

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

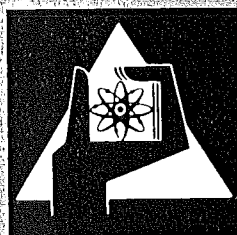
März 1977

KFK 2427

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Verfestigung hochaktiver Spaltprodukte durch
Thermitreaktion
Teil II
Versuche in einer halbtechnischen Anlage**

G. Rudolph, R. Gebauer, W. Hild



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK - 2427

PWA - 7/77

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle (ABRA)
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Verfestigung hochaktiver Spaltprodukte durch
Thermitreaktion

Teil II

Versuche in einer halbtechnischen Anlage

von

G. Rudolph

R. Gebauer

W. Hild

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

Zusammenfassung

Die in Teil I dieses Berichtes (KFK-2322) beschriebenen Laborversuche zur Verfestigung von Spaltprodukten im Reaktionsprodukt einer Thermitreaktion von Aluminium und Mangandioxid in Gegenwart von Siliciumdioxid wurden in einen vergrößerten Maßstab übertragen. Zu diesem Zweck wurde eine Pilotanlage errichtet, die im wesentlichen aus einem Ofen zum Vorheizen des Tiegels, einer Dosiereinrichtung und einem Abluft-Reinigungssystem besteht.

Bei einem typischen Versuch wird eine Zündmischung aus Mangandioxid und Silicium in einem Graphittiegel gezündet und anschließend 16 kg Reaktionsmischung zudosiert. Der während der Reaktion entstehende Rauch wird in einem Luftstrom abgezogen und in einem mit Glaswolle gefüllten Filter niedergeschlagen.

In einer Reihe von Versuchen wurden Ansätze verwendet, die 25 Gew.°/o simulierte Spaltproduktoxide in Form eines vollständig kalzinierten Oxidgemisches oder eines noch nitrathaltigen Produktes aus einem Sprühkalzinator enthielten. Die Zugabegeschwindigkeit betrug bis zu 1 Kilogramm pro Minute, bei den nitrathaltigen Ansätzen etwas weniger.

Die Reaktionsprodukte erreichen unter den verwendeten Versuchsbedingungen nicht ganz die Homogenität derjenigen aus den Laborversuchen. Möglichkeiten zu ihrer Verbesserung zeichnen sich zum Beispiel durch Verwendung anderer Tiegelformen ab.

Eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile des Thermitverfahrens zeigt, daß das Entwicklungspotential dieser Verfestigungsmethode noch nicht ausgeschöpft ist.

Solidification of Highly Active Fission Products by a Thermite Reaction

Part II. Experiments in a Semi-technical Plant

Summary

The laboratory tests described in Part I of this report (KFK-2322) on the solidification of fission products in the product of a thermite reaction between aluminium and manganese dioxide in the presence of silicon dioxide were performed on a larger scale. A pilot facility was erected for this purpose with a furnace to preheat the crucible, a metering device, and an exhaust air purification system as the main components.

In a typical test an ignitable mixture of manganese dioxide and silicon is ignited in a graphite crucible and subsequently 16 kg of the reaction mixture are metered in. The smoke generated during the reaction is carried away by an air current and deposited in a filter filled with glass wool.

In a number of tests preparations were used which contained 25 wt.% of simulated fission product oxides as a fully calcinated oxide mixture or of a product from a spray calciner with some nitrate left. The rate of addition was up to 1 kg per minute, slightly less for the nitrate bearing preparations.

Under the conditions of testing the reaction products do not reach exactly the same homogeneity as in laboratory tests. Improvements can certainly be realized by use of other crucible shapes.

A comparison of the advantages and disadvantages of the thermite method shows that the potential of development of this method of solidification has not yet been fully utilized.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Beschreibung der Pilotanlage	1
3. Vorversuche	6
4. Versuchsergebnisse	7
4.1 Zusammensetzung der Mischung	7
4.2 Tiegel	8
4.3 Versuchsdurchführung	10
4.4 Luftzufuhr und -abfuhr	12
4.5 Filter	14
4.6 Übersicht über die Versuchsergebnisse	15
4.7 Produkt	18
5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	23
Literatur	25

1. Einleitung

Zur Überführung der hochradioaktiven Abfälle aus Wiederaufarbeitungsanlagen in ein unlösliches keramisches Produkt wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe ein Verfahren entwickelt, das von der Thermitreaktion zwischen Aluminium und Mangan-dioxid Gebrauch macht. Teil I dieses Berichtes beschreibt die wesentlichen Ergebnisse der Laboruntersuchungen sowie die Eigenschaften der Reaktionsprodukte. {1}

Nachdem anhand von Laborversuchen mit Ansätzen von etwa 2 kg grundsätzliche Erfahrungen über die Durchführung von Thermitreaktionen gewonnen waren, wurde zur Demonstration des Verfahrens im vergrößerten Maßstab und zum Studium der mit der Vergrößerung auftretenden Probleme eine Pilotanlage gebaut und in einer Reihe von Versuchen betrieben.

2. Beschreibung der Pilotanlage

Abbildung 1 zeigt eine Gesamtansicht der nach Vorversuchen optimierten Thermitapparatur im Maßstab von etwa 1:30, Abbildung 2 einen etwas vergrößerten Ausschnitt auf das Dosier- und Filtersystem.

Auf Abbildung 1 ist der Reaktionstiegel sichtbar (1). Im betriebsbereiten Zustand sind der Tiegel und der darunter befindliche Ofen (2), der zum Vorheizen des Tiegels dient, bis dicht unter das Oberteil der Apparatur angehoben.

Oben befindet sich das gläserne Vorratsgefäß (Inhalt etwa 12 l) für die Reaktionsmischung (3). Es enthält ein Rührwerk, das hauptsächlich die Fließfähigkeit der zum Zusammenbacken neigenden Reaktionsmischung erhöhen soll. Zum Transport in den Tiegel dient eine Dosierschnecke (4), die das Material in ein weites senkrecht Rohr fördert, durch das es in freiem Fall in den Tiegel gelangt. Zur Einleitung der Reaktion ist eine Zündmischung erforderlich, die durch ein schräg angesetztes Rohr mit Trichter

und Verschlußventil zugegeben werden kann (5). Alle Teile der Apparatur bestehen, soweit nicht anders angegeben, aus Edelstahl.

