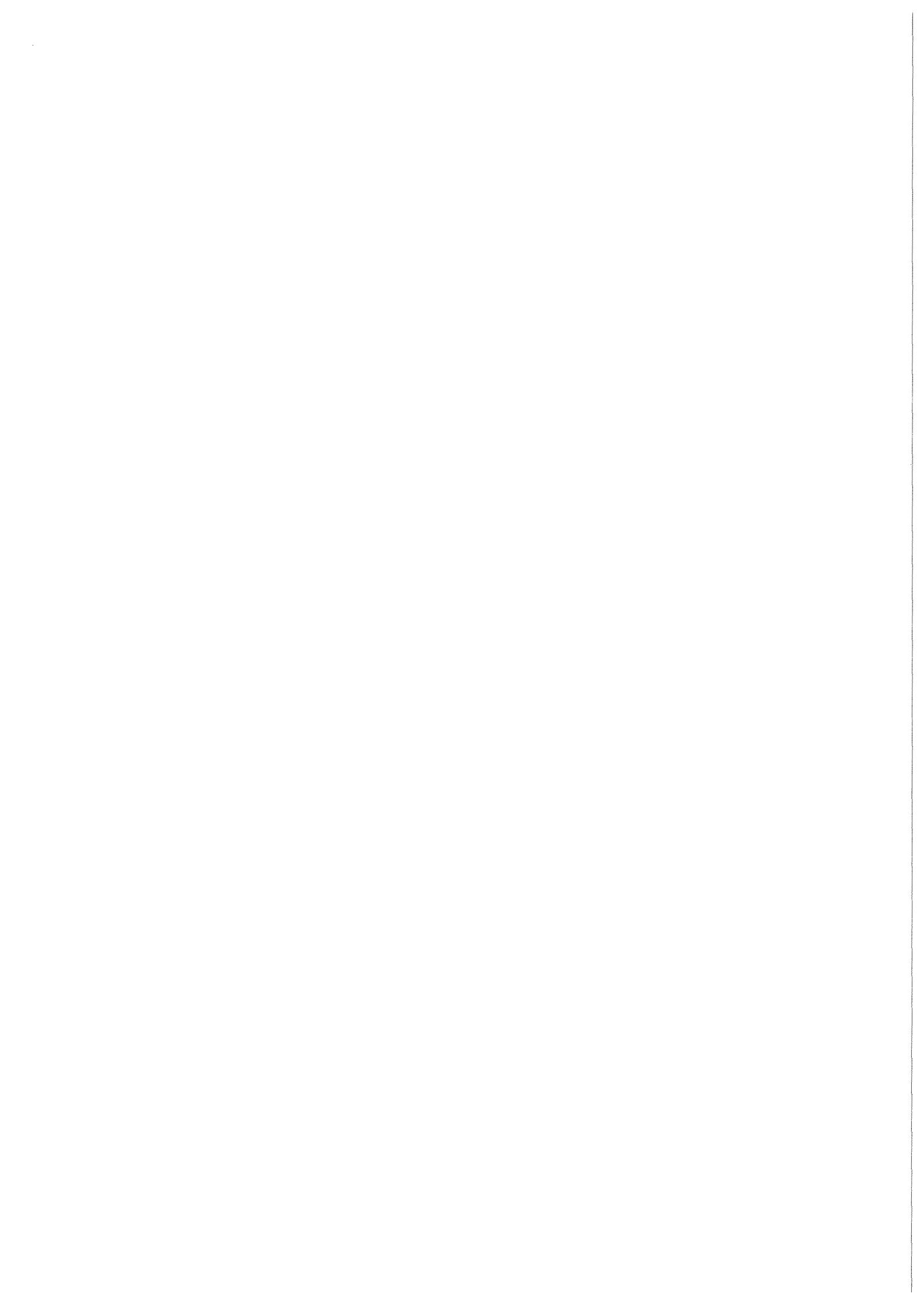


KfK 3313
März 1982

Brandverhalten von Kalium und Lithium

P. Menzenhauer, W. Pepler, K. Sonntag
Institut für Reaktorentwicklung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Reaktorentwicklung

KfK 3313

Brandverhalten von Kalium und Lithium

von

P. Menzenhauer

W. Pepler

K. Sonntag ^{*)}

^{*)} Klaus Sonntag, Fachhochschule Mannheim

Kernforschungszentrum Karlsruhe G.m.b.H., Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Brandverhalten von Kalium und Lithium

In einer Serie von Versuchen wird das Brand- bzw. Reaktionsverhalten von Kalium und Lithium an Luft und Stickstoff im Labormaßstab untersucht. Die Ergebnisse werden mit denen aus der Literatur verglichen.

Die eingesetzten Metallmengen betragen max. 200 g pro Test. Die verwendete Glovebox erlaubte eine begrenzte Variation der Gaszusammensetzung über der Brandschale.

Die Starttemperaturen wurden unterschiedlich hoch gewählt, um einen evtl. Einfluß auf das Brandgeschehen feststellen zu können. Die Temperaturen während des Brandverlaufes, die Veränderung der Atmosphäre und die nach jedem Versuch durchgeführte chemische Analyse der Reaktionsprodukte und eine Wägekontrolle ermöglichten eine gute Interpretation der Reaktionsvorgänge. Ausgewählte Fotos von wichtigen Phasen des Reaktionsablaufes vermitteln einen visuellen Eindruck.

Summary

Burning Characteristics of Potassium and Lithium

A series of laboratory scale tests has been carried out in which lithium and potassium were burnt in trays in atmospheres of air and nitrogen.

The test results are compared with those from literature.

The maximum weight of metal in a test was 200 gram. The tests were carried out in a glove box which allowed the atmospheric composition to be varied to some extent.

The initial temperature was varied to determine its effect on the course of the reaction. The temperature and the composition of the atmosphere were recorded during the tests. After each test the reaction products were weighed and chemically analysed. A good insight into the course of the reaction was obtained from the results. The main phases of the reaction are illustrated by a series of photographs.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Aufgabenstellung
2. Literaturstudie
 - 2.1 Kalium
 - 2.2 Lithium
3. Versuchsprogramm
 - 3.1 Kalium
 - 3.2 Lithium
4. Versuchsaufbau und -Durchführung
 - 4.1 Versuchsaufbau
 - 4.2 Meßtechnik
 - 4.3 Versuchsdurchführung
5. Versuchsergebnisse
 - 5.1 Brandverhalten von Kalium
 - 5.2 Brandverhalten von Lithium an Luft
 - 5.3 Brandverhalten von Lithium mit Stickstoff
6. Zusammenfassung
7. Literaturverzeichnis
8. Anhang: Beschreibung der einzelnen Versuchsabläufe

Verzeichnis der Tabellen

- Tab.1 Ergebnisse der von D.W.Jeppson durchgeführten Versuche
- Tab.2 Ergebnisse der Versuche zum Brandverhalten von Kalium
- Tab.3 Ergebnisse der Versuche zum Brandverhalten von Kalium
- Tab.4 Analysenergebnisse zu den Kaliumbrandversuchen
- Tab.5 Analysenergebnisse zu den Kaliumbrandversuchen
- Tab.6 Wärmebilanz der Versuche KL-7, KL-10 und KL-6
- Tab.7 Ergebnisse der Versuche zum Brandverhalten von Lithium
- Tab.8 Ergebnisse der Versuche zum Brandverhalten von Lithium
- Tab.9 Analysenergebnisse zu den Lithiumbrandversuchen
- Tab.10 Analysenergebnisse zu den Lithiumbrandversuchen
- Tab.11 Wärmebilanz der Versuche LL-2, LL-4 und LL-6

Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1 Abhängigkeit der Dichte des Kaliums von der Temperatur
- Abb. 2 Dampfdruck des Kaliums in Abhängigkeit von der Temperatur
- Abb. 3 Abhängigkeit der Dichte des Lithium von der Temperatur
- Abb. 4 Dampfdruck des Lithiums in Abhängigkeit von der Temperatur
- Abb. 5 Aufbau der Glove-Box - Versorgungseinheiten
- Abb. 6 Versuchsaufbau bei Kaliumbränden
- Abb. 7 Versuchsaufbau bei Lithiumbränden
- Abb. 8 Werkstattskizze der speziellen Abdeckung
- Abb. 9 Versuch KL-1, 100 g Kalium bei ca. 430 °C
Aufgezeichnete Temperaturen
- Abb. 10 Versuch KL-7, 200 g Kalium bei ca. 400 °C
Aufgezeichnete Temperaturen
- Abb. 11 Versuch KL-10, 200 g Kalium bei ca. 600 °C
Aufgezeichnete Temperaturen
- Abb. 12 Versuch KL-5, 200 g Kalium bei ca. 400 °C
Aufgezeichnete Temperaturen
- Abb. 13 Versuch LL-1, 100 g Lithium bei ca. 410 °C
Aufgezeichnete Temperaturen
- Abb. 14 Versuch LL-8, 50 g Lithium bei ca. 400 °C
Aufgezeichnete Temperaturen
- Abb. 15 Versuch LL-10, 100 g Lithium bei ca. 410 °C
Aufgezeichnete Temperaturen
- Abb. 16 Versuch LN-2, 100 g Lithium bei ca. 600 °C
Aufgezeichnete Temperaturen
- Abb. 17 Versuch GK-1, 200 g Kalium bei ca. 480 °C
Lachentemperatur
- Abb. 18 Versuch GL-1, 100 g Lithium bei ca. 460 °C
Lachentemperatur
- Abb. 19 Versuch KL-2, Beginn des Brandes von einzelnen Punkten
aus nach Entfernen der Abdeckung
- Abb. 20 Versuch KL-2, Fester kompakter Brandrückstand nach
Endes des Brandes
- Abb. 21 Versuch KL-3, Nach Entfernen der Abdeckung glüht die
gesamte Oberfläche auf und eine starke Aerosolentwick-
lung setzt ein.

- Abb. 22 Versuch KL-8, Silberglänzende Oberfläche nach Entfernen der Abdeckung.
- Abb. 23 Versuch KL-8, Sofortiger Brandbeginn nach Entfernen der Abdeckung.
- Abb. 24 Versuch KL-10, Brandaerosole, die beim Umwälzen der Atmosphäre in der Box auf der Filtermatte abgeschieden wurden.
- Abb. 25 Versuch KL-10, Sofortiges Aufglühen der Badoberfläche nach Entfernen der Abdeckung. An einzelnen Stellen Versprühen von brennendem Kalium.
- Abb. 26 Versuch KL-11, Brandrückstände nach dem Abkühlen.
- Abb. 27 Versuch LL-2, Trotz Aufheizen auf Versuchstemperatur bleibt die Form der Lithiumstäbe erhalten.
- Abb. 28 Versuch LL-2, Beim Eintauchen eines Thermoelementes in die Struktur der Lithiumstäbe erfolgt spontaner Brandbeginn.
- Abb. 29 Versuch LL-2, Brandprodukte nach Beendigung des Brandes. Starkes Aufblähen bewirkte ein Emporkriechen der Reaktionsprodukte bis über den Rand der Brandschale.
- Abb. 30 Versuch KL-V1, Aufgießen von Kalium auf die spezielle Abdeckung der Brandwanne.
- Abb. 31 Versuch KL-V1, Brandreste nach Beendigung des Brandes auf der Abdeckung. Nur ein geringer Teil der aufgeschmolzenen Kaliummenge ist auf der Abdeckung zurückgeblieben.
- Abb. 32 Versuch KL-V1, Kalium, welches durch die Bohrungen der speziellen Abdeckung in die Brandwanne geflossen ist. Die Abdeckung ist abgenommen.
- Abb. 33 Versuch KL-V1, Nach dem Abkühlen wurde die Oxidhaut des in die Wanne gelaufenen Kaliums beschädigt. Sofort setzte eine Reaktion ein, jedoch ohne Branderscheinung und Aerosolentwicklung.

1. Einführung (Aufgabenstellung)

Zur Ergänzung der bereits in früheren Jahren im Institut für Reaktorentwicklung durchgeführten Untersuchungen zum Verhalten von Natriumbränden [1] - Natrium wird bevorzugt als Kühlmittel und Wärmeträger für schnelle Brutreaktoren verwendet - soll das Brandverhalten von Lithium und Kalium näher untersucht werden. Lithium wird als Wärmeträger und Brutstoff zum Einsatz in Fusionsreaktoren diskutiert.

Zum phänomenologischen Verständnis ist dabei der Messung der Temperaturen in der Metallfläche und der näheren Umgebung des Brandes besondere Bedeutung zuzumessen. Die Abhängigkeit der Brandrate und der Aerosolentwicklung von den Parametern Luftfeuchtigkeit, Badtemperatur und Luftbewegung in Brandnähe ist zu untersuchen. Für die Auswertung der Untersuchungsergebnisse sind die notwendigen Analysen durchzuführen.

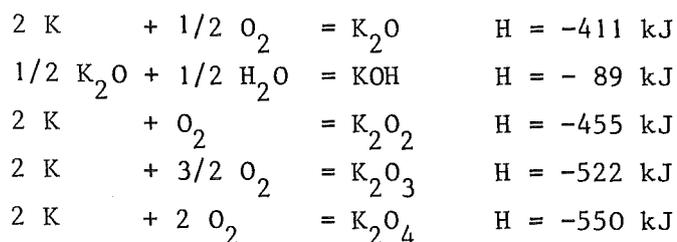
Bereits von anderen Autoren veröffentlichte Werte sind mit den eigenen Versuchsergebnissen zu vergleichen und in Beziehung zu setzen. Das für Natriumbrände erfolgreich getestete Graphitlöschpulver [2] ist auf seine Brauchbarkeit beim evtl. Einsatz bei Kalium- oder Lithium-Bränden zu untersuchen.

2. Literaturstudie

Aus der den Verfassern zugänglichen Literatur ist folgendes zu erwähnen:

2.1 Kalium:

Beim Verbrennen von Kalium an der Luft können sich verschiedene Oxide und Peroxide bilden. Mit dem in der Luft enthaltenen Stickstoff reagiert Kalium nicht. Durch Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid gehen die Oxide in Kaliumhydroxid und Kaliumcarbonat über. Folgende Reaktionen sind möglich [3,4]:



Welche der genannten Reaktionen unter welchen Bedingungen bei der Reaktion von Kalium mit Luft den Vorrang besitzt, ist in der Literatur nicht angegeben. Zu Beginn der Reaktion mit Luft soll sich ein Suboxid bilden, das eine Verbindung von Kaliumoxid mit überschüssigem Kalium darstellt.

In [3] und [4] sind nur allgemeine Beschreibungen der Reaktion von Kalium mit Luft bzw. Sauerstoff zu finden.

Kalium verbrennt an reinem Sauerstoff mit hellvioletter Flamme unter Bildung von Peroxiden. An Luft ist Kalium leicht entzündlich und reagiert zu verschiedenen Oxiden. Luftfeuchtigkeit scheint die Reaktion zu beschleunigen, nähere Angaben sind jedoch nicht gemacht.

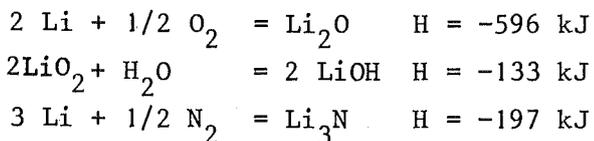
Über Brandversuche mit Kalium konnte keine Literatur gefunden werden, so daß keine Werte über Lachentemperatur und Reaktionstemperatur vorliegen. Theoretische Betrachtungen des Brandverlaufes sind ebenfalls nicht gefunden worden.

Nachfolgende Tabelle und die Abb. 1 und 2 zeigen die wichtigsten chemischen und physikalischen Werte, die für diese Untersuchungen **relevant sind**.

Schmelzpunkt	63,5 °C
Siedepunkt	762,2 °C
Schmelzwärme	60,68 ± 1,25 J/g-Atom [1]
Verdampfungswärme	86286 J/g-Atom [1]

2.2 Lithium:

Lithium verbrennt an Luft zu reinem Lithiumoxid und bildet Peroxide nur in Spuren. Außerdem entsteht in Luft Lithiumnitrid Li_3N . Die Umsetzung von Lithiumoxid in Lithiumhydroxid erfolgt nur sehr langsam, die Reaktion zu Carbonat findet praktisch nicht statt. Bei Verbrennung in reinem Stickstoff entsteht nur Lithiumnitrid [4]. Folgende Reaktionen sind möglich.



Schmelzpunkt	180,54 °C
Siedepunkt	1326,2 °C
Schmelzwärme	2887,2 ± 125,5 J/g-Atom [3]
Verdampfungswärme	148149,0 J/g-Atom [3]

Das Problem von Lithiumbränden wurde erstmals ausführlicher von D.A. Dube und M.S. Kazimi am Institute of Technology Massachusetts für Brände in geschlossenen Behältern theoretisch abgehandelt und die Theorie mit Durchführung einiger Versuche überprüft [5].

Dube und Kazimi hatten mit Hilfe eines Rechenprogramms CEC 71 die Konzentration möglicher Reaktionsprodukte bei Lithiumbränden und die Maximaltemperaturen der Brände berechnet. Sie erhielten als Hauptreaktionsprodukt Lithiumoxid und Spuren Lithiumhydroxid. Als Maximaltemperatur berechneten sie für Brände in Luft 2500 °K und für Brände in Stickstoff 1094 °K. Diese Werte konnten in den von ihnen durchgeführten Versuchen nicht bestätigt werden.

In den anschließend durchgeführten Versuchen stellten Dube und Kazimi fest, daß die Reaktion von Lithium mit Stickstoff durch die Anwesenheit von Sauerstoff sehr stark inhibiert wird, d.h., in reinem Stickstoff läuft die Bildung von Lithiumnitrid 10 bis 15 mal schneller ab als in Luft.

Für die Flammentemperatur eines Lithium-Luft-Brandes wurden je nach Luftfeuchtigkeit und Windgeschwindigkeit Werte zwischen 1044 °K und 1367 °K gefunden (2,5 cm über der Oberfläche gemessen).

Ein von Dube und Kazimi entwickeltes FORTRAN-Programm dient zur Berechnung von Druck- und Temperaturverläufen bei Lithiumbränden in geschlossenen Behältern.

Das Verhalten von Lithium bei verschiedenen Temperaturen wurde ausführlicher von D.W. Jeppson am Hanford Engineering Development Laboratory Richland untersucht [6]. Er führte mehrere Versuche in Luft, Stickstoff und Kohlendioxid in einem geschlossenen Behälter durch. Dieser Behälter enthielt die Brandschale, in die das zuvor aufgeheizte Lithium eingebracht wurde. Schale und Behälter waren an verschiedenen Stellen mit Thermoelementen bestückt. Aus dem Behälter konnten während des Versuches Gasproben entnommen werden, die dann auf ihren Gehalt an Aerosolen, Sauerstoff und Stickstoff untersucht wurden.

Die gesamten Ergebnisse von Jeppson [6 u. 7] sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Eine Reaktion mit Kohlendioxid findet praktisch nicht statt.

Jeppson führte außerdem Untersuchungen durch, wie sich Lithium gegenüber einigen anorganischen Verbindungen verhält, die eventuell zur Wärmeisolation von Rohrleitungen, Behältern etc. in Frage kommen. Am beständigsten zeigten sich dabei Siliconnitrid und Thoriumoxid/Yttriumoxid (im Mischungsverhältnis 93/7) auch bei höheren Temperaturen. Die Versuche wurden unter Schutzgas Argon durchgeführt.

Eine von Jeppson entwickelte Anlage zur Filterung von Lithiumaerosolen konnte sich in der Praxis bewähren und erbrachte eine entscheidende Verringerung der Aerosoldichte.

3. Versuchsprogramm

Mit Kalium und Lithium wurden jeweils Versuche in hoher und reduzierter Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Reduzierung der Luftfeuchtigkeit erfolgte mit Phosphorpentoxid (P_4O_{10}). Bei den Kaliumbränden wurde die niedrigste Luftfeuchtigkeit mit 22 % relative Luftfeuchte und bei den Lithiumbränden mit 16 % erreicht.

Die Versuchsnummern, die Anzahl der durchgeführten Versuche und die eingestellten Parameter sind aus nachfolgender Auflistung zu entnehmen.

In feuchter Luft wurden folgende Versuche mit sonst verschiedenen Parametern durchgeführt:

3.1 Kalium

- KL-1 ^{*}: 100 g Kalium bei ca. 430 °C in der Schale "A"
- KL-2 : analog KL-1 (ca. 410 °C)
- KL-3 : 100 g Kalium bei ca. 640 °C in der Schale "A"
- KL-4 : analog KL-3 (ca. 670 °C)
- KL 7 : 200 g Kalium bei ca. 400 °C in der Schale "A"
- KL-8 : analog KL-7 (ca. 410 °C)
- KL-9 : 400 g Kalium bei ca. 410 °C in der Schale "B"
- KL-10 : 200 g Kalium bei ca. 600 °C in der Schale "A"
- KL-11 : analog KL-10 (ca. 680 °C)
- KL-V1 : Aufgießen von 200 g Kalium bei ca. 400 °C auf Schale "B"
mit spezieller Abdeckung
- KL-V2 : Aufgießen von 200 g Kalium bei ca. 600 °C auf Schale "B"
mit spezieller Abdeckung

Versuche in Luft mit reduzierter Luftfeuchtigkeit:

In Luft mit reduzierter Luftfeuchtigkeit wurden zwei Versuche durchgeführt, die den direkten Vergleich mit den Versuchen KL-7 und KL-8 zulassen:

- KL-5 : 200 g Kalium bei ca. 400 °C in der Schale "A"
- KL-6 : 200 g Kalium bei ca. 400 °C in der Schale "A"

* KL = Kalium-Brand in Luft

Die Luftfeuchtigkeit in der Glove-Box wurde mit Hilfe von Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) auf Werte von 35 % bzw. 22 % relative Luftfeuchte reduziert.

