

Lonza

Untersuchungen am pH-Wert des Ammoniumnitrat- Reaktors der Firma Lonza hinsichtlich Sicherheit, Produktqualität und Verlusten.

Masterarbeit vorgelegt von Helge Friedrich zur Erlangung des Grades eines Dipl.-Ing. im Studium „chemical engineering“.

Erarbeitet in der Firma Lonza AG in Visp (CH).

Betreuer in Fa. Lonza:	Hr. Basil Zuber
Betreuer TU Graz:	Em. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gernot Staudinger
Ort:	Visp (Schweiz)
Datum:	12.10.2010

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 12.10.2010



.....

Danksagung

Für das Zustandekommen dieser Arbeit und der einmaligen Gelegenheit diese bei der Fa. Lonza in der Schweiz erarbeiten zu können, möchte ich ganz besonders meinem Betreuer Herrn Em. Prof. Gernot Staudinger danken, der keine Mühe und Zeit gescheut hat, zur Betreuung auch persönlich nach Visp anzureisen.

Nicht weniger dankbar bin ich Herrn Basil Zuber (Fa. Lonza) für die Realisierung der Arbeit, der intensiven Unterstützung bei der Untersuchung des Reaktors, aber auch dafür, dass er mir sämtliche benötigte Ressourcen unkompliziert verfügbar machte und bei der Belegschaft die Wichtigkeit des Projektes vermittelt hat, sodass es auch von dieser Seite nicht an Unterstützung mangelte.

Frau Zorica Dimitrova, der die Projektbetreuung seitens der Engineering-Abteilung der Lonza oblag, meinen herzlichen Dank für die vielen Sitzungen und die Abwicklung der Finanzierung des Projektes.

Den Herren Viktor Minnig, Klaus Bregy und Alex Berchtold, die mir alle benötigten Unterlagen zur Verfügung stellten und mir tatkräftig bei den Untersuchungen halfen und ihre Zeit bei den Sitzungen zu diesem Projekt opferten, bin ich ebenfalls zu großem Dank verpflichtet. Auch der gesamten Belegschaft des Gebäudes D06 der Lonza vielen Dank für die freundliche Aufnahme und der Hilfe bei sämtlichen Problemen.

Helge Friedrich

Kurzfassung

Im AMS-Betrieb (Ammonsalpeterbetrieb) der Lonza wird eine Ammoniumnitrat-Schmelze mit sehr niedrigem pH-Wert produziert. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwiefern diese saure Schmelze eine Gefahr bedeutet und ob man in der Anlage den pH-Wert der Schmelze erhöhen kann. Die Auswirkungen einer Erhöhung des pH-Wertes wurden bis hin zum fertigen Produkt (Düngergranulat) untersucht.

Die Hauptgefahr bei Schmelzen mit niedrigem pH-Wert besteht in deren Destabilisierung bei Verunreinigungen. Ein extrem niedriger pH-Wert (unter 1,5 bei 1:10 Verdünnung) bedeutet jedoch auch eine beschleunigte Zersetzung von Ammoniumnitrat (auch ohne Verunreinigungen). Ammoniumnitrat verliert bei Anwesenheit von Feuchte langsam NH_3 und wird von selbst sauer. Im AMS-Betrieb der Lonza kann die Schmelze durch diesen Dissoziationsprozess nicht beliebig sauer werden, sondern erreicht einen Grenzwert, der im Reaktor bei einem $\text{pH}_{1:10} > 2$ liegt. Auch die Löslichkeit der Säure in der Schmelze begrenzt den pH-Wert gegen unten hin, wobei hier aber eine große Abhängigkeit vom Wassergehalt der Schmelze besteht. Nur bei unkontrollierter Zufuhr eines großen Säureüberschusses über längere Zeit, kann der pH-Wert soweit sinken, dass von der sauren Schmelze eine Gefahr ausgeht.

Wegen der Sensibilität von saurer Schmelze gegenüber Verunreinigungen wird empfohlen, den pH-Wert soweit zu erhöhen, dass die Schmelze einen $\text{pH}_{1:10} = 4,7$ oder höher aufweist. Das kann einfach durch Erhöhung des Sollwertes der derzeit eingebauten pH-Regelung auf etwa 9,5 oder durch Einbau einer pH-Messung in der Schmelze geschehen. Der Einbau einer pH-Messung in der Schmelze wird auf jedem Fall empfohlen, vor allem aus Gründen der Sicherheit.

Die Erhöhung des pH-Wertes im Reaktor in den alkalischen Bereich wird nicht empfohlen. Das würde einen Umbau des Säureverteilers vor den NH_3 -Verteiler notwendig machen. Höhere Ammoniakverluste aus dem Reaktor, Verdampfer, Rührwerk und den Apparaten im Trockenteil wären ebenfalls eine negative Folge. Da die Granulation bei alkalischer Schmelze nicht gut funktioniert, wäre eine Ansäuerung der Schmelze vor der Granulation erforderlich.

Aus Sicht der Stickstofffracht in den Reaktorbrüden ist das derzeitige Schwingverhalten der pH-Regelung problematisch. Durch die Stabilisierung der pH-Regelung kann die Strömung im Reaktor stabilisiert und der Nitratverlust oder Ammoniumverlust stark verringert werden. Weiters kann der Reaktor durch eine stabilisierte Regelung beim Einfahren oder bei Laständerungen schneller einen stationären Zustand erreichen. Die Regelung kann durch Erhöhung des pH-Sollwertes auf etwa 9,5 oder durch Einbau der pH-Messung in der Schmelze stabilisiert werden. Die pH-Messung in der Schmelze selber hat den Vorteil, dass auch im sauren Bereich stabil geregelt werden kann und außerdem eine Überwachung der Schmelze im Stillstand möglich ist.

Die Anbackungsneigung des Granulates kann durch Zusatz von Ammoniumsulfat verringert werden. Statt Ammoniumsulfat kann aber auch Schwefelsäure vor der Vermischung der Schmelze mit Gesteinsmehl der Schmelze zugegeben werden.

Die Bestätigung der Ergebnisse muss über Betriebsversuche erfolgen, die im Rahmen dieser Arbeit aufgrund von Problemen bei der Granulation nicht durchgeführt werden konnten.

Abstract

Lonza in Visp (CH) is operating an ammonium nitrate (AN) reactor for the production of AN-based fertilizers. This reactor is operated under acidic conditions and produces a melt with a $\text{pH}_{1:10}$ (1:10 dilution) between 2.5 and 3. It was to be investigated in this study if the acidic melt is a threat to safety and whether it is possible to increase the pH. The influences of increased pH on downstream processes and granule quality were also investigated.

The main risk for melts with low pH is their destabilization by contaminants. An extremely low $\text{pH}_{1:10} < 1.5$ causes accelerated decomposition of straight ammonium nitrate even in the absence of contaminants. Ammonium nitrate undergoes dissociation in the presence of water, slowly losing NH_3 which is more volatile than HNO_3 . The resulting surplus HNO_3 decreases the pH of the melt.

It could be shown that the decrease of the $\text{pH}_{1:10}$ of the melt in the Lonza plant is limited. In the reactor it cannot go beyond approximately 2 and in the storage tank it is limited to approximately 1.7. Those findings are based on calculations on the possibility of a surplus acid feed, the point of equimolar evaporation of NH_3 and HNO_3 and solubility calculations of HNO_3 in the melt.

Although the melt with $\text{pH}_{1:10} > 1.5$ can be regarded as safe, it still accounts to a great threat when contaminants play a role or when it is enclosed. It is therefore recommended to increase the $\text{pH}_{1:10}$ at least to a value of 4.7 where ammonium and nitrate are present in equimolar proportion. This can be done by setting the pH setpoint of the currently installed controller to approximately 9.5 or by measuring the pH in the melt and using this value for the controller.

It is not advised to increase the $\text{pH}_{1:10}$ to above 5. This would result in higher ammonia losses from reactor and evaporator, poor granulation, higher ammonia emission into the environment and would require installing the HNO_3 -distributor into the reactor downcomer.

Nitrogen losses through reactor condensates can be decreased by stabilizing the pH controller. Another advantage of stabilizing the controller would be that the reactor could reach a stable operation in a much shorter time than by manual startup, also accounting for a decrease of nitrogen losses which are extremely high during startup. Stabilization can be done by increasing the pH setpoint to approximately 9.5 or measurement of the pH in the melt itself. The latter has the advantage that the reactor could be stabilized under acidic, neutral or alkaline conditions and that the pH of the melt can be observed during shutdown of the plant.

Caking problems can be decreased by the addition of ammonium sulphate before granulation. Sulphuric acid can be used alternatively when mixed with the melt before limestone or dolomite or other additives are added.

The findings in this study are to be verified by field tests which could not be performed during this study due to problems with the granulation process.

