

AT 22 50188 (S. 1261)

WIS - Beleg zum Plan

DEFZS BER. No. 4207

RS-216/83

MÄRZ 1983

Österreichisches  
Forschungszentrum Seibersdorf  
GesmbH



Die Handhabung von Kalium

Norbert Schwarz  
Milos Komurka

DIE HANDHABUNG VON KALIUM

Norbert Schwarz  
Milos Komurka

Arbeitsbericht

Österreichisches  
Forschungszentrum Seibersdorf  
Ges.m.b.H.  
INSTITUT FÜR REAKTORSICHERHEIT

DIE HANDHABUNG VON KALIUMKURZFASSUNG

Als Resultat der Schnellbrüter-Entwicklung liegen weltweit ausreichende Erfahrungen über den Umgang mit Natrium vor. Infolge der Erweiterung der Forschungsprogramme auf Vorschaltprozesse mit Kalium als Prozeßmedium wurden im Institut für Reaktorsicherheit einige Kaliumversuchseinrichtungen gebaut und in Betrieb genommen. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Natrium und Kalium führen beim Betrieb von Versuchsanlagen zu teilweise neuen sicherheitstechnischen Vorkehrungen und apparativer Maßnahmen. Die Handhabungsprobleme des Kaliums werden anhand der chemischen Eigenschaften und aufgrund der eigenen Erfahrungen erläutert. Eine thematische Literaturübersicht ergänzt den Bericht.

HANDLING OF POTASSIUMABSTRACT

As a result for the Fast Breeder Development extensive experience is available worldwide with respect to Sodium technology. Due to the extension of the research program to topping cycles with Potassium as the working medium, test facilities with Potassium have been designed and operated in the Institute of Reactor Safety. The different chemical properties of Sodium and Potassium give rise in new safety concepts and operating procedures. The handling problems of Potassium are described in the light of theoretical properties and own experiences. Selected literature on main safety and operating problems complete this report.

INIS-Fachbereich: B 15

INIS-Deskriptoren: Alkalimetals/Potassium/Safety

Die in diesem Bericht zusammengefaßten Ergebnisse sind Teil eines Forschungsprogrammes über die Anwendung von Alkalimetallen in der Energietechnik, das in einem Gemeinschaftsprojekt zwischen ÖFZS und VEW abgewickelt wird.

Insbesondere wurde der Arbeitszeitraum 1981/82 im Rahmen des Forschungsvorhabens

"Betriebsverhalten von Kaliumsystemen;  
Energy Cascading - DDP", Zl. 6/223-I/P

vom Forschungsförderungsfonds der Gewerblichen Wirtschaft großzügig finanziell unterstützt, wofür an dieser Stelle der Dank ausgesprochen werden soll.

INHALT

	Seite
1. EINLEITUNG .....	1
2. ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN VON KALIUMMETALL ....	3
2.1 Metallisches Kalium .....	3
2.2 Oxydation .....	3
2.3 Kalium-Wasser Reaktion .....	6
2.4 Kalium-Kohlenstoff Reaktion .....	7
2.5 Kalium-Halogene oder Halogenid Reaktion .....	7
2.6 Kalium-Chalkogene Reaktion .....	8
2.7 Kalium-Quecksilber Reaktion .....	8
3. ERFAHRUNGEN IM UMGANG MIT KALIUM .....	9
3.1 Kurzbeschreibung der durchgeführten Experimente	9
3.1.1 Komponentenlager .....	9
3.1.2 Flächenbrandversuche .....	10
3.1.3 Dampfaustrittsversuche .....	13
4. ZUSAMMENFASSUNG UND EMPFEHLUNGEN .....	15
5. THEMATISCHE LITERATURZUSAMMENSTELLUNG .....	17
5.1 Kalium Stoffwerte .....	18
5.2 Reaktionsverhalten von Kalium (Brandverhalten).	20
5.3 Betriebserfahrungen mit Kaliumsystemen, Versuchskreisläufe und Laboreinrichtungen .....	23

Tabelle: Chemische Reaktionen von Alkalimetallen

## 1. EINLEITUNG

Alkalimetalle finden in den unterschiedlichsten Bereichen der Energietechnik Anwendung. Natrium dient im Schnellen Brüter als Kühlmittel und wird zur Verbesserung der Wärmeabfuhr in Ventilen von Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt. Lithium ist als Kühlmittel und/oder als Brutmaterial für Fusionsreaktoren vorgesehen; Kalium kann als Prozeßmedium für Dampfturbinen-Vorschaltprozesse zur Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades von kalorischen Kraftwerken eingesetzt werden.

Diese Beispiele zeigen, daß die großtechnische Anwendung von Alkalimetallen bereits Stand der Technik ist und die sichere Handhabung dieser i.a. an Luft brennbaren Alkalimetalle voraussetzt. Die meisten Erfahrungen liegen im Bereiche der Natriumtechnologie vor und hier insbesondere als Ergebnis der Arbeiten an der Entwicklung des Schnellen Brutreaktors, die in vielen Forschungslabors weltweit durchgeführt werden. An dieser Entwicklung beteiligte sich auch Österreich mit dem Betrieb der Natriumversuchsanlagen im Forschungszentrum Seibersdorf. Der Umgang mit Natriummetall, die Reinigung von Komponenten und die Rückstandsvernichtung stellen eine routinemäßige Aktivität als notwendige Ergänzung zum Betrieb der Versuchseinrichtungen dar.