3.2 Lithium

Versuche in feuchter Luft

- LL-1 ^x: 100 g Lithium bei ca. 410 °C in der Schale "B"
LL-2 : analog LL-1 (ca. 400 °C)
LL-3 : 100 g Lithium bei ca. 640 °C in der Schale "B"
LL-4 : analog LL-3 (ca. 600 °C)
LL-7 : 50 g Lithium bei ca. 400 °C in der Schale "A"
LL-8 : analog LL-7
LL-9 : 100 g Lithium bei ca. 430 °C in der Schale "A"
LL-10 : analog LL-9 (ca. 410 °C)

Versuche in Luft mit reduzierter Luftfeuchtigkeit:

- LL-5 : 100 g Lithium bei ca. 410 °C in der Schale "B"
LL-6 : 100 g Lithium bei ca. 400 °C in der Schale "B"

Versuche in Stickstoff (techn.):

Während der Versuche wurde die Box ständig mit Stickstoff bei einem Überdruck von wenigen Torr gespült. Wie aus der Literatur bekannt und in einem Vorversuch (LN-1) bestätigt, reagiert Lithium in Stickstoff erst oberhalb 500 °C so heftig, daß es zu einem Brand kommt. Versuche bei 400 °C wurden aus diesem Grund nicht durchgeführt.

- LN-1 ^x : 100 Lithium bei ca. 420 °C in der Schale "B"
(Vorversuch)
LN-2 : 100 g Lithium bei ca. 600 °C in der Schale "B"
vor dem Aufheizen unter der Abdeckung mit Argon gespült

* LL = Lithium-Brand in Luft

* LN = Lithium-Reaktion in Stickstoff

Wirkung von Graphitlöschpulver bei der Bekämpfung von Kalium- und Lithiumbränden:

Anwendung bei Kaliumbränden:

Hierzu wurde ein Versuch durchgeführt:

GK-1 * : 200 g Kalium bei ca. 500 °C in der Schale "B"

Bei diesem Versuch soll vor allem die Menge an Graphitlöschpulver bestimmt werden, die notwendig ist, einen Lachenbrand sicher abzudecken und zu löschen.

Anwendung bei Lithiumbränden:

Auch hierzu wurde nur ein Versuch durchgeführt:

GL-1 * : 100 g Lithium bei ca. 500 °C in der Schale "B"

4. Versuchsaufbau und Durchführung

4.1 Versuchsaufbau - Brandschalen

Der Versuchsaufbau in seiner gesamten Anordnung ist aus Abb. 5 zu ersehen. Den unterschiedlichen Aufbau für Kalium- und Lithiumbrände zeigen die Abbildungen 6 und 7. Während bei den Kaliumbränden eine Ausfilterung der beim Brand entstehenden Aerosole möglich war, war dies bei den Lithiumbränden wegen der großen Wärmeentwicklung nicht möglich.

Die verwendeten Brandschalen bestanden aus Edelstahl (Werkstoff 4301) 2 mm stark. Die Grundfläche der Schale "A" betrug 81 cm², die der größeren Schale "B" 196 cm². Die Randhöhe beider Schalen betrug 54 mm. Die Schalen waren mit einer Bodenbeheizung, welche nach unten isoliert war, versehen. Ein in die Außenwand eingeschweißtes Schutzrohr diente zur Aufnahme eines Thermoelements.

4.2 Meßtechnik

Temperaturen, Luftfeuchte und Gewichte

Die Temperaturen während des Versuchsablaufs wurden mit Thermoelementen (TE) 1 mm gemessen und auf einem Sechskanalschreiber registriert.

Die Darstellung (Abb. 1 bis 18) erfolgte mit Hilfe eines graphischen Systems.

* GL = Lithium-Reaktion, Lösversuch mit Graphit

Die Messung der Luftfeuchte geschah mit Hilfe eines Haarhygrometers. Zeitliche Änderungen wurden mit einer Stoppuhr verfolgt und die einzelnen Werte notiert. Wegen der beträchtlichen Verzögerung in der Anzeige des Haarhygrometers, evtl. noch verstärkt durch abgelagerte Aerosole geben diese Meßwerte nur einen groben Anhaltspunkt für die zeitliche Änderung der Luftfeuchte in der Umgebung des Brandes. Nach den Versuchen wurde das Haarhygrometer geeicht, um einen möglichen Einfluß von Kalium- und Lithiumbrandprodukten auf die Meßergebnisse abschätzen zu können. Ein Nachjustieren war jedoch nicht erforderlich.

Die Brandschale wurde vor und nach dem Brand gewogen. Mit der Angabe der Einwaage und dem Ergebnis der Analyse der Brandrückstände läßt sich die Gesamtmenge an Aerosolen berechnen. Die Korrosion der Brandschale konnte durch die Wägung berücksichtigt werden.

Brandrate und Aerosolentwicklung

Brandrate und Aerosolentwicklung konnten nur integral über den gesamten Versuch bestimmt werden, da während des Versuchs kein Zugang zur Box möglich war. Die Gesamtmenge an entstandenen Aerosolen wurde aus der Gewichtsänderung der Schale während des Brandes und der Zusammensetzung der Brandrückstände berechnet.

Brandrückstände und Aerosole

Da es sich bei den Brandrückständen nicht um homogene Substanzen handelt, sollte mit einer wenig aufwendigen Analysenmethode die ungefähre Zusammensetzung der Brandrückstände ermittelt werden. Der Peroxidgehalt in den Rückständen und Aerosolen wurde durch jodometrische Titration bestimmt. Der Gesamtgehalt an Kalium bzw. Lithium wurde durch Titration mit Salzsäure ermittelt. Aus dem Ergebnis dieser Titration läßt sich außerdem die Verteilung zwischen Oxid und Hydroxid bestimmen. Als Kristallwasser gebundene Feuchtigkeit wird bei dieser Methode als Hydroxid gedeutet.

Der unlösliche Teil in den Brandrückständen (Eisen- und Chromoxid) wurden durch Abfiltrieren, Trocknen und Wiegen bestimmt. Das bei Lithiumbränden entstehende Lithiumnitrid wurde über das sich in Wasser bildende Ammonium mit einer Ammoniumbestimmung nach Kjeldahl bestimmt.

4.3 Versuchsdurchführung

Nach Aufbau der Versuchsanlage wurde die abgewogene Menge Metall in die Brandschale gebracht und die abgedeckte Schale mit Argon gespült, um eine verfrühte Reaktion so weit wie möglich zu unterbinden.

Für die Versuche wurde Kalium in Zylinderform unter Mineralöl in Dosen zu je 100 g verwendet. Das Mineralöl wurde vor dem Versuch möglichst vollständig entfernt.

Für die Brandversuche mit Lithium wurde Lithiumdraht mit 10 mm Durchmesser, verpackt in Dosen unter Schutzgas, und Lithium in Blöcken, ebenfalls in Dosen unter Schutzgas, verwendet. Die Dosen enthielten jeweils 100 g bzw. 50 g Metall.

Nach Verschließen der Box wurde die Brandschale mit dem Metall auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt. Der Wärmeverlust der Schale wurde gemessen.

Nach Erreichen der Temperatur wurde die Heizung abgeschaltet, die Abdeckung der Schale entfernt und ein Thermoelement auf die Metalloberfläche abgesenkt. Während des gesamten Versuches wurden Temperaturen und die Luftfeuchtigkeit in der Box gemessen und registriert.

Nach Brandende und Abkühlen der Reaktionsprodukte wurden Proben von Aerosolen und Brandrückständen entnommen und analysiert. Die Box wurde nach jedem Versuch gründlich gereinigt, um Resultatsverfälschungen auszuschließen.

5. Versuchsergebnisse

Bei allen durchgeführten Versuchen handelte es sich um Lachenbrände. Die Änderung des Gasinhaltes der Box durch die thermische Ausdehnung der Gase wurde bei keinem der durchgeführten Versuche berücksichtigt. Da die Temperatur des Gases in der Box bei Brandversuchen mit dem gleichen Metall etwa gleich hoch ist, bleibt die Vergleichbarkeit der Versuche dennoch erhalten.

Das Erstellen einer Wärmebilanz war nur bedingt möglich, da es sich bei der Box um kein geschlossenes System (Gasverlust beim Erwärmen, Gaszutritt beim Abkühlen) handelt. Außerdem war es nicht möglich den Wärmeaustausch über die Wandungen der Box meßtechnisch zu erfassen.

5.1 Brandverhalten von Kalium

Die Ausgangsbedingungen und Ergebnisse der einzelnen Versuche zum Brandverhalten von Kalium sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Beobachtungen zum Brand

In einem zusätzlichen Vorversuch wurde festgestellt, daß Kalium erst oberhalb von ca. 250 °C nach mechanischem Zerstören der Oxidhaut auf der Oberfläche so

mit Luft reagiert, daß eine Temperaturerhöhung durch die entstehende Reaktionswärme auftritt. Bei den zwischen 400 °C und 680 °C durchgeführten Versuchen breitete sich nach Entfernen der Abdeckung sehr rasch ein Brand mit heller Rotglut und unter starker Aerosolentwicklung aus.

Die Geschwindigkeit, mit der sich der Brand über die Oberfläche ausbreitet, hängt von der vorgegebenen Starttemperatur und von der Luftfeuchtigkeit in der Box ab. Bei den Versuchen um ca. 400 °C breitete sich der Brand von einzelnen Stellen ausgehend während ca. 30-60 sec über die gesamte Oberfläche aus. Bei den Versuchen oberhalb 600 °C glühte nach Entfernen der Abdeckung sofort die gesamte Oberfläche hellrot auf. Bei den Versuchen KL-5 und KL-6 in getrockneter Luft benötigte der Brand ca. 2-3 min, um sich über die Oberfläche auszubreiten. In der Stärke der Aerosolentwicklung konnten visuell keine Unterschiede festgestellt werden.

Bei den Versuchen KL-8, KL-9 und KL-10 wurde zu Brandbeginn an einzelnen Stellen eine hellviolette Flamme beobachtet, wie sie bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff auftritt. Ebenfalls zu Beginn des Brandes wurde bei den Versuchen KL-2 und KL-10 ein geringes Versprühen von glühenden Metalltröpfchen beobachtet.

Temperaturverlauf (s. z.B. Abb. 10)

Die Metallache heizte sich durch die entstehende Reaktionswärme durchschnittlich bis ca. 620 °C auf und blieb dann während des gesamten Brandes in einem Bereich von ± 20 °C stehen. Erst gegen Ende des Brandes, wenn die absinkende Metalloberfläche und damit die Reaktionszone das Thermoelement 1 erreichten, stieg die Temperatur nochmals an. Hier wurden dann Temperaturen bis über den Siedepunkt des Kaliums gemessen (800 °C im Versuch KL-3).

Eine konstante Lachentemperatur bei 620 °C ± 20 °C stellte sich auch ein, wenn eine höhere Ausgangstemperatur gewählt wurde (vgl. Versuch KL-11). Ein Einfluß von Luftfeuchtigkeit und Luftbewegung über der Metallache auf die Lachentemperatur während des Brandes wurde nicht offensichtlich.

Brandrate

Bei den Brandversuchen in Luft mit höherer Luftfeuchtigkeit lag die Brandrate bei 45-50 kg/h m². Durch Verringerung der Luftfeuchtigkeit wird die Brandrate auf 10-20 % niedrigere Werte reduziert. Bei niedrigen Starttemperaturen hat eine höhere Luftbewegung über der Lache, vermutlich durch das Anheizen des

Brandes bedingt, einen großen Einfluß auf die Brandrate (vgl. KL-7 und KL-8). Bei Starttemperaturen in der Nähe der später erreichten Lachentemperatur ist der Einfluß nur gering. Bei größeren Flächenbränden ist die Brandrate durch die gezwungener Maßen gegebene Sauerstoffverarmung über der Lache niedriger. Dies deutet sich auch in Versuch KL-9 an (31 kg/h m^2 bei doppelter Fläche und gleicher Lachenhöhe im Vergleich zu Versuch KL-7 mit 46 kg/h m^2).

Aerosole

Unabhängig von der Luftfeuchtigkeit, Starttemperatur und Luftbewegung über der Lache gehen durchschnittlich 36 % des eingesetzten Kaliums in Aerosole über. Die Brandschale erfährt dennoch durch Anlagerung von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit an das zurückbleibende Kalium nur eine geringe Gewichtsveränderung von maximal $\pm 19 \text{ g/100 g}$ Einwaage.

Wärmebilanz

Repräsentativ für die durchgeführten Versuche wurde für die Versuche KL-7, KL-10 und KL-6 eine einfache Wärmebilanz (Tab. 6) aufgestellt. Es wurde hierbei ausschließlich mit zeitlichen Mittelwerten gerechnet, d.h. keine Integrale gelöst. Die gesamte, frei gewordene Reaktionswärme wurde in folgende Komponenten zerlegt:

- Benötigte Wärme zum Aufheizen der Schale und des Kaliums von der Starttemperatur bis zur mittleren Brandtemperatur
- Wärmeverlust der Schale über die Wandung und die Isolierung während des Brandes
- Über die Aerosole und die Metalloberfläche abgegebene Wärme (Restbetrag zur Reaktionswärme)

Die Brandtemperatur wurde zwischen Brandbeginn und Brandende punktweise aus der Schreibeurve abgelesen und zur mittleren Brandtemperatur arithmetisch gemittelt. Die mittlere Reaktionswärme wurde anteilig aus den Reaktionswärmen zu den einzelnen Reaktionsprodukten errechnet. Die im letzten Punkt zusammengefaßten Wärmen konnten nicht weiter aufgeschlüsselt werden, da in der Literatur die Wärmekapazitäten von Kaliumperoxid, Kaliumoxid und Kaliumhydroxid nicht gefunden wurden. Sind diese Werte bekannt, so kann nach Berechnung der mittleren Wärmekapazität der Aerosole folgende Überlegung nachvollzogen werden:

Die Aerosole entstehen bei der Reaktionstemperatur (ca. 770-800 °C) an der Oberfläche des Kaliums, lösen sich von der Oberfläche mit dieser Temperatur und geben ihre Wärme, durch das geringe Massenverhältnis Aerosole zu vorhandener Luft bedingt, sehr rasch an die umgebende Luft ab. Somit kann die Differenz des Wärmehalts der Aerosole zwischen ca. 800 °C und der resultierenden Lufttemperatur in der Box als Wärmemenge betrachtet werden, die durch die Aerosole an die Luft übertragen wird. Den Restbetrag bildet dann die von der Oberfläche durch Strahlung abgegebene Wärme.

Die Ergebnisse der Wärmebilanz sind in der Tab. 6 zusammengefaßt.

Schutzsystem

Zur Wirkung der speziellen Abdeckung, wie in Abb. 8 skizziert, haben die Versuche KL-V1 (Abb. 31 u. 32) und KL-V2 gezeigt, daß diese zur Eindämmung von Kaliumlachenbränden durchaus geeignet ist. Nach Aufgießen des Metalls erfolgte in der Schale unter der Abdeckung sowohl bei 400 °C als auch bei 600 °C ein rasches Abkühlen des Kaliums ohne weiteren Brand. Bei Entfernen der Abdeckung, auch bei vollständigem Abkühlen, setzte allerdings wieder eine heftige Reaktion ein, die zum Schmelzen des Kaliums und zur vollständigen Verbrennung führte. Es entstanden jedoch keine Aerosole mehr (Abb. 33).

Brandrückstände

Die chemische Analyse der Rückstände und Aerosole läßt keine Zusammenhänge zwischen vorgegebenen Parametern und Ergebnissen erkennen. Die Rückstände bestehen zum Großteil aus Kaliumoxid und Kaliumhydroxid, die Aerosole aus Kaliumperoxid und Kaliumhydroxid. Die Rückstände enthalten ca. 10 % unlösliche Substanzen, die aus Chrom-, Nickel- und Eisenoxid bestehen. Sie stammen aus Reaktionen mit der Schalenwandung.

Die angegebenen Analysenwerte (Tab. 4,5) können nur einen sehr groben Anhaltspunkt für die tatsächliche Zusammensetzung von Brandrückständen und Aerosolen nach dem Brand geben, da zum einen zwischen Brandende und Probennahme meist mehr als zwei Stunden vergingen (Probennahme erst nach Abkühlen der Schale, Absetzen der Aerosole und Fotografieren der Schale möglich) und zum anderen beim Einwiegen der Analysen ein Arbeiten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit nicht möglich war, so daß die Proben hierbei bereits größere Mengen Feuchtigkeit absorbierten.

Die gebildeten Aerosole sind sehr stark hygroskopisch und bilden bereits nach wenigen Sekunden an offener Luft eine weiße flüssige Masse. Noch trockene Aerosole reagieren mit Wasser sehr heftig unter starkem Schäumen. Auch die Rückstände sind sehr hygroskopisch und bilden nach wenigen Minuten an Luft eine braune, zähflüssige Masse. Gibt man größere Mengen in Wasser, findet eine heftige Reaktion statt, die von starkem Aufschäumen (bei ca. 5-50 g) über Verspritzen von siedendem Wasser und Rückständen (bei ca. 50-100 g) bis zu explosionsähnlichem Verdampfen von Wasser und Verspritzen von Rückständen (bei mehreren hundert Gramm) reichen kann. Mit Papier, Zellstoff und Holz können die Brandrückstände von Kaliumbränden zur Selbstentzündung führen.

5.2. Brandverhalten von Lithium an Luft

Die Ergebnisse zu den durchgeführten Versuchen sind in den Tabellen 7 bis 10 zusammengestellt.

Beobachtungen zum Brand

In einem durchgeführten Vorversuch wurde festgestellt, daß Lithium trotz mechanischem Zerstoren der Oberfläche erst oberhalb ca. 350 °C mit Luft so heftig reagiert, daß die gebildete Reaktionswärme ausreicht, eine Temperaturerhöhung im Metall zu bewirken. Bei 400 °C schützt die Oxidschicht auf der Oberfläche das Metall noch vor einem spontanen Brandbeginn. Erst nach mechanischem Aufreißen der Oxidhaut beginnt der Brand sich langsam auszubreiten. Oberhalb von ca. 500 °C setzt der Brand sofort nach Entfernen der Abdeckung ein. Der Brand breitet sich mit im Vergleich zum Kalium niedriger Geschwindigkeit meist von einzelnen Punkten aus unter starker Aerosolentwicklung über die gesamte Oberfläche aus. Das Metall leuchtet dabei hell weiß, bläht sehr stark auf, kriecht an der Schalenwand empor in die Isolierung und nimmt bis zum Brandende etwa das doppelte bis dreifache Volumen ein.

Die Geschwindigkeit mit der sich der Brand über die Oberfläche ausbreitet hängt, außer von der Starttemperatur, noch von der Luftfeuchtigkeit ab. Diese Abhängigkeit ist aber nur visuell und nicht meßtechnisch zu erfassen.

Bei einzelnen Versuchen (extrem bei Versuch LL-4) begann das Metall bereits unter der Abdeckung zu brennen. Dies läßt sich in den Temperaturkurven daran erkennen, daß ab einem bestimmten Punkt in der Anheizphase Thermoelement 1 höhere Werte als Thermoelement 2 anzeigt. Auf die erhaltenen Ergebnisse dürfte dies allerdings keinen allzu großen Einfluß gehabt haben.

Temperaturverlauf (s. z.B. Abb. 13)

Durch die frei werdende Reaktionswärme wurde die Metallache auf durchschnittlich 1070°C aufgeheizt. Die gemessenen Maximaltemperaturen lagen um $10\text{-}20^{\circ}\text{C}$ höher. Eine Reduzierung der Luftfeuchtigkeit in der Box vor Versuchsbeginn hatte keinen Einfluß auf die Lachentemperatur während des Brandes.

Brandrate

Die durchgeführten Versuche lassen darauf schließen, daß die Brandrate sehr stark von der Oberfläche der Lache abhängt. Der Vergleich von Versuch LL-1 und LL-2 mit 28 bzw. 27 kg/h m^2 und Versuch LL-7 und LL-8 mit 42 bzw. 33 kg/h m^2 bei ungefähr gleicher Lachenhöhe zeigen dies deutlich. Eine Abhängigkeit der Brandrate von der Luftfeuchtigkeit wurde nicht gefunden.

Aerosole

Die Aerosolentwicklung während des Brandes lag bei durchschnittlich 23% .

Die starke Streuung der erhaltenen Werte ist auf die nur sehr ungenauen Analysen zurückzuführen (auf Grund der sehr inhomogenen Rückstände und der nicht genau möglichen Einordnung der Rückstände in eine der angegebenen Schichten, wie sie in Tab. 9 und 10 angegeben sind).