Inhaltsverzeichnis

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	ii
Danksagung	iii
Kurzfassung	iv
Abstract	v
Nomenklatur und Symbolverzeichnis	1
Der niedrige pH-Wert der AN-Schmelze der Lonza: Eine lauernde Gefahr?	3
1. Aufgabenstellung	3
1.1. pH-Schwankungen im Brüdenkondensat	3
1.2. Sicherheitsanalyse bezüglich der sauren AN-Schmelze	4
1.3. Erhöhung des pH.....	4
1.4. „Schnaufen“ des Reaktors	5
1.5. „Stampfen“ des Reaktors (Reaktorstöße).....	5
2. Allgemeines zum Ammoniumnitrat	6
2.1. Großtechnische Verwendung von AN	6
2.2. Herstellung und Chemismus von Ammoniumnitrat.....	6
2.3. Die hydratisierte Salzsäure	6
3. Definition verschiedener Angaben des pH-Wertes in dieser Arbeit	10
3.1. Allgemeine Definition des pH-Wertes	10
3.2. Faustformeln zur Berechnung des pH-Wertes in Lösungen	10
3.3. Der pH-Wert in AN-Schmelzen	11
4. Die Herstellung von Ammoniumnitrat	13
4.1. Grundlage des Verfahrens	13
4.2. Beschreibung des Prozesses	13
4.2.1. Betriebsweise	16
4.2.2. Produktion/Leistung	16
4.2.3. Feedströme zum Reaktor.....	16
4.2.4. Der Reaktor (A241).....	17
4.2.5. Der Vakuumeindampfer (W250)	17
4.2.6. Der Laugentank (B211).....	17
4.2.7. Hochgefäß (B250)	17
4.2.8. Messgefäß (B252)	18
4.2.9. Das Rührwerk (R253)	18
4.2.10. Doppelwellengranulator (R311).....	18
4.2.11. Kurze Beschreibung des Trockenteils.....	18
5. Der Reaktor	20
5.1. Konstruktion des Reaktors	21
5.1.1. Abmessungen	21
5.1.2. Tangentiale Einlaufgeometrie	22
5.1.3. Ammoniakverteiler.....	22
5.1.4. Säureverteiler	22
5.1.5. Statische Mischer	23
5.2. „Einfahren“ des Reaktors	23
5.3. „Ausfahren“ des Reaktors	23
5.4. Reaktor alkalisch stellen im Stillstand	23
5.5. Beschreibung der Reaktorregelung	23
5.5.1. Die Temperaturregelung	23
5.5.2. Druckregelung.....	24
5.5.3. Regelung der Reaktandenzufuhr (pH-Regelung).....	24
5.5.4. Totzeit der Regelstrecke.....	26

5.5.5.	Messung des pH-Wertes.....	27
5.6.	Stoffbilanzen	28
5.7.	Wärmebilanzen.....	28
5.7.1.	Bestimmung der Reaktionsenthalpie.....	28
5.7.2.	Wärmeströme im Reaktor	29
5.7.3.	Bilanzierung um den Reaktor.....	31
5.7.4.	Bilanzgebiet über Eindampfer.....	33
5.7.5.	Wärmetauscherleistungen	33
5.8.	Strömung im Reaktor	34
5.8.1.	Volumenströme	34
5.8.2.	Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit.....	35
5.8.3.	Einfluss von pH_{SP} auf die Temperaturverteilung im Reaktorsteigrohr.....	38
5.8.4.	Umlaufverhältnis x_{Prod}	40
5.8.5.	Mammutpumpeneffekt im Reaktorsteigrohr.....	41
6.	Probenahme und Analysen	44
6.1.	Bestimmung des $pH_{1:10}$ in der Schmelze.....	44
6.1.1.	Sicherheit.....	44
6.1.2.	Probenahmegeräte und Positionen	44
6.2.	NO_3^- - und NH_4^+ -Bestimmung aus den Brüdenkondensaten	46
6.3.	Wassergehalt in der Schmelze.....	47
7.	Detonationsfähigkeit von Ammoniumnitrat	48
7.1.	Begriffsdefinition und Beschreibung einer Detonation	48
7.2.	Einige Unfälle in der Vergangenheit.....	48
7.3.	Zersetzungsreaktionen von AN.....	50
7.4.	Gefährliche Zustände/Katalysatoren der Zersetzungsreaktionen.....	51
7.4.1.	Auswirkung von Chloridverunreinigungen.....	52
7.4.2.	Niedriger pH-Wert (H^+ -Verunreinigungen).....	54
7.4.3.	Hohe Temperatur.....	58
7.4.4.	Organische Verunreinigungen.....	59
7.4.5.	Metallionen.....	59
7.4.6.	Synergieeffekte bei mehreren Verunreinigungen	60
7.4.7.	Beurteilung der vorkommenden Zustände im Normalbetrieb.....	62
7.4.8.	Stabilisierung von AN-Düngern.....	63
7.5.	Risikoanalyse des Lonza AN-Prozesses bezüglich des pH.....	64
7.5.1.	Risikoanalyse des Reaktors im Betriebszustand	64
7.5.2.	Risikoanalyse des Reaktors im Stillstand.....	66
7.5.3.	Risikoanalyse der Schmelze bezüglich pH-Wert im Laugentank.....	67
7.5.4.	Fazit.....	68
8.	Stabilisierung des pH-Werts in den Reaktorbrüden	69
8.1.	Erklärung der Situation	69
8.2.	Ursachenfeststellung	69
8.3.	Mögliche Probleme der pH-Schwankungen	69
8.3.1.	Keine Aussage über Stickstoffverluste	70
8.3.2.	Überschwingen wird nicht erkannt	70
8.3.3.	Keine Aussage über $pH_{1:10}$ in der Schmelze	70
8.4.	Lösungsansätze.....	71
8.4.1.	Reglersollwert in den geeigneten Bereich der pH-Kurve verlegen	71
8.4.2.	pH-Messung in der Schmelze	72
9.	pH-Erhöhung in der Anlage	74
9.1.	pH-Erhöhung im Reaktor im normalen Betriebszustand.....	74
9.2.	pH-Erhöhung im Reaktor im Stillstand.....	75

9.3.	pH-Erhöhung und Kontrolle im Laugentank	75
9.4.	Erhöhter pH-Wert bei Granulation.....	76
10.	Verluste in der Anlage.....	77
10.1.	Stickstoffverluste im Reaktor.....	77
10.1.1.	Aerosole	77
10.1.2.	Reaktandenschlupf	77
10.1.3.	Verluste durch Desorption von überschüssigen Gasen	78
10.1.4.	Verluste durch Dissoziation von AN	78
10.2.	Gemessene Verluste im Reaktorkondensat	78
10.3.	Stickstoffverluste im Eindampfer.....	79
10.4.	Abhängigkeit der Verluste vom pH-Wert	79
10.4.1.	Verluste im Rührwerk	80
10.4.2.	Verluste im Granulator und Trockenteil	81
11.	Exkurs: Granulatqualität	84
11.1.	Polymorphie von festem NH_4NO_3	84
11.1.1.	Stabile Phasenübergänge.....	84
11.1.2.	Metastabile Phasenübergänge	85
11.1.3.	Dichte von festem Ammoniumnitrat.....	85
11.2.	Einfluss von Feuchte und Abhilfe durch Zusätze	86
11.2.1.	Magnesiumnitrat.....	86
11.2.2.	Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder Schwefelsäure H_2SO_4	87
12.	„Schnaufen“ des Reaktors	88
13.	Reaktorstöße.....	90
14.	Empfehlungen zur möglichen Prozessoptimierung	92
14.1.	Messung des $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze und Regelung über diese Größe	92
14.2.	Kondensat aus Eindampfer in Reaktor zurückführen	92
14.3.	Eindampfer nach Laugentank verschalten	92
14.4.	Schmelze ansäuern vor Granulation.....	93
15.	Produktion von alkalischer Schmelze für die SSE	94
16.	Referenzen	96
16.1.	Öffentlich zugängliche Literatur	96
16.2.	Unveröffentlichte Literatur der Lonza	98
16.3.	Online Literatur	98
Anhang A.	Spezifikation der Zusätze.....	A-1
A.1.	Gesteinszusätze	A-1
A.2.	Antibackmittel: Galoryl ATH 626	A-2
Anhang B.	Fließbilder	A-3
B.1.	R&I-Schema des Reaktors und der pH-Messung	A-3
B.2.	„Einfahren“ des Reaktors	A-4
B.3.	„Ausfahren“ des Reaktors	A-5
B.4.	„Alkalisch stellen“ des Reaktors	A-6
Anhang C.	Stoffwerte und Gleichgewichte	A-7
C.1.	Vorkommende Substanzen mit Molmassen	A-7
C.2.	Standardbildungsenthalpien	A-7
C.3.	Spezifische Wärmekapazitäten	A-7
C.3.1.	Die Shomate-Gleichung für Reinstoffe.....	A-7
C.3.2.	Wärmekapazität von HNO_3 -Lösungen.....	A-8
C.3.3.	Wärmekapazität von festem Ammoniumnitrat	A-9
C.3.4.	Wärmekapazität von AN-Lösungen und AN-Schmelzen	A-9
C.4.	Phasenübergangsdaten	A-10

C.4.1.	Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien.....	A-10
C.4.2.	Siedepunkte und Verdampfungsenthalpien.....	A-10
C.4.3.	Phasenübergänge von AN-Lösungen und AN-Schmelzen	A-10
C.5.	Dichten	A-11
C.5.1.	Dichte von AN-Lösungen und AN-Schmelzen.....	A-11
C.6.	Antoine-Parameter – Sättigungsdampfdruck	A-11
C.6.1.	Antoine-Parameter für Wasserdampf.....	A-12
C.6.2.	Antoine-Parameter für Ammoniak.....	A-12
C.6.3.	Antoine-Parameter für HNO ₃	A-12
C.7.	Die Gesetze von Dalton, Raoult und Henry	A-12
C.8.	Löslichkeiten von Gasen in der AN-Schmelze	A-13
C.8.1.	Ionenradien.....	A-14
C.8.2.	Löslichkeiten von NH ₃ in NH ₄ NO ₃ -Schmelzen.....	A-14
C.8.3.	Löslichkeit von Wasser in NH ₄ NO ₃ -Schmelzen	A-16
C.8.4.	Löslichkeit von HNO ₃ in NH ₄ NO ₃ -Schmelzen.....	A-18
C.9.	Lösungs- und Verdünnungsenthalpien.....	A-19
C.10.	Dissoziationskonstanten	A-20
C.10.1.	Dissoziation der Ionen (K _S bzw. pK _S -Werte)	A-20
C.10.2.	Dissoziationskonstante von NH ₃	A-21
C.10.3.	Dissoziationskonstante von H ₂ O.....	A-21
C.10.4.	Dissoziation von NH ₄ NO ₃ in der Schmelze.....	A-22

Nomenklatur und Symbolverzeichnis

Nomenklatur

AN	Ammoniumnitrat
AS	Ammoniumsulfat
CAN	Calciumammoniumnitrat (kalkhaltiger AN-Dünger)
AMS	Ammonsalpeter (=Ammoniumnitrat, jedoch ist hier meist der Betrieb als AMS-Betrieb gemeint)
AN93,5	Ammoniumnitratschmelze mit ca. 93,5 % _{Gew} NH ₄ NO ₃ und 6,5 % _{Gew} Wasser
% _{Gew}	Gewichtsprozent
% _{Mol}	Molprozent
% _{Vol}	Volumenprozent
pH _{1:10}	Der pH-Wert von AN-Schmelzen wird immer in einer verdünnten Lösung angegeben. Es werden 10 g NH ₄ NO ₃ in 100 g Wasser gelöst.
pH _{SP}	pH-Setpoint (Sollwert der pH-Regelung im Brüdenkondensat)
(l)	Flüssig („liquid“)
(g)	Gasförmig („gaseous“)
(s)	Fest („solid“)
(aq)	Gelöst in Wasser bzw. dissoziiert („aqueous“)
DTA	Differenzthermoanalyse
x _{Prod}	Verhältnis von Massenstrom im Reaktorsteigrohr zum produzierten Massenstrom der Schmelze.