Durch die Erweiterung des Forschungsprogrammes auf die Anwendung von Kalium als Prozeßmedium für Vorschaltprozesse mit der Errichtung von Kaliumversuchsanlagen im ÖFZS mußte nun auf die besonderen Eigenschaften des Kaliums bei allen Handhabungsproblemen Rücksicht genommen werden. Besonders schwerwiegend war die Tatsache, daß in älteren Veröffentlichungen Unfälle beim Umgang mit Kaliummetall beschrieben

worden waren, deren Ursachen nicht eindeutig rekonstruiert werden konnten und die eine bedeutend stärkere Gefährdung von Betriebspersonal befürchten ließen, als dies aufgrund der vorliegenden Erfahrungen mit Natrium zu erwarten wäre. Es wurde deshalb eine Serie von Sicherheitsexperimenten durchgeführt, die Rückschlüsse auf mögliche Maßnahmen bei Schadensfällen mit Kaliumaustritt bei den Versuchsanlagen zulassen.

## 2. ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN VON KALIUMMETALL

Kalium gehört zu den Alkalimetallen, die sehr leicht, sehr weich und sehr reaktionsfreudig sind. Ihr sehr starker Silberglanz verschwindet an der Luft sofort. Rubidium und Cäsium sind selbstentzündlich.

### 2.1 Metallisches Kalium

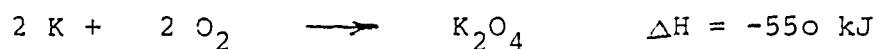
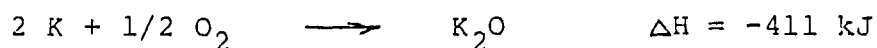
Dieses ist reaktionsfähiger als Natrium. Deswegen kann man nicht alle Erfahrungen, die beim Umgang mit Natrium gesammelt wurden ohne Überlegung auf den Umgang mit Kalium übertragen. Einen kurzen Überblick über die Verschiedenheiten des chemischen Verhaltens aller Alkalimetalle gibt die Tabelle 1.

Für Kalium gelten folgende Stoffwerte:

Schmelzpunkt	63,5°C
Siedepunkt	762,2°C
Schmelzwärme	60,68 ± 1,25 J/Grammatom
Verdampfungswärme	86286 J/Grammatom

### 2.2 Oxydation

Metallisches Kalium wird in der Luft oder in Sauerstoff oxydiert. Die Oxydation geht stufenweise nach folgenden Reaktionsgleichungen vor:

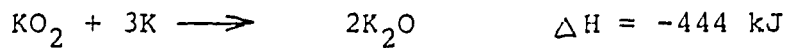


Die Oxydation erfolgt in trockener Luft und auch im trockenen Sauerstoff nur langsam, selbst in dem Fall, daß Kalium bis zum Siedepunkt erwärmt wird. Es ist z.B. gelungen, Kalium im "super trockenen" Sauerstoff zu destillieren.



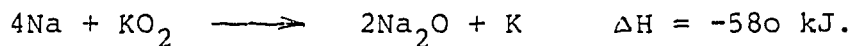
Es wurde festgestellt, daß die Reaktion im "feuchten" Sauerstoff ( $0,25 \text{ mg H}_2\text{O}$  pro Liter  $\text{O}_2$ , das sind  $0,8\%$  relative Feuchtigkeit bei  $30^\circ\text{C}$  und  $0,2\%$  bei  $60^\circ\text{C}$ ) langsam erfolgt und eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit linear zwischen  $30$  und  $60^\circ\text{C}$  festzustellen ist. Die Sauerstoffreaktion mit flüssigen Kalium ist ebenfalls relativ langsam, nimmt jedoch parabolisch zwischen  $70$  und  $100^\circ\text{C}$  zu. Eine Oxydation bzw. Verbrennung von Kalium in Sauerstoff kann nur dann gut definiert werden, wenn der Feuchtigkeitsgehalt in der Größenordnung von  $0,01 \text{ mg H}_2\text{O}$  pro Liter Sauerstoff liegt. Dies bedeutet etwa eine relative Luftfeuchtigkeit von nur  $0,005\%$  bei  $70^\circ\text{C}$ . Bei einer höheren Konzentration kann die Entzündung je nach der Natur und Stärke des Oberflächenfilms schneller erfolgen. Eine schwache Verbrennung kann bei einer Temperatur von etwa  $150^\circ\text{C}$  in feuchtem Sauerstoff ablaufen. Selbst bei hohen Temperaturen wird eine Entzündung dann nicht stattfinden, wenn der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre kleiner als  $5 \text{ Vol.}\%$  ist. Die Oxydation in der Luft wird allerdings mit normaler Luftfeuchtigkeit so stark beschleunigt, daß es zum Schmelzen und dadurch zu anderen Oberflächenbedingungen kommt. Bei langsamer Oxydation, wenn z.B. metallisches Kalium lange Zeit unter Luftzutritt aufbewahrt wird, wird eine Schicht Kaliumhyperoxyd  $\text{KO}_2$  gebildet. Bei dieser langsamen Oxydation entsteht  $\text{KO}_2$  über  $\text{K}_2\text{O}$ . Kaliummonoxyd hat keine oxydierende Wirkung und reagiert selbst nicht mit Kalium. Kaliummonoxyd entsteht auch als Endprodukt bei einer exothermen Reduktion von Kaliumhyperoxyd durch Kalium.  $\text{K}_2\text{O}$  wirkt deswegen wie eine Schutzschicht zwischen metallischem Kalium und  $\text{KO}_2$ . Wenn diese Schutzschicht gestört wird und  $\text{KO}_2$  in ausreichender Menge in direkten Kontakt mit metallischem Kalium gerät, kann

