium zur Stromerzeugung in einem kontinuierlichen Kraftwerksprozess und damit die Realisierung des „Lithium-Kreislaufs“ ist die Verbrennung eines Sprays nach dem Vorbild von Ölbrennern unverzichtbar. Der Einsatz eines Brenners zur Verbrennung eines flüssigen Lithiumsprays hat gegenüber der Verbrennung von Metallpulvern sicherheitstechnische Vorteile. Auch wenn die Lagerung und der Transport von Metallpulver unter hohen Sicherheitsmaßnahmen möglich ist [3], bleibt durch die hohe Reaktivität der Lithiumpartikel ein Restrisiko übrig. Des Weiteren stellt die Herstellung des Pulvers einen zusätzlichen Schritt dar, der weitere Anlagen erfordert.

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 Lithium

Die exotherme Reaktion von Lithium mit CO_2 und anderen Gasen wurde bereits seit den 1960er Jahren berichtet, wobei zunächst nur große Lithiumschmelzbäder und Partikelschüttungen analysiert wurden [7–20]. Die Analysen der Reaktionskinetik von kleinen Lithiumpartikeln mit einem Durchmesser kleiner $250\ \mu\text{m}$, wie sie bei [21–25] gezeigt wird, ist ein wichtiger Schritt, um die Verbrennung eines Lithiumsprays zu beschreiben.¹ Bei dieser Einzeltropfenreaktion gibt es allerdings keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Partikeln, was die Beschreibung der Geschwindigkeit der Reaktion erleichtert. In einem Spray liegen die Lithiumtropfen allerdings nahe beieinander. Dies beeinflusst z.B. die Wärmeübertragung zwischen den Tropfen und damit deren Temperatur. Ebenso kann es zu Kollision und Koaleszenz zwischen den einzelnen Tropfen kommen. Dadurch beeinflussen sich die Tropfen gegenseitig, was zu einem geänderten Reaktionsverlauf führen kann.

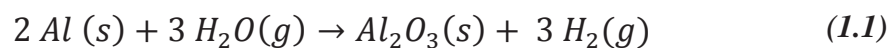
¹ Bei der Reaktion der Partikel schmelzen diese zu Tropfen auf. Es kommt somit zu einem Wechsel von Partikel zu Tropfen. Wenn im weiteren Verlauf von Partikel die Rede ist könnte es sich somit auch um Tropfen handeln.

Bei Andruczyk et al. [26] wird eine Einstoff-Druckdüse verwendet, um aus einer Lithiumschmelze Lithiumpellets mit einem Durchmesser zwischen 0,8 mm und 1 mm zu erzeugen. Dabei wird allerdings kein Spray generiert. Vielmehr arbeitet die Gruppe im Bereich des Zertropfens. Die Lithiumschmelze tritt dabei zunächst als Strahl aus der Düse aus und zerfällt in einzelne große Tropfen. Diese Art der Tropfenerzeugung kann aufgrund der großen Durchmesser der Partikel sowie der Geschwindigkeit, mit der die Tropfen generiert werden (Einzeltropfenerzeugung), für großtechnische Anlagen nicht angewendet werden.

Ein Verfahren zum Zerstäuben von Lithium direkt aus der Schmelze konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Die einzigen Experimente zur Verdüsung mit anschließender Verbrennung des Sprays werden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt.

1.2.2 Metalle als alternative Brennstoffe und Grundlage zur Erzeugung chemischer Wertstoffe

Die Verwendung der exothermen Reaktion von Metallen mit unterschiedlichen Atmosphären mit dem Ziel, chemische Wertstoffe zu gewinnen, wird in der Literatur häufig diskutiert. Dabei ist vor allem die Generierung von Wasserstoff aus der Reaktion von Magnesium oder Aluminium mit Wasser ein wichtiges Thema [27–31]. Darüber hinaus gibt es Ansätze, die thermische Energie, die bei der Reaktion von Aluminium mit Wasser entsteht, zusätzlich zur Energiebereitstellung zu nutzen [32–37]. Aluminiumpulver wird dabei in Wasser umgesetzt, wobei nach der Reaktionsgleichung (1.1) Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Wasserstoff entsteht.