Direkt über dem Tiegel befindet sich ein zylindrisches Anpaßstück (6), dessen Konstruktionszeichnung in Abbildung 3 wiedergegeben ist. In dieses tritt von oben das Zuführungsrohr für die Reaktionsmischung ein; durch ein seitlich nach oben ange-setztes Rohr wird ein Luftstrom, der den bei der Reaktion entstehenden Rauch mit sich führt, abgesaugt und zu den Filtern geführt. Der Raum über dem Tiegel ist innen mit einem Zylinder aus einem porösen keramischen Material ausgekleidet. Durch die Poren kann während der Reaktion ein Luftstrom nach innen geblasen werden, um die Ablagerung einer Staubschicht aus dem bei der Reaktion entstehenden Rauch direkt oberhalb des Tiegels zu vermeiden. Zur Einleitung der Luft sind an der Seite vier Zuführungsrohre angebracht.

Das Filter für den abgesaugten Luftstrom besteht aus Glaswolle und ist in einer Trommel aus Edelstahl (7) angebracht. Es hält den größten Teil des im Luftstrom mitgeführten Staubes zurück. Zur Feinreinigung folgt eine handelsübliche Absolutfilterbox (8), wie sie für die Reinigung der Abluft von Handschuhboxen verwendet werden. Den Abschluß des Systems bildet ein Gebläse zur Erzeugung des Luftstromes (9). In das davorliegende Rohrstück sind ein Thermometer, ein PRANDTLsches Staurohr zur Messung des Luftstromes sowie ein Kunststoff-Ventil zu dessen Regulierung (mit Kühlung durch ein weiteres Gebläse) eingebaut.

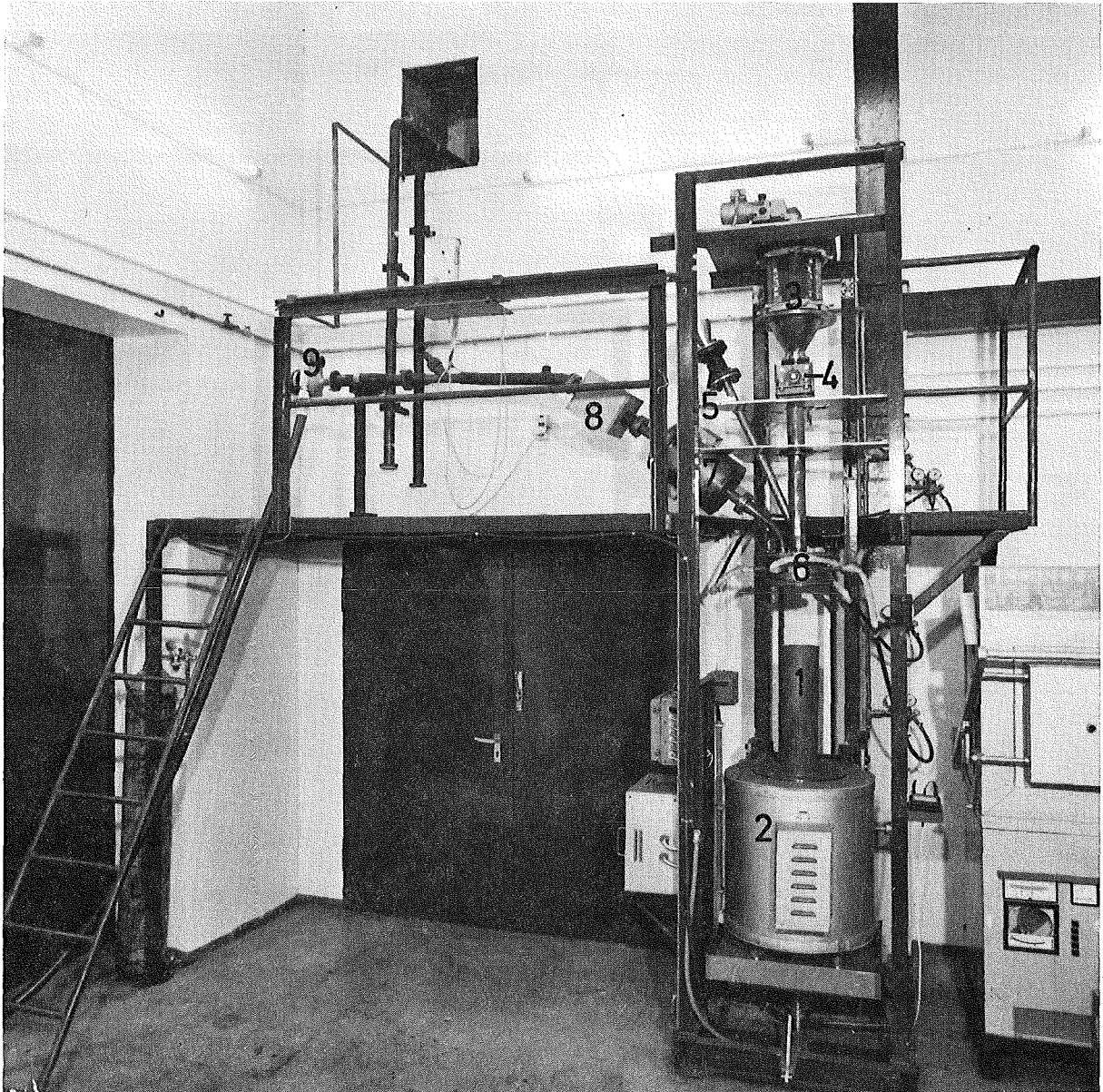


Abb. 1: Gesamtansicht der Pilotanlage

- 1 Tiegel
- 2 Ofen
- 3 Vorratsbehälter
- 4 Dosierschnecke
- 5 Zugaberohr für Zündmischung
- 6 Anpaßstück
- 7 Filtergefäß
- 8 Absolutfilter
- 9 Gebläse