dies zu einer heftigen Reaktion führen. Die Zerstörung der Schutzschicht wird z.B. durch das Schneiden des Kaliums verursacht oder durch mechanisches Einwirken auf die Oberfläche. Durch das Einführen von  $\text{KO}_2$  in metallisches Kalium wird eine schnelle exotherme Reduktion verursacht.



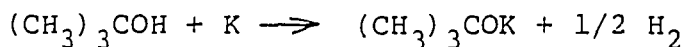
Diese Reaktion kann u.U. zu einer Explosion führen. Selbst wenn das Schneiden unter einer Schutzflüssigkeit durchgeführt wird, kann diese Reaktion nicht vermieden werden, ebenso wie beim Kontakt von  $\text{KO}_2$  mit organischen oder anderen leicht reduzierbaren Stoffen.

Kaliumhyperoxyd kann auch metallisches Natrium oxydieren:

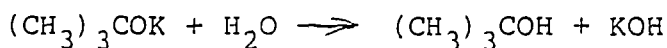


Die in diesem Fall freigesetzte Wärme ist im Vergleich zur Reduktion des  $\text{KO}_2$  durch metallisches Kalium noch größer.

Im allgemeinen kann man sagen, daß verrottetes Kalium, das nicht sorgfältig gelagert wurde und eine gelb- oder orangefärbige Schicht besitzt keinesfalls mechanisch bearbeitet, sondern direkt beseitigt werden soll. Im Labor eignet sich dafür eine Reaktion mit tertiärem Butanol am besten.



Kaliumalkoholat bildet mit Wasser durch vollständige Hydrolyse Alkohol zurück.





Materialverhalten der verwendeten Werkstoffe haben.

Kann die Sauerstoff-Wasserstoff-Explosion vermieden werden, so ist die normale Kalium-Wasser-Reaktion keine Hochgradexplosion. Wenn es unter Wasser zu einer Wasser-Kalium-Reaktion kommt, so werden nur einige Zehntel Prozent der exothermen Energie in die Druckwelle, einige Prozent in die Wasserstoffgasblasenbildung und der überwiegende Teil der Energie als Wärme ins Wasser übertragen. Der Spitzendruck kommt bei dieser Reaktion in einigen msec zustande. Für Hochgradexplosionen werden dafür nur einige  $\mu$ sek benötigt.

#### 2.4 Kalium-Kohlenstoff Reaktion

Kalium reagiert bei höheren Temperaturen mit verschiedenen Formen von Kohlenstoff. Die Reaktionen sind dabei immer exotherm.

Mit gasförmigen Kohlenstoffverbindungen, wie CO oder CO<sub>2</sub> bilden sich Kaliumcarbonyle, die schlagempfindlich und explosiv sind. CO<sub>2</sub> wird dabei zu fein verteilten Kohlenstoff reduziert, der Staubexplosionen hervorrufen kann.

#### 2.5 Kalium-Halogene oder Halogenid Reaktion

Halogene reagieren mit Kalium sehr heftig. Es ist bekannt, daß Tetrachlormethan als Kaliumbrandlöschmittel nicht geeignet ist. Es kommt zu einer heftigen Reaktion, wobei Kaliumchlorid gebildet wird und zusätzlich fein verteilter Kohlenstoff explosionsartig reagieren kann. Besonders stark werden die Reaktionen zwischen Kalium und Metallhalogeniden. Diese Mischungen sind auf mechanische Schocks

sehr empfindlich. Gleiches gilt für die Reaktion mit den verschiedenen Eisen-, Cobalt-, Kupferchloriden und -halogeniden.

Die Gefahr einer heftigen Reaktion mit Halogeniden muß auch im Labor berücksichtigt werden, wenn z.B. für analytische Zwecke Alkylhalogenide für die Trennung von Alkalimetalloxyden und dem Metall verwendet werden sollen.

#### 2.6 Kalium-Chalkogene Reaktion

Kalium reagiert intensiv mit allen Chalkogenen. Sauerstoff wurde schon erwähnt. Die Reaktion mit Schwefel ist intensiv, mit Schwefelsäure explosiv. Bei Überschuß von Kalium kann auch eine Reaktion mit Selen oder Tellur eine milde Explosion verursachen. Flüssiges Kalium entzündet sich in Schwefeldioxyd.