Die Energie, die bei dieser Reaktion frei wird, beträgt 17,6 MJ /kg_{Al}. Zusätzlich wird auch die Rückgewinnung des Aluminiums aus dem Aluminiumoxid als Erweiterung zu einem Kreislauf diskutiert. Das Aluminiumoxid kann direkt für die Elektrolyse eingesetzt werden. Für die Schmelzfluss-Elektrolyse des Aluminiumoxids werden nach dem Stand der Technik Graphit-Elektroden benötigt. An diesen Elektroden entsteht während des Prozesses 1,62 kg

Kohlenstoffdioxid pro Kilogramm Aluminium. Dadurch kann das Aluminium in diesem Aluminium-Kreislauf zur Erzeugung von Wasserstoff und Wärme nicht als ein „grüner Brennstoff“ angesehen werden [33]. Neuere Prozesse für die Elektrolyse des Aluminiumoxids werden bei Franzoni et al. [33] angesprochen. Diese könnten eine kohlenstoffdioxidfreie Rückgewinnung des Aluminiums ermöglichen und somit das geschlossene System zur Wasserstoffgewinnung basierend auf die Oxidation von Aluminium mit Wasser bestärken [33]. Bei Mercati et al. und Franzoni et al. werden darüber hinaus detaillierte Angaben zum möglichen Aufbau des Systems sowie ausführliche thermodynamischen Berechnungen zum Wirkungsgrad gemacht [32, 34, 35].

In der von Franzoni et al. vorgestellten Anlage wird grobstückiges Aluminium zunächst gemahlen. Anschließend wird das Aluminiumpulver mit Wasser vermischt, wobei festes Aluminiumoxid und Wasserstoff nach der Reaktionsgleichung (1.1) entsteht. Durch die dabei frei werdende Wärme verdampft das Wasser, so dass zu den Reaktionsprodukten auch Wasserdampf hinzukommt. Anschließend folgt die Trennung der festen (Aluminiumoxid) und flüssigen (Wasser, das weder reagiert noch verdampft ist) von den gasförmigen (Wasserdampf und Wasserstoff) Reaktionsprodukten. Der Wasserdampf und der Wasserstoff treiben im Anschluss eine Turbine an, die zur Gewinnung von Strom dient. Der erzeugte Strom wird zum Teil zum Antrieb der Mahleinrichtung zur Erzeugung des Aluminiumpulvers genutzt. Am Ende wird der Wasserdampf kondensiert, um reinen Wasserstoff zu gewinnen [32, 33].

Die Reaktion von Aluminium- und Magnesiumpulver mit Wasserdampf wurde in einer Wasserstoff-Sauerstoffflamme [38] analysiert und die Brennzeit in Abhängigkeit der Partikelgröße ermittelt. Ausbrandzeiten von Aluminiumpartikeln größer 20 µm wurden bereits bei [39] erforscht. Die Reaktion von Magnesiumpulver in den Reaktionsprodukten einer Acetylen-Luftflamme wurde von [40] untersucht.

Bei [3] wird ein System vorgeschlagen, um die Verbrennung von Metallen an Luft zur Stromgewinnung für unterschiedlich große Anlagen von 100 kW bis 1 GW Leistung zu verwenden. Der Aufbau basiert auf einem Zyklon. Die vorher dispergierten Metallpartikel werden in einem Metallbrenner oben im Zyklon eingeführt, wo sie mit der Luft verbrennen. Durch den zyklonartigen Aufbau der

1.2 Stand der Forschung

Brennkammer werden der bei der Reaktion nicht verbrauchte gasförmige Stickstoff und die festen Reaktionsprodukten (Metalloxide) getrennt. Durch welche Methode die Metalle dispergiert werden sollen, wird nicht näher erläutert. Die Autoren schlagen Eisen und Silizium als die optimalen Metalle vor, da diese bei der Verbrennung keine Nano-Oxide bilden [3].

Bis auf [37] werden immer bereits dispergierte Metallpulver für die Reaktion verwendet. Bergthorson et al. schlagen vor, die Metalle in Regionen mit viel regenerativer Energie herzustellen, zu Pulver zu verarbeiten und anschließend als Pulver zum Ort der Verbrennung zu transportieren [3]. Milani et al. [37] zeigen erste Ansätze zur Reaktion eines Strahls aus Aluminiumschmelze. Der Schmelzestrahler wird dabei seitlich mit einem Dampfstrahl zur Reaktion gebracht. Der Druck des Wasserdampfes von 3 bar reicht dabei aus, den Aluminiumstrahl in feinere Partikel zu zerteilen. Weder die Zerstäubung des Metalls noch die dabei erzeugten Partikel wurden näher analysiert [37]. In allen anderen Publikationen wird das Metall in einem zusätzlichen Prozessschritt dispergiert bzw. gemahlen, d.h. der Ort der Partikelgenerierung ist vom Ort der Verbrennung getrennt.

Die in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismen bei der Verbrennung von Metallpartikeln wie Aluminium, Magnesium oder Eisen werden in Kapitel 2.1.4 näher dargestellt.