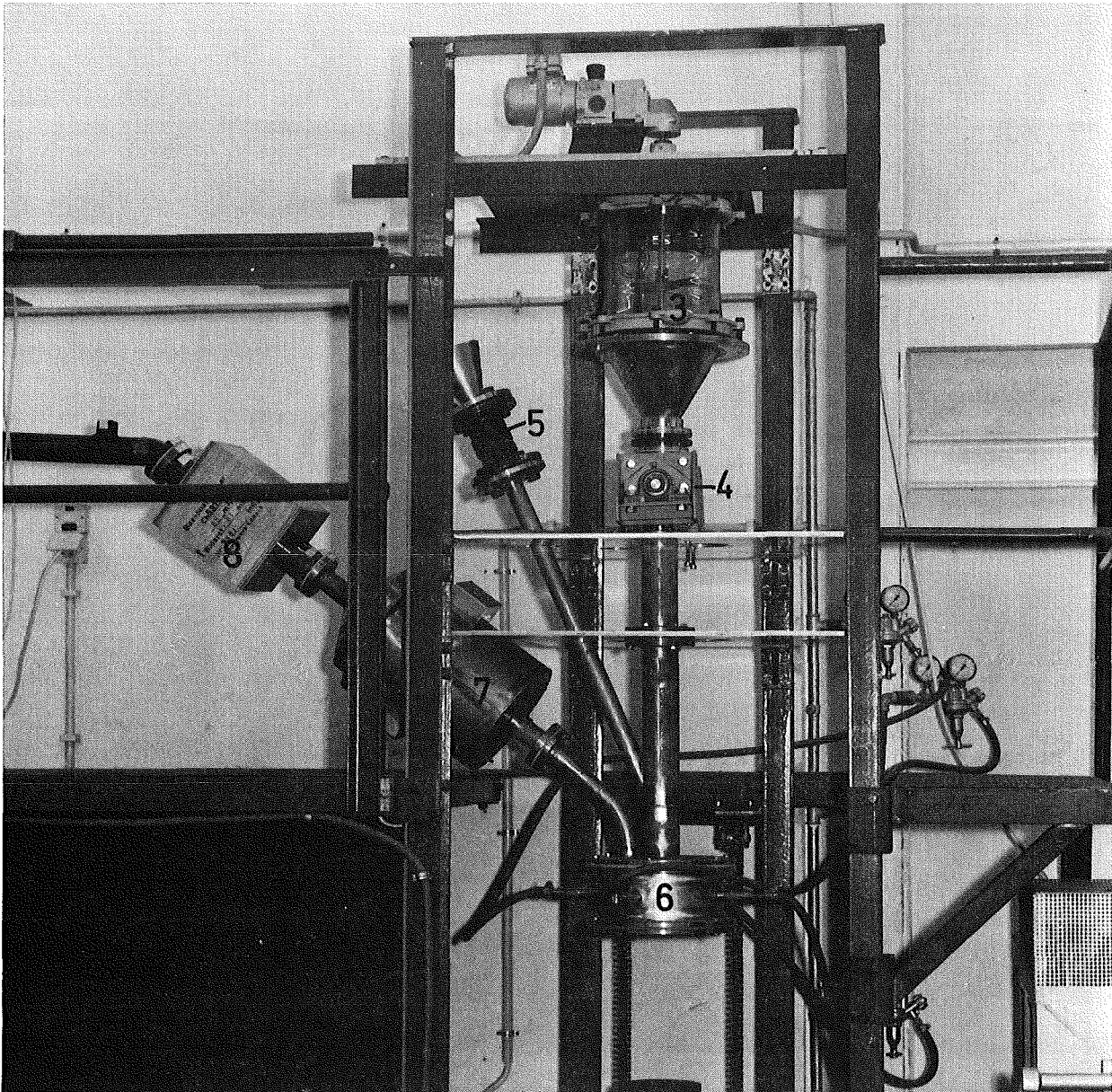


Abb. 2: Ausschnitt: Vorratsgefäß, Dosier-
system, Filter
Erläuterungen wie Abb. 1

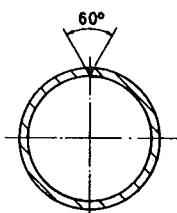
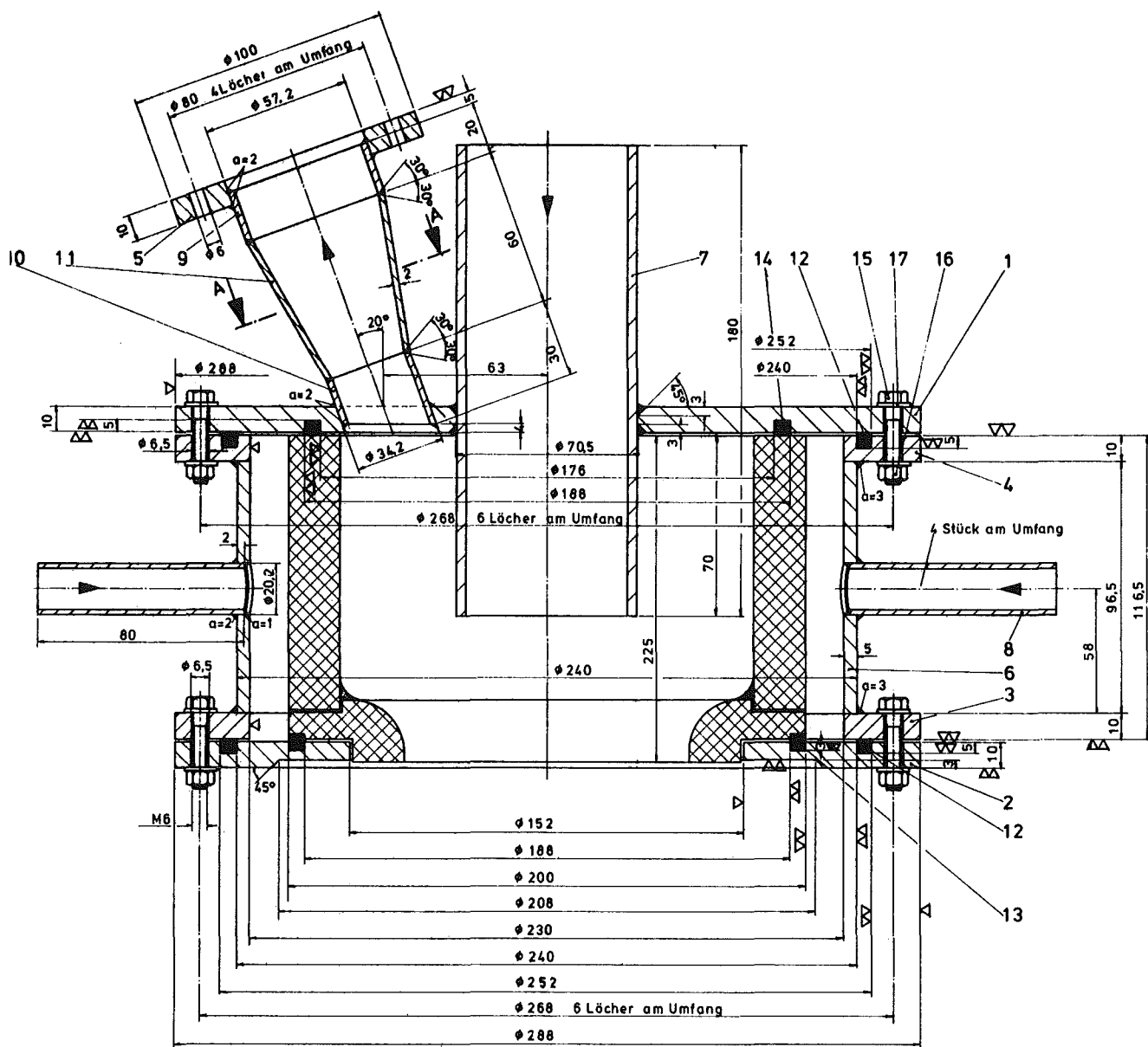