#### 2.7 Kalium-Quecksilber Reaktion

Neben allen Quecksilber-Halogeniden reagiert auch metallisches Quecksilber sehr stark exotherm mit Kalium. Wenn man Kaliumamalgam herstellt, muß vorsichtig vorgegangen werden und es dürfen nur kleine Mengen von Kalium in das Quecksilber dosiert werden. Wie bei den Halogeniden ist es auch hier für die Laborarbeit wichtig, wenn das Amalgamverfahren bei der Trennung von Alkalimetalloxyden für analytische Zwecke verwendet wird, äußerste Vorsicht walten zu lassen.

### 3. ERFAHRUNGEN IM UMGANG MIT KALIUM

Während des routinemäßigen Versuchsbetriebs und während der Füll- und Entleerphasen der Versuchseinrichtungen, werden jene Erfahrungen gesammelt, die für einen klaglosen Betrieb und für die Einhaltung erwünschter Versuchsbedingungen vorausgesetzt werden. Darüberhinaus müssen an Versuchsanlagen Vorkehrungen getroffen werden, um beim Auftreten von Schäden mit Kaliumaustritt die Gefährdung von Personen zu vermeiden und Folgeschäden an Material und Komponenten klein zu halten. Dieser Problembereich mußte durch geeignete Kleinversuche abgedeckt werden, um das Funktionieren apparativer Maßnahmen zu demonstrieren und um die bestmögliche Art der Brandbekämpfung festzulegen.

#### 3.1 Kurzbeschreibung der durchgeführten Experimente

Eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Einrichtungen und der durchgeführten Versuche findet sich im Arbeitsbericht ÖFZS Ber.Nr. 4208 , RS- 217/83. Es wird deshalb im folgenden nur auf die wichtigsten Ergebnisse eingegangen.

##### 3.1.1 Komponentenlager

Im Freien vor der Versuchshalle befindet sich ein Lagerraum für gebrauchte Flüssigmetallkomponenten, an den sich eine überdachte Betonwanne anschließt. Hier wurden einige Experimente zur Komponentenreinigung und zur Vernichtung von Alkalimetallresten durchgeführt.

##### - Komponentenreinigung

Konnten Na-benetzte Teile noch mit Äthylalkohol vorge-reinigt werden, so war dies mit K-benetzten Teilen nicht mehr möglich, da sich der Alkohol an der Oberfläche durch aufschwimmende, heftig reagierende Kaliumteilchen entzündete. Kleinere Komponenten, z.B. Ventile konnten durch

auslagern in Isopropanol gut gereinigt werden, gleiches gilt für die Reinigung von Korrosionsproben.

Bauteile mit größeren anhaftenden Kaliummengen oder nicht zur Wiederverwendung vorgesehene Komponenten wurden direkt in einen größeren Wasserbehälter geworfen. Für die Reinigung von Probenentnahmeeinrichtungen ("Harfe") wurde dabei die Erfahrung gemacht, daß eine Wassertiefe von ca. 1 m nicht unterschritten werden sollte, damit eine ausreichende Aerosolrückhaltung und die Dämpfung der Reaktionsdruckwelle im Wasser erfolgt.

#### - Vernichtung von Kalium-Rückständen

Die Reaktion von Kalium-Abfällen im Wasserbad führt i.a. infolge des Aufschwimmens des reagierenden Kaliums zu übermäßig starker Aerosolentwicklung. Es wurde deshalb versucht, eine Kaliumumsetzung im geschlossenen Behälter unter Einwirkung von Wasserdampf zu erreichen. In einem kleinen Versuchsbehälter wurde bei ca. 120°C 10 cm<sup>3</sup>Na/h in Lauge umgesetzt und der entstehende Wasserstoff abgefackelt. Dieses Verfahren wurde auch für die Reinigung eines K-benetzten Versuchseinsatzes aus der HT 3 verwendet. Wegen der Empfindlichkeit der austenitischen Stähle auf Laugenkorrosion ist diese Methode bei der Reinigung von wiederzuverwendenden Bauteilen mit Vorsicht anzuwenden.

### 3.1.2 Flächenbrandversuche

In einer ersten Versuchsserie sollte der prinzipielle Unterschied im Brandverhalten zwischen Natrium und Kalium aufgezeigt werden. Zu diesem Zweck wurde in offenen Wannen flüssiges Natrium und flüssiges Kalium abgebrannt. Im

Gegensatz zum bekannten Nesterbrand des Natriums mit heftigen, die Oberfläche aufreißenden Knallgasexplosionen zeigte die Kaliumoberfläche ein sehr ruhiges und gleichmäßiges Verhalten. Es wurde beobachtet, daß die Selbstentzündung von Kalium auch bei hohen Temperaturen ( $> 400^{\circ}\text{C}$ ) bedeutend schlechter als bei Natrium erfolgt.

Wesentliches Versuchsziel dieser Untersuchung war die Erprobung von Löschmitteln zur Kaliumbrandbekämpfung. Es stellte sich heraus, daß sich praktisch alle bei Natriumbränden bereits bewährten Mittel (Trockenpulverlöscher, Graphitpulver) für das Ersticken von Kalium als ungeeignet erwiesen. Dafür sind folgende Gründe verantwortlich:

- Infolge seines niedrigen Schmelzpunktes reicht die Wärmeabfuhr an die Umgebung nicht aus, um einmal brennendes bzw. oberflächlich reagierendes Kalium erstarren zu lassen.
- Das spezifische Gewicht des flüssigen Kaliums ist geringer als das der üblichen Löschmittel, so daß diese vom flüssigen Kalium überflutet werden und somit keine die Luftzufuhr unterbindenden Oberflächenkrusten bilden können.