Brandrückstände

Die Aerosole und Brandrückstände sind nur sehr wenig hygroskopisch. Die Aerosole reizen die Schleimhäute sehr stark und führen selbst in geringen, nicht sichtbaren Konzentrationen zu unangenehmem Reizhusten. Der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe) für LiH-Lithiumhydrid beträgt $0,025\text{ mg/m}^3$. Der MAK-Wert von Natrium beträgt z.B. 2 mg/m^3 . Die gleiche Eigenschaft zeigen Stäube der Brandrückstände. Aerosole und Brandrückstände reagieren nur träge mit Wasser, die Brandrückstände benötigen für den Lösungsvorgang sogar mehrere Stunden. Beim Lösen der Rückstände ist leichter Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen.

Die Analyse der Rückstände und Aerosole läßt wie beim Kalium keine Zusammenhänge zwischen vorgegebenen Parametern und Ergebnissen erkennen. Die Aerosole bestehen hauptsächlich aus Lithiumhydroxid, die Brandrückstände hauptsächlich aus Lithiumoxid, mit geringen Anteilen von Lithiumnitrid in der mittleren und unteren Schicht. Die einzelnen Ergebnisse streuen sehr stark, was auch auf die sehr unterschiedlichen Anteile an unlöslichen Rückständen (Eisen-, Chrom- und Nickeloxid aus der Schale) zurückzuführen ist.

Für die Versuche LL-2, LL-4 und LL-6 wurde ebenfalls eine einfache Wärmebilanz aufgestellt (s. Tab. 11).

5.3 Reaktion des Lithiums mit Stickstoff

Beobachtungen zum Brand

Die Versuche zum Reaktionsverhalten von Lithium in reinem Stickstoff haben gezeigt, daß bei einer Starttemperatur um 600 °C die Affinität des Lithium zum Stickstoff bereits so groß ist, daß auch unter der Abdeckung die Reaktion zum Lithiumnitrid einsetzt und in kurzer Zeit vollständig abläuft. Setzt man Lithium erst bei 600 °C der Stickstoffatmosphäre aus, so reagiert es heftig unter leichter Aerosolentwicklung an der Oberfläche zu Lithiumnitrid ab. Die Oberfläche des Metalls leuchtet dabei dunkelrot auf und das gebildete Lithiumnitrid sinkt ständig nach unten.

Temperaturverlauf (s. z.B. Abb. 16)

Durch die Reaktionswärme wurden in beiden Versuchen Lachentemperaturen von 800 °C und eine Maximaltemperatur von 830 °C bzw. 820 °C erreicht. Die bei Versuch LN-2 zusätzlich eingeschaltete Heizung hatte dabei keinen Einfluß. Diese Werte sind mit den in der Literatur angegebenen Werten [6] vergleichbar.

Reaktionsrate

Bei offener Lithiumreaktion in Stickstoff (Versuch LN-2) ergab sich eine Brandrate von 28 kg/h m². Dieser Wert kommt der Brandrate von Lithium in Luft sehr nahe. Die Aerosolentwicklung liegt aber mit 12 % der Einwaage an Lithium bedeutend niedriger als bei Lithium-Luft-Bränden.

Reaktionsrückstände

Der erhaltene Rückstand besteht zu nahezu 100 % aus Lithiumnitrid (Spuren von Lithiumhydroxid durch Feuchtigkeit). Er ist amorphem, dunkel rot glänzendem Aussehen. Bei dem abgedeckten Brand (Versuch LN-1) entsprach die Gewichtszunahme der Schale wegen der fehlenden Aerosolentwicklung nahezu der theoretischen Gewichtszunahme bei der Reaktion von Lithium zu Lithiumnitrid.

Bei allen durchgeführten Versuchen war zu beobachten, daß Lithium auch bei weit über dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen durch die Oberflächenspannung und die umgebende Oxidhaut seine ursprüngliche Form annähernd behält. Erst nach Zerstören dieser Oxidhaut kommt es zur Benetzung mit benachbartem Metall.

6. Zusammenfassung

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß sowohl Kalium wie auch Lithium bei den gewählten Temperaturen zwischen 400 °C und 680 °C an Luft, vergleichbar mit Natrium, eine sehr heftige, an der Oberfläche stattfindende Reaktion unter starker Aerosolentwicklung eingehen. Dabei liegt Natrium in seinem Brandverhalten entsprechend seiner Elektronegativität und seiner Affinität zum Sauerstoff zwischen dem Brandverhalten von Lithium und Kalium. Kalium beginnt zwar bereits bei niedrigerer Temperatur zu reagieren, Lithium zeigt aber die heftigere Reaktion.

Durch die Reaktion heizten sich die Metalllachen bei den Bränden an Luft beim Einsatz von Kalium durchschnittlich auf ca. 620 °C bei Lithium auf 1070 °C auf. Bei der Lithium-Stickstoff-Reaktion wurden 800 °C erreicht. Ein Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Lachentemperatur wurde nicht beobachtet. Bei den Brandversuchen mit Kalium in Luft mit höherer Luftfeuchtigkeit lag die Brandrate bei 45-50 kg/h m². Bei niedriger Luftfeuchtigkeit wird die Brandrate um 10-20 % reduziert. Bei größeren Flächenbränden ist die Brandrate niedriger. Unabhängig von der Luftfeuchtigkeit, von Starttemperatur und Luftbewegung über der Lache gehen durchschnittlich 36 % des eingesetzten Kaliums in Aerosole über. Zur Wirkung der speziellen Abdeckung, wie in Abb. 8 skizziert, haben die Versuche gezeigt, daß diese zur Eindämmung von Kaliumlachenbränden durchaus geeignet ist.

Die durchgeführten Lithium-Brandversuche lassen darauf schließen, daß die Brandrate sehr stark von der Oberfläche der Lache abhängt. Der Vergleich von Versuch LL-1 und LL-2 mit 28 bzw. 27 kg/h m² und Versuch LL-7 und LL-8 mit 42 bzw. 33 kg/h m² bei ungefähr gleicher Lachenhöhe zeigen dies deutlich. Eine Abhängigkeit der Brandrate von der Luftfeuchtigkeit wurde nicht gefunden. Die Aerosolentwicklung lag bei durchschnittlich 23 % des eingesetzten Li.

Bei offener Lithiumreaktion in Stickstoff (Versuch LN-2) ergab sich eine Reaktionsrate von 28 kg/m²h. Dieser Wert kommt der Brandrate von Lithium in Luft sehr nahe. die Aerosolentwicklung liegt aber mit 12 % der Einwaage an Lithium bedeutend niedriger als bei Lithium-Luft-Bränden.

Die während des quasistationären Teils der Brände gemessenen Metallbadtemperaturen, entsprechen einem bestimmten Partialdruck, betrachtet in dem System Luft/Stickstoff bzw. Metallbad.

Ein Vergleich zeigt, daß die Dampfdrücke von Lithium, Natrium und Kalium bei den gemessenen Lachentemperaturen in der gleichen Größenordnung liegen. Die Abweichungen in den Dampfdrücken entsprechen lediglich einer Temperaturverschiebung von maximal 20 °C.

	Lithium	/	Natrium	/	Kalium
Temperatur in °C	900		740		620
Dampfdruck in Torr	94		166		133

Die Ergebnisse zum Brandverhalten von Lithium stimmen sehr gut mit bereits veröffentlichten Werten [6] aus Versuchen mit höherer Einwaage überein. Sie dürften demnach auch auf noch größere Lachenbrände übertragen werden können.

Dennoch dürften größere Lachenbrände mit Lithium in Luft-Atmosphäre, insbesondere zur Entwicklung von passiven Schutzsystemen zur Vervollständigung des Bildes des Reaktionsverhaltens notwendig sein. Dabei wird auch besondere Bedeutung der Filterung der Aerosole [6] zukommen müssen. Wenn in Zukunft flüssiges Lithium in größerem Maße eingesetzt wird, sind Untersuchungen über die Toxizität und die maximale Arbeitsplatzkonzentration der Aerosole (Lithiumoxid und Lithiumhydroxid) und Aufnahme der Werte in die entsprechenden Richtlinien dringend notwendig. Zum Personenschutz sind entsprechende Ausrüstungen und Verhaltensmaßnahmen zu entwickeln.

Die Ergebnisse der durchgeführten Kaliumlachenbrände zeigen untereinander sehr gute Übereinstimmung. Ob sich die erhaltenen Werte auch auf größere Lachenbrände übertragen lassen, müssen künftige Versuche zeigen. Darin sollte auch die Möglichkeit der Anwendung von Graphitlöschpulver zur Brandbekämpfung weiter untersucht werden.

Sowohl bei Kalium als auch bei Lithium lagen in der uns zugänglichen Literatur keine Berichte über durchgeführte Spritzbrände und Brände an Rohrleitungen vor. Versuche hierzu dürften für die Zukunft ebenfalls von Interesse sein.

Die bei den Kalium- und Lithiumbränden erhaltenen Brandrückstände zeigten ebenso wie die Aerosole ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während bei Kaliumbränden ein bei der erreichten Lachtemperatur flüssiger Rückstand gebildet wird, der dann zu sehr festen Reaktionsprodukten führt, entstehen bei der Reaktion von Lithium mit Luft feste Reaktionsprodukte, die sich aufblähen. Bei der Reaktion von Lithium mit Stickstoff entstehen zwar auch feste Produkte, die aber von der Oberfläche nach unten absinken. Außerdem sind Brandrückstände und Aerosole von Kalium- und Lithiumbränden unterschiedlich hygroskopisch.

Heftige Korrosion an den Brandschalen wurde insbesondere bei den Lithiumbränden beobachtet. Werkstoffe für Auffang- und Schutzsysteme müssen daher sorgfältig ausgewählt und erprobt werden.

7. Literaturverzeichnis

- [1] F.Huber, P.Menzenhauer, W.Peppler, W.Till:
"Verhalten von Natrium-Bränden und Erprobung von Schutzsystemen"
April 1974, Institut für Reaktorentwicklung, Kernforschungszentrum
Karlsruhe, KfK-Bericht 1970
- [2] P.Menzenhauer, G.Ochs, W.Peppler:
"Erprobung eines Löschpulvers auf Basis von Graphit für Flüssig-
metallbrände". Institut für Reaktorentwicklung, Kernforschungszent-
rum Karlsruhe, KfK-Bericht 2525. Nov. 1977
- [3] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
8. Auflage, 1960, Band 20. Verlag Chemie Weinheim
- [4] Lehrbuch der anorganischen Chemie
A.F. Hollemann, E. Wiberg; 71-80. Auflage, 1971
Walter de Gruyter & Co., Berlin
- [5] D.A.Dube, M.S.Kazimi:
"Analysis of Design Strategies for Mitigating the Consequences
of Lithium Fire within Containment of Controlled Thermonuclear
Reactors", July 1978 MITNE-219
Massachusetts Inst. of. Tech., Cambridge, Dept. of Engineering
- [6] D.W.Jeppson:
"Interactions of Liquid Lithium with Various Atmospheres,
Concretes, and Insulating Materials; and Filtration of
Lithium Aerosols", June 1979 HEDL-TME-79-7
Hanford Engineering Development Laboratory, Richland
- [7] D.W.Jeppson, J.L.Ballif, W.W.Yuan, B.E.Chou:
"Lithium Literature Review; Lithium's Properties and
Interactions", April 1978 HEDL/TME/78/15
Hanford Engineering Development Laboratory, Richland
- [8] G.H.Bulmer:
"The Thermonuclear Fusion Reactor: Some Aspects of Lithium
Fire Safety", UKAEA , FTSG (M&C) (71) p.26, FRESG (71) p.3

[9]

W.E.Kastenberq, D.Okrent:

"Some Safety Considerations for Conceptual Tokamak Fusion Power Reactor", July 1978, EPRI-ER-546

University of California, Los Angeles, Energy and Kinetics Department, School of Engineering and Applied Science

[10]

"Brandverhalten von Kalium und Lithium"

Klaus Sonntag - Diplomarbeit Fachbereich Chemie Technik - Fachhochschule Mannheim. Durchgeföhrt im Kernforschungszentrum Karlsruhe. Institut für Reaktorentwicklung.

8. Anhang

Beschreibung des Versuchsablaufes der einzelnen Versuche

Der Ablauf der einzelnen Serien war sowohl bei den Kaliumbränden, Vers.-Nr. KL-1 bis 11, als auch bei den Lithiumbränden Vers.-Nr. LL-1 bis 11 untereinander vergleichsweise ähnlich. In diesem Bericht sind einige charakteristische Bilder des Versuchsablaufes enthalten, die einen Eindruck des Brandverhaltens vermitteln können (Abb. 19 bis 33).

Eine fotografische Dokumentation aller Versuche ist in [10] enthalten.

Kleine Verhaltensunterschiede, wie z.B. die Zeit vom Beginn einzelner brennender Stellen auf der Badoberfläche bis zur jeweiligen Gesamtbranddauer, sind nicht so gravierend, als daß man sie im einzelnen bewerten müßte. Sie sind aber wiederum so unterschiedlich, daß sie nachfolgend in einer Kurzbeschreibung vorgestellt werden. Typische Temperatur-Zeit-Verläufe sind für einige Versuche in den Abb. 9 bis 18 dargestellt. Die Versuche KL-V1 und KL-V2, sowie GK-1 und GL-2 sind vollständig beschrieben, da die Grundbedingungen anderer Art waren, wie bei den vorher erwähnten Versuchen.

KL-1

Nach Entfernen der Abdeckung (in den Abb. 9 bis 18 mit Start gekennzeichnet) beginnt das Kalium sofort an einzelnen Stellen an der Schalenwandung dunkelrot aufzuglühen. Unter Entwicklung von weiß-grauen Aerosolen breitet sich der Brand rasch aus. Nach ca. 1,5 min glüht die gesamte Oberfläche hellrot auf. Eine Flammenentwicklung im eigentlichen Sinn ist nicht zu beobachten. Die aufgezeichneten Temperaturen sind in Abb. 9 dargestellt.

KL-2

Während des Versuchs wurde die Heizung nicht abgeschaltet, um den Einfluß zusätzlicher Wärmezufuhr auf die Lachentemperatur zu untersuchen. Thermoelement 3 wurde nicht auf die Metalloberfläche abgesenkt (die Befestigung war verklemmt und konnte wegen der schweren Zugänglichkeit während des Brandes nicht gelöst werden; Abstand von der Oberfläche ca. 6 cm).

Der Brand greift nach Entfernen der Abdeckung (Abb. 19) von einzelnen Punkten aus in ca. 1 min auf die gesamte Oberfläche über. Sofort einsetzende starke Aerosolentwicklung; von der Oberfläche versprühen rot glühende Metalltropfen. Flammenentwicklung tritt nicht auf. Der in der Schale zurückbleibende Rückstand ist im Vergleich zu Versuch KL-1 nicht porös, sondern kompakt und sehr fest (Abb. 20).

KL-3

Sofort nach Entfernen der Abdeckung glüht die gesamte Oberfläche rot auf und starke Aerosolentwicklung setzt ein (Abb. 21). Es tritt keine Flammenentwicklung und kein Versprühen von Metall auf. Der Brandrückstand ist weniger porös als im Versuch KL-1.

KL-4

Die Starttemperatur wurde so hoch gewählt, um zu sehen, ob sich eine Lachentemperatur von 640 °C bis 650 °C auch einstellt, wenn die Ausgangstemperatur höher liegt. Eine noch höhere Starttemperatur war durch die Heizung bedingt nicht möglich.

Der Brand verlief gleich dem in Versuch KL-3.

KL-7

Sofort nach Entfernen der Abdeckung reißt die Oxidhaut auf der Metalloberfläche auf und von einzelnen Stellen auf der silber glänzenden Oberfläche aus breitet sich der Brand rasch aus. Nach ca. 2 min ist die gesamte Oberfläche rotglühend. Wie bei den zuvor durchgeführten Versuchen war eine starke Aerosolentwicklung zu beobachten. Temperaturverlauf des Brandes s. Abb. 10.

KL-8

Nach Entfernung der Abdeckung wird die Oberfläche zunächst silber glänzend (Abb. 22) und dann sofort rotglühend (Abb. 23). Es tritt sofort starke Aerosolentwicklung auf. Bis ca. 7 min nach Start werden zeitweise an verschiedenen Stellen blau-violette Flammen sichtbar. Der Brand erlischt nach 20,5 min. Der Brandrückstand ist nach dem Erlöschen des Brandes zum Teil noch flüssig, und erstarrt ca. 29 min nach dem Start zu einer festen Masse (Fp.: 470 °C). Vor Erstarren des flüssigen Rückstandes steigen kleine Bläschen auf, was im Endeffekt zu einem festen, bimssteinähnlichen Rückstand führt.

KL-9

Der Brandverlauf war identisch mit dem der Versuche KL-1 und KL-7. Zu Beginn des Brandes konnten bei diesem Versuch an einzelnen Stellen zeitweise blau-violette Flammen beobachtet werden.

KL-10

Bei diesem Versuch wurde wie bei Versuch KL-8 für erhöhte Luftkonvektion gesorgt, so daß ein direkter Vergleich mit diesem Versuch möglich ist. Belag

der Filtermatten mit Brandaerosolen (Abb. 24).

Nach Entfernen der Abdeckung wird die Oberfläche sofort rotglühend (Abb. 25). Während der ersten Minuten versprüht von einzelnen Stellen flüssiges, glühendes Kalium und blau-violette Flammen werden sichtbar.

Nach ca. 9 min läßt die Intensität des Brandes und der Aerosolentwicklung langsam nach. Nach 3 min ist der Brand erloschen. Temperaturverlauf s. Abb. 11.

KL-11

Der Brandverlauf konnte wegen der starken Aerosolentwicklung und der fehlenden Filterung der Luft nur sehr kurz beobachtet werden. Nach Entfernen der Abdeckung wurde die Metalloberfläche rotglühend. Es wurde kein Versprühen von Metall und keine Flamme beobachtet. Die Brandrückstände nach dem Abkühlen s. Abb. 26.

KL-5

Bei diesem Versuch wurde die Luft in der Box vor Versuchsbeginn mit Phosphor-pentoxid während ca. 20 Std. auf 35 % rel. Feuchte getrocknet. Die Luft wurde während des Versuchs nicht umgewälzt und nicht gefiltert (vgl. Versuch KL-11). Sonst wurde dieser Versuch analog Versuch KL-7 durchgeführt. Brandverlauf s. Abb. 12.

Nach Entfernen der Abdeckung breitete sich der Brand nur sehr langsam, innerhalb von ca. 4 min, über die gesamte Oberfläche aus. Von Beginn an war starke Aerosolentwicklung zu beobachten. Sonst war der Verlauf des Brandes wie bei Versuch KL-7.

KL-6

Dieser Versuch wurde analog Versuch KL-5 durchgeführt, jedoch wurde die Luft in der Box vor dem Versuch mit Phosphor-pentoxid während 60 Std. auf 23 % rel. Feuchte getrocknet.

Sofort nach Entfernen der Abdeckung setzt starke Aerosolentwicklung ein. Rotglut auf der Metalloberfläche ist während des gesamten Brandes nur an einzelnen Stellen sichtbar.

LL-1

Nach Entfernen der Abdeckung beginnt der Brand erst, nachdem die Oxidschicht auf der Oberfläche von Hand mechanisch zerstört wurde. Danach breiteten sich hell-weiße Flammen von mehreren Stellen über die gesamte Oberfläche aus. Während des Brandes blähte die Oberfläche stark auf. Von Beginn an war starke

Aerosolentwicklung zu beobachten. Die Box erwärmte sich während des Versuches auf 70-80 °C. Brandverlauf s. Abb. 13.

LL-2

Eintauchen von Thermoelement 3 in die Metalloberfläche führte zum Zerstören der Oxidhaut auf der Oberfläche und zu einem spontanen Brandbeginn (Abb. 28). Von diesem Thermoelement breitete sich der Brand unter starker Aerosolentwicklung langsam über die gesamte Oberfläche aus. Dabei blähte die Oberfläche wieder stark auf und kroch an der Schalenwandung bis in die Isolierung hoch (Abb. 29). Die unzerstörte Oberfläche zeigt Abb. 27.

LL-3

Sofort nach Entfernen der Abdeckung beginnt der Brand von einzelnen Stellen aus sich unter Aufblähen der Oberfläche und unter starker Aerosolentwicklung auszubreiten.

LL-4

Dieser Versuch sollte ursprünglich bei 600 °C durchgeführt werden, da aber das Metall bei 480 °C unter der Abdeckung zu brennen begann, wurde bereits zu diesem Zeitpunkt die Abdeckung entfernt. Der Brand breitete sich rasch über die gesamte Oberfläche aus. Das Lithium kroch am Schalenrand empor und brannte auf der Isolierung weiter.

LL-7

Erst nach Zerstören der Oxidhaut breitete sich der Brand von diesem Punkt aus unter starker Aerosolentwicklung mit hell-weißer Flamme langsam über die gesamte Oberfläche aus. Das brennende Metall kriecht dabei an der Schalenwand hoch und bläht dabei stark auf.

LL-8

Der Brandverlauf ist identisch mit dem in Versuch LL-7. Brandverlauf s. Abb. 14.