Abb.3: Konstruktionszeichnung des Anpaßstückes an den Tiegel

3. Vorversuche

In einer Reihe von Vorversuchen wurde die Funktionsfähigkeit der Anlage getestet und verbessert. Als Ergebnis dieser Versuchsserie wurden gegenüber der ursprünglichen Ausführung {2} folgende Veränderungen vorgenommen:

- Durch Beseitigung aller Krümmungen und Verengungen im Zugaberohr sowie durch Einbau eines steileren Trichters unterhalb des Vorratsgefäßes wurden die Störungen bei der Dosierung der Reaktionsmischung, die durch die Neigung der Thermitmischung zum Zusammenbacken auftraten, ausgeschaltet.
- Das Filtergefäß wurde näher zur Reaktionszone angebracht. Damit ist zugleich der Aus- und Einbau des Filters erleichtert.
- Das Anpaßstück oberhalb des Tiegels wurde neu konstruiert.
- Unterhalb des Ofens wurde eine Wanne angebracht, um im Falle eines Tiegelbruchs die auslaufende Schmelze aufzunehmen.
- Die ursprünglich vorgesehenen Tiegel aus Hessischem Ton wurden wegen zu geringer Standfestigkeit durch solche aus Graphit ersetzt.
- Der Ofen, der zum Vorheizen der Tiegel vorgesehen war, ((1) in Abbildung 1) wurde nach einigen Versuchen schadhaft. Deshalb wurde bei der Mehrzahl der Versuche auf das Vorheizen verzichtet.

4. Versuchsergebnisse

4.1 Zusammensetzung der Mischung

Die Zusammensetzung der in den Versuchen eingesetzten Thermitmischungen basiert auf den Erfahrungen, die in den Laborversuchen gewonnen wurden {1}. Von den vielen untersuchten Mischungen wurden zwei ausgewählt, die als Bestandteile Mangan-dioxid, Aluminiumgrieß, Siliciumdioxid und ein bei 1000°C kalziniertes simuliertes Spaltproduktoxidgemisch enthielten (Tabelle 1, Mischungen A und B). Um zu demonstrieren, daß sich das Thermitverfahren leicht an praxisnahe Bedingungen anpassen läßt, wurden auch Mischungen eingesetzt, die ein Kalzinat enthielten, das aus dem in Karlsruhe entwickelten, als Vorstufe zur Verglasung vorgesehenen VERA-Sprühkalzinator stammte (Mischungen C und D). Dieses Kalzinat enthielt noch Nitrate von Natrium und Calcium (insgesamt etwa 22 Gew.% N_2O_5) sowie 45 Gew.% Celite, eine SiO_2 -reiche Diatomeenerde. Die entsprechenden Thermitmischungen enthalten demgemäß kein SiO_2 ; dagegen wurde entsprechend den Erfahrungen aus den Laborversuchen ein Teil des Aluminiums durch Silicium ersetzt, um die Reaktion mit den Nitraten zu erleichtern.

Tabelle 1: Zusammensetzung der in die Versuche eingesetzten Thermitmischungen (Angaben in Gewichtsprozent).

Mischung Zusammen- setzung	A	B	C	D
Al (%)	21,4	20,8	19,1	16,7
Si (%)	-	-	4,6	6,6
SiO_2 (%)	21,4	17,1	-	-
MnO_2 (%)	33,4	37,9	39,9	40,1
Oxidgemisch ¹⁾ (%)	23,8	24,2	-	-
Kalzinat ¹⁾ (%)	-	-	36,4	36,6

1) Zusammensetzung siehe {1}, S.12 bzw. S. 23

4.2 Tiegel

Für die Versuche wurden drei Arten von Tiegeln benutzt. Dabei zeigte sich, daß, abgesehen von der unterschiedlichen mechanischen Stabilität, Material und Form des Tiegels nicht ohne Einfluß auf Reaktionsverlauf und Produktqualität sind. Nachfolgend werden die verwendeten Tiegel charakterisiert.

- Typ I. Gesamthöhe 610 mm
 äußerer Durchmesser 150 mm
 Wandstärke 20 mm
 berechneter Rauminhalt 5,61 l
 Material: Hessischer Ton
- Typ II. Dimensionen wie I
 Material: Graphit, Qualität MS (Fa. SIGRI Elektrographit GmbH, Meitingen)
- Typ III. Gesamthöhe 300 mm
 äußerer Durchmesser 200 mm
 Bodenstärke 20 mm
 Innenraum konisch, Durchmesser oben 160 mm
 unten 140 mm
 berechneter Rauminhalt 4,96 l
 Material: Graphit, Qualität FE 934 (Fa. Schunk & Ebe GmbH, Gießen)

Typ I (Abb. 4) besteht aus demselben Material wie die Tiegel, die in den Laborversuchen verwendet wurden. Sie wurden stets auf mindestens 1000°C vorgeheizt, um ein Zerspringen infolge der plötzlich ansteigenden Temperatur zu verhindern. Trotzdem ereignete sich ein Tiegelbruch, bei dem durch auslaufende Schmelze starke Schäden am Ofen angerichtet wurden. Damit erwiesen sich diese Tiegel für große Ansätze als zu unsicher und wurden durch Graphittiegel ersetzt.

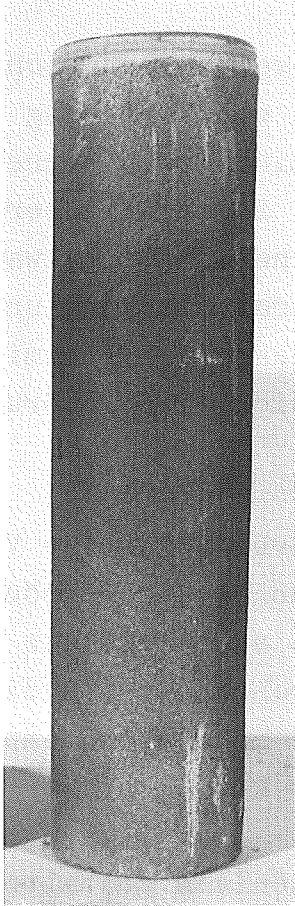


Abb. 4:
Tontiegel (Typ I)

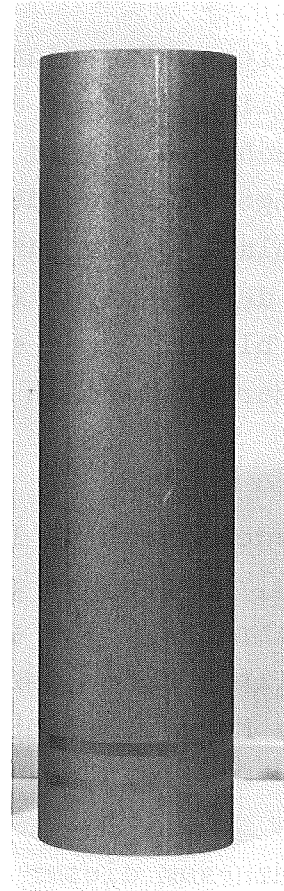


Abb. 5:
Graphittiegel (Typ II)

Typ II (Abb. 5) hat die gleichen Dimensionen wie Typ I, besteht jedoch aus einem grobkörnigen Graphit. Hiermit wurden die meisten Versuche durchgeführt. Die hohe Form wurde mit Rücksicht auf den vorhandenen Ofen gewählt; die Temperaturwechselbeständigkeit des Graphits erwies sich jedoch als so gut, daß auf das Vorheizen verzichtet werden konnte.