Versuche mit spezifisch leichteren Löschmitteln, wie z.B. Federweiß (61%  $\text{SiO}_2$ , 31%  $\text{MgO}_2$ , 5%  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) brachten auch nicht den gewünschten Erfolg, da selbst bei relativ dicken Aufschüttungen ein Durchbrechen des Kaliums an die Oberfläche erfolgte und auch eine Reaktion mit dem vorhandenen Kristallwasser vor sich ging.

Mit einer eigenen Versuchsanordnung mit  $0,3 \text{ m}^2$  Fangwannen wurde deshalb versucht, das Brandverhalten insbesondere die Aerosolentwicklung und die max. Brandtemperatur zu ermitteln.



Es wurden dabei folgende Erfahrungen gesammelt:

- >400°C heißes Kalium kann über einen längeren Zeitraum in offener Wanne an Luft ohne sichtbarer Brandentwicklung mit metallisch blanker Oberfläche verweilen. Eine gleichzeitige leichte Aerosolentwicklung zeigt eine Oberflächenreaktion an, die Reaktionsprodukte im Kalium sinken zu Boden und die Oberfläche bleibt metallisch blank.
- Entzündet sich die Oberfläche, so entstehen zellenförmige Brandherde mit heftiger Aerosolentwicklung. Die entstehenden Aerosole machen einen feinkörnigeren Eindruck als jene, die bei Natriumbränden entstehen.
- Die gemessene Maximaltemperatur im brennenden Kaliumbad betrug ca. 650°C; knapp 1 cm über der Oberfläche des brennenden "Gases" war nur noch eine Temperatur von 350°C feststellbar.
- Das Kaliumbad wurde während des Abbrennens gewogen und es wurde festgestellt, daß das Gewicht der in die Luft abgehenden Aerosolschwaden ungefähr gleich groß ist wie die durch die Reaktionsprodukte im Restkalium erfolgende Gewichtszunahme.
- Das Ablassen des flüssigen, brennenden Kaliums in einen inertialisierten Sumpfbehalter zeigte einenschwammigen und schwarzen Rückstand am Boden der Wanne. Eine grobe Gewichtsabschätzung läßt den Schluß zu, daß an Luft reagierendes Kalium zu 50% als Aerosole anfällt und 50% als feste Reaktionsprodukte zurückbleiben.
- Während des Abkühlens der Reaktionsprodukte in der Fangwanne wandeln sich diese relativ rasch in stark hygroskopische Verbindungen um. Innerhalb weniger Tage entsteht konzentrierte Lauge, die relativ problemlos beseitigt werden kann.

- Die größte Gefahr für die Entstehung von Sekundärschäden an Bauteilen ergibt sich durch das kurzzeitige Vorhandensein von konzentrierter Lauge bei sehr hohen Temperaturen. Einige Rückstände von grüner Farbe lassen auf die Bildung von Chrom III-Oxyd und daher einer starken lokalen Korrosion der Stahloberfläche schließen.

### 3.1.3 Dampfaustrittsversuche

Während der Durchführung von Hochtemperaturversuchen in der Anlage HT 3 befindet sich ein Teil des umgewälzten Kaliums auf einer höheren Temperatur als der Siedetemperatur des Kaliums ( $760^{\circ}\text{C}$  bei 1 bar) entspricht. Diese Teile der Anlage befinden sich in einem mit Schutzgas gefüllten Druckbehälter, so daß Kalium dieser hohen Temperatur nicht in direktem Kontakt mit der Außenwand steht. Eine Druckabsenkung in diesem Behälter z.B. infolge eines Lecks im Gasraum würde bei Erreichen des Sattedampfdrucks zu einem Abdampfen und in dessen Folge auch zu einem Dampfaustritt führen können.

In einem Modellversuch wurden die Verhältnisse im Hochtemperaturteil der Versuchsanlage nachgebildet. Dabei wurde ein ca. 2 Liter fassender Behälter in einem isolierten Druckgefäß auf über  $800^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Durch ein pneumatisch betätigtes Abblaseventil wurde ein Leck simuliert und der Druck rasch unter den entsprechenden Dampfdruck abgesenkt. Gemessen wurde die Thermoschockbelastung der inneren Einbauten und es wurde die Reaktion an der Ausblaseöffnung des Ventils beobachtet. An dieser entstand nur eine sehr kurze Flammenfront mit geringer Aerosolentwicklung und vernachlässigbarer Temperaturbelastung der näheren Umgebung.

Mehrmaliges Aufheizen und Absenken des Druckes zeigte, daß durch Siedeverzug flüssiges Kalium aus dem inneren Behälter ausgeworfen wurde und letztlich auch zur Leckstelle mit Flüssigmetallaustritt gelangte.