LL-9

Nach Entfernen der Abdeckung breitete sich der Brand von einzelnen Stellen ausgehend, auch ohne Zerstören der Oxidhaut unter starker Aerosolentwicklung über die gesamte Oberfläche aus.

LL-10

Erst nach mechanischem Zerstören der Oxidhaut breitete sich der Brand langsam unter starker Aerosolentwicklung über die gesamte Oberfläche aus. Beim Eintauchen von Thermoelement 3 traten hell-weiße Flammen auf. Nach ca. 6 min begann das brennende Metall zu versprühen. Weißglühende Funken sprühten bis zu 40 cm hoch. Brandverlauf s. Abb. 15.

LL-5

Der Brand breitete sich sehr langsam von einigen Stellen aus unter starker Aerosolentwicklung über die gesamte Oberfläche aus.

LL-6

Bei diesem Versuch war Thermoelement 1 defekt, die Temperatur in der Lache konnte daher nicht direkt gemessen werden. Thermoelement 2 am Boden der Schale gibt aber diesen Wert annähernd wieder.

Der Brandverlauf war identisch mit dem bei Versuch LL-5.

LN-1

Vor dem Beginn des Aufheizens wurde die Schale unter der Abdeckung nicht mit Argon gespült, so daß bei Erreichen von ca. 420 °C die Reaktion zwischen Lithium und Stickstoff bereits unter der Abdeckung einsetzte. Die Heizung wurde abgeschaltet, die Abdeckung aber erst nach dem Abkühlen entfernt.

Der Rückstand bestand zu 100 % aus Lithiumnitrid. Da keine Aerosole gebildet wurden, entspricht die Gewichtszunahme der Schale nahezu der theoretischen Gewichtszunahme bei der Reaktion von Lithium mit Stickstoff. Der erhaltene Rückstand ist sehr hart und von amorphem Aussehen. Im Licht erscheint die Oberfläche dunkelrot glänzend.

LN-2

Bei diesem Versuch wurde die Schale vor dem Aufheizen unter der Abdeckung mit Argon gespült, um eine vorzeitige Reaktion mit dem Stickstoff zu unterbinden:

Nach Entfernen der Abdeckung setzte eine heftige Reaktion an der Oberfläche unter leichter Aerosolentwicklung ein. Offene Flammen oder ein Versprühen von Metall waren nicht zu beobachten. Wegen der nur geringen Wärmefreisetzung der Reaktion zu Lithiumnitrid wurde die Heizung während des Versuchs nicht abgeschaltet, um einen großen Wärmeverlust während der Reaktion in der Lache zu ver-

hindern. Der Rückstand bestand aus nahezu 100 % Lithiumnitrid. Temperaturverlauf des Brandes s. Abb. 16.

Versuch KL-V1; Aufgießen von 200 g Kalium auf Abdeckung

Es wurde von folgenden Bedingungen ausgegangen:

Brandschale "B" mit Abdeckung

Einwaage an Kalium: ca. 200 g
Temperatur des Kaliums beim Aufgießen: ca. 400 °C

Bei diesem Versuch sollte sich zeigen, ob eine Abdeckung wie in Abb. 8 skizziert, wie bei Natrium zur Eindämmung von Lachenbränden im Prinzip geeignet ist (1). Nicht berücksichtigt wurde wegen der relativ kleinen Wannabemessung in diesem Versuch der Einfluß der Lochgröße in der Abdeckung und das Verhältnis von freier zu abgedeckter Fläche.

Nach Aufgießen des Kalium (Abb. 30) lief das Metall sofort durch die Löcher unter die Abdeckung, so daß nur ein sehr geringer Teil des Kaliums auf der Abdeckung verbrannte. Eine Temperaturerhöhung in der Wanne wurde nicht mehr beobachtet, was darauf schließen läßt, daß keine wesentliche Reaktion erfolgte. Nach dem Abkühlen der Schale mit Abdeckung wurde die Abdeckung (Abb. 31 u. 32) entfernt. Dabei wurde die Oxidhaut des erstarrten Kaliums beschädigt. Sofort setzte eine Reaktion (vermutlich Kalium-Kaliumperoxid) ein. Das Kalium wurde wieder flüssig und reagierte sehr rasch, aber ohne Brand und Aerosolentwicklung ab. Der nach dieser Reaktion erhaltene Rückstand (Abb. 33) bestand aus einer gelb-grünen oberen Schicht und einer leuchtend gelben unteren Schicht. Proben beider Schichten wurden analysiert.

Versuch KL-V2; Aufgießen von 200 g Kalium auf Abdeckung

Dieser Versuch wurde analog Versuch KL-V1 durchgeführt, jedoch wurde das Kalium zuvor auf 600 °C erwärmt:

Brandschale "B" mit Abdeckung nach Skizze Abb. 8

Einwaage an Kalium: ca. 200 g
Temperatur des Metalls beim Aufgießen: ca. 600 °C

Beim Aufgießen des Metalls verspritzte ein großer Teil des Kaliums, vermutlich durch die jetzt bedeutend geringere Viskosität. Das Kalium unter der Abdeckung kühlte ebenfalls rasch ab, ohne wesentlich zu reagieren.

Nach Abkühlen der Schale und Entfernen der Abdeckung reagierte das erstarrte Kalium ebenfalls wie bei Versuch KL-VI beschrieben.

Versuch GK-1; Löschen von 200 g Kalium bei ca. 500 °C

Zu diesem Versuch wurden 182,1 g Kalium auf ca. 480 °C erwärmt. Nach Entfernen der Abdeckung breitete sich der Brand sehr rasch über die gesamte Oberfläche aus.

Durch Aufstreuen von 22 g Graphitlöschpulver ($= 1,12 \text{ kg/m}^2$) wurde der Brand zunächst gelöscht. Dabei glühte das zuerst aufgestreute Graphitlöschpulver hellrot auf. Danach bildete sich eine geschlossene Graphitoberfläche. Während der folgenden 25 min mußten noch dreimal je 2 g Graphit aufgestreut werden, da die geschlossene Oberfläche immer wieder aufbrach.

Nach 167 min und 224 min erwärmte sich die Schale wieder um 20 °C bzw. 90 °C. Es traten aus der ges. Oberfläche leichte Aerosolschwaden aus. In eine Vertiefung in der Oberfläche wurden nochmals 2 g Graphitpulver gestreut.

Es wurden während des Versuchs insgesamt 30 g Graphitlöschpulver aufgestreut ($= 1,53 \text{ kg/m}^2$). Das Kalium war nach dem Abkühlen vollständig abreagiert. Das Graphitlöschpulver verhinderte somit zwar den Brand und damit einen Großteil der Aerosolentwicklung, nicht aber die Reaktion zwischen Kalium und dem Luftsauerstoff.

Der Rückstand unter der Graphitoberfläche bestand aus einer homogenen, grauweißen, sehr porösen und voluminösen Masse, die offensichtlich einen größeren Anteil an Graphit enthielt. Das Temperaturverhalten in der Metallache ist in Abb. 17 dargestellt.

Versuch GL-1; Löschen von 100 g Lithium bei ca. 460 °C

Bei diesem Versuch wurden 102,5 g Lithium auf 460 °C erwärmt. Bereits vor Entfernen der Abdeckung begann das Lithium unter der Abdeckung zu brennen. Sofort nach Entfernen der Abdeckung wurden auf den sich rasch ausbreitenden Brand 40 g Graphitlöschpulver aufgestreut. Dadurch wurde der Brand zunächst gelöscht.

Die Graphitoberfläche brach aber ständig wieder auf, so daß noch sechsmal je 5 g und zweimal je 2 g Graphit aufgestreut werden mußten. Auch durch die geschlossene Graphitschicht entwichen ständig Aerosole. Nach 31 min brach die

Oberfläche nochmals auf und hell-weiße Flammen wurden sichtbar. Es wurden 2 g Graphit zum Löschen benötigt.

Während des gesamten Versuchs wurden 76 g Graphitlöschpulver aufgestreut (= 3,88 kg/m²).

Nach ca. 145 min erwärmte sich die Schale nochmals um ca. 20 °C, ein Brand konnte aber nicht mehr beobachtet werden.

Nach dem Abkühlen der Schale wurde das auf der Oberfläche liegende Graphit ausgewogen. Demnach befanden sich noch 9 g auf dem Brandrückstand, 67 g mußten zu Lithiumcarbid abreagiert haben, da es sich bei dem Brandrückstand um eine rein-weiße, sehr feste Masse handelte, die offensichtlich kein Graphit eingeschlossen hielt.

Der Temperaturverlauf der Metallache ist in Abb. 18 dargestellt.

Tab.1 Ergebnisse der von D.W.Jeppson durchgeführten Versuche /8/ u. /9/

		LA-1	LA-2	LN-1	LN-2	LN-3					
Lachentemperatur in °C		950	950	-	542	900					
Einwaage in kg		10	10	10	10	10					
Reaktionsfläche in m ²		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2					
Behälterdruck in bar		-	20,7	-	-	-					
Lufttemperatur in °C		28	45	-	37	46					
Maximaltemperatur in °C		1038	1100	-	542	980					
max. Temp. der Luft in °C		102	118	-	49	82					
% Gewichtszunahme		87	77	-	9	75					
g/m ³ Aerosole		5.2	5,2	-	0,07	0,65					
Analysen	Aerosole	Li ₃ N	0	0	100	100	100				
		Li ₂ O	68,4	76	-	-	-				
		LiOH	19,2	11	-	-	-				
		Li ₂ O ₂	0,3	0,11	-	-	-				
		Li ₂ CO ₂	3,4	2	-	-	-				
		met. Li	<0,01	<2	-	-	-				
		unl.	<1	0	-	-	-				
	Rückstände		oben	mitte	unten	oben	mitte	unten			
		Li ₃ N	26	10	36	39	5	54	10	15	100
		Li ₂ O	47	54	34	41	81	38	-	-	-
		LiOH	17	7	13	2	4	2	-	-	-
		Li ₂ O ₂	0	0	0	0	0	0	-	-	-
		Li ₂ CO ₂	3	0	0	2	4	10	-	-	-
		met. Li	5	5	13	<2	<2	<2	90	85	-
unl.	14	28	7	-	-	-	-	-	-		

Tab.2 Ergebnisse der Versuche zum Brandverhalten von Kalium

	K1-1	KL-2	KL-3	KL-4	KL-7	KL-8	KL-9
Brandschale	A	A	A	A	A	A	B
Einwaage in g	90,5	96,3	78,9	96,0	181,5	189,2	377,1
Starttemperatur in Grad Celsius	430	410	640	670	400	410	410
Rel. Luftfeuchte	59	86	51	59	64	75	80
Branddauer in Min.	13	14	13	14	30	20,5	37
Brandrate in kg/h m ²	52	51	45	51	46	68	31
Max. Temperatur in Grad Celsius	750	740	800	730	680	650	620
Lachentemperatur in Grad Celsius	640	660	640	640	630	630	590
Gewichtsänderung in g	13,6	-	2,9	10,7	38,4	-38,0	68,0
% K in Rückständen	60	-	63	59	76	53	67
% K in Aerosolen	40	-	37	61	24	47	33
Gebundener O ₂ und H ₂ O in g	49,8	-	32,1	50,0	81,9	50,9	117,6
Rel. Luftfeuchte nach Brand	36	33	39	34	25	27	-
Rel. Luftfeuchte nach ca. 180 Min.	26	26	26	23	25	21	12

Tab.3 Ergebnisse der Versuche zum Brandverhalten von Kalium

	KL-10	KL-11	KL-5	KL-6		KL-V1	KL-V2
Brandschale	A	A	A	A		B	B
Einwaage in g	192,3	184,7	182,3	181,7		192,8	189,4
Starttemperatur in Grad Celsius	600	680	400	400		400	600
Rel. Luftfeuchte	78	56	35	23		85	88
Branddauer in Min.	31	28	32	32		-	-
Brandrate in kg/h m ²	46	49	42	42		-	-
Max. Temperatur in Grad Celsius	680	670	680	640		-	-
Lachentemperatur in Grad Celsius	600	610	610	600		-	-
Gewichtsänderung in g	-3,7	-	26,4	34,2		-	-
% K in Rückständen	65	-	70	61		-	-
% K in Aerosolen	35	-	30	39		-	-
Gebundener O ₂ und H ₂ O in g	63,6	-	80,1	105,1		-	-
Rel. Luftfeuchte nach Brand	27	40	22	-		-	-
Rel. Luftfeuchte nach ca. 180 Min.	22	21	22	12		-	-

Tab.4 Analysenergebnisse zu den Kaliumbrandversuchen
(Alle Angaben in Gew.-% der entnommenen Proben)

		KL-1	KL-2	KL-3	KL-4	KL-7	KL-8	KL-9
Rückstände	unl. Rückstände	12		10	11	12	7	9
	Kaliumperoxid K_2O_2	17		6	11	19	5	9
	Kaliumoxid K_2O	36		48	24	47	68	61
	Kaliumhydroxid KOH	35		36	54	22	20	21
Aerosole	unl. Rückstände	0	0	0	0	0	0	0
	Kaliumperoxid K_2O_2	66	41	61	39	66	7	60
	Kaliumoxid K_2O	0	0	0	0	0	9	0
	Kaliumhydroxid KOH	13	51	16	56	6	84	19
	Krist.-Wasser H_2O	21	8	23	5	28	0	21

Tab.5 Analysenergebnisse zu den Kaliumbrandversuchen
(Alle Angaben in Gew.-% der entnommenen Proben)

		KL-10	KL-11	KL-5	KL-6			KL-V1	KL-V2		
								oben	unten	oben	unten
Rückstände	unl. Rückstände	9	11	8	9			0	0	0	0
	Kaliumperoxid K_2O_2	10	37	38	26			34	17	68	23
	Kaliumoxid K_2O	42	35	23	32			20	32	8	51
	Kaliumhydroxid KOH	39	17	31	33			46	51	24	26
Aerosole	unl. Rückstände	0	0		0						
	Kaliumperoxid K_2O_2	42	44		51						
	Kaliumoxid K_2O	0	0		0						
	Kaliumhydroxid KOH	48	47		32						
	Krist.-Wasser H_2O	10	9		17						

Tab.6 Wärmebilanz der Versuche KL-7, KL-10 und KL-6

	KL-7 /	KL-10 /	KL-6
Einwaage in mol	4,64	4,92	4,65
Starttemperatur	400°C	600°C	400°C
Mittlere Reaktionswärme	1832kJ	1791kJ	1799kJ
Mittlere Brandtemperatur (zeitlich gemittelt)	616°C	617°C	598°C
Temperaturdifferenz von T_{Start} bis T_{Mittel}	216°C	17°C	198°C
Wärmemenge zum Aufheizen der Schale und des Kaliums in %	74kJ 4	6kJ 1	68kJ 4
Wärmeverlust der Schale in %	334kJ 18	347kJ 19	343kJ 19
Über Aerosole und Oberfläche abgegebene Wärme in %	1424kJ 78	1438kJ 80	1388kJ 77

Tab.7 Ergebnisse der Versuche zum Brandverhalten von Lithium

	LL-1	LL-2	LL-3	LL-4	LL-7	LL-8	LL-9
Brandschale	B	B	B	B	B	B	A
Einwaage in g	102,2	103,9	102,8	104,4	51,4	49,0	102,2
Starttemperatur in Grad Celsius	410	400	640	480	400	400	430
Rel. Luftfeuchte	85	76	85	78	88	79	87
Branddauer in Min.	11	12	8	11	9	11	18
Brandrate in kg/h m ²	28	27	39	29	42	33	42
Max. Temperatur in Grad Celsius	1070	1050	1080	1060	1070	1020	1060
Lachentemperatur in Grad Celsius	1050	1040	1070	1040	1050	1010	1060
Gewichtsänderung in g	93,6	105,8	89,5	97,2	55,7	-	98,4
% Li in Rückständen	69	87	73	82	75	-	75
% Li in Aerosolen	31	13	27	18	25	-	25
Gebundener O ₂ und N ₂ in g	125,3	119,3	117,3	116,0	68,6	-	124,0
Rel. Luftfeuchte nach Brand	-	-	-	23	-	-	32
Rel. Luftfeuchte nach ca. 180 Min.	17	12	20	19	22	24	26

Tab.8 Ergebnisse der Versuche zum Brandverhalten von Lithium

	LL-10		LL-5	LL-6		LN-1	LN-2
Brandschale	A		B	B		B	B
Einwaage in g	102,3		102,3	101,4		103,5	113,5
Starttemperatur in Grad Celsius	410		410	400		420	600
Rel. Luftfeuchte	85		25	20			
Branddauer in Min.	12		11	13		21	12
Brandrate in kg/h m ²	63		29	24		15	28
Max. Temperatur in Grad Celsius	1120		1080	1040		830	820
Lachentemperatur in Grad Celsius	1070		1060	1020		800	800
Gewichtsänderung in g	101,2		83,5	-		77,8	63,0
% Li in Rückständen	78		30	-		100	88
% Li in Aerosolen	22		70	-		0	12
Gebundener O ₂ und N ₂ in g	123,7		114,2	-		77,8	76,6
Rel. Luftfeuchte nach Brand	19		-	-			
Rel. Luftfeuchte nach ca. 180 Min.	15		13	-			

Tab.9 Analysenergebnisse zu den Lithiumbrandversuchen
(Alle Angaben in Gew.-% der entnommenen Proben)

			LL-1	LL-2	LL-3	LL-4	LL-7	LL-8	LL-9
Aerosole		Li ₃ N	1	1	1	1	1	1	1
		Li ₂ O ₂	1	1	1	1	1	1	1
		Li ₂ O	32	8	31	53	11	19	2
		LiOH	67	90	67	45	87	79	96
Rückstände	Oben	Li ₃ N	1	1	1	1	1	1	1
		Li ₂ O ₂	1	1	1	1	1	1	1
		Li ₂ O	59	91	72	84	41	56	72
		LiOH	22	1	7	3	39	31	1
	Mitte	unl.	10	3	7	3	2	7	10
		Li ₃ N	14	2	6	1	15	5	22
		Li ₂ O ₂	1	1	1	1	1	1	1
		Li ₂ O	72	85	84	93	43	85	66
		LiOH	3	9	2	2	39	2	1
	Unten	unl.	16	8	7	12	5	5	16
		Li ₃ N	30	1	16	6	6	3	25
		Li ₂ O ₂	1	1	1	1	1	1	1
		Li ₂ O	45	89	73	80	87	90	57
		LiOH	8	1	3	1	1	1	1

Tab.10 Analysenergebnisse zu den Lithiumbrandversuchen
(Alle Angaben in Gew.-% der entnommenen Proben)

			LL-10		LL-5	LL-6		LN-1	LN-2
Aerosole		Li ₃ N	1		1	1			
		Li ₂ O ₂	1		1	1			
		Li ₂ O	14		63	61			
		LiOH	84		35	37			
Rückstände	Oben	Li ₃ N	1		1	1		100	100
		Li ₂ O ₂	1		1	1			
		Li ₂ O	56		77	84			
		LiOH	31		13	3			
	Mitte	unl.	14		9	13			
		Li ₃ N	24		10	2		100	100
		Li ₂ O ₂	1		1	1			
		Li ₂ O	60		60	83			
		LiOH	1		20	1			
	Unten	unl.	9		7	11			
		Li ₃ N	18		16	2		100	100
		Li ₂ O ₂	1		1	1			
		Li ₂ O	71		75	85			
		LiOH	1		1	1			

Tab.11 Wärmebilanz der Versuche LL-2, LL-4,LL-6

	LL-2	LL-4	LL-6
Einwaage in mol	14,97	15,05	15,86
Starttemperatur	400°C	600°C	400°C
Mittlere Reaktionswärme	8724kJ	8771kJ	9243kJ
Zeitl. gemittelte Brandtemperatur	882°C	948°C	876°C
Temperaturdiff. von T _{Start} bis T _{Mittel}	482°C	348°C	476°C
Wärmemenge zum Aufheizen der Schale und des Kaliums in %	411kJ 5	302kJ 4	391kJ 4
Wärmeverlust der Schale in %	822kJ 9	987kJ 11	695kJ 8
Über Aerosole und Oberfläche abgegebene Wärme in %	7491kJ 86	7482kJ 85	8157kJ 88