Der Gewichtsverlust des Graphittiegels durch Abbrand während der Reaktion ließ sich anlässlich eines 12 kg-Ansatzes bestimmen, bei dem es gelang, das Reaktionsprodukt aus dem Tiegel zu entfernen, ohne diesen zu beschädigen. Er betrug 300 g bei einem Gesamtgewicht des Tiegels von 8800 g.

Der geringe Innendurchmesser dieser Tiegel erwies sich als nachteilig, weil er die für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche und damit die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzte. In einigen Fällen setzte sich der Tiegel in seinem oberen Teil mit Schlacke, die durch Reaktion an der heißen Tiegelwand entstand, derart zu, daß die zulaufende Thermitmischung unreaktiert hängen blieb. Durch eine Nachzündung (Zugabe von Zündmischung und einer brennenden Wunderkerze) ließ sich diese Störung beheben.

Die Tiegel des Typs III, von denen nur drei Stück zur Verfügung standen, hatten bei etwa gleichem Rauminhalt einen größeren Innendurchmesser. Sie erlaubten daher eine störungsfreie Dosierung mit relativ hoher Geschwindigkeit. Dadurch und durch die kompaktere Form erreichte die Schmelze eine höhere Endtemperatur, die der Qualität des Endproduktes zugute kam.

Der Innenraum dieser Tiegel war leicht konisch gestaltet. Die Hoffnung, auf diese Weise das Reaktionsprodukt ohne Zerstörung des Tiegels entnehmen zu können, erfüllte sich allerdings nicht. Offensichtlich war die Graphitoberfläche nach der Reaktion zu rauh geworden, vermutlich durch unregelmäßigen Abbrand.

4.3 Versuchsdurchführung

Da die verwendeten Thermitmischungen unterhalb 1100°C kaum zur Entzündung zu bringen sind, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zunächst mittels einer leicht entzündlichen einfachen Thermitmischung die erforderliche Temperatur zu erzeugen und dann erst die eigentliche Reaktionsmischung zuzugeben. Als Zündmischung

hat sich eine stöchiometrische Mischung von Mangandioxid und Silicium bewährt (24,4 g Si + 75,6 g MnO₂), die sich oberhalb etwa 800°C entzündet. Diese Temperatur ließ sich durch Vorheizen des Tiegels erreichen.

Zur Einleitung der Reaktion bei Umgebungstemperatur wird die Zündmischung im Tiegel vorgelegt und durch Einwerfen einer brennenden "Wunderkerze", eines funkensprühenden Feuerwerkskörpers, der über den Spielwarenhandel zu beziehen ist, gezündet.

Im folgenden wird der Ablauf eines typischen Versuches beschrieben.

Im Tiegel werden 100 g Zündmischung vorgelegt; die Reaktionsmischung (in der Regel 16 kg) wird in das Vorratsgefäß eingefüllt. Nach Einschalten des Rührwerks sowie des Absaugegebläses erfolgt die Zündung. Sobald sich die Zündmischung entzündet hat (an der Rauchentwicklung erkennbar), wird durch Einschalten der Dosierschnecke mit der Zugabe der Reaktionsmischung begonnen.

Die Schnecke fördert in ihrer langsamsten Einstellung etwa 1 kg Reaktionsmischung pro Minute. Das war in vielen Fällen zu schnell, sodaß durch häufiges Aus- und Einschalten die Zugaberate der Reaktionsgeschwindigkeit angepaßt werden mußte.

Nach beendeter Zugabe wird der Tiegel heruntergefahren und an freier Luft abkühlen gelassen. Der erkaltete Tiegel wird zer schlagen und das Produkt entnommen und gewogen. Ferner wird nach jedem Versuch die Anlage gereinigt, das Filter gewechselt und das verflüchtigte Material gesammelt und ausgewogen.

4.4 Luftzufuhr und -abfuhr

Während der Thermitreaktion entwickelt sich ein Rauch, der durch einen Luftstrom abgeführt werden muß, um eine Verunreinigung und Kontamination der Umgebung sicher zu vermeiden.

Der Abluftstrom wird durch das in Abbildung 1 (9) gezeigte Gebläse erzeugt und durch ein Ventil reguliert. Zur Messung der Luftgeschwindigkeit ist zwischen Absolutfilter und Ventil ein PRANDTLsches Staurohr eingebaut. Der Luftstrom wird zu Beginn eines Versuches auf etwa $70 \text{ m}^3/\text{h}$ eingeregelt und sinkt bei größeren Ansätzen wegen Erhöhung des Filterwiderstandes gegen Ende auf etwa $50 \text{ m}^3/\text{h}$ ab.

Die Temperatur des Luftstromes kann an einem Thermometer abgelesen werden, das gleichfalls hinter den Filtern in die Rohrleitung ragt. Der Temperaturverlauf erwies sich als von der verwendeten Thermitmischung abhängig. Bei den mit vollständig denitrierten Oxiden hergestellten Ansätzen A und B (S.7) stieg die Temperatur der abgesaugten Luft im Verlauf eines Versuches auf etwa 50°C , bei den Kalzinat enthaltenen Mischungen C und D lediglich bis auf knapp 40°C . Bei den breiten Tiegeln stieg die Temperatur im Verlaufe des Versuches bis auf 90°C und fiel gegen Ende wieder auf 60 bis 70°C ab. Dies beruhte vermutlich zum Teil auf der höheren Reaktionsgeschwindigkeit, zum Teil auf Verbrennung des in den Filtern enthaltenen Öles (siehe S. 14).