#### 4. ZUSAMMENFASSUNG UND EMPFEHLUNGEN

Soweit dies aus den begrenzten eigenen Erfahrungen und aus der Literatur ableitbar ist, kann die Gefährlichkeit im Umgang mit Kalium auf ein Minimum reduziert werden, wenn einige einfache Sicherheitsmaßnahmen eingehalten werden. Die wichtigsten davon sind:

- Metallisches Kalium sollte immer unter Schutzgas, im Labor unter Schutzflüssigkeit aufbewahrt werden.
- Wenn Kalium in Kontakt mit Luft kommt, so ist die Brandgefahr bei trockener Luft relativ gering, erst ein ausreichender Feuchtegehalt der Luft wirkt entzündend.
- Beim Umgang mit Kaliumoxyden insbesondere mit  $KO_2$  muß man verhindern, daß diese
  - . in metallisches Kalium oder Natrium eingetragen werden,
  - . in Berührung mit organischen Stoffen kommen,
  - . mechanisch bearbeitet oder beansprucht werden.
- Beseitigung von Kaliumresten im Labor sollte nur mit höherwertigen trockenen Alkoholen durchgeführt werden.
- Die Beseitigung von Kalium oder die Endreinigung K-beetzter Teile kann unter Wasser im Freien erfolgen. Erfahrungen zeigten, daß für die übliche Abfallmenge, die aus dem Labor und dem Versuchsbetrieb anfällt, eine Wassertiefe von ca. 1 m ausreicht. Dieses Reinigungsverfahren setzt jedoch einige apparative Maßnahmen und sicherheitstechnische Einrichtungen voraus. Auf die Filterung bzw. die Verdünnung der dabei freigesetzten Aerosole ist zu achten, um mögliche Folgeschäden klein zu halten.

- Man soll vermeiden, daß Kalium mit Halogeniden oder Halogenen reagieren kann. Ebenso stellt die Verwendung von Kohlenstoff oder Kohlenstoffoxyden (z.B. bei der Brandbekämpfung infolge möglicher Kohlestaubexplosionen) ein Risiko dar.
- Bei der Herstellung von Kaliumamalgam ist es zweckmäßig, nur langsam sehr kleine Mengen von Kalium in das Quecksilber zu dosieren.
- Bis jetzt gelang es noch nicht, ein Löschmittel zu finden, mit dem größere Flächenbrände erfolgreich bekämpft werden können. Es sind deshalb apparative Vorkehrungen bzw. betriebstechnische Maßnahmen zur Brandeindämmung in Großanlagen vorzusehen. Zu diesen zählen:
  - . Verlässlich funktionierende Leckanzeige. Wegen der schnellen Ausbreitung der feinen Aerosole wird i.a. ein Summenrauchmelder für die Überwachung eines größeren Areals ausreichend sein.
  - . Rasche Absenkung der Temperatur im Bereich der Schadensstelle, um die Einwirkung sehr heißer Hydroxyde auf den Stahl kurz zu halten.
  - . Rasches Entleeren des schadhaften Bauteiles, um die austretende Kaliummenge gering zu halten.
  - . Abgedeckte bzw. abdeckbare Fangwannen zur Drosselung des Luftzutritts.
  - . Möglichkeit der Beaufschlagung der Fangwanne mit Schutzgas.
  - . Entleerbarkeit der Fangwanne in einen inertialisierten Sumpf.
  - . Rasche Absaugung der freigesetzten Aerosole.
  - . Eventuell Kühlung des Fangwannenbodens.
  - . Bei der Beseitigung der Brandrückstände muß mit sekundären Bränden gerechnet werden. Äußerste Vorsicht ist dann geboten, wenn ein Kontakt mit organischen Stoffen z.B. Pumpenöl, nicht auszuschließen ist.
  - . Bei wiederzuverwendenden Bauteilen ist eine abschließende gründliche Reinigung mit Wasser vorzunehmen.

5. THEMATISCHE LITERATURZUSAMMENSTELLUNG

Die Zusammenstellung umfaßt Zitate über

- 5.1 Kalium Stoffwerte
- 5.2 Reaktionsverhalten von Kalium (Brandverhalten)
- 5.3 Betriebserfahrungen mit Kaliumsystemen,  
Versuchskreisläufe und Laboreinrichtungen

5.1 Kalium Stoffwerte - Literatur

- [1] Williams, D.D., et al.:  
Determination of the Solubility of Oxygen  
Bearing Impurities in Sodium, Potassium  
and their Alloys,  
J. of Phys. Chemistry, Vol. 63, 1959, p. 68
- [2] Burdi, G.F. (Editor):  
SNAP Technology Handbook - Liquid Metals  
NAA-SR-8617, Vol. 1, Reactor Technology
- [3] Foust, O.J. (Editor):  
Sodium-NaK Engineering Handbook, Vol.1,  
Chemistry and Physical Properties  
ISBN 0677 03020 4 (1972)
- [4] Gersimov, N., et al.:  
Thermal Conductivity of Monoatomic Potassium  
Vapour in the Range 1200 - 1900 K  
J. Phys.D.: Appl.Phys., 13 (1980), 1841-4
- [5] Schreinlechner, I., Schwarz, N.:  
Contribution to the Liquid-Vapour Equilibrium  
of Potassium and Sodium Mixtures  
Liquid Metal Boiling Working Group, Risley,  
Oct. 1975
- [6] Jerez, W.R., et al.:  
The High Temperature Vapour Pressure and the  
Critical Point of Potassium  
Proc. 6th Symp. on Thermophysical Properties  
ASME, New York, 1973, pp. 353-361