Abb.1 Abhängigkeit der Dichte des Kaliums von der Temperatur

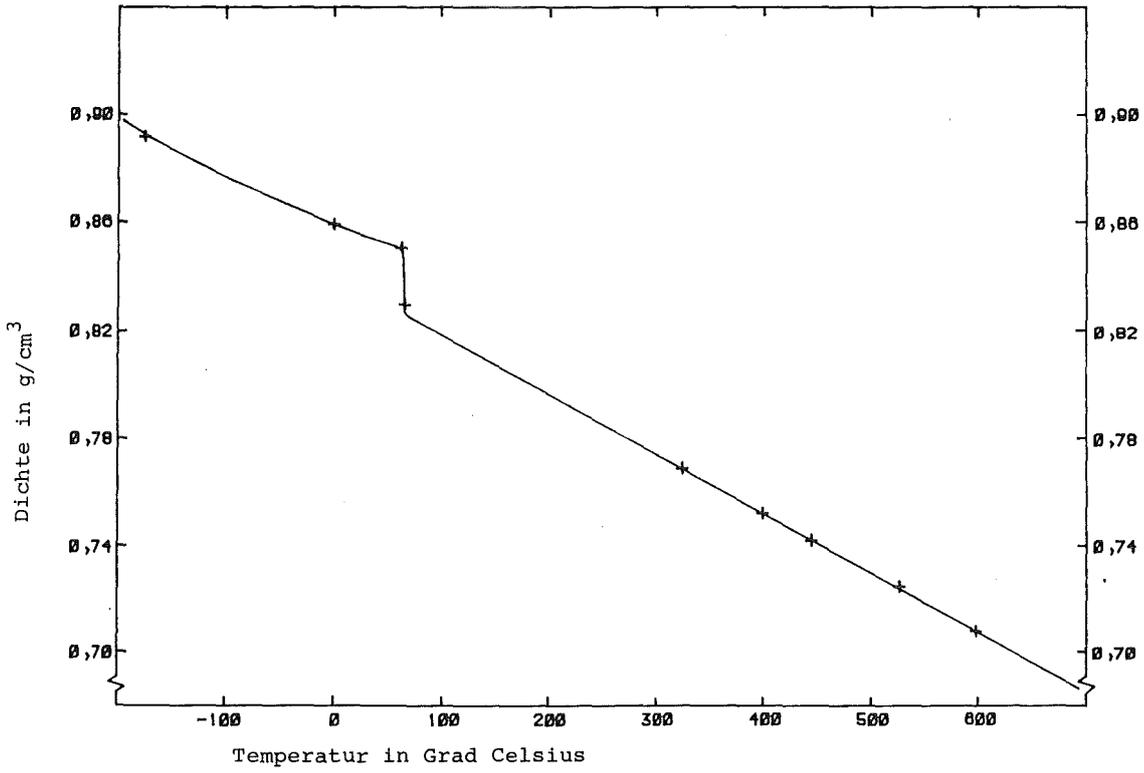


Abb.2 Dampfdruck des Kaliums in Abhängigkeit von der Temperatur

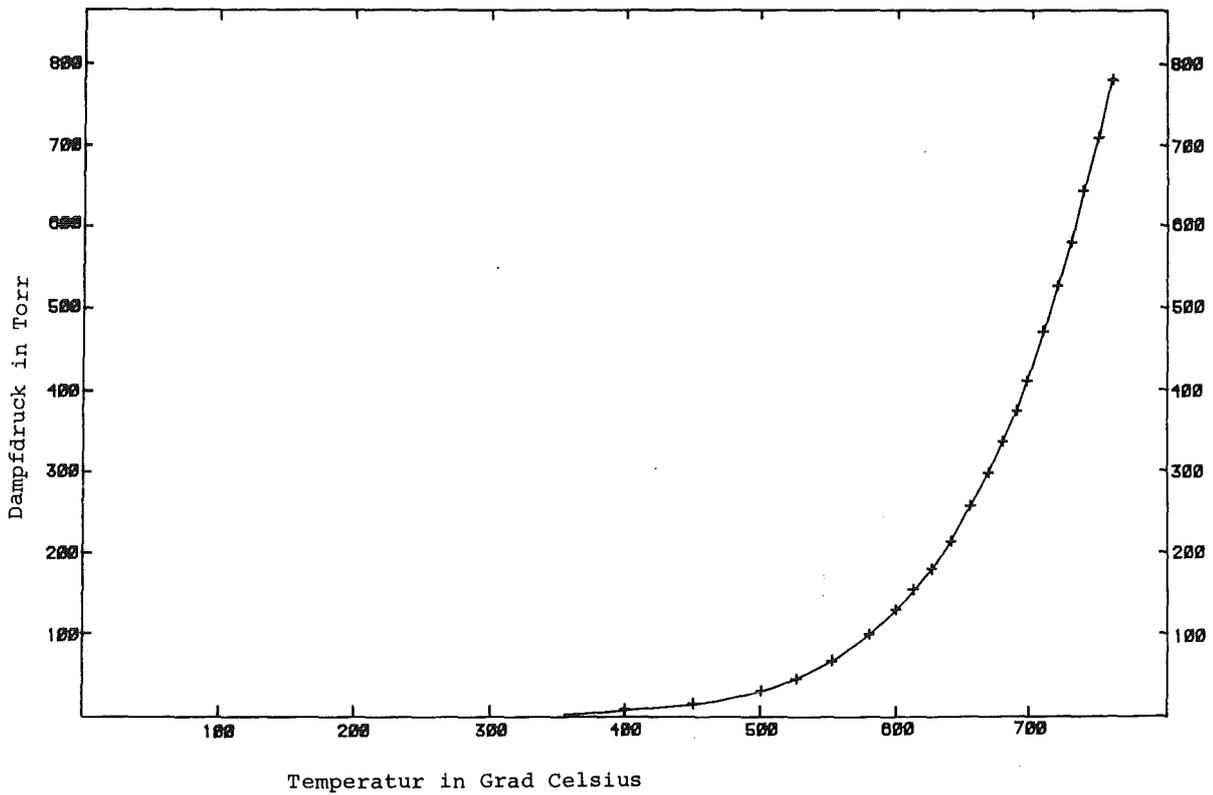


Abb.3 Abhängigkeit der Dichte des Lithiums von der Temperatur

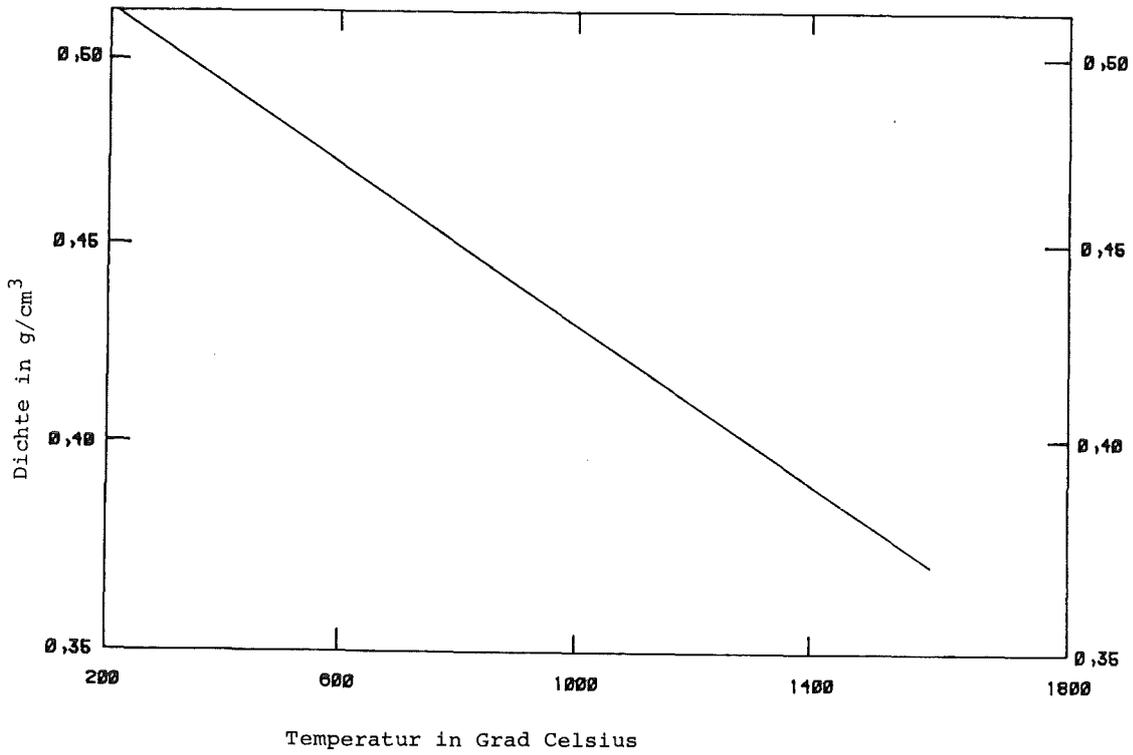


Abb.4 Abhängigkeit des Dampfdruckes des Lithiums von der Temperatur

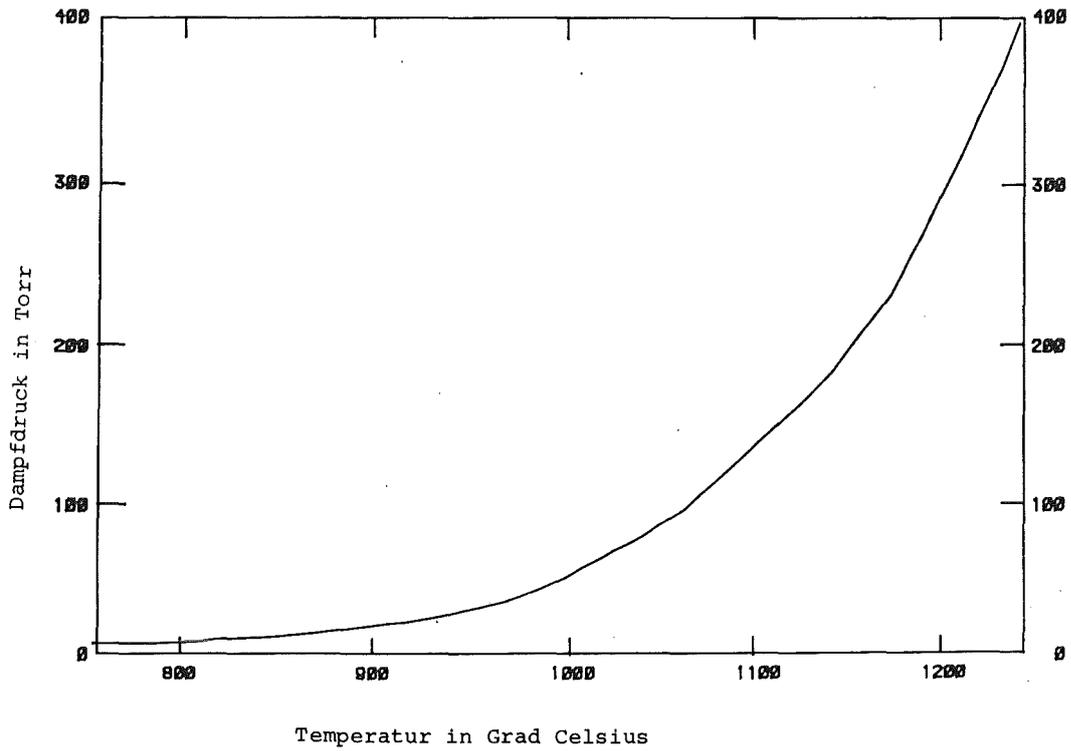


Abb.5 Aufbau der Glove-Box, Versorgungseinheiten

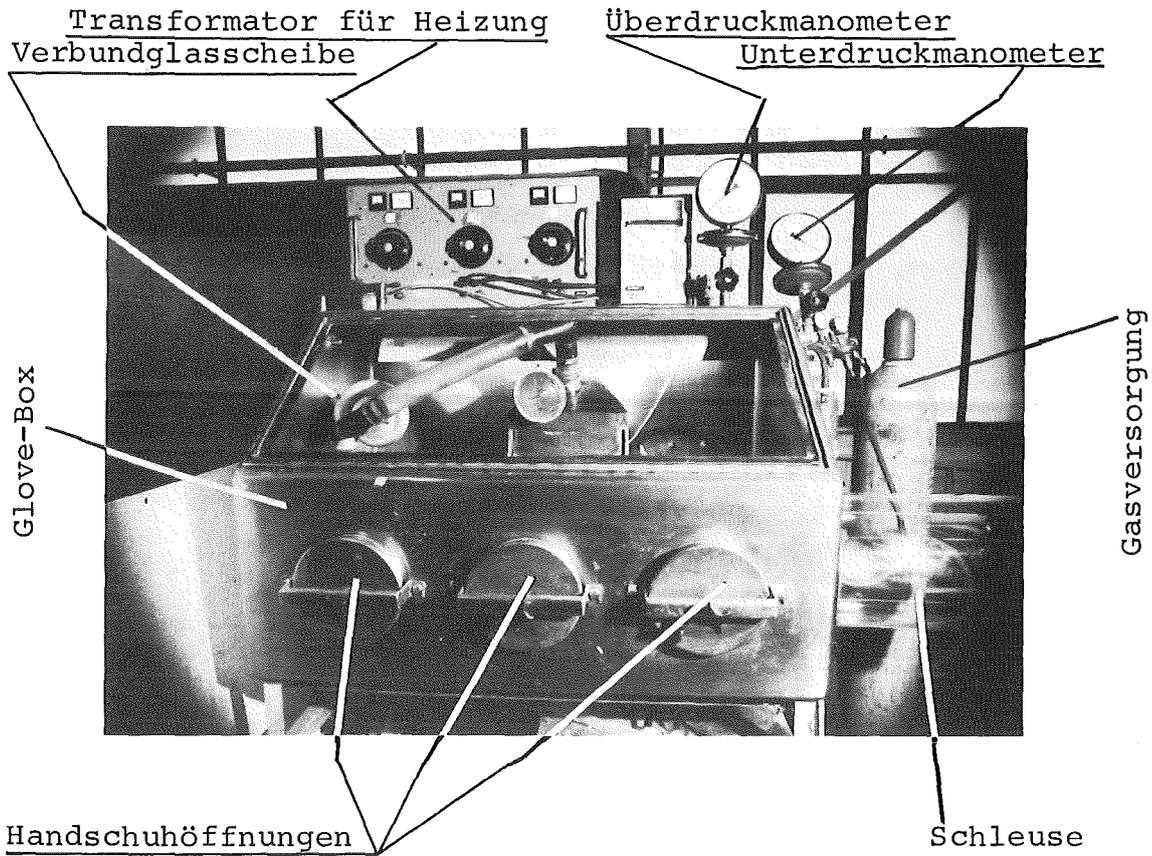


Abb.6 Versuchsaufbau bei Kaliumbränden

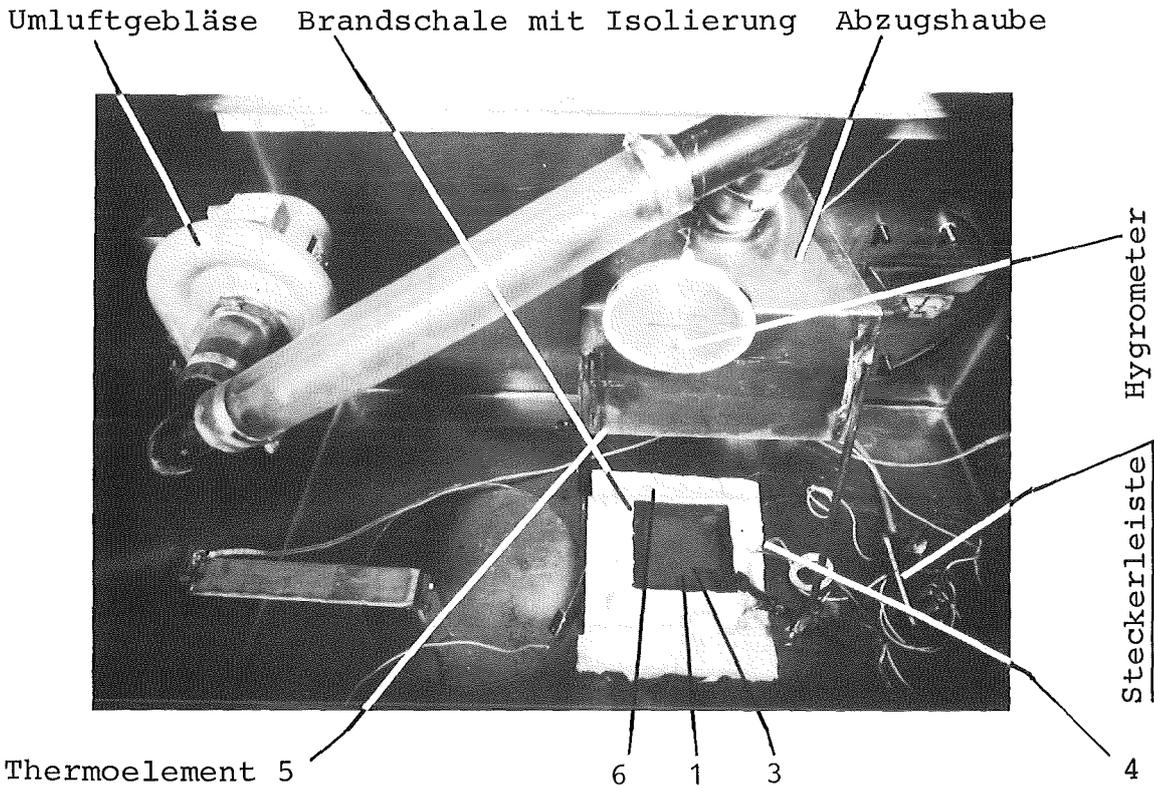


Abb.7 Versuchsaufbau bei Lithiumbränden

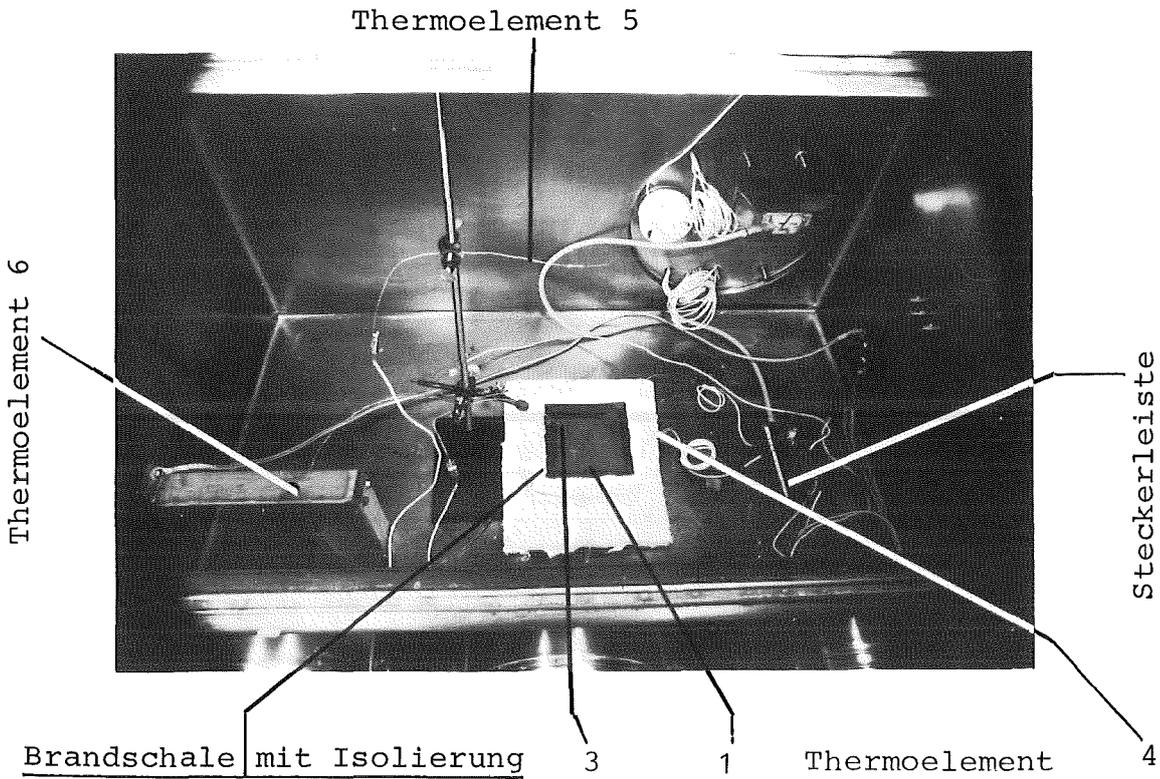


Abb.8 Werkstattskizze der speziellen Abdeckung

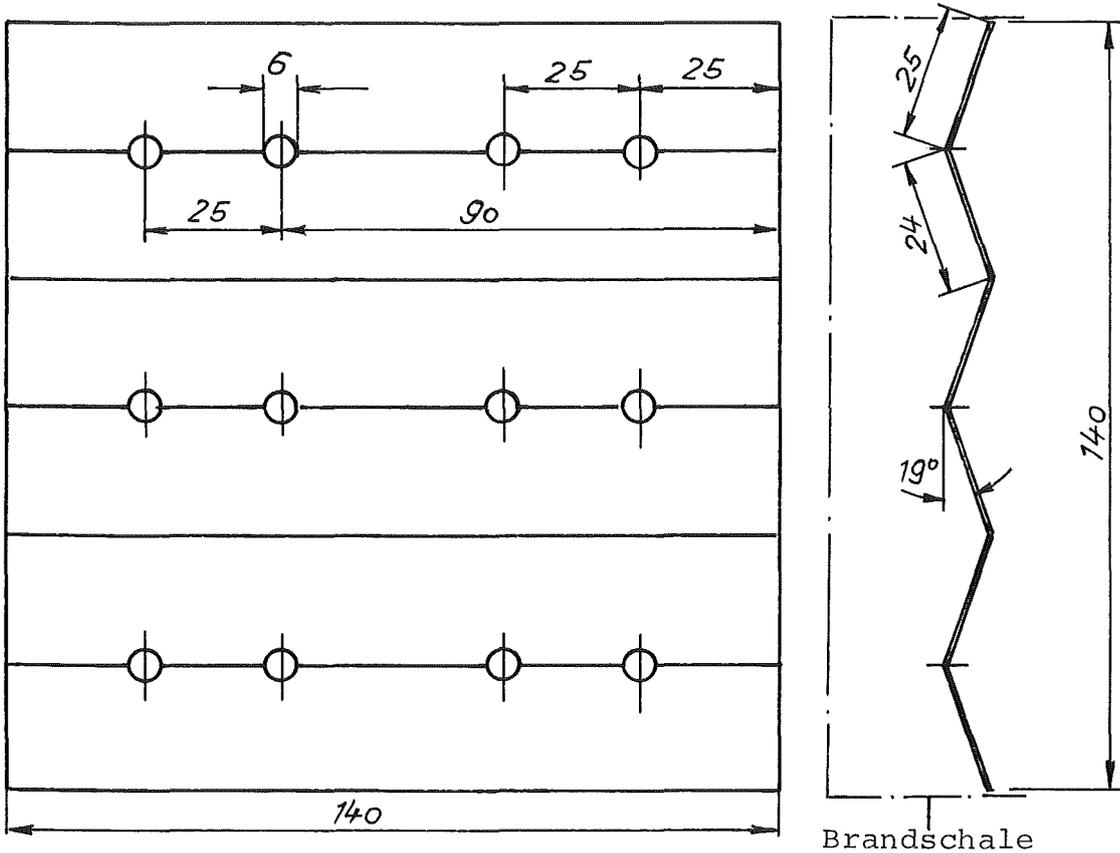


Abb.9 Versuch KL-1, 100 g Kalium bei ca. 430°C, Aufgezeichnete Temperaturen