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
M	g/mol	Molmasse
ρ	kg/m ³	Dichte
R	kJ/(kg·K)	Gaskonstante
T	K	Temperatur
T	°C	Temperatur
T _m	K	Schmelztemperatur bei p = 1 atm
ΔT	°C	Temperaturdifferenz
p	bar	Druck (absolut)
p	atm	Druck (1 atm = 1,0133 bar)
\dot{n}	mol/s	Stoffstrom
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
$\Delta_m H$	kJ/mol	Molare Schmelzenthalpie
$\Delta_s H$	kJ/mol	Verdampfungsenthalpie
ΔH_f^0	kJ/mol	Standardbildungsenthalpie (bei 298.15 K und 1 atm)
ΔS_f^0	kJ/mol	Standardbildungsentropie
ΔG_f^0	kJ/mol	Gibbs'sche molare freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_{\text{verd}} H^0$	kJ/mol	Verdünnungsenthalpie bei 25 °C
$\Delta_{\text{Lös}} H^0$	kJ/mol	Lösungsenthalpie bei 25 °C
C _p	J/(mol·K)	Molare isobare Wärmekapazität
λ	S	Elektrische Leitfähigkeit
We	-	Weberzahl
Fr	-	Froudezahl
σ	N/m	Oberflächenspannung
D	m	Durchmesser
u	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
K _w	-	Autoprotolysekonstante von H ₂ O (K _w ⁰ = 10 ⁻¹⁴)
K _B	-	Basenkonstante (Dissoziationskonstante der Base)
K _S	-	Säurekonstante (Dissoziationskonstante der Säure)
pK _w	-	Negativer dekadischer Logarithmus von K _w
pK _B	-	Negativer dekadischer Logarithmus von K _B
pK _S	-	Negativer dekadischer Logarithmus von K _S
r _z	mol/(kg·h)	Zersetzungsgeschwindigkeit
T _{onset}	°C	Temperatur bei Beginn der Zersetzung (T _{onset})
T _(rzmax)	°C	Temperatur bei der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit.
r _z	%AN/h	Zersetzungsgeschwindigkeit
t _{0-rzmax}	min	„time to maximum rate“ (Dauer bis zum Erreichen der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit)

Der niedrige pH-Wert der AN-Schmelze der Lonza: Eine lauernde Gefahr?

Seit mehr als 40 Jahren produziert die Lonza AG in Visp verschiedene Dünger, von denen einige auf Ammoniumnitratbasis beruhen. Anfang der 1970er Jahre wurde zur Herstellung von Ammoniumnitrat ein Schlaufenreaktor installiert, der bis heute in Betrieb ist. Einige gravierende Änderungen an diesem Reaktor in der Vergangenheit haben seine Betriebsweise dermaßen verbessert, dass man kaum eine weitere Verbesserungsmöglichkeit und auch keine Notwendigkeit zur Verbesserung sah. Eine beunruhigende Tatsache schien jedoch untersuchungswürdig und zwar häuften sich Berichte über die Gefährlichkeit von niedrigem pH-Wert bei Ammoniumnitratschmelzen, wie sie auch in der Lonza AG vorkommen. Die folgende Arbeit befasst sich mit dieser Problematik, um einem negativen Ereignis zuvorzukommen. Ursprünglich dachte man das Problem des niedrigen pH-Wertes der Schmelze in der Anlage durch Erhöhung des pH-Wertes der Schmelze im Reaktor zu lösen, aber Auswertungen aus der Literatur und dem Archiv der Lonza zeigten, dass dies eine Reihe von Folgeproblemen auftreten lässt, um die dieses Thema erweitert werden musste.

1. Aufgabenstellung

Wer sich mit Ammoniumnitrat beschäftigt, stolpert immer wieder über Berichte bezüglich der Gefährlichkeit dieses Stoffes. Meist wird in denselben Berichten jedoch die Ungefährlichkeit von Ammoniumnitrat unterstrichen und eine akkurate Beurteilung der Lage gelingt nicht zufriedenstellend. Alle Gefahrenbeurteilungen bezüglich Ammoniumnitrat sehen jedoch eine Gefahr als besonders besorgniserregend an, nämlich den Zustand eines sehr niedrigen pH-Werts. Dieser Zustand in Kombination mit möglichen, wenn auch höchst unwahrscheinlichen, ungünstigen Bedingungen kann zu einer exothermen Zersetzung bis hin zur Detonation des AN führen. Unfälle in der Vergangenheit konnten teilweise auf diese Ursache zurückgeführt werden (vgl. [24]), wenn auch in Kombination mit anderen ungünstigen Umständen.

Der Reaktor im Lonza AN-Betrieb wurde in der Vergangenheit bereits mehrfachen Untersuchungen unterworfen, die zu unterschiedlichen Ergebnissen gelangten. Letztendlich wurden einige konstruktive Änderungen vorgenommen, deren Einflüsse bisher noch nicht dokumentiert waren. Die in der Vergangenheit weltweit gehäuften Studien über die negativen Folgen von niedrigem pH-Wert, veranlassten die Betriebsleitung des Lonza AMS-Betriebes, die eigene Anlage ebenfalls einer Beurteilung dieser Problematik zu unterziehen. Hier wurde das pH-Problem lange nicht behandelt. Man hatte also Interesse an einer Charakterisierung und Beurteilung des Reaktors im Hinblick auf sein Risikopotential, aber auch auf mögliche Verbesserungen bezüglich der Stickstoffverluste in den Abgasen, da diese ungewöhnlich hoch sind. In dieser Arbeit sollten nun folgende Punkte bearbeitet werden:

1.1. pH-Schwankungen im Brüdenkondensat

Der gemessene pH-Wert im Brüdenkondensat schwankt zwischen etwa 2 und 10 (Siehe Abbildung 1-1). Es ist zu untersuchen, wo die Ursache liegt, welche Auswirkungen (negativ oder positiv) eine Betriebsweise mit solchen Schwankungen haben kann und ob und wie man ein mögliches Problem beheben kann. Weiters ist zu begutachten, inwiefern die Messung des pH-Wertes in dem Brüdenkondensat für die Regelung geeignet ist und sind die Vor- und Nachteile gegenüber alternativen Regelmöglichkeiten abzuwägen.

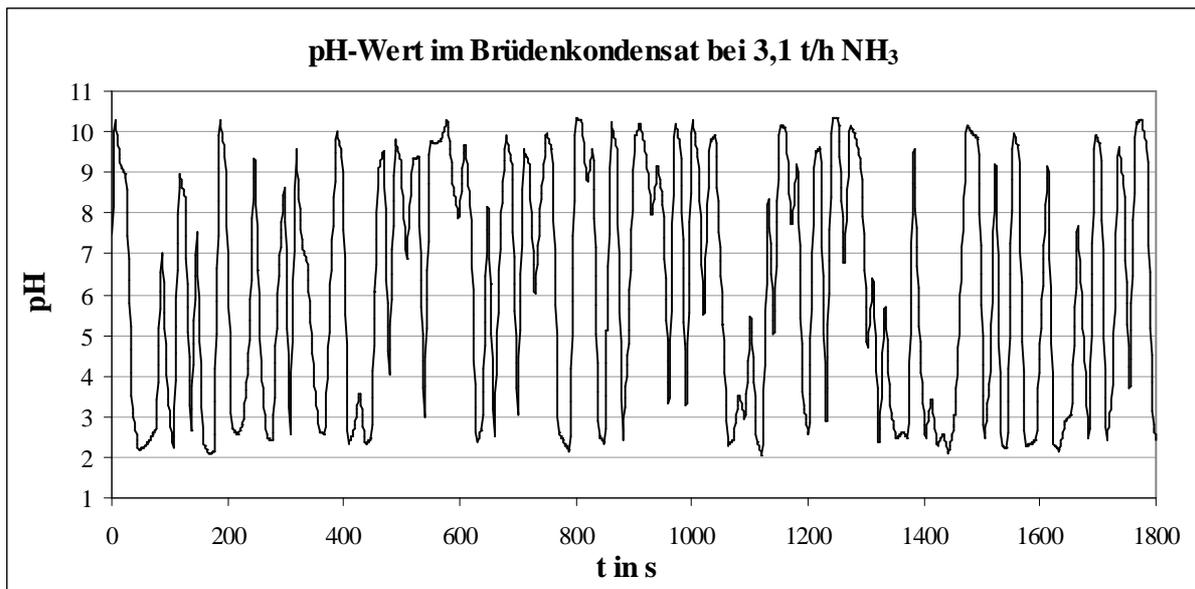


Abbildung 1-1: pH-Schrieb bei hohem Durchsatz

1.2. Sicherheitsanalyse bezüglich der sauren AN-Schmelze

Die Schmelze im Lonza AMS-Betrieb hat einen $\text{pH}_{1:10}$ (10 g AN in 100 g H_2O) von unter 3. Reines AN hätte einen $\text{pH}_{1:10}$ von 4,7 (NH_4^+ ist eine schwache Säure). Es ist nun zu untersuchen ab welchem $\text{pH}_{1:10}$ eine gefährliche Situation eintritt und inwiefern dies im Lonza AMS-Betrieb von Bedeutung ist. Schwerpunkt soll dabei auf der Lagerung der Schmelze liegen. Eine Sicherheitsanalyse (Stoessel-Bericht [31]) aus dem Jahr 1999 beurteilt den Lonza-AMS-Betrieb im Stillstand als sicher, was die AN-Schmelze betrifft. Dieser Bericht berücksichtigt jedoch nicht die Situation eines sehr niedrigen pH-Wertes. Diese Sicherheitsanalyse sollte also um eine Untersuchung der pH-Problematik erweitert werden.