- [7\_] Freyland, W.F., Hensel, F.:  
The Vapour Pressure Curve of Liquid Potassium  
up to the Critical Point  
Bericht Bunsenges.f.physik. Chemie, Vol.76,  
1619 (1972)
- [8\_] Ewing, C.T., et al.:  
High Temperature Properties of Potassium  
NRL Report 6233, Sept. 1965



5.2 Reaktionsverhalten von Kalium (Brandverhalten) - Literatur

[1] Longton:

The Oxidation of Potassium  
IGR TN/C 336, 1956

[2] Lupton:

On the Slow Oxidation of Potassium  
J. of the Chem. Society, Vol. 30, 1870, p. 565

[3] Sager:

The Reaction Between Potassium and Carbon  
Monoxide  
J. Inorganic Nuclear Chemistry, Vol.25, 1963, p. 187

[4] Hilliard, R.K., Mullenstein, L.D.:

Reaction of Sodium and NaK with Mobiltherm  
Light Oil,  
HEDL-TME-75-7, USA, Jan. 1975  
(Hanford Engineering Development Lab., Richland,  
Wash.)

[5] Commander, J.C.:

Explosive Hazards Analysis of the Eutectic Solution  
NaK and  $KO_2$   
ANCR-1217, Jan. 1975, (Aerojet Nuclear Corp.,  
Idaho Falls, Idaho, USA)

[6] Sloan, S.A., Whitby, S.R.:

Thermal Explosions in Mixtures of Eutectic Sodium  
Potassium Alloy and Potassium Superoxide  
Microscope, Vol. 25(4), p. 237-243 (Conf.Inter/Micro-77,  
Cambridge, 4 K, Jul. 1977)

[7] Taylor, D.A.H.:

Hazards in the Laboratory  
Chem.Brit., 3, 101-2 (1974)

- [8] Bretherick, L.:  
Relation of Lithium and Potassium Explosions  
Chem.Brit., 11(10), 376-7 (1975)
- [9] Bretherick, L.:  
Potassium Superoxide Hazards,  
Chem.Brit., 14(9), 426 (1978)
- [10] Sloan, S.A.:  
Partially Oxidized Potassium - An Explosion  
Hazard?  
Chem.Brit., 14(12), 597 (1978)
- [11] Davis, A.C.:  
Potassium Fires,  
Chem.Brit., 15(4), 179 (1979)
- [12] Monk, R.G.:  
Explosive Lesson,  
Chem.Brit., 15(2), 65 (1979)
- [13] Sloan, S.A.:  
The Reaction of Potassium Superoxide in Excess  
Potassium,  
Proc.Int.Conf.Liq.Met.Technology Energy Prod.,  
2, 675-80 (1980)
- [14] Bretherick, L.:  
Handbook of Reactive Chemical Hazards,  
Butterworths, London , 1975
- [15] Burfield, D.R., Smithers, R.H.:  
Safe Handling and Disposal of Potassium  
Chem.Ind., 3, 89 (1979)

- [16] Farrow, S.P., Lawrence, J.C.:  
Thermal Injury and the Sodium, Potassium and  
Water Exchange of Skin  
Br.J.exp.Path. (1977) 58, 327
- [17] De Licastro, S.A., Ruveda, M.A.:  
Studies on the Hydrolysis of the Sodium-Potassium-  
Biphenyl Adduct  
Journal of Organometallic Chemistry, 39 (1972),  
p. 225
- [18] Kasemo, B., Walldén, L.:  
Initial Oxidation of Potassium at 77 and 297 K  
Surface Science 75 (1978), L. 379-L384
- [19] Kotlarek, W.:  
Reduction du Biphenyle par les Metaux Alcalines  
dans le HMPT  
Tetrahedron Letters No.44, pp. 3861-3864, 1974
- [20] Touzain, Ph.:  
Etude Cinétique de l'Oxydation des Metaux  
Alcalines par l'Oxygene sec.  
Rapport CEA-R 3301 (1967)
- [21] Ordyskii, A.M., et al.:  
Purification of Potassium with Metallic Zirconium  
Teplofizika Vysokikh Temperature, Vol.13, No.3,  
pp. 621-629 (1975), Transl. UDC 621.039.534
- [22] Wijers C., Feuerbacher, B.:  
Oxydation of Simple Metals: Multiplet-Splitting  
Ned.Tijdschrift v. Vacuumtechniek (Delft)  
Bd. 16 (1973), H. 2/3/4, pp. 148-149