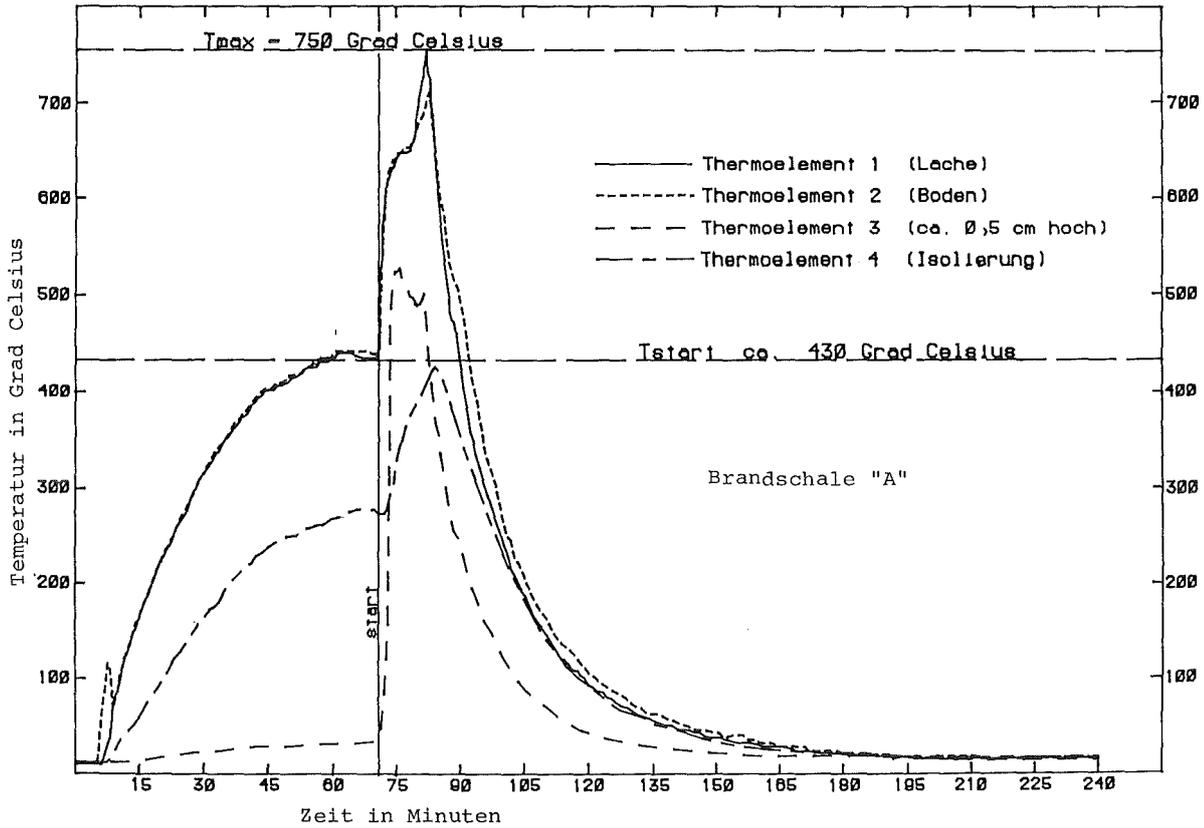


Abb.10 Versuch KL-7, 200 g Kalium bei ca. 400°C, Aufgezeichnete Temperaturen

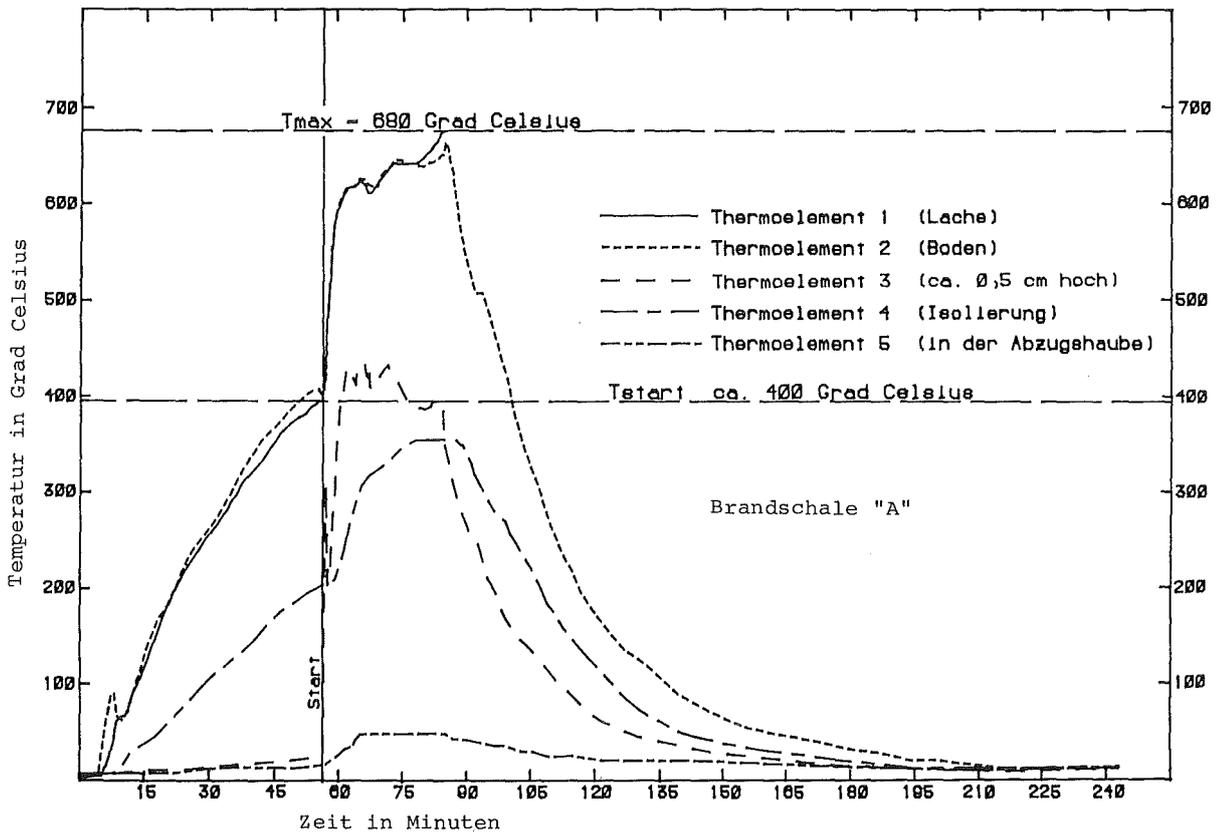


Abb.11 Versuch KL-10, 200 g Kalium bei ca. 600°C, Aufgezeichnete Temperaturen

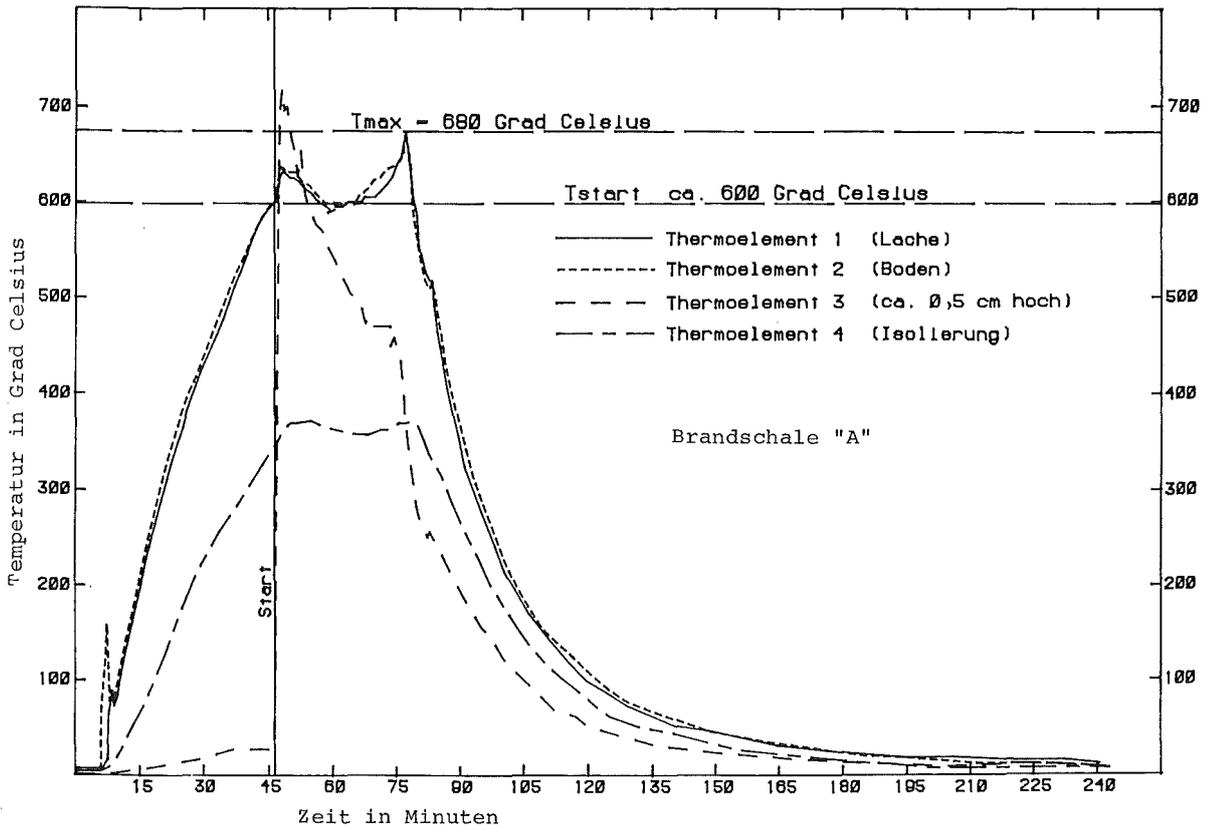


Abb.12 Versuch KL-5, 200 g Kalium bei ca. 400°C, Aufgezeichnete Temperaturen

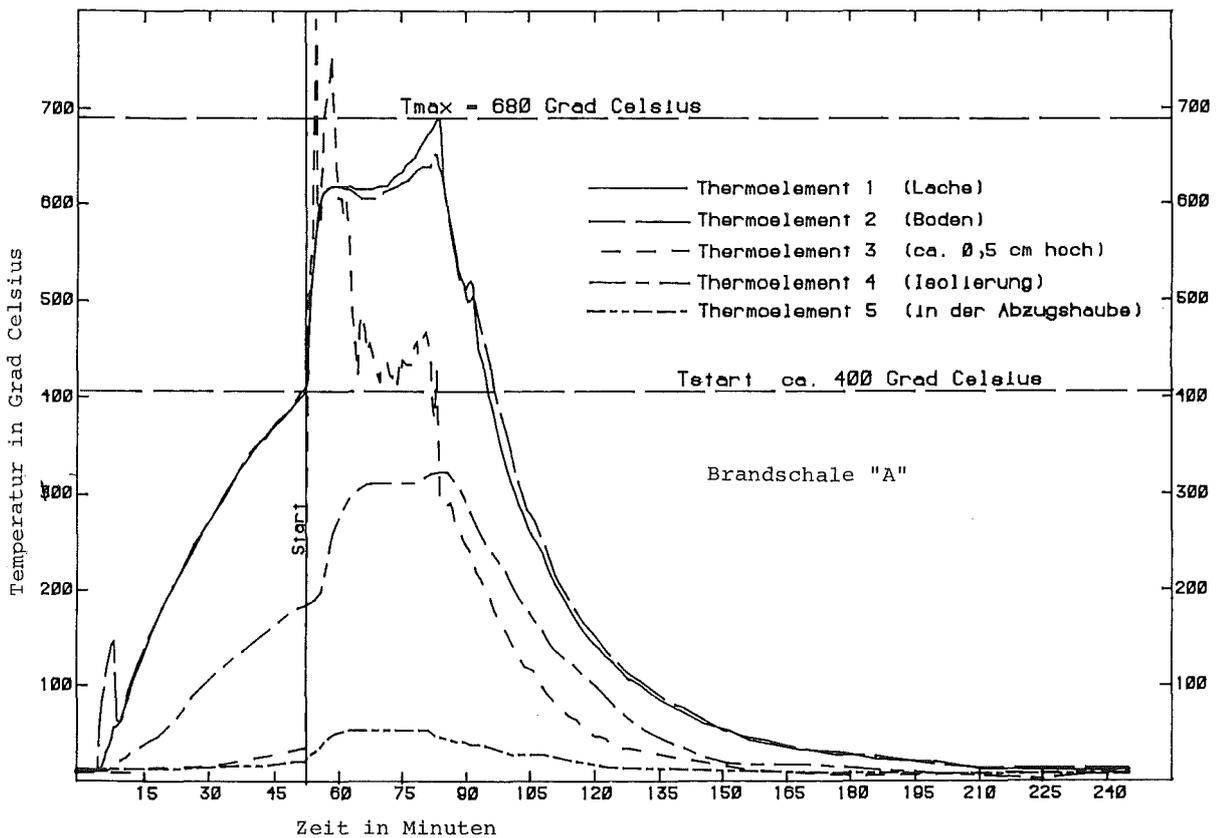


Abb.13 Versuch LL-1, 100 g Lithium bei ca 410°C, Aufgezeichnete Temperaturen

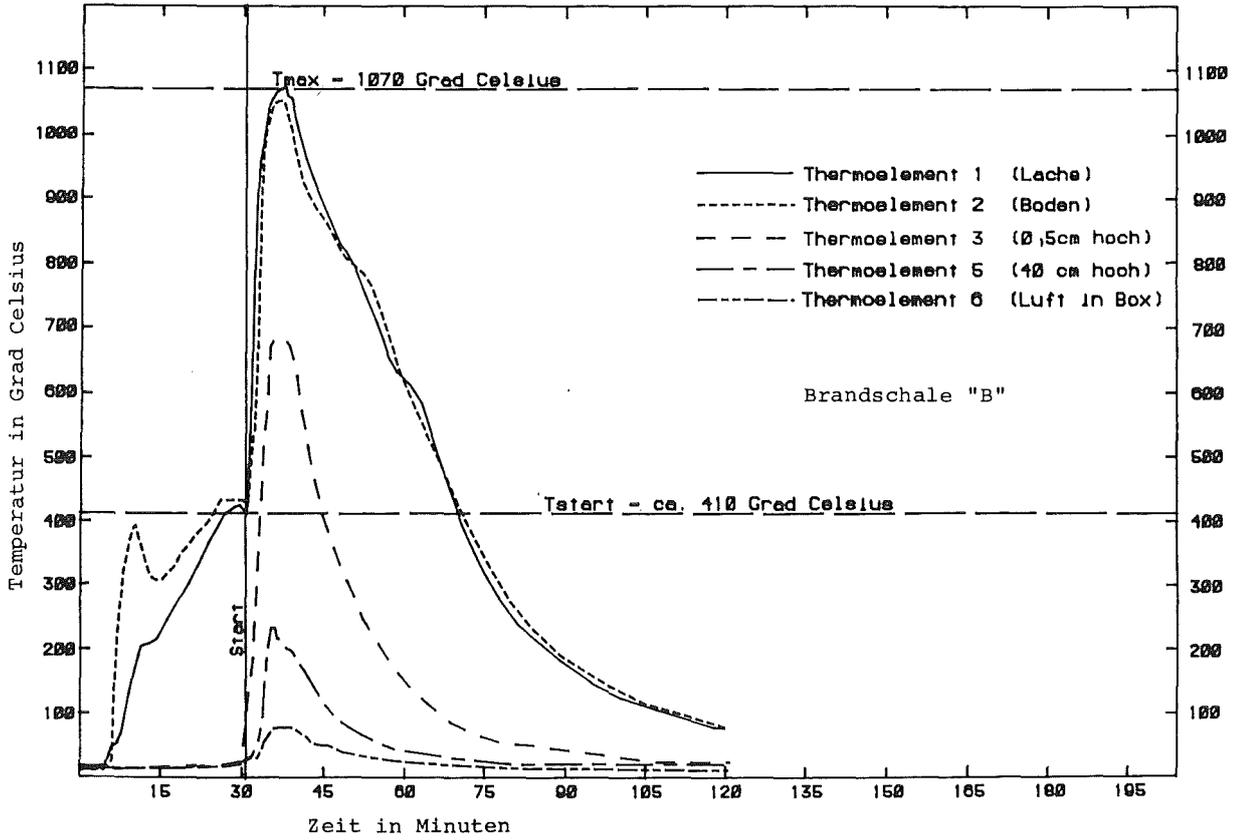


Abb.14 Versuch LL-8, 50 g Lithium bei ca. 400°C, Aufgezeichnete Temperaturen

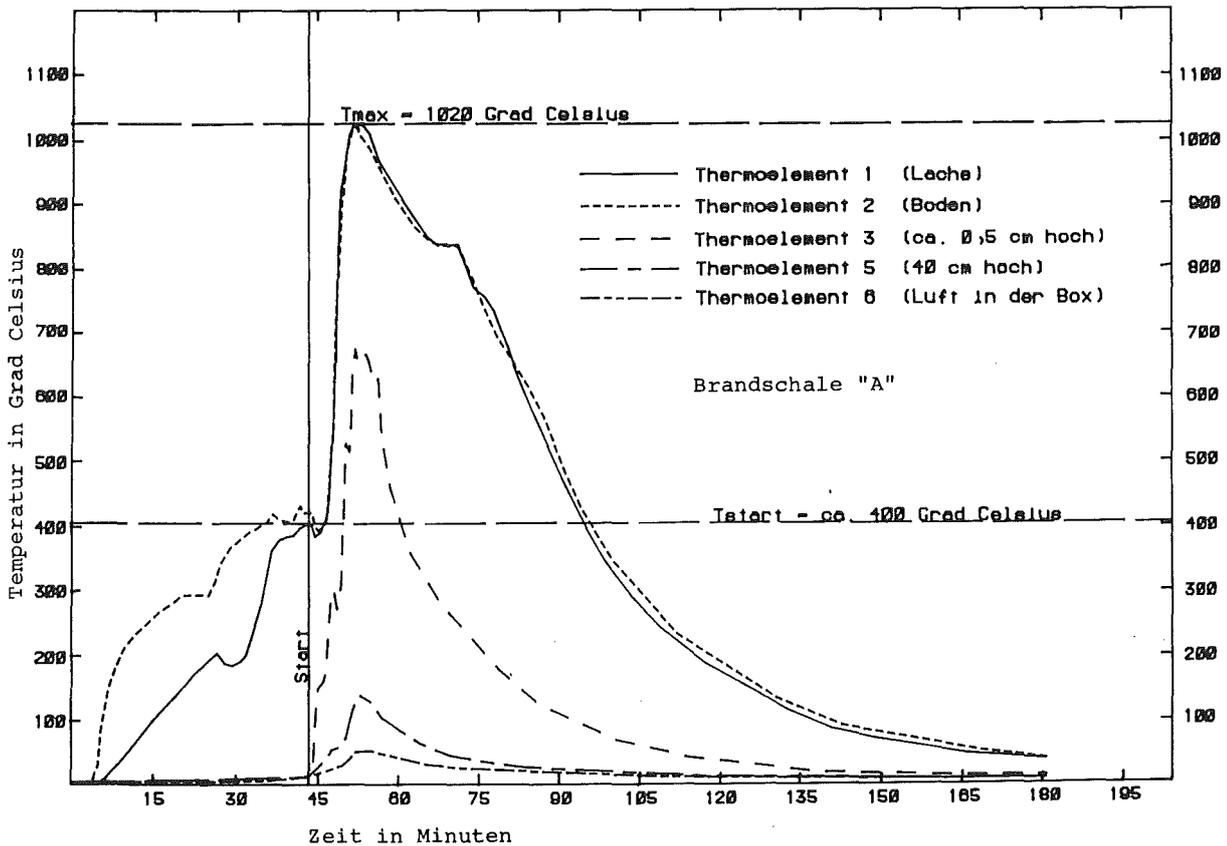


Abb.15 Versuch LL-10, 100 g Lithium bei ca. 410°C, Aufgezeichnete Temperaturen

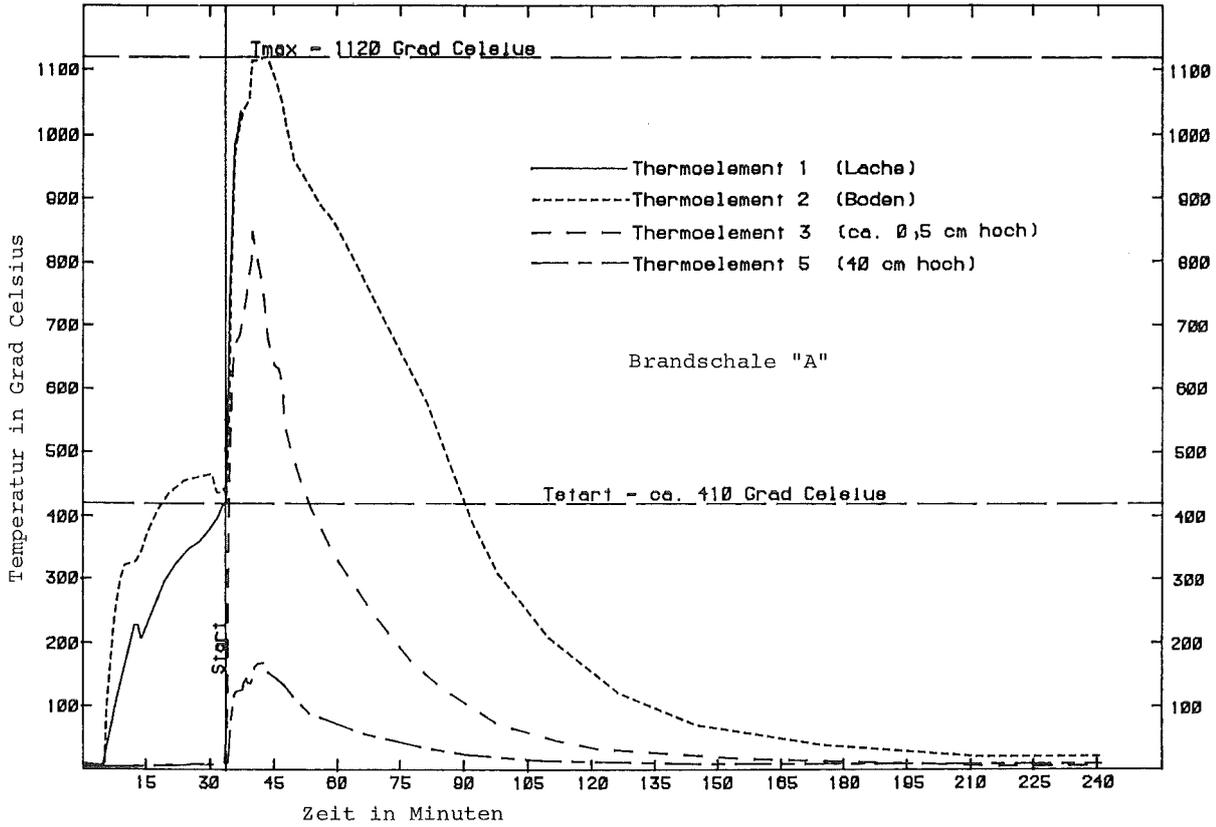


Abb.16 Versuch LN-2, 100 g Lithium bei ca.600°C, Aufgezeichnete Temperaturen