1.2.3 Zerstäubung von Metallen

Die erste Verwendung der Zerstäubungstechnik für die Gewinnung von Metallpulver aus einer Metallschmelze geht zurück auf ein Patent von 1900, in dem ein Zerstäubungsverfahren für Zinn vorgestellt wird [41]. Seit den 60er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts und verstärkt in den letzten 20 Jahren wird auf diesem Gebiet geforscht, da die Zerstäubung als ein kosteneffizientes Verfahren zur Erzeugung von Metallpulver oder von dünnen Metallbeschichtungen angesehen wird [42, 43]. Ein weiterer Vorteil der Zerstäubung ist, dass durch die geeignete Wahl der Abkühlraten Einfluss auf die Mikrostruktur der Metalle genommen werden kann, indem die Zerstäubungsparameter geändert werden [44–47]. Um den Prozess effizienter zu gestalten, wurde im Laufe der Jahre der

Einfluss der Düsengeometrien untersucht. Aber auch die Anwendbarkeit des Verfahrens auf verschiedenen Metalle und Metalllegierungen wurde analysiert.

Ziele in der Forschung der Metallzerstäubung sind die gezielte Einstellung der Partikelgröße und der Breite der Partikelgrößenverteilung. Eine enge Verteilung erhöht die wirtschaftliche Ausbeute der Zerstäubung. Ein weiterer Fokus bei der Zerstäubung von Metallen liegt auf dem Durchsatz, wobei ein hoher Durchsatz pro verwendete Düse den Prozess wirtschaftlicher gestaltet.

Eine weit verbreitete Technik zur Zerstäubung von Metallen ist die Zerstäubung mit Hilfe eines (inerten) Gases [48–53]. Die Dralldruck-Gas-Zerstäubung bietet nach [54–57] eine Möglichkeit, Partikel mit kleinem mittleren Partikeldurchmesser und enger Größenverteilung zu erzeugen. Dafür wurde die Zerstäubung von Zinn und Zinn-Kupfer-Legierungen untersucht. Achelis und Uhlenwinkel ermittelten eine Düsengeometrie mit Ring-Gasdüse, die einen geringen spezifischen Gasverbrauch aufweist, was zu einer Reduzierung der Gasverbrauchskosten führt [54]. Darüber hinaus werden andere Düsen zur Zerstäubung untersucht, wie zum Beispiel die De Laval Düse [58].

Das am häufigsten analysierte Metall ist Zinn sowie dessen Legierungen [54, 55, 59]. Aber auch andere metallische Werkstoffe werden viel in der Literatur diskutiert wie Stahl [43, 60], Kupfer [61] oder Magnesium [62]. Ebenfalls eine wichtige Rolle spielt das Zerstäuben von Aluminium und Aluminiumlegierungen [45, 47, 63, 64].

In den letzten Jahren lag der Forschungsschwerpunkt bei der Metallzerstäubung vor allem auf dem Bereich der numerischen Simulation der Zerstäubung. Dabei wurde neben der Simulation der Gasströmung des Zerstäubungsgases [65–68] auch vermehrt versucht, die aus der Zerstäubung von Fluiden wie Öl und Wasser bekannten Zusammenhänge und Tropfenbildungsmechanismen auf Metalle anzuwenden [69–72].

1.3 Ziel der vorliegenden Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Zerstäubung von flüssigem Lithium und die Untersuchung der Reaktion eines solchen Lithiumsprays in CO_2 und $\text{CO}_2\text{-N}_2$ -

1.3 Ziel der vorliegenden Arbeit

Mischatmosphären. Die Arbeit teilt sich ein in zwei große Bereiche. Zuerst sollte die Zerstäubung einer Lithiumschmelze technisch realisiert und das Zerstäubungsverhalten untersucht werden. Dafür musste eine geeignete Düsenart identifiziert werden. Die Verwendung von sowohl Einstoff-Dralldruckdüsen als auch Zweistoffdüsen wurde hierfür analysiert und bewertet. Zudem wurden die Zusammenhänge zwischen Betriebsparameter und resultierendem Spray erforscht. Anschließend wurde das Zündverhalten des erzeugten Sprays charakterisiert und die Rahmenbedingungen für die Verbrennung und Umsetzung des Lithiums in CO_2 und in $\text{CO}_2\text{-N}_2$ -Gasgemische bestimmt. Dies beinhaltet die ausführliche chemische Analyse der entstehenden Reaktionsprodukte.

Die experimentelle Durchführung wurde durch die numerische Betrachtung der Strömungs- und Temperaturprofile der Düse sowie des Reaktionsraums begleitet. Zusätzlich wurden die Partikelströme im Düsennahbereich numerisch betrachtet. Die Simulationsergebnisse sollen eine allgemeine technische Auslegung von Versuchsständen zur Verbrennung von Lithiumsprays ermöglichen und den Aufbau von größeren Versuchsständen vorbereiten.