5.3 Betriebserfahrungen mit Kaliumsystemen,  
Versuchskreisläufe und Laboreinrichtungen - Literatur

- [1] Spiller, K.H., Droste, D.:  
Reinigung von Kalium und anderen Alkalimetallen  
Sonderdruck aus "Chemie", Heft Nr. 11, 12, 1971
- [2] English, R.E., Weltmann, R.N.:  
Experience in Investigation of Components of  
Alkali-Metal-Vapor Space Power Systems  
Alkali Metal Coolants, IAEA, Vienna 1966, p. 711-725.
- [3] Littes, P.A.:  
Potassium Drop Sizes and Turbine-Blade Erosion  
Power Reactor Technology, Col.10, p. 150-151 (1967)
- [4] Zimmermann, W.F., Rossbach, R.J.:  
Metallurgical and Fluid Dynamic Results of an  
2000-hr Endurance Test on a Two Stage 200-hp  
Turbine in Wet Potassium Vapor  
Abstract in Mech. Engineering, June 1967, p. 81
- [5] Fraas, A.P., Young, H.C., Grindell, A.G.:  
Survey of Information of Turbine Bucket Erosion  
ORNL-TM-2088, July 1968
- [6] Rossbach, R.J., Kaplan, G.M.:  
Potassium Testing of Condensate Removal Devices  
for Rankine Space Power Turbines  
6th IECEC (1971), No.713059.
- [7] Bond, J.A., Gutstein, M.U.:  
Component and Overall Performance of an Advanced  
Rankine Cycle Test Rig  
6th IECEC (1971)

- [ 8 ] De Van et al.:  
Lithium and Potassium Corrosion Studies with  
Refractory Metals  
Alkali Metal Coolants, IAEA Vienna 1966, p. 675-695
- [ 9 ] Jansen, D.H., Hoffman, E.E.:  
Type 316 SS, Inconel and Hoynes Alloy No.25  
Natural-Circulation Boiling Potassium Corrosion  
Test Loops  
ORNL-3790 (1965)
- [ 10 ] Blecherman, S.S., Hodel, J.:  
The Compatibility of Structural and Turbo-Machinery  
Alloys in Boiling Potassium  
PWAC-501
- [ 11 ] Savage, H.W., et al.:  
SNAP-8 Corrosion Program  
ORNL-3784 (Nov. 1964) und ORNL-3823 (Febr. 1965)
- [ 12 ] Madsen, N., Bonilla, C.F.:  
Heat Transfer to Sodium-Potassium Alloy in Pool  
Boiling  
Chem.Eng.Progr.Symp.Series, No.30, Vol.56, pp.251-259
- [ 13 ] Bernstein, E., et al.:  
Forced Convection Boiling Potassium Experiments  
PWAC-429, PWAC-430
- [ 14 ] Harms, W.O., Litman, A.P.:  
Compatibility of Materials for Advanced Space  
Nuclear Power Systems  
ORNL-TM-1964 (Oct. 1967)

- [15] De Van, J.H.:  
Compatibility of Structural Materials with  
Boiling Potassium  
ORNL-TM-1361 (April 1966)
- [16] Mac Pherson, R.E.:  
Techniques for Stabilizing Liquid Metal Pool  
Boiling  
ORNL-LR-DWG 75772
- [17] Linhardt, H.D.:  
Alkali Metal Two-Phase Flow Investigation  
SAN-595-4 (May 1967)

Tabelle 1 : Chemische Reaktionen von Alkalimetallen

mit	Li	Na	K	Rb	Cs
Sauerstoff	reagiert nicht unter 100°C	reagiert relativ schnell	reagiert ziemlich schnell	brennt in Luft	brennt in Luft
Stickstoff	reagiert; Ar oder He als Schutzatmosphäre	reagiert nicht	reagiert nicht	reagiert nicht	reagiert nicht
Wasserstoff	reagiert schnell b. Schmelzpunkt (ca. 180°C)	reagiert schnell b. Temperaturen 300°C	reagiert schnell b. Temperaturen 300°C	reagiert bei Temperaturen 600°C	reagiert langsam bei 600°C
Wasser	langsam	schnell	schneller	schneller	schneller
Kohlenstoff	reagiert bei hohen Temperaturen u. bildet Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	reagiert bei 800-900°C und bildet Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	wird gelöst u. bildet feste Lösung; kein Karbid wird gebildet	kein Karbid wird gebildet	kein Karbid wird gebildet
NH <sub>3</sub>	bildet LiNH <sub>2</sub>	bildet NaNH <sub>2</sub>	bildet KNH <sub>2</sub>	bildet RbNH <sub>2</sub>	bildet CsNH <sub>3</sub>
CO	langsam, kein Karbonyl wird gebildet (?)	langsam, kein Karbonyl wird gebildet, es wird nur unter spez. Umständen gebildet	ziemlich schnell, bildet explosive Karbonyle	schnell, bildet Karbonyle leicht (?)	sehr schnell, CO wird absorbiert bei norm. Temperatur
CO <sub>2</sub>	reagiert nur bei hohen Temp.	reagiert	reagiert	reagiert schneller	reagiert noch schneller
Halogene:					
F )		wird entzündet	reagiert heftig	)	) reagiert am
Cl )	reagiert leicht	reagiert	reagiert heftig	)	) heftigsten
Br )		reagiert langsam	detoniert	)	) von allen
J )		wird absorbiert	wird entzündet	)	) Alkalimet.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :					
kalte u. konz.	reag. sehr langsam	reag. zieml. heftig	explodiert	explodiert	explodiert
kalte u. verdünnte	reagiert heftig	reag. sehr heftig	explodiert	explodiert	explodiert

OEFZS-Berichte

Verleger, Herausgeber und Hersteller:

Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf Ges.m.b.H.

Redaktion: Univ. Prof. Dr. Peter KOSS,

alle Lenaugasse 10, 1082 Wien, Tel. (0222) 42 75 11, Telex 7-5400.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.