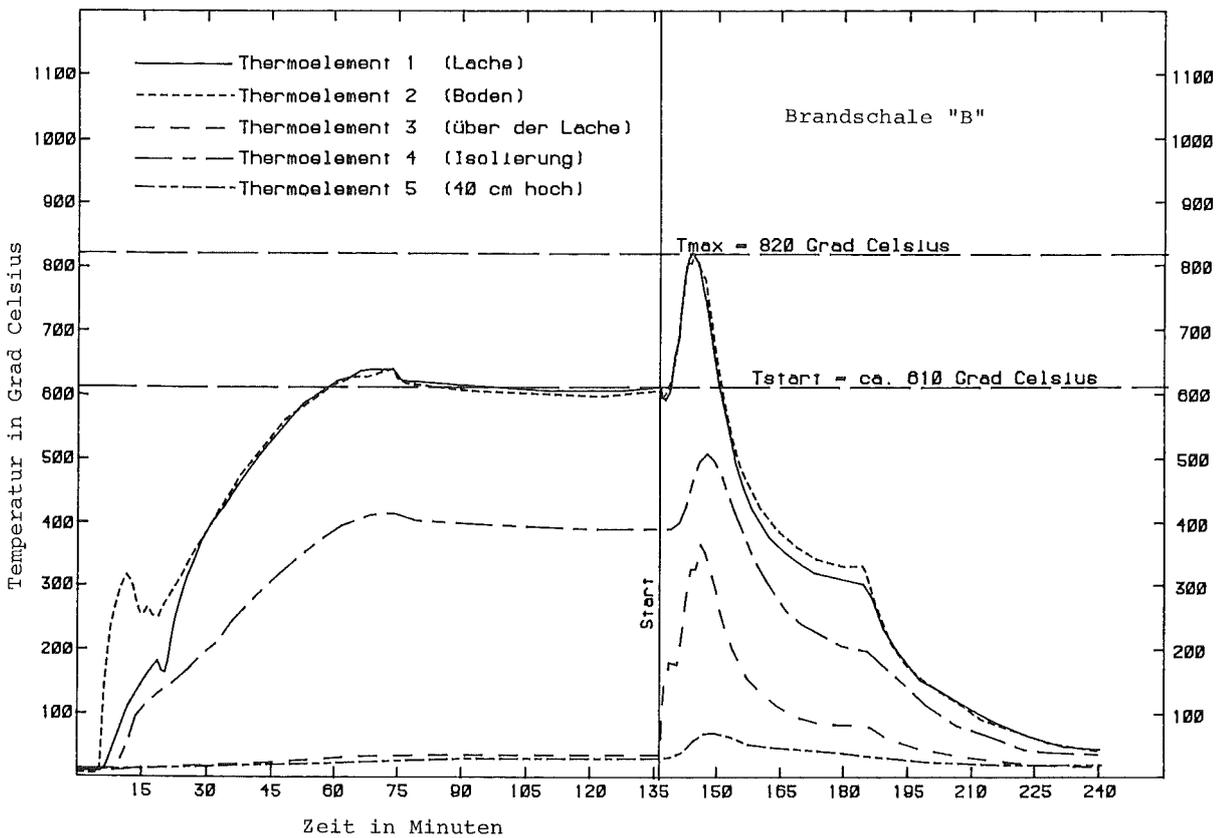


Abb.17 Versuch GK-1, 200 g Kalium bei ca. 480°C, Lachentemperatur

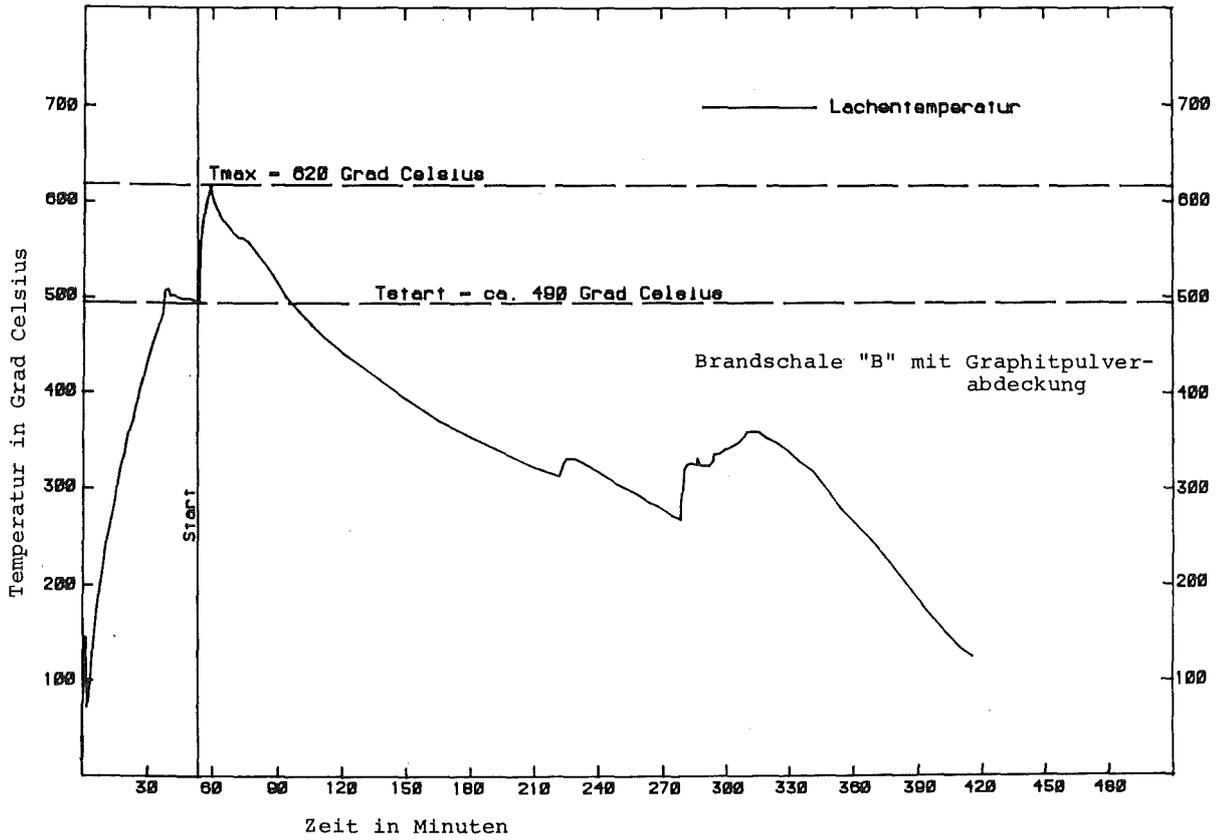
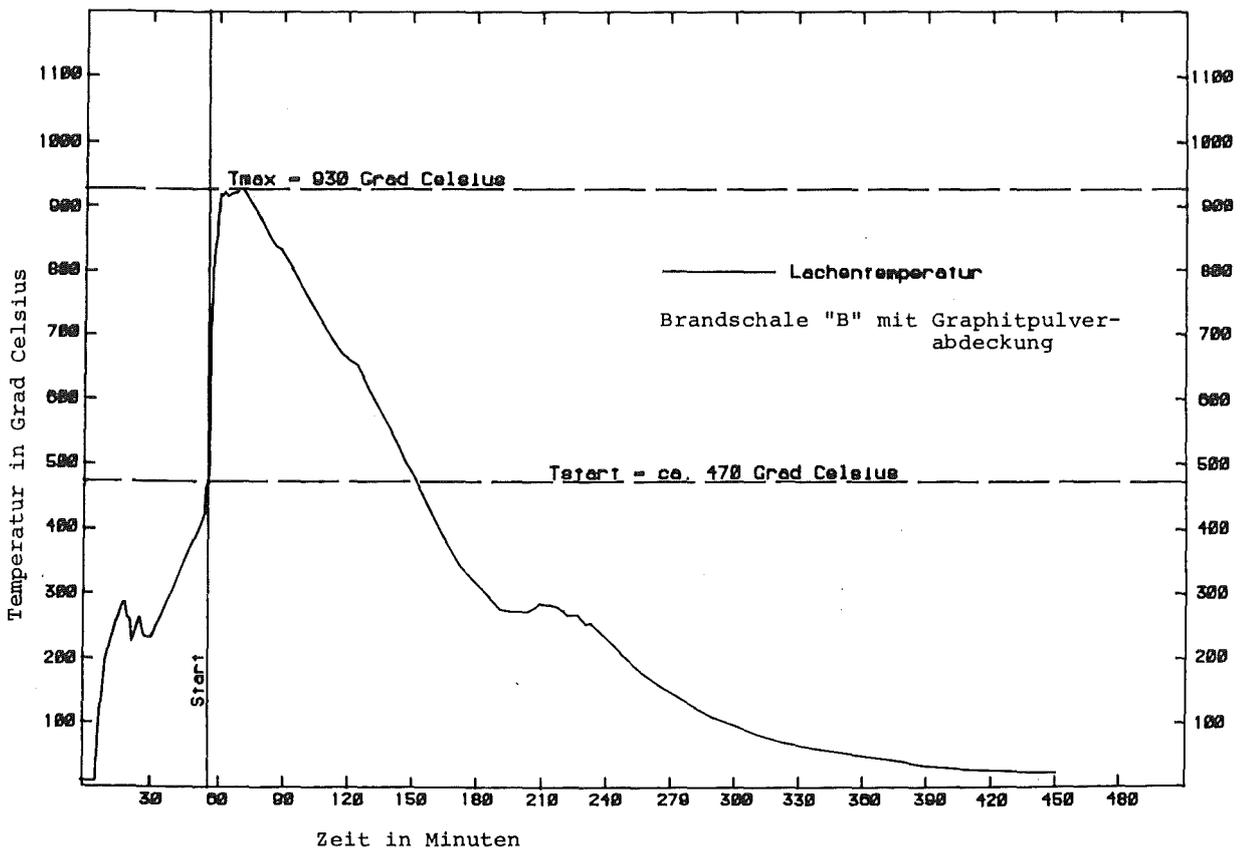


Abb.18 Versuch GL-1, 100 g Lithium bei ca. 460°C, Lachentemperatur



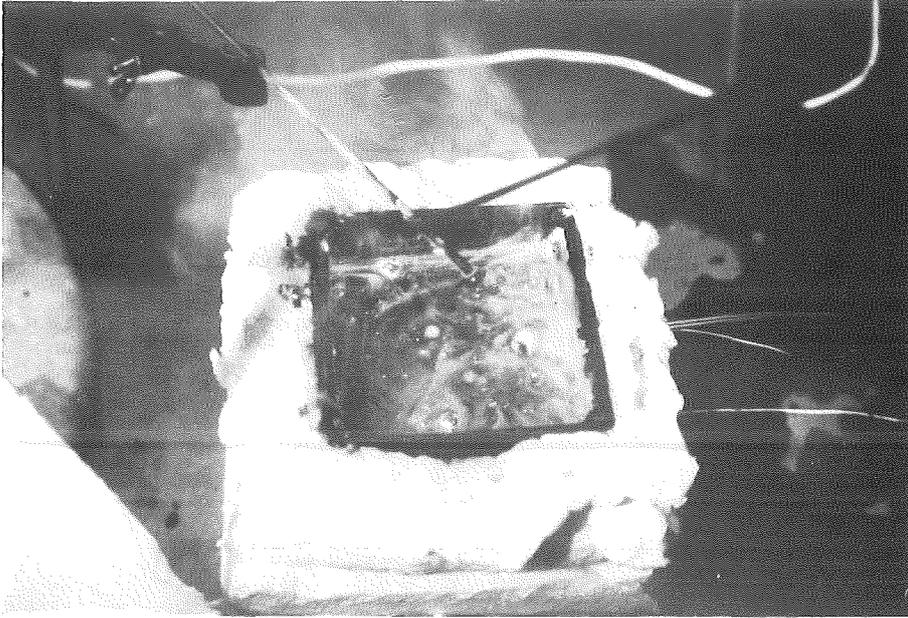


Abb. 19 Versuch KL 2
Beginn des Brandes von einzelnen Punkten aus nach Entfernen
der Abdeckung.

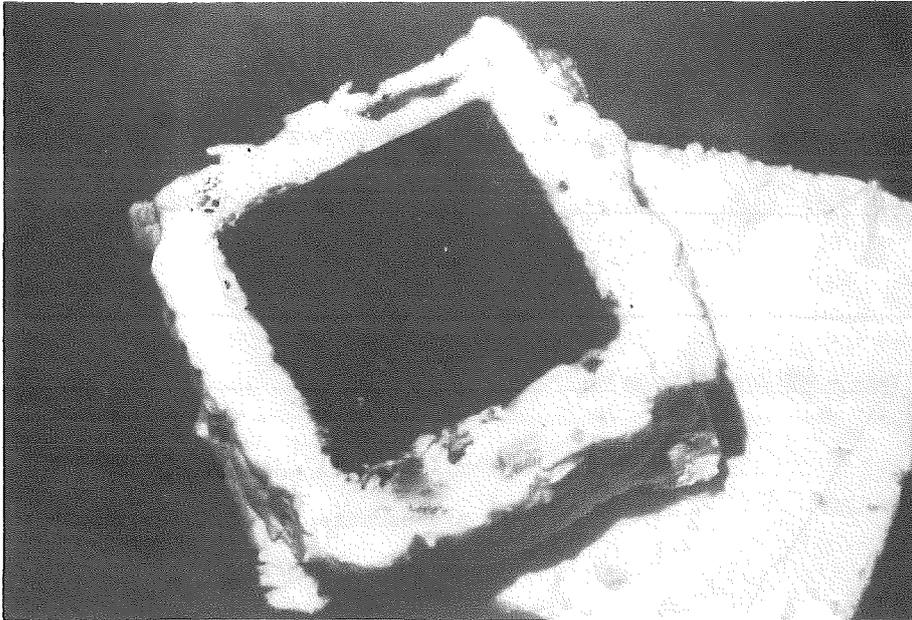


Abb.20 Versuch KL 2
Fester kompakter Brandrückstand nach Ende des Brandes.

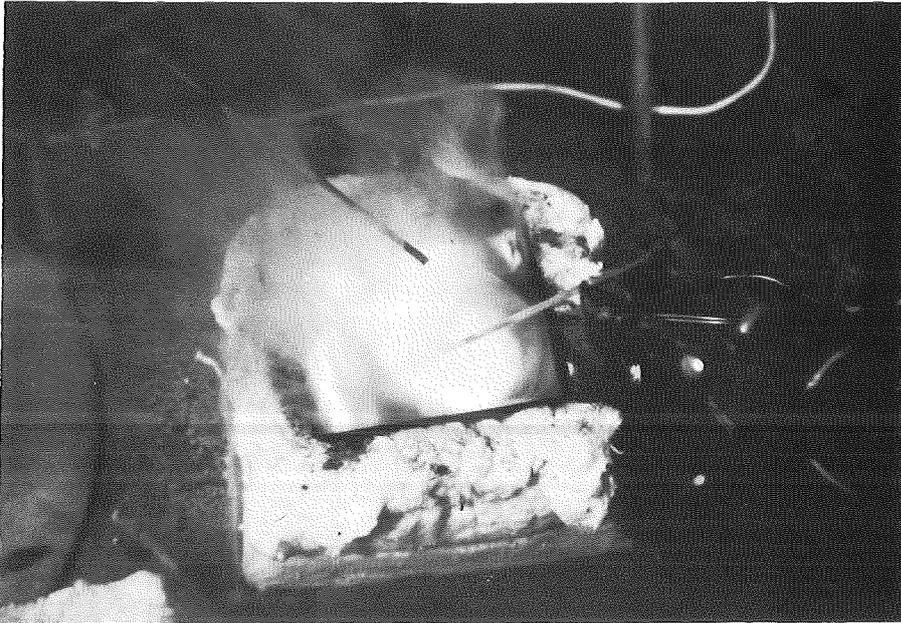


Abb. 21 Versuch KL 3
Nach Entfernen der Abdeckung glüht die gesamte Oberfläche auf und eine starke Aerosolentwicklung setzt ein.

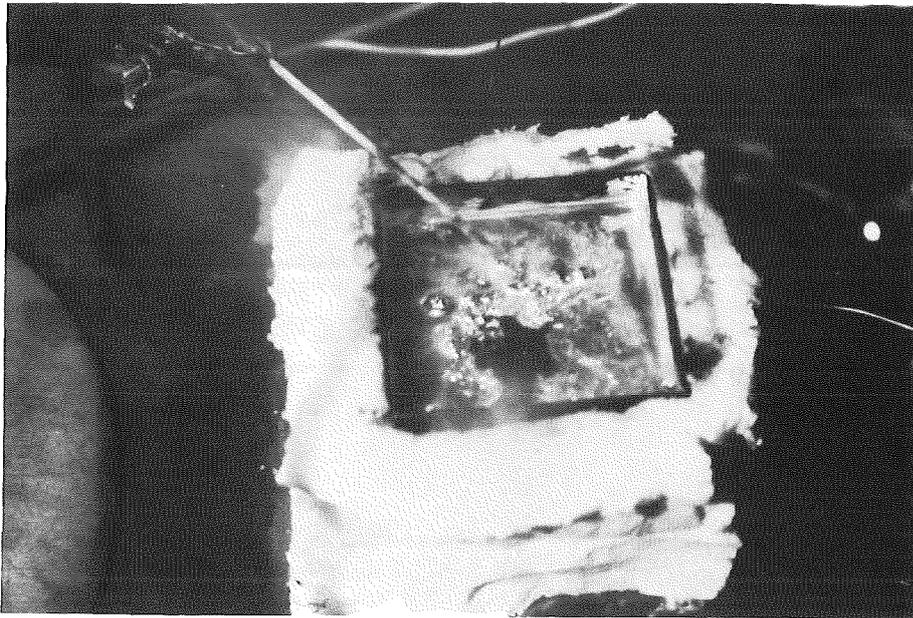


Abb. 22 Versuch KL 8
Silberglänzende Oberfläche nach Entfernen der Abdeckung.

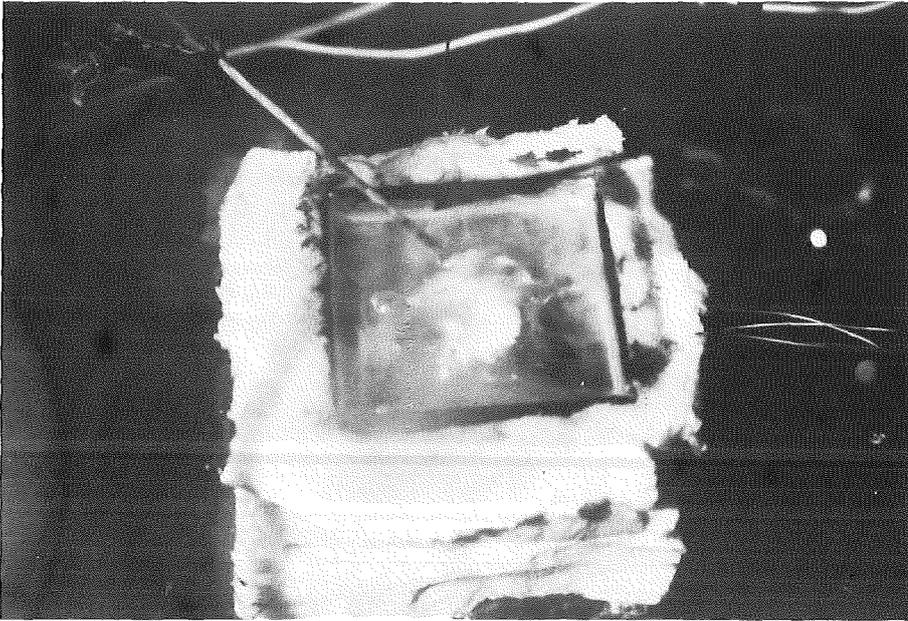


Abb.23 Versuch KL 8
Sofortiger Brandbeginn nach Entfernen der Abdeckung



Abb.24 Versuch KL 10
Brandaerosole ,die beim Umwälzen der Atmosphäre in der
Box auf der Filtermatte abgeschieden wurden.

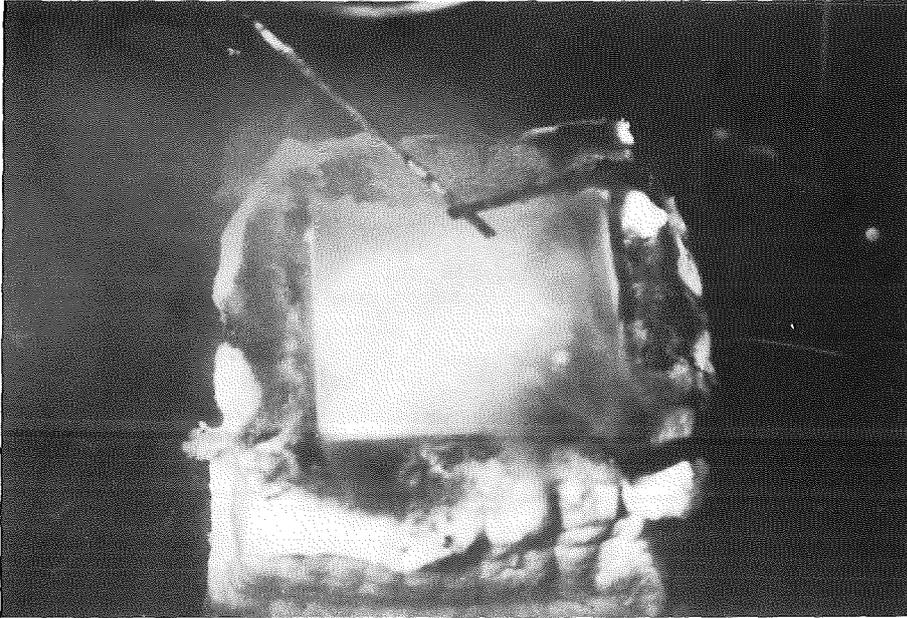


Abb.25 Versuch KL 10
Sofortiges Aufglühen der Badoberfläche nach Entfernen
der Abdeckung. An einzelnen Stellen Versprühen von bren-
nendem Kalium.

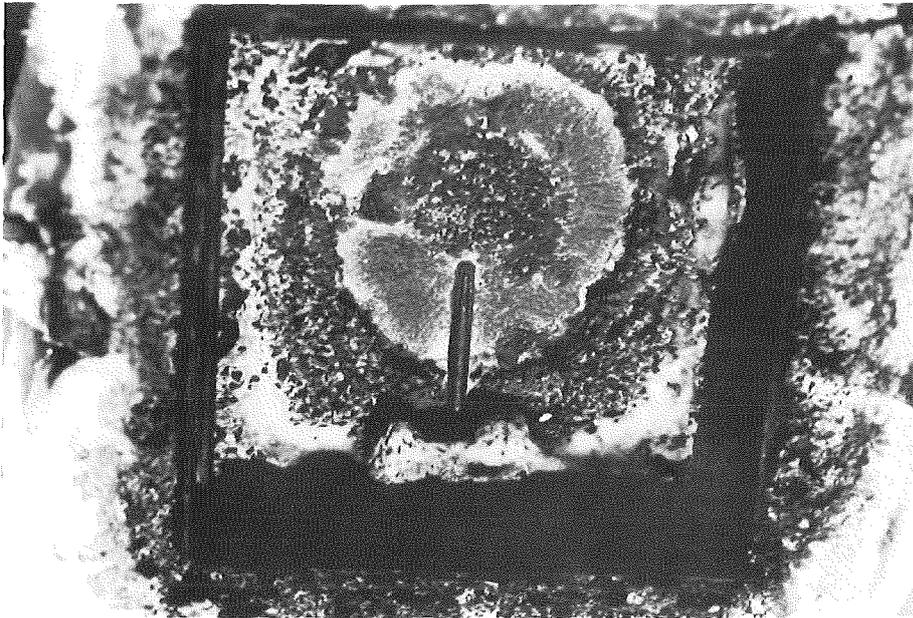


Abb.26 Versuch KL 11
Brandrückstände nach dem Abkühlen

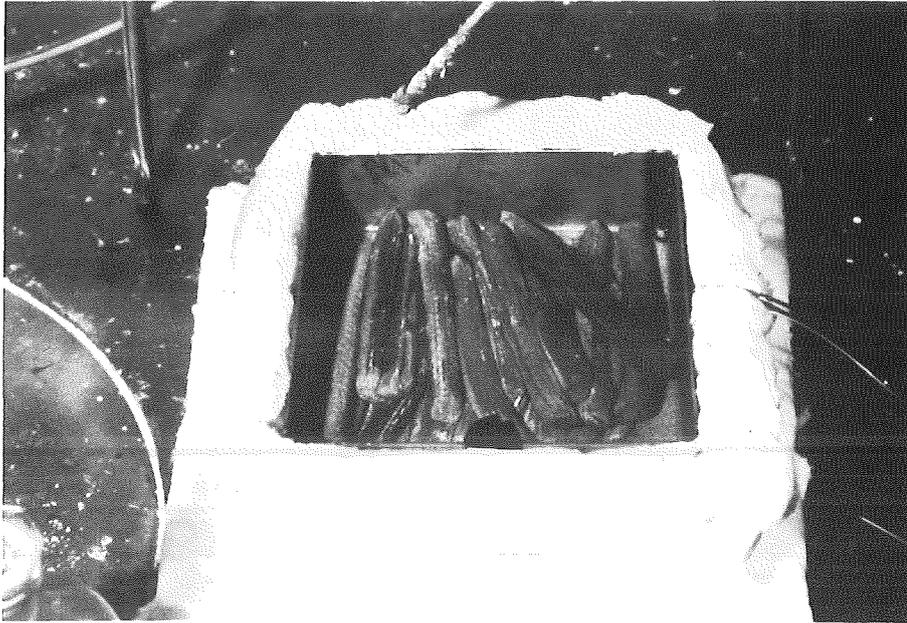


Abb. 27 Versuch LL 2
Trotz Aufheizen auf Versuchstemperatur bleibt die
Form der Lithiumstäbe erhalten.

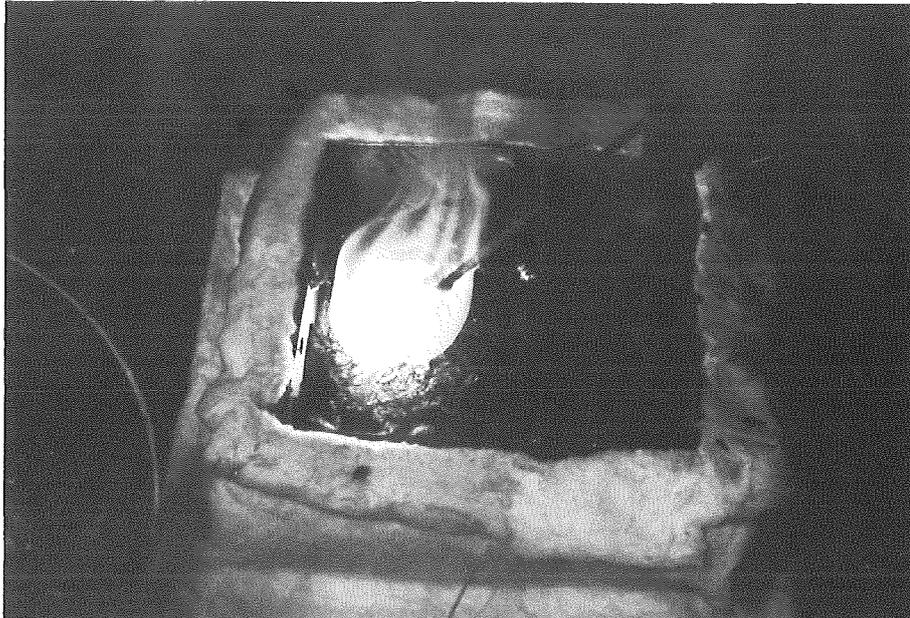


Abb. 28 Versuch LL 2
Beim Eintauchen eines Thermoelementes in die Struktur
der Lithiumstäbe erfolgt spontaner Brandbeginn.

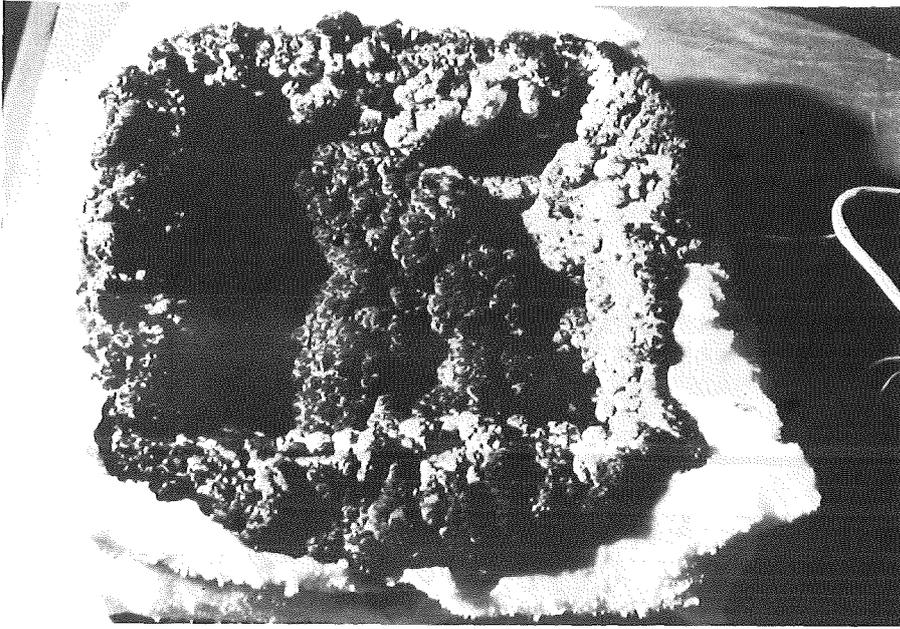


Abb.29 Versuch LL 2
Brandprodukte nach Beendigung des Brandes. Starkes Aufblähen bewirkte ein Emporkriechen der Reaktionsprodukte bis über den Rand der Brandschale.

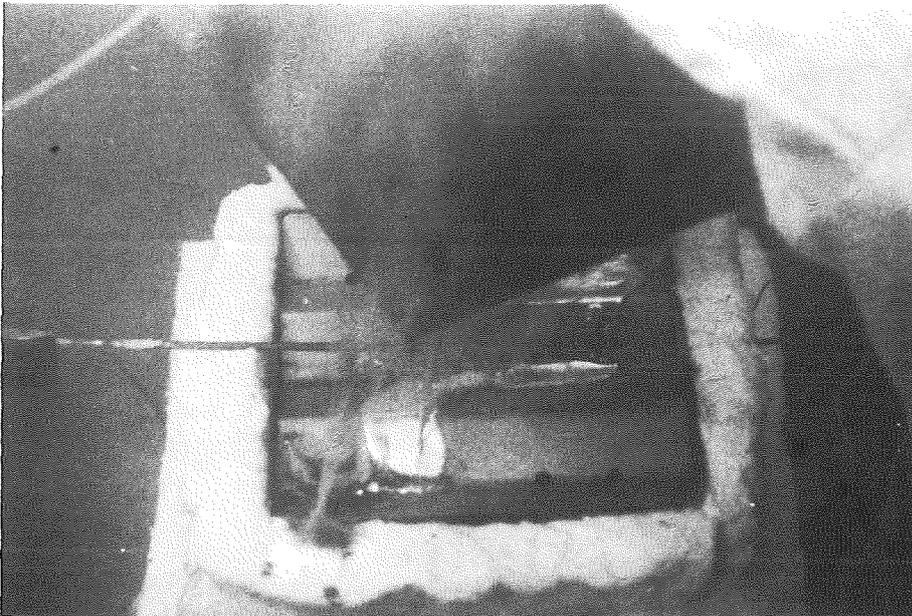


Abb. 30 Versuch KL-V1
Aufgießen von Kalium auf die spezielle Abdeckung der Brandwanne.

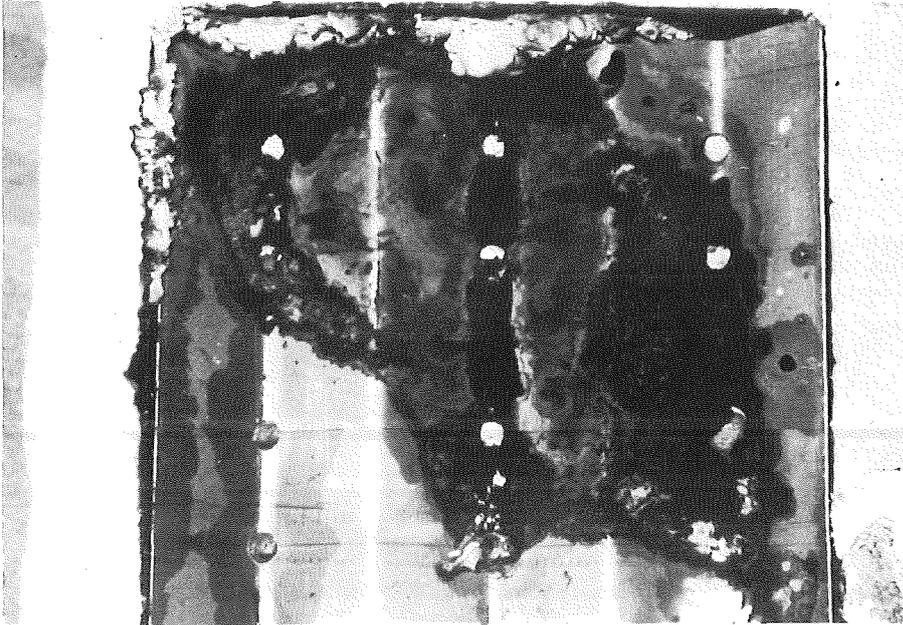


Abb. 31 Versuch KL-V1
Brandreste nach Beendigung des Brandes auf der Abdeckung.
Nur ein geringer Teil der aufgegossenen Kaliummenge ist
auf der Abdeckung zurückgeblieben.

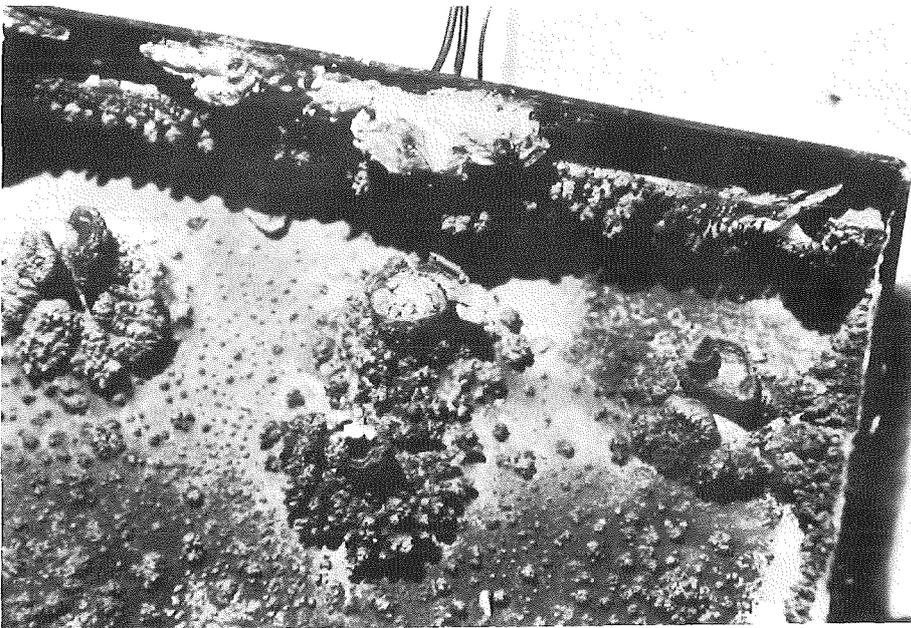


Abb. 32 Versuch KL-V1
Kalium welches durch die Bohrungen der speziellen Ab-
deckung in die Brandwanne geflossen ist. Die Abdeckung
ist abgenommen.

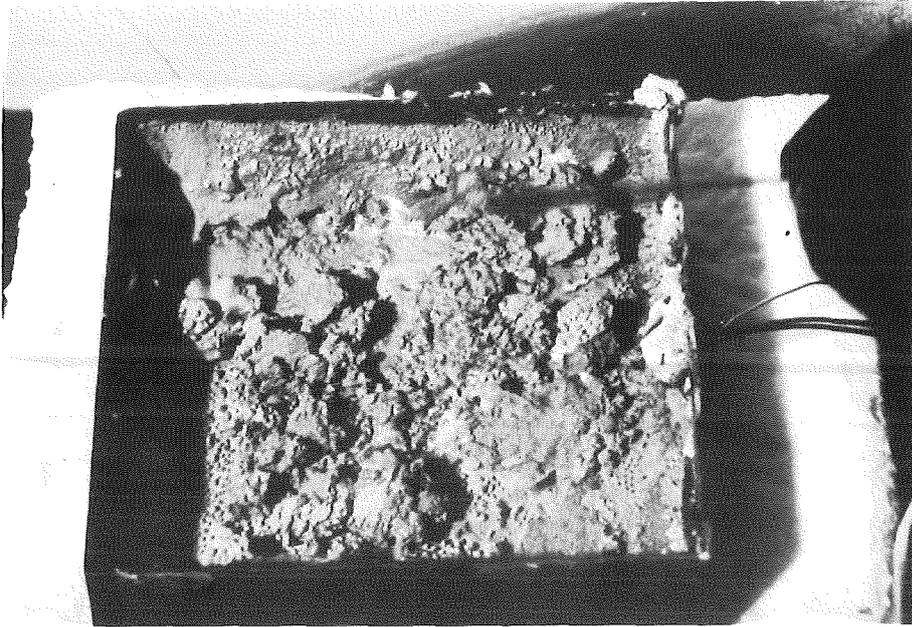


Abb. 33 Versuch KL-V1

Nach dem Abkühlen wurde die Oxidhaut des in die Wanne gelaufenen Kaliums beschädigt. Sofort setzte eine Reaktion ein, jedoch ohne Branderscheinung und Aerosolentwicklung.