1.3. Erhöhung des pH

Die Schmelze im AMS-Betrieb ist sauer und stellt darum eine potentielle Gefahr bezüglich einer durch Verunreinigungen katalysierten Zersetzung dar. Eine Möglichkeit zur Eliminierung der Zersetzungsneigung ist die Erhöhung des $\text{pH}_{1:10}$ über 4,7. Verunreinigungen mit katalytischen Effekten auf die Zersetzungsreaktionen haben im alkalischen Bereich geringe bis keine Auswirkungen. Es soll untersucht werden, wo eine pH-Erhöhung sinnvoll und möglich ist. Die Erhöhung des pH-Wertes der Schmelze bringt jedoch weitere Folgeprobleme mit sich:

- Erhöhte NH_3 -Emissionen
- Verschlechterte Granulation
- Erhöhte NH_3 -Fracht im Brüdenkondensat (Abwasser)

Gegenmaßnahmen zu den genannten Problemen sollen behandelt werden, sodass ein ungestörter Betrieb wie bisher mit einer sichereren Schmelze möglich ist, ohne die Produktqualität zu verschlechtern und die Umwelt zu belasten.

1.4. „Schnaufen“ des Reaktors

Bei bestimmten Lastsituationen (meist eher niedrige Last) zeigt der Reaktor ein Verhalten, das einer „Atmung“ gleicht. Dieses Verhalten wird in weiterer Folge als „Schnaufen“ bezeichnet. Man kann bei etwa 2,5 t/h NH₃-Zufuhr ein deutliches Geräusch wahrnehmen, das mit einer Druckschwankung in der NH₃-Feedleitung einhergeht. Die Frequenz dieses „Schnaufens“ ist etwa 40 bis 50 min⁻¹, je nach Last. Es soll die Ursache dieses „Schnaufens“ ermittelt und eine Aussage über mögliche unerwünschte Auswirkungen sowie mögliche Abhilfe getroffen werden.

1.5. „Stampfen“ des Reaktors (Reaktorstöße)

Das wohl am meisten beunruhigende Verhalten aus Sicht des Betriebspersonals sind die sog. Reaktorstöße, welche hauptsächlich beim Einfahren mit sehr saurer Schmelze im Reaktor auftreten. Diese können mehr oder weniger heftig sein und die gesamte Etage erschüttern. Dass solche Stöße eine heftige chemische Reaktion als Ursache haben ist bekannt, da sie nur bei sehr saurer Schmelze auftreten. Es ist nun zu untersuchen, wie die Stöße entstehen und welche Gefahren sie mit sich bringen. Außerdem ist eine Möglichkeit zur Vermeidung solcher Stöße vorzuschlagen.

2. Allgemeines zum Ammoniumnitrat

Eine Stoffdatensammlung der für diese Arbeit relevanten Stoffe und Stoffwerte ist in Anhang C angehängt.

2.1. Großtechnische Verwendung von AN

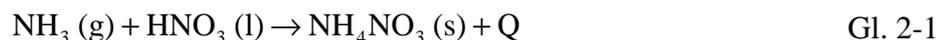
AN wird heute zum Großteil als Stickstoff liefernder Dünger verwendet. Dabei werden meist inertisierende Zusätze wie Gesteinsmehl zur Erhöhung der Lagersicherheit zugegeben, sodass ein AN-Dünger dann meist weniger als 30 %_{Gew} NH₄NO₃ enthält. Zusätzliche Pflanzennährstoffe (Minerale) werden ebenfalls zugegeben, um für die unterschiedlichen Böden die optimale Elementzusammensetzung zu kreieren. NH₄NO₃ hat gegenüber anderen Nitratstickstoffen oder Harnstoff zwei unterschiedliche Verfügbarkeiten von Stickstoff, nämlich den Ammoniumstickstoff und den Nitratstickstoff, welche unterschiedlich von den Pflanzen aufgenommen, bzw. vom Dünger abgegeben werden. Reiner Ammoniumnitratdünger macht etwa 24 % des Weltverbrauchs an Düngemitteln aus (vgl. [3]). Zusätzlich wird Ammoniumnitrat noch in Düngermischungen verwendet.

Eine weitere Anwendung ist die Lachgasproduktion, bei der Ammoniumnitrat einer kontrollierten Zersetzung unterworfen wird.

Außerdem wird AN als billiger Sprengstoff, kombiniert mit organischen und anorganischen Bestandteilen, verwendet.

2.2. Herstellung und Chemismus von Ammoniumnitrat

Im Lonza AMS Betrieb wird Ammoniumnitrat durch folgende Reaktion hergestellt:



Die Reaktion ist stark exotherm und setzt folgende Wärme frei: $\Delta_{\text{R}}H = -146 \text{ kJ/mol}$

Dies ist eine sog. Säure-Base-Reaktion und sie verläuft spontan. Daher ist es nicht zweckdienlich hier eine kinetische Betrachtung anzuführen, da die Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor durch den Stofftransport limitiert ist.

2.3. Die hydratisierte Salzsammelze

Im AMS-Betrieb werden die drei Begriffe *Lauge*, *Lösung* und *Sammelze* als Synonyme für das wasserhaltige flüssige Ammoniumnitrat bei bis zu 160 °C verwendet. Der Lagertank wird beispielsweise als *Laugentank* bezeichnet. In älterer Literatur und älteren Berichten, die sich mit dem AN-System in der Lonza befassen, wird meist von einer *konzentrierten Lösung* gesprochen. Dass Wasser als Lösemittel bei bis zu 160 °C (bei 1 bar) dienen soll, wurde einfach mit einer Siedepunktserhöhung durch die hohe Salzkonzentration erklärt. In Wirklichkeit haben wir es jedoch mit einer *Salzsammelze* zu tun, deren Schmelzpunkt durch das vorhandene Wasser erniedrigt wurde, siehe Abbildung 2-1.

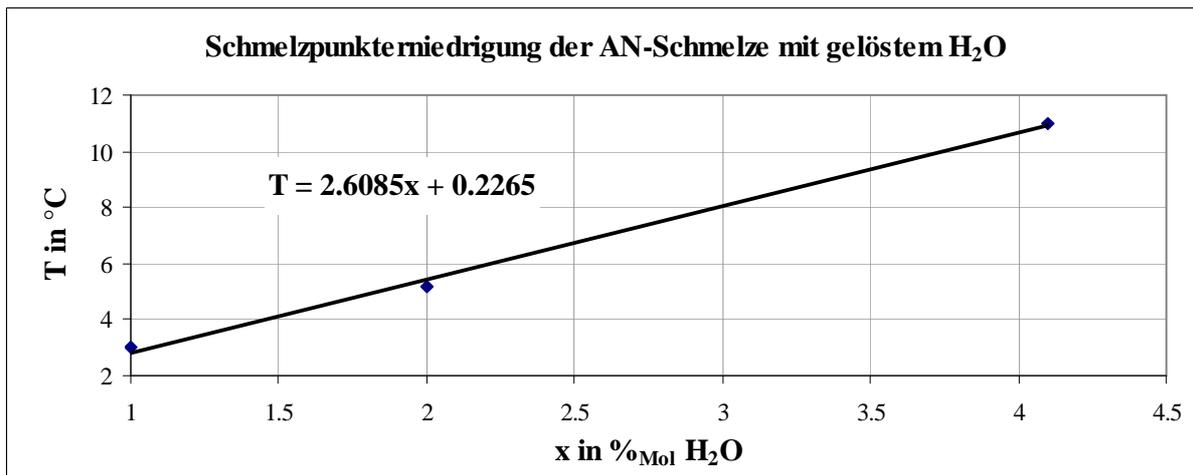


Abbildung 2-1: Schmelzpunkterniedrigung T des reinen AN durch gelöstes Wasser (Datenquelle: [21])

Für die thermodynamische Betrachtung des Systems $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ist es von Bedeutung welches System nun vorliegt (Schmelze oder Lösung), da sich die Systeme unterschiedlich verhalten und manche thermodynamische Modelle die Schmelze nicht berücksichtigen. Wesentliche Unterschiede, welche für unser System von Bedeutung sind, umfassen das Verhalten von gelösten Gasen und die unterschiedlichen Wechselwirkungen.

Bei der AN-Schmelze handelt es sich um geschmolzenes Ammoniumnitrat. Der Schmelzpunkt von reinem Ammoniumnitrat liegt bei 170 °C (bei 1 atm). Bei Temperaturen in diesem Bereich und geringem Wassergehalt kann auch von einer Schmelze gesprochen werden, wenn der Reinstoff-Schmelzpunkt noch nicht erreicht ist, jedoch durch gelöstes H_2O der Schmelzpunkt erniedrigt wurde.

Lösungsmittel:	NH_4NO_3	(flüssig)
gelöste Stoffe:	$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{HNO}_3$	(gasförmig)

Hier gilt für die Gase (H_2O , HNO_3 , und NH_3) das Henry-Gesetz. Gelöstes Wasser hat einen großen Einfluss auf die Löslichkeit der Gase, da die reine Schmelze dann in eine hydratisierte Schmelze übergeht.

In Abbildung 2-2 kann man die unterschiedlichen Wechselwirkungen der verschiedenen Konzentrationsbereiche erkennen. Je höher der Wassergehalt der Schmelze ist, desto stärker ist der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen. Bei reiner Schmelze treten nur Ion-Ion-Wechselwirkungen auf.

Die Schmelze im Lonza-AMS-Betrieb hat eine Salzkonzentration, die im Bereich von etwa $93 \div 97\text{ \%}_{\text{Gew}}$ ($x_{\text{Salz}} = 0,75 \div 0,88$) liegt. Sie befindet sich also im Bereich der hydratisierten Schmelzen mit hauptsächlich Ion-Ion-Wechselwirkungen. Dieser Bereich kann mithilfe der BET-Theorie (Sorption) beschrieben werden (vgl. [27]).