Bei der Konstruktion der Anlage war vorgesehen gewesen, den Raum oberhalb des Tiegels aus einem porösen keramischen Material herzustellen, um durch Einblasen von Luft die Ablagerung von Feststoffen aus dem Rauch außerhalb der Filter zu verhindern (vgl. S. 2 und Abb. 3). Bei der Erprobung dieser Einrichtung wurde der Tiegel direkt an das Oberteil herangefahren (Zwischenraum etwa 1 mm) und ein Luftstrom von etwa $10 \text{ m}^3/\text{h}$ durch die Poren der Keramikauskleidung geleitet. Infolge der ungünstigen geometrischen Verhältnisse der Anordnung kam es jedoch trotzdem zu Staubablagerungen. Zudem war es sehr schwierig, das Ver-

hältnis zwischen eingeführter und abgezogener Luftmenge richtig einzustellen. Bei den weiteren Versuchen wurde daher keine Luft mehr zugeführt. Der Abstand zwischen Tiegel und Oberteil betrug in diesen Fällen etwa 30 mm. Dadurch war es möglich, den Verlauf der Reaktion über die Rauchentwicklung und die Helligkeit visuell zu kontrollieren und durch An- und Abschalten der Dosierschnecke zu regulieren.

Das Problem, die Kontamination der Anlage durch herabfallende abgelagerte Feststoffe, insbesondere beim Tiegelwechsel, zu vermeiden, hat damit noch keine befriedigende Lösung gefunden. Insbesondere bei den breiten Tiegeln ist das vorhandene Oberteil der Apparatur ungenügend und bedarf einer verbesserten Neukonstruktion.

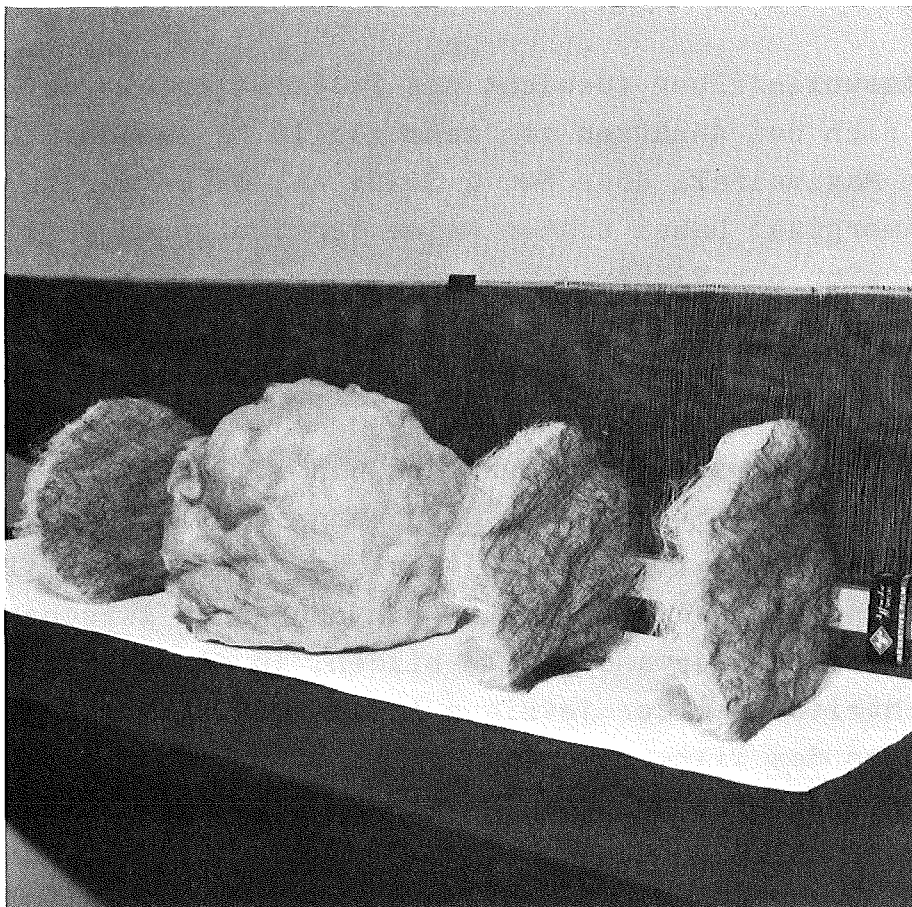


Abb. 6: Inhalt des Filtergefäßes (Glaswolle und Amerglass)

4.5 Filter

Zur Abscheidung des bei der Reaktion entstehenden Rauches dienen Filter, die sich in einem aus Edelstahl gefertigten trommelförmigen Behälter befinden (Abb. 6). Das Filtermaterial besteht aus handelsüblicher Gesteinswolle, wie sie in der Bauindustrie zur Wärmeisolierung verwendet wird. An der Eintrittsseite befinden sich zwei, an der Austrittsseite eine Lage "Amerglass", ein Material aus ölimprägnierter Glaswolle, das in großen Matten in den Handel kommt und zur Luftfiltration in Raumbelüftungsanlagen dient. Die gelb angefärbte Seite kommt dabei in die Richtung des Luftzutritts zu liegen.

An diese Filtertrommel schließt sich ein in der Kerntechnik gebräuchliches Aerosolfilter mit einem maximalen Luftdurchsatz von $85 \text{ m}^3/\text{h}$ und einem vom Hersteller angegebenen Abscheidegrad von $99,995\%$ an.

In dem Glaswollefilter (Gewicht des Filtermaterials ca. 400 g) schieden sich bei Ansätzen von mehr als 10 kg zwischen 200 und 400 g, im Maximalfall über 600 g Staub ab, davon der größte Teil im Amerglass. Dabei traten keine Verstopfungen auf. Lediglich wenn sich das Filter stark erhitzte, was in einigen Fällen vorkam, verursachte das auf den Amerglass-Filtern verdampfende und sich zersetzende Öl Verstopfungen und Geruchsbelästigung.

Als Maß für die Abscheidewirkung des Glaswollefilters kann die im Absolutfilter abgeschiedene Staubmenge dienen. Sie betrug im Optimalfall etwa 1 g, meist jedoch etwa 20 g, maximal 40 g. Der visuelle Befund deutet darauf hin, daß sich zwischen Filtermaterial und Behälterwand Kanäle bilden, in denen ungefilterte Luft durchtritt. Bei der jetzigen Anordnung läßt sich ein dichtes Anliegen des Filtermaterials am Behälter nicht mit Sicherheit erreichen. Eine künftige Neukonstruktion des Filtersystems muß dieses Problem berücksichtigen.

Während die Glaswollefilter nach jedem Versuch erneuert wurden, hatten die Absolutfilter eine Aufnahmekapazität von etwa 80 g

und reichten somit für etwa 4 Versuche. Bei der Übertragung des Verfahrens in aktive Bedingungen müßte noch die Beseitigung der beladenen Filter gelöst werden. Sie ist, wie Vorversuche gezeigt haben, im Prinzip in der Weise möglich, daß die beladenen Glaswollefilter in den Tiegel überführt und zusammengedrückt werden und die anschließende Reaktion auf der Glaswolle in Gang gebracht wird; dabei wird das Filtermaterial völlig aufgelöst. Ungelöst ist noch die Technik des kontaminationsfreien Filtertransports in den Tiegel.

Die Absolutfilter können im Prinzip durch Veraschung beseitigt werden.

Somit ist nach den vorliegenden Versuchsergebnissen die Beseitigung des bei der Thermitreaktion entstehenden Rauches prinzipiell möglich. Die Realisierung unter fernbedienten Bedingungen erfordert allerdings noch einen gewissen Aufwand an Konstruktionsarbeit.

4.6 Übersicht über die Versuchsergebnisse

Die durchgeführten Versuche mit ihren wichtigsten Ergebnissen sind Tabelle 2 zusammengestellt. Die Zahlen der Tabelle sowie weitere Beobachtungen zeigen vor allem, daß Material und Form des Tiegels sowie Größe des Ansatzes beträchtlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf und die Produktqualität haben. Dabei spielt vermutlich vorwiegend der Temperaturverlauf während der Reaktion und beim Abkühlen eine Rolle, der seinerseits von der Größe des Ansatzes, der Zugabegeschwindigkeit, der Tiegelgeometrie und der Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmaterials abhängt. Daneben ist denkbar, daß die Produktqualität durch chemische Reaktionen der Schmelze mit dem Tiegelmateriale beeinflusst wird. Eine eingehende Untersuchung dieser Zusammenhänge war im Rahmen der bisherigen Versuche nicht möglich.

Im einzelnen lassen sich die Zahlen von Tabelle 2 in folgenden Aussagen zusammenfassen:

1. Die Mischungen B und D (siehe Tabelle 1, S. 7) liefern bei großen Ansätzen Produkte, die einheitlicher und weniger prorös sind als diejenigen aus den Mischungen A bzw. C, die sich umgekehrt bei den Laborversuchen als die besseren gezeigt hatten.
2. Bei den engen Tiegelformen I und II ist die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt, so daß die Zugabe der Reaktionsmischung ständig überwacht und gelegentlich unterbrochen werden muß. In den breiten Tiegeln vom Typ III steht der Reaktion eine größere Oberfläche zur Verfügung, sodaß sogar noch eine Steigerung der Zugabegeschwindigkeit möglich wäre.
3. Die hydrolytische Beständigkeit als Maß der Produktqualität (gemessen und angegeben als hydrolytische Klasse nach DIN 12111) ist bei den in den hohen Tiegeln (Typ I und II) erzeugten Produkten gegenüber denen aus Laborversuchen deutlich, bei den in den breiten Tiegeln (Typ III) erzeugten Produkten geringfügig verschlechtert. Vielleicht kommt die höhere Schmelztemperatur, die sich in diesen Tiegeln erreichen läßt, der Produktqualität zugute.
4. Bei den oxidhaltigen Mischungen A und B läßt sich bis zu 1 kg Reaktionsmischung pro Minute umsetzen. Das entspricht dem Spaltproduktgehalt von etwa 6,25 l 1 WW. Die kalzinathaltigen Mischungen C und D haben eine deutlich längere Reaktionszeit pro Kilogramm.
5. Die Verflüchtigung, d.h. die Summe aller Feststoffe, die sich während der Thermitreaktion oberhalb des Tiegels und im Filter ablagern, schwankt bei den einzelnen Versuchen zwischen 25 und 135 g pro kg Ansatz. Dabei ist keine Abhängigkeit von Tiegelform und Reaktionsmischung erkennbar; insbesondere läßt sich bei den Mischungen C und D trotz deren Nitratgehalt keine verstärkte Verflüchtigung feststellen.

Tabelle 2: Thermit-Versuche in der Pilotanlage

	Reaktionsmischung			
	A	B	C	D
<u>Laborversuche</u>				
Anzahl	14	2	1	1
Größe {kg}	2-4	2	2	2
Reaktionszeit {Min./kg}	1,3	1,4	1,6	1,3
Verflüchtigung {g/kg}	34	67	50	40
hydrol. Klasse ¹⁾	2	3	3	2
<u>Tiegelform I</u>				
Anzahl	2			
Größe {kg}	6-10			
Reaktionszeit {Min./kg}	1,1			
Verflüchtigung {g/kg}	35			
hydrol. Klasse ¹⁾	3			
<u>Tiegelform II</u>				
Anzahl	5	1	1	4
Größe {kg}	8-14	16	8	8,16
Reaktionszeit {Min./kg}	1,1	1,0	2,0	1,6
Verflüchtigung {g/kg}	66	24	46	35
hydrol. Klasse ¹⁾	3-4	4	3	3
<u>Tiegelform III</u>				
Anzahl		2		1
Größe {kg}		16,18		16
Reaktionszeit {Min./kg}		1,0		1,6
Verflüchtigung {g/kg}		51		49
hydrol. Klasse ¹⁾		3		2

1) nach DIN 12111

4.7 Produkt

Die Produkte aus den Laboruntersuchungen sind ziemlich eingehend untersucht worden {1}. Bei den halbtechnischen Versuchen in der Pilotanlage wurden die Produktuntersuchungen bisher nur im geringeren Umfang durchgeführt, obwohl deutliche Unterschiede gegenüber den Laborprodukten zu beobachten sind.

Die Produkte aus den wenigen Versuchen, die mit Tiegeln vom Typ I durchgeführt wurden, waren denen aus den Laborversuchen, bei denen ja das gleiche Tiegelmaterial verwendet wurde, ziemlich ähnlich (Abb. 7). Sie waren allerdings beträchtlich härter; vielleicht bewirkte die längere Abkühlzeit, daß der Kristallisationsprozeß weiter fortschritt. Die Produkte aus den Graphittiegeln waren, wie bereits auf S.15 diskutiert, von denen aus Tontiegeln deutlich unterschieden. Besonders diejenigen aus den hohen Tiegeln (Typ II) waren gekennzeichnet durch starke Ungleichmäßigkeiten und durch Sprünge (Abb. 8). Die Produkte aus den breiten Tiegeln (Typ III) waren vergleichsweise viel homogener; allerdings war die Metallphase (wie auch bei den anderen Tiegeltypen) nicht abgesetzt, sondern durchzog den ganzen unteren Teil des keramischen Blockes (Abb. 9).

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse einer Analyse der wichtigsten Bestandteile der Reaktionsprodukte aus einem oxidhaltigen Ansatz, durchgeführt in einem Tiegel vom Typ III ¹⁾.