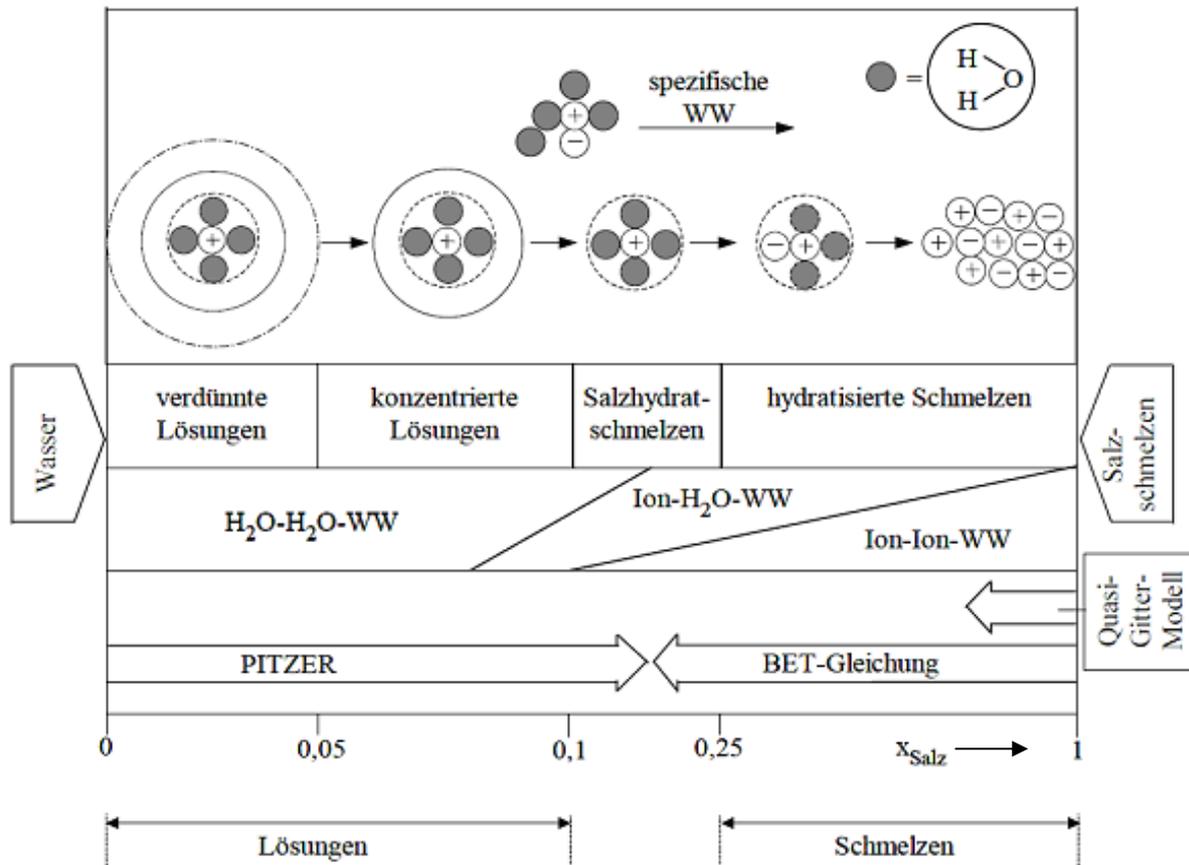


Abbildung 2-2: Wechselwirkungen bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen (Bildquelle: [27])

Die BET Theorie (vgl. [28]) beschreibt eine Adsorption, bei der sich nicht nur eine molekulare Monolage bildet, sondern mehrere Molekülschichten, die selber wieder als Adsorbens agieren. Somit können theoretisch unendlich viele Molekülschichten (bspw. H_2O) an der Oberfläche adsorbiert werden. Im vorliegenden Fall ist nicht die makroskopische Flüssigkeitsoberfläche gemeint, sondern die eines einzelnen Ions (z.B. NH_4^+ und NO_3^-). Die BET-Gleichung sieht folgendermaßen aus:

$$V = \frac{V_{\text{mono}} \cdot C \cdot p}{p_0 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{Gl. 2-2}$$

p ...Gleichgewichtsdruck in Pa

p_0 ...Sättigungsdampfdruck in Pa

V ...bei p adsorbiertes Gasvolumen in m^3

V_{mono} ...adsorbiertes Gasvolumen einer Monoschicht in m^3

C ...Konstante

C und V_{mono} können aus experimentellen Daten ermittelt werden, wenn man $p/(V \cdot (p_0 - p))$ gegen p/p_0 aufträgt und eine lineare Regression durchführt:

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{C - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Für die vorliegende Arbeit sind hauptsächlich die Gaslöslichkeiten von Bedeutung, die der Einfachheit halber über Henrygesetze beschrieben werden sollen (Siehe Kapitel C.7 im Anhang). Wichtig ist, dass das System als hydratisierte Schmelze oder auch Hydratschmelze betrachtet wird und nicht als wässrige Lösung oder reine Salzsichelze.

In der Software Aspen Plus[®] vers. 7.2 sind laut Hersteller bereits Modelle integriert, die den gesamten Konzentrationsbereich abdecken (z.B. das erweiterte Modell von PITZER). Die dem Verfasser zugängliche Version 7.1 hatte dieses Modell nicht integriert und verlangt die Eingabe der Henryparameter, wenn man mit der ELEC-NRTL Methode auch Salzsichelzen berücksichtigen möchte. Dabei ist es wichtig, dass man nicht mit „wahren“ Komponenten (true components) arbeitet, denn dann wird NH_4NO_3 als vollständig dissoziiert betrachtet. Dieser Umstand entspricht zwar der Wirklichkeit, kann jedoch problematisch sein, wenn für die Löslichkeit das Henrygesetz angewendet wird.

3. Definition verschiedener Angaben des pH-Wertes in dieser Arbeit

3.1. Allgemeine Definition des pH-Wertes

Der pH-Wert ist definiert als:

Negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Ionen Aktivität.

$$pH = -\log_{10}(a_{H^+}) \quad \text{Gl. 3-1}$$

a_{H^+} ...Aktivität in mol/l

Die Aktivität ist nach Lewis ein Parameter, der beschreibt, wie aktiv eine Lösung im Vergleich zu ihrem idealen Verhalten ist. Als ideales Verhalten gilt eine Lösung, bei der die Aktivität gleich der Konzentration in mol/l (oder ähnliche Dimensionen) ist.

Die Aktivität setzt sich zusammen aus dem Aktivitätskoeffizienten γ und der Konzentration c :

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot c_{H^+} \quad \text{Gl. 3-2}$$

c_{H^+} ...Konzentration der H^+ -Ionen in mol/l.

γ_{H^+} ...Aktivitätskoeffizient

Als Näherung kann man statt der Aktivität in Gl. 3-1 auch die Konzentration der H^+ -Ionen in mol/l einsetzen, wenn die Summe aller Ionen in der Lösung gering ist. Man denkt sich dann $c_{H^+}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$.

3.2. Faustformeln zur Berechnung des pH-Wertes in Lösungen

Für starke Säuren und Basen (z.B. HNO_3 in Wasser) gilt:

$$pH = -\log([HNO_3]) \quad \text{Gl. 3-3}$$

Für schwache Säuren und Basen (z.B. NH_3 ohne Salz $pK_B = 4,75$) gilt:

$$pH = 14 - 0,5 \cdot (pK_B - \log([NH_3])) \quad \text{Gl. 3-4}$$

Für Puffersysteme kann die Henderson-Hasselbach-Gleichung (Gl. 3-5) verwendet werden:

$$pH = pK_s + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4NO_3]}\right) \quad \text{Gl. 3-5}$$

$[NH_3]$...Konzentration von freiem NH_3 in mol/l

$[NH_4NO_3]$...Konzentration von NH_4NO_3 in mol/l

$[HNO_3]$...Konzentration von HNO_3 in mol/l

Dissoziationskonstanten K_S bzw. K_B sind in Tabelle C-11 und Abbildung C-11 sowie Abbildung C-12 im Anhang C.10 zu finden.

3.3. Der pH-Wert in AN-Schmelzen

Der pH-Wert in einer reinen Schmelze bei etwa 160 °C ist mit üblichen Elektroden zwar messbar, aber die Elektroden werden dabei sehr rasch unbrauchbar. Daher gibt man den pH-Wert immer in einer Lösung von 10 g der Schmelze in 100 g Wasser an ($pH_{1:10}$). Der wirkliche pH-Wert liegt dann meist um mehr als eine pH-Einheit unter dem Wert (abh. von Konzentration und Temperatur). Abbildung 3-1 zeigt den $pH_{1:10}$ in Abhängigkeit von HNO_3 - und NH_3 -Überschüssen im Bereich des Äquivalenzpunktes. Mit Äquivalenzpunkt ist hier der Zustand bei dem kein NH_3 - oder HNO_3 -Überschuss vorliegt, gemeint.

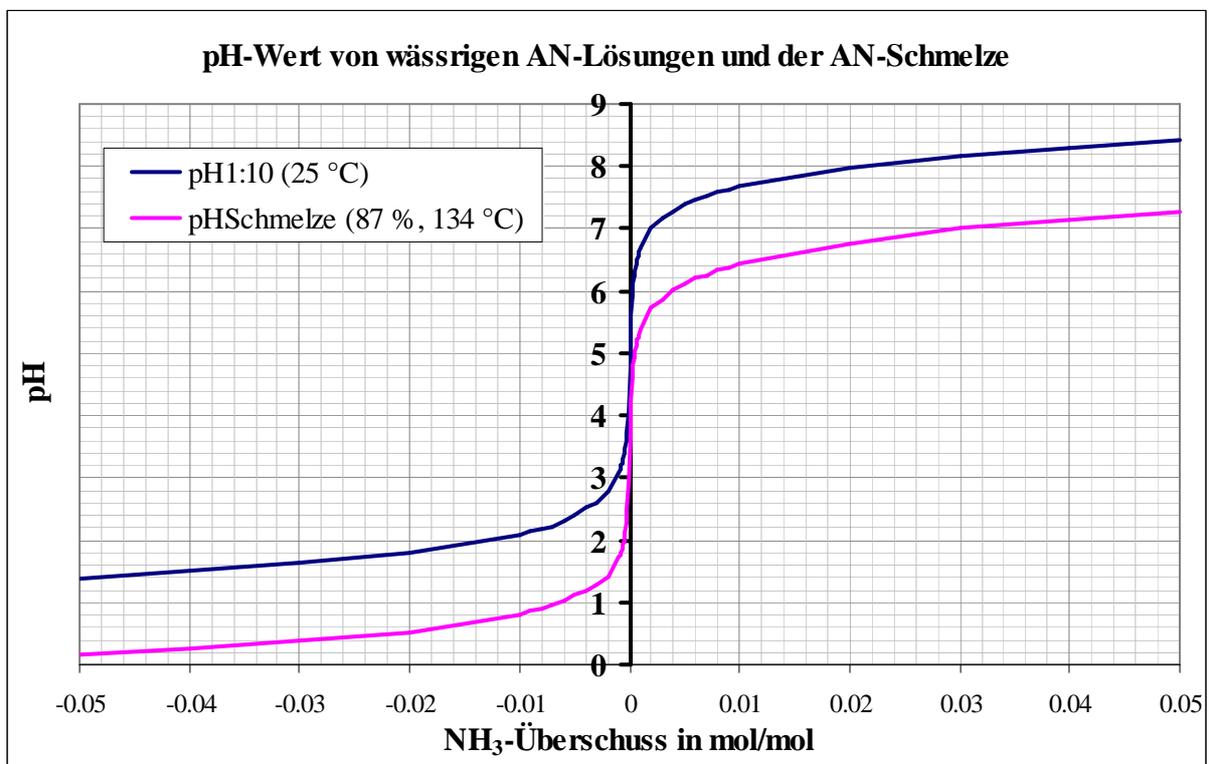


Abbildung 3-1: pH-Wert von AN-Schmelzen in Abhängigkeit des NH_3 -Überschuss in mol NH_3 pro mol NH_4NO_3 . Die negative Skala ist ein HNO_3 -Überschuss. (Datenquelle: [1])

Regressionsfunktion für alkalischen Bereich (1:10 Verdünnung bei 25 °C):

$$pH_{1:10} = \log(x_{NH_3}) + 9,7516 \quad \text{Gl. 3-6}$$

x_{NH_3} ... NH_3 Konzentration (= Überschuss) in mol/mol

Regressionsfunktion für sauren Bereich (1:10 Verdünnung bei 25 °C):

$$pH_{1:10} = -\log(x_{HNO_3}) + 0,1344 \quad \text{Gl. 3-7}$$

x_{HNO_3} ... HNO_3 -Konzentration (=Überschuss) in mol/mol

Für heiße, hochkonzentrierte Ammoniumnitratschmelzen ist in sämtlichen Vorschriften und Richtlinien der pH-Wert in einer 10%_{Gew}-igen, wässrigen Lösung bei 25 °C angegeben.

Wir beziehen uns in dieser Arbeit ebenfalls auf den pH-Wert in einer 10%_{Gew}-igen Lösung. Das heißt, dass 10 g reines NH_4NO_3 in 100 g Wasser gelöst werden. In der Praxis kann man auch 10 g der konzentrierten AN-Schmelze in 100 g Wasser lösen, allerdings vergrößert sich der Fehler mit abnehmender NH_4NO_3 -Konzentration.

4. Die Herstellung von Ammoniumnitrat

Im Folgenden wird der Prozess und werden die prozessrelevanten Parameter zur Herstellung von AN beschrieben. Dazu sind Fließbilder (Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2) zur Veranschaulichung dargestellt. Es handelt sich dabei um den derzeitigen IST-Zustand der AMS-Anlage.

4.1. Grundlage des Verfahrens

Ammoniak und Salpetersäure reagieren in einem Reaktor zu Ammoniumnitrat. Die dabei entstehende Wärme genügt, um das meiste Wasser zu verdampfen und eine 93,5 %_{Gew}-ige Schmelze herzustellen. Die Dämpfe (Brüden) werden vollständig zur Lufterwärmung für den Granulattrockner, zur Ammoniakverdampfung und zur Säureerwärmung verwertet. Die heiße Ammoniumnitratschmelze wird in einem Vakuumverdampfer noch auf etwa 96 %_{Gew} aufkonzentriert und dann im Laugentank zwischengelagert, von wo sie in ein Rührwerk gepumpt wird und in diesem mit Zusätzen (Schiefer, Kalkstein, Dolomit, Colemanit, Borax, Kieserit) vermischt wird und in den Doppelwellengranulator gelangt. Hier kristallisiert die Schmelze und es entstehen Granulate, die mit erwärmter Luft in der Trockentrommel getrocknet werden. Nach Abtrennung des Über- und des Unterkorns (Rückgut bzw. Umlaufgut) wird das Granulat im Wirbelbettkühler mit kalter Luft aus der Ammoniakverdampfung gekühlt und anschließend in der Applikationstrommel mit einem Antibackmittel (Galoryl) beschichtet. In dieser Trommel wird die Beschichtung im gleichen Zuge getrocknet. Dann ist das Produkt fertig und wird gelagert und abgepackt.

4.2. Beschreibung des Prozesses

Ammoniak wird in einem Zulieferbetrieb über die Haber-Bosch-Synthese aus Wasserstoff und Stickstoff (ein sog. Synthesegas) hergestellt. Ammoniak wird flüssig in einem Tank gelagert und dem AMS-Betrieb flüssig zugeführt.

Salpetersäure wird aus Ammoniak nach dem Ostwald-Verfahren durch Oxidation mit Luftsauerstoff hergestellt. Der AMS-Betrieb bezieht die wässrige Säure mit einer Konzentration von 58,5 %_{Gew}.

In der Lonza ist der AMS-Betrieb vorwiegend ein „Entsorgungsbetrieb“. Überschüssiger Wasserstoff aus einer Benzinspaltanlage wird zu Ammoniak umgesetzt, welches teilweise wiederum zu Salpetersäure umgesetzt wird. Die überschüssige Salpetersäure wird gesammelt und bei einem gewissen Lagerstand wird der AMS-Betrieb gestartet und verbraucht die Salpetersäure.

Der AMS-Betrieb produziert verschiedene Düngersorten, alle basierend auf Ammoniumnitrat, jedoch mit verschiedenen Gewichtsanteilen. Daher ist auch die Produktionsmenge nie gleich. Je nach Düngersorte, die produziert wird, ändert sich der Durchsatz durch den Reaktor. Ein größerer Lagertank ist aus Sicherheitsgründen nicht vorhanden.

Man kann die AMS-Anlage in zwei Bereiche unterteilen: Trockenteil und AN-Herstellung. Im AN-Herstellungsteil wird die AN-Schmelze hergestellt und zwischengelagert. Dieser Bereich kann eher der thermischen Verfahrenstechnik zugeordnet werden. Im Trockenteil wer-

den Gesteinszusätze gemahlen, und mit der AN-Schmelze vermischt und zu Granulaten umgewandelt. Hier stehen hauptsächlich Anlagen der mechanischen Verfahrenstechnik. Eine genauere Prozessbeschreibung des Trockenteils kann in der Diplomarbeit von Frau Dipl.-Ing. Barbara Wyss [32] nachgelesen werden.

In dieser Arbeit wird hauptsächlich der Herstellungs- und Lagerungsprozess der AN-Schmelze behandelt und nur bei Auswirkungen auf den Prozess im Trockenteil werden Anmerkungen dazu erwähnt.

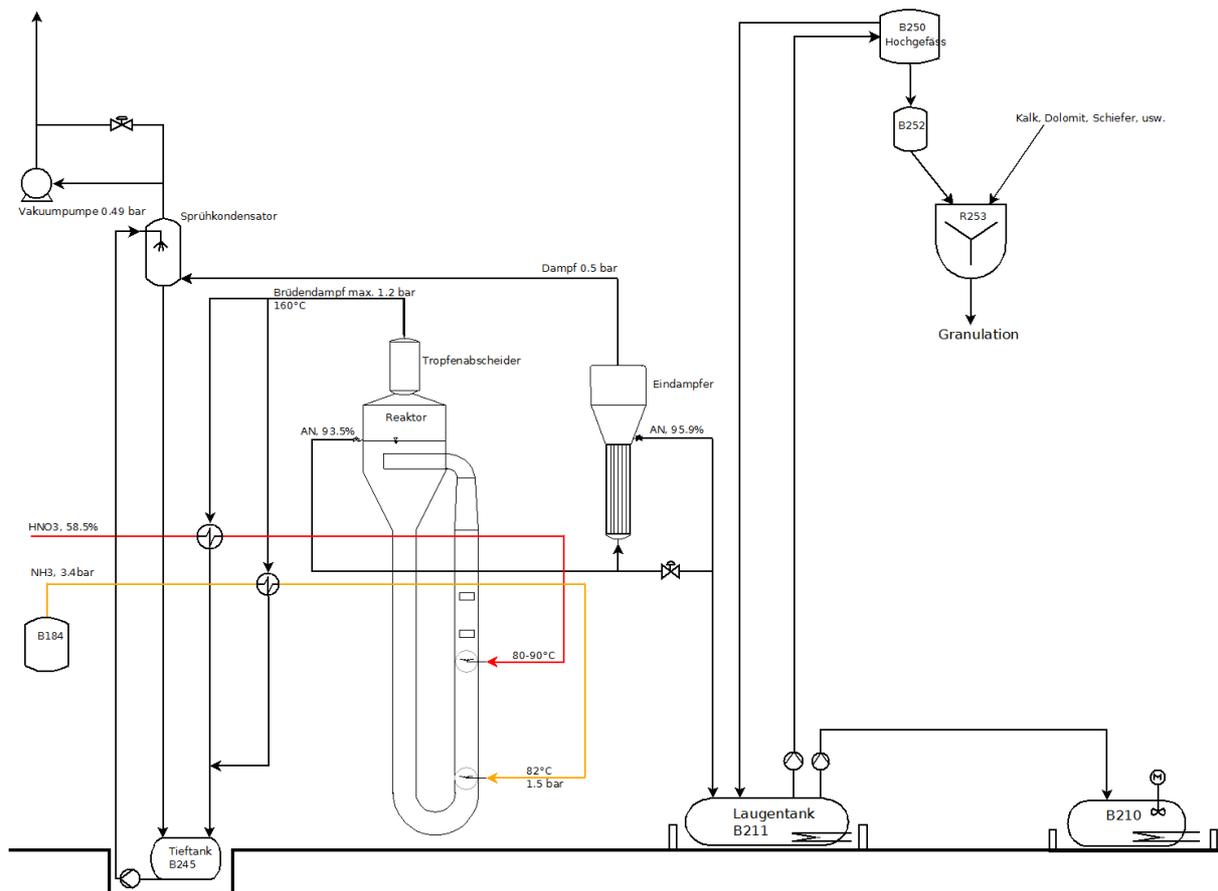


Abbildung 4-1: Verfahrensfliessbild der Anlage bis zum Rührwerk (Herstellung der AN-Schmelze)

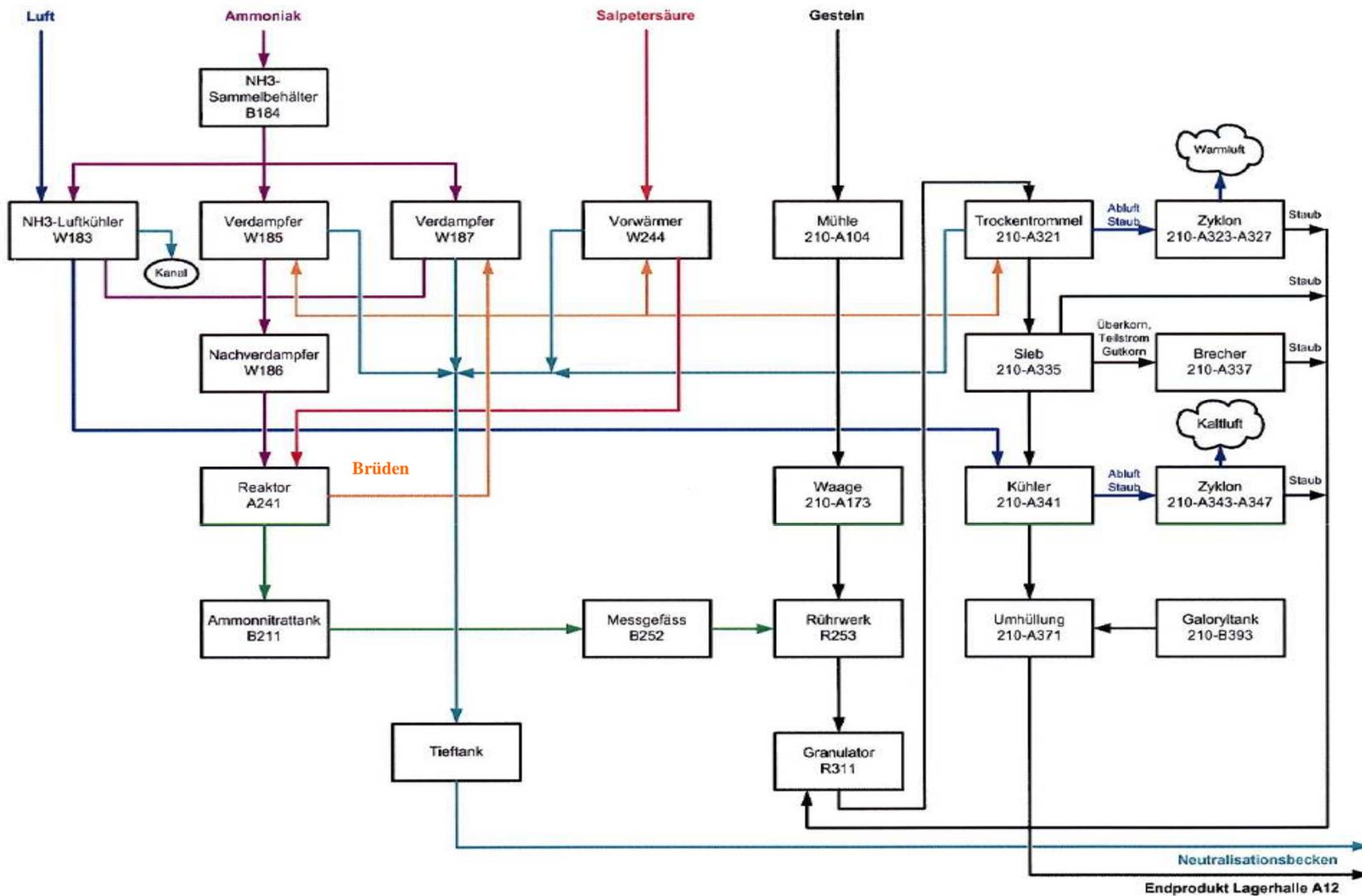


Abbildung 4-2: Blockfließbild der gesamten Anlage (Bildquelle: [32])

4.2.1. Betriebsweise

Die Anlage wird im „Stotterbetrieb“ gefahren. Das heißt, dass die Anlage nur etwa alle 10 Tage für etwa 10 Tage in Betrieb genommen wird. Manchmal steht die Anlage auch länger still. Für die Ammoniumnitrat-Schmelze kann eine längere Lagerdauer gefährliche Konsequenzen haben, da mit der Zeit der pH-Wert sinkt und die Konzentration steigt. Dieser Umstand wird noch detailliert behandelt.

4.2.2. Produktion/Leistung

Die Produktion der Anlage ist unterschiedlich. Der Reaktor kann bis zu etwa 210 kmol/h stabil betrieben werden. Tabelle 4-1 zeigt die Zusammensetzung der verschiedenen Düngersorten, die im AMS-Betrieb hergestellt werden.

Tabelle 4-1: Zusammensetzung und Produktionsmengen der unterschiedlichen Düngersorten

Bezeichnung des Düngers:		AMS 27,5	AMS Bor	AMS Kalk	AMS Mg 27	AMS Mg 25+S
NH ₄ NO ₃	kg/t	787,5	787,4	659	774	649
Schiefer	kg/t	211,5	166	-	-	-
Kalksteine	kg/t	-	-	340	-	-
Colemanit	kg/t	-	21,6	-	-	-
Borax	kg/t	-	24	-	-	-
Dolomit	kg/t	-	-	-	225	-
Kieserit	kg/t	-	-	-	-	280
NH ₄ SO ₄	kg/t	-	-	-	-	70
Galoryl	kg/t	1	1	1	1	1
Gehalt Stickstoff	% _{Gew}	27,5 ± 0,5	27,5 ± 0,5	23,0 ± 0,5	27,0 ± 0,5	25,0 ± 0,5
max. Tagesproduktion	t/d	400	490	400	405	415
Reaktorleistung	kmol/h	164	201	137	163	140

Spezifikation der Zusätze sind im Anhang A angehängt.

4.2.3. Feedströme zum Reaktor

Flüssiges Ammoniak wird in einen Druckbehälter B184 (2,2 m³) bei 3,4 bar eingelagert. Das flüssige Ammoniak wird dann mit Umgebungsluft erwärmt und mit 2,5 bar Sattdampf und Brühdampf verdampft (Priorität: Luft→Brühdampf→Betriebsdampf). Wenn der Reaktor stationär läuft, genügt der Brühdampf zur Erwärmung. Die kalte Luft aus der Ammoniakverdampfung wird dem Trockenteil zur Kühlung des Granulats zugeführt.

Aus dem Tank B184 wird gasförmiges Ammoniak entnommen, mit Brühdampf nochmals auf etwa 80 °C erwärmt und mit etwa 1,5 bar dem Reaktor zugeführt.

Die Messung des Ammoniak-Volumenstromes erfolgt mit einer Messblende. Eine Umrechnung erfolgt in Massenstrom, welcher in der Messwarte angezeigt wird.

Salpetersäure ist dem Betrieb in 58,5%_{Gew}-iger Lösung zugänglich und wird mit Brügendampf auf etwa 80-90 °C erwärmt dem Reaktor zugeführt. Der Volumenstrom wird mit einer Messblende gemessen. Der Druck, mit dem Salpetersäure beim Regelventil ansteht, beträgt 5,5 ÷ 6 bar.

4.2.4. Der Reaktor (A241)

Im Reaktor reagieren NH₃ und HNO₃ zu NH₄NO₃. Eine detaillierte Beschreibung des Reaktors erfolgt in Kapitel 5.

4.2.5. Der Vakuumeindampfer (W250)

Im Vakuumeindampfer wird die AN-Schmelze noch auf etwa 96 %_{Gew} aufkonzentriert. Dies erfolgt bei etwa 138 °C und einem Druck von 490 mbar und zwar adiabatisch. Die hier entweichenden Wasser- und Ammoniakdämpfe werden mit Brüdenkondensat aus dem Tieftank in einem Sprühkondensator kondensiert und in den Tieftank geführt. Die Vakuumpumpe (P253) führt die Leckluft über ein Entlüftungsrohr an die Umgebung ab. Der Volumenstrom beträgt $\dot{V} = 100 \text{ m}^3/\text{h}$ und der Differenzdruck $\Delta p = 0,41 \text{ bar}$. Als Dichtflüssigkeit dient Brüdenkondensat aus dem Tieftank.

Aus dem Eindampfer gelangt die Schmelze in den Laugentank. Bis zu diesem Tank sind keine Pumpen für die Schmelze im Einsatz, was für die Sicherheit von Bedeutung ist.

4.2.6. Der Laugentank (B211)

Der Laugentank hat eine Kapazität von 30 m³. Er steht auf der Höhe 0 m. Aus diesem Tank wird die Schmelze in ein Hochgefäß (B250) gepumpt, von wo sie in ein Messgefäß (B252) und dann dosiert in das Rührwerk (R253) gelangt. Der Überlauf aus dem Hochgefäß rinnt wiederum in den Laugentank. Dieser Tank verfügt über keine kontinuierliche pH-Messung. Es werden das Niveau und die Temperatur an verschiedenen Stellen im Tank gemessen. Als Absicherung gegen Temperaturüberhöhung ist ein Wassertank (Steh-tank B243) vorgesehen, der seinen Inhalt (3,2 m³) im Ereignisfall vollständig in den Laugentank entleert. Zusätzlich zur Entlüftung über Dach ist eine Entlüftungsöffnung mit Deckel vorgesehen, die auch der Musterentnahme dient.

Niveau des Tankes im Stillstand der Anlage:	15 %
Niveau des Tankes im Betrieb der Anlage:	25 ÷ 35 %
Temperatur:	128 ÷ 138 °C
Konzentration der Schmelze:	~ 96 % _{Gew}

4.2.7. Hochgefäß (B250)

Die Schmelze wird aus dem Laugentank in diesen Behälter gepumpt. Ein Überlauf sorgt für ein konstantes Niveau. Aus diesem Tank wird dann das darunter liegende Messgefäß (B252) gefüllt.

4.2.8. Messgefäß (B252)

Eine elektronische Waage (A173) dosiert Mineralzusätze (Gesteinsmehl) in ein Silo, von dem sie per Förderschnecke in das Rührwerk gefördert werden. In Abhängigkeit der gewogenen Menge wird die Dosierung der benötigten AN-Schmelze aus dem Messgefäß gesteuert. Das Niveau wird über eine Differenzdruckmessung bestimmt und die Anzahl der Entleerungen wird der Gesteinsmehlmenge angepasst.

Ob die Zusammensetzung stimmt, wird im Labor mit einer Kjeldahl-Stickstoffbestimmung ermittelt. Dabei wird der Gesamtstickstoff im Granulat analysiert und auf die Zusammensetzung zurückgerechnet. Die Niveaumessung am Messgefäß mit der Anzahl der Entleerungen kombiniert ist die einzige Möglichkeit die genaue Produktion von AN-Schmelze und somit die Massenbilanz für Ammoniak und Salpetersäure im Prozess zu ermitteln. Wenn diese Messung nicht stimmt, wirkt sich das auf den Stickstoffgehalt des Düngers aus, welcher daher periodisch im Labor kontrolliert wird.

4.2.9. Das Rührwerk (R253)

Im Rührwerk wird die Schmelze (getaktet) mit Gesteinsmehl (kontinuierliche Zugabe) vermengt. Je nach Gestein können hier vermehrt Ammoniakdämpfe entstehen (bspw. Kalkstein und Dolomit). Früher wurden diese Ammoniakdämpfe mit Phosphorsäure neutralisiert, heutzutage jedoch nicht mehr, da sie nur in geringen Mengen auftreten. Die Maische (Schmelze mit Gesteinsmehl) gelangt aus dem Rührwerk in einen Doppelwellengranulator (R311).

Das Rührwerk ist ebenso wie alle Leitungen, die heisse AN-Schmelze führen, mit Dampf beheizt.

4.2.10. Doppelwellengranulator (R311)

Im Doppelwellengranulator vom Typ RD 630 wird zusätzlich noch Umlaufgut (sozusagen als Keimbildner) in die Maische zugegeben. Die Paddel des Granulators werfen die Maische in die Höhe, wodurch sich erstarrende Tröpfchen bilden, die mit der Verweilzeit wachsen und dann in eine Trockentrommel (A321) gelangen. Der Modalwert der Korngrößenverteilung liegt bei $3150 \div 5000 \mu\text{m}$. Die Kornform ist „kugelig“.

4.2.11. Kurze Beschreibung des Trockenteils

Ab dem Granulator beginnt der Trockenteil, wobei die Herstellung des Gesteinsmehls auch dazugezählt wird. Ein Fließbild des Trockenteils ab dem Rührwerk zeigt Abbildung 4-3.

Mit durch 2.5 bar Sattedampf und/oder Brüddampf auf etwa 90 °C vorgewärmter Umgebungsluft wird das feuchte Granulat in der Trockentrommel getrocknet. Die Abluft aus dieser Trommel gelangt über fünf Zyklone in den Kamin. Das Granulat wird gesiebt und in einem Wirbelbettkühler mit Kaltluft gekühlt. Danach wird es mit einem Antbackmittel (Galoryl) umhüllt und gelangt in die Lagerhalle.

Das zu große Granulat, welches beim Sieb ausgemustert wurde, wird gebrochen und dem Granulator zusammen mit dem zu feinen Anteil zugeführt. Verluste gibt es somit kaum. Der

5. Der Reaktor

Der Reaktor ist, wie in Abbildung 5-1 ersichtlich, als sog. Schlaufenreaktor ausgeführt. Das heißt, dass ein Teil des Produktstromes wieder mit Edukten vermischet der Reaktionszone zugeführt wird und somit immer ein umlaufender Produktstrom vorhanden ist. Hierbei handelt es sich um eine externe Schlaufe, da das Reaktorfallrohr (engl. „Downcomer“) eine eigene extern angebrachte Säule ist. Die Steigsäule (engl. „Riser“) funktioniert wie eine Blasensäule. Gase, die für Auftrieb sorgen sind Ammoniak und entstehender Wasserdampf. Es wird auch oft die Bezeichnung „Neutralisierer“ verwendet.

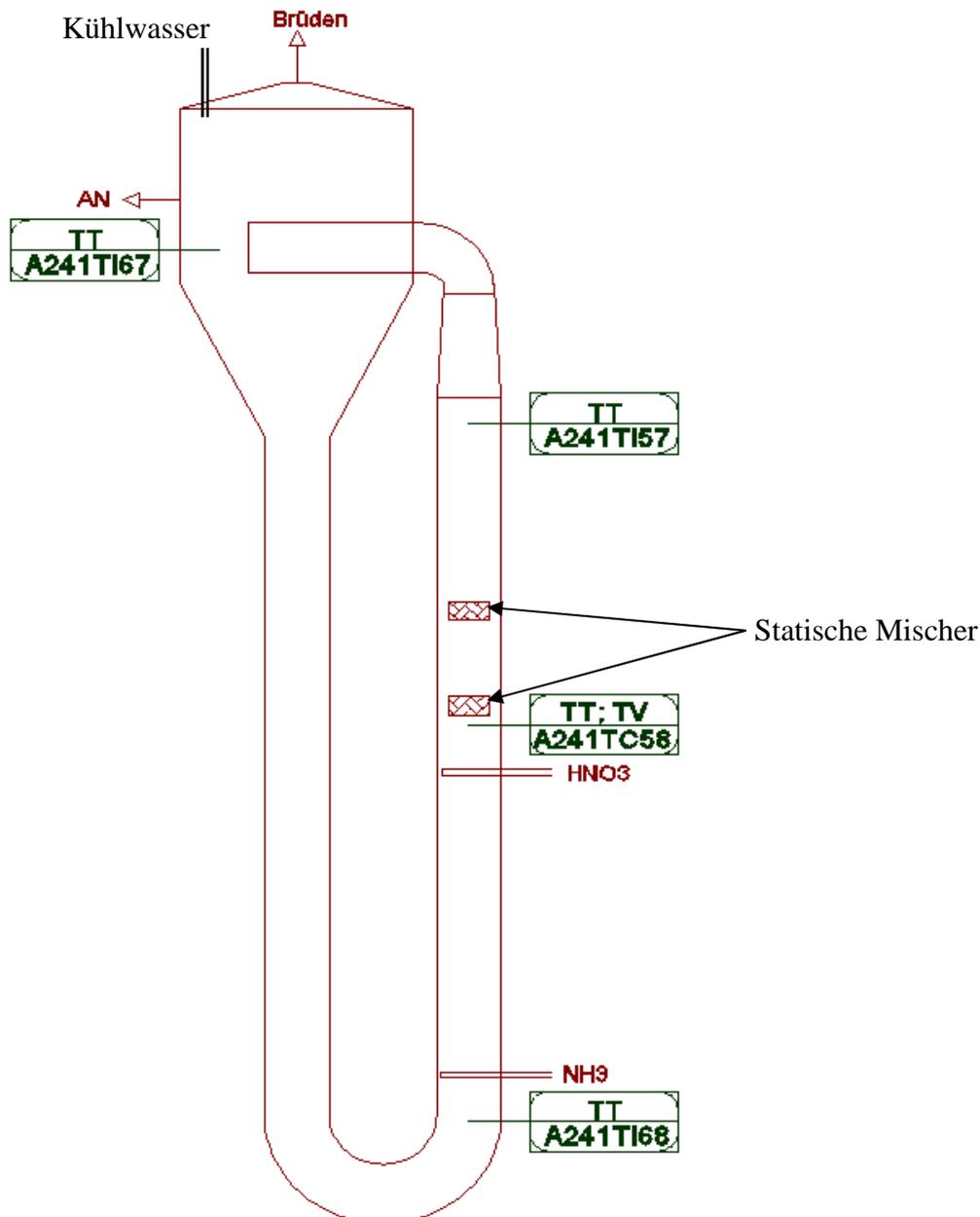


Abbildung 5-1: Der Schlaufenreaktor

NH_3 wird gasförmig über einen Verteiler in die zirkulierende AN-Schmelze injiziert. Je nach $\text{pH}_{1:10}$ der Schmelze kann das gesamte NH_3 bereits vor der Säurezugabe abreagiert sein (sehr

saure Schmelze), die Reaktion vollständig bei der Säurezugabe stattfinden (Schmelze mit $\text{pH}_{1:10} \geq 4,7$) oder es können sich zwei Reaktionszonen ausbilden (leicht saure Schmelze).

Durch die Reaktionswärme verdampft ein Großteil des mit der Salpetersäure eingebrachten Wassers und gelangt über einen Tropfenabscheider als Brüden zu folgenden Apparaten:

- Kondensator für pH-Messung (auch Verdünnung mit E-Wasser)
- Ammoniakverdampfer
- Ammoniaknachverdampfer bzw. -vorwärmer
- Säurevorwärmer
- Rhonewasserkondensator
- Luftvorwärmer für Trockentrommel

Nach der Kondensation gelangt das Brüdenkondensat in einen Tieftank, von dem es in ein Neutralisationsbecken zur Aufbereitung gepumpt wird.

5.1. Konstruktion des Reaktors

5.1.1. Abmessungen

Abbildung 5-2 zeigt die Abmessungen des Reaktors in mm. Der gesamte Reaktor ist mit Mineralwolle isoliert. Der Reaktorkonus und das Fallrohr verfügen zudem über eine Dampfheizung mit