Der Unterschied zwischen Produkten aus den oxid- und den kalzinathaltigen Ansätzen bestand hauptsächlich in einer dunkleren Färbung der letzteren wegen ihres Eisengehaltes.

¹⁾Für die Durchführung der Analysen sind wir Frau Dr. Mainka und ihrer Arbeitsgruppe vom Institut für Radiochemie zu Dank verpflichtet.

Tabelle 3: Analyse einiger Bestandteile in den Reaktionsprodukten einer Thermitreaktion (Reaktionsmischung B, Tiegelform III, Ansatz 16 kg) in Gewichtsprozent

Bestandteil	keramische Phase	metallische Phase	flüchtige Phase
Na	0,9	< 0,1	6,5
Cs	0,4	< 0,01	6,8
Sr	1,7	< 0,01	2,4
Al	37	2,2	10,0
Ce	5,6	< 0,1	0,9
Si	9,9	29	5,4
Cr	0,05	0,34	0,2
Mo	0,25	3,6	1,7
Mn	5,0	64,8	24,5
Fe	1,5	4,0	1,4



Abb. 7: Querschnitt durch ein Reaktions-
produkt (Mischung A, Tiegel I)



Abb. 8: Längsschnitt durch ein Reaktions-
produkt (Mischung D, Tiegel II)

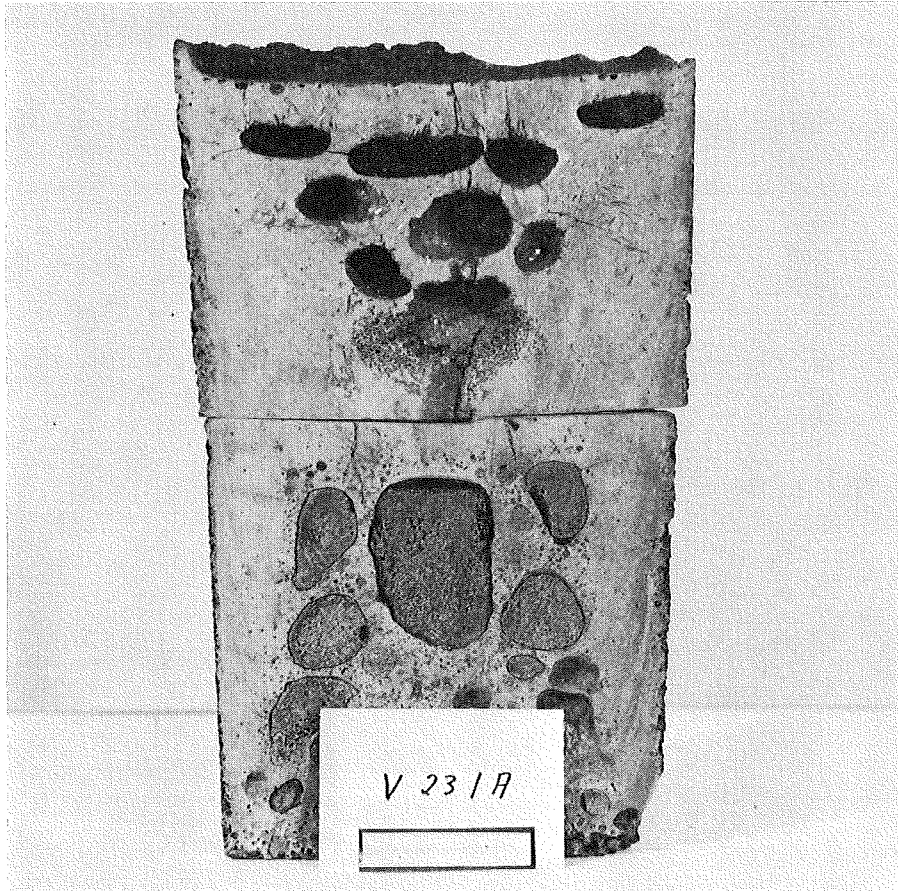


Abb. 9: Längsschnitt durch ein Reaktions-
produkt (Mischung B, Tiegel III)

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Mit den im vorliegenden Bericht beschriebenen Versuchen wurde die Entwicklung des Thermitverfahrens zu einem vorläufigen Abschluß gebracht und die prinzipielle technische Realisierbarkeit des Verfahrens demonstriert. In Tabelle 4 sind noch einmal einige wesentliche Vor- und Nachteile des Verfahrens einander gegenübergestellt.

Bei den durchgeführten Untersuchungen mußten einige Fragen ungeklärt bleiben, die hier noch einmal aufgeführt seien.

- Die optimale Zusammensetzung der Reaktionsmischung kann nicht einfach aus den Laborversuchen abgeleitet werden; sie müßte jeweils für die vorliegenden Reaktionsbedingungen neu bestimmt werden.
- Ebenso sind noch Untersuchungen erforderlich, um Form, Größe und Material des Tiegels optimal zu wählen.
- Die Frage der Luftführung oberhalb des Tiegels ist noch nicht ganz zufriedenstellend gelöst. Es muß gewährleistet sein, daß der Rauch sicher abgezogen wird, ohne daß ein Teil der unreaktierten Mischung, die während der Reaktion zudosiert wird, mitgerissen wird; ferner sollten sich keine Feststoffe an Stellen absetzen, von denen sie beim Tiegelwechsel herabfallen und so zu Kontaminationen führen können.
- Die Technik des kontaminationsfreien Transports der verbrauchten Glaswollefilter in den Reaktionstiegel ist noch zu entwickeln.
- Die Operationen des Tiegel- und Filterwechsels müssen noch für den Dauerbetrieb ausgelegt werden.

Tabelle 4: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile des
Thermitverfahrens

<u>Vorteile</u>	<u>Nachteile</u>
<ul style="list-style-type: none">- Stabiles, auslaugbeständiges Endprodukt- Flexible Produktwahl wegen hoher Schmelztemperatur- Keine kontrollierte Abkühlung (Tempern) erforderlich- Hoher Durchsatz- Relativ einfache Apparatur	<ul style="list-style-type: none">- Handhabung von hochaktivem Kalzinat, Mischung und Handhabung von Pulvern- Starke Verflüchtigung (Rauchbildung)- Hohe Temperatur der Schmelze bringt Materialprobleme

- Die Handhabung des Kalzinats, Herstellung, Lagerung und Dosierung der Thermitreaktionsmischung müssen noch den Bedingungen des hochaktiven Betriebes angepaßt werden.

Abschließend läßt sich jedoch sagen, daß aufgrund der vorliegenden Erfahrungen das Verfahren so viel Entwicklungspotential besitzt, daß es als Alternative zu den bisher bekannten Prozessen geeignet erscheint.

Literatur

{1} Teil I: KFK-2322 (1976)

{2} KFK - 2126 (1975) S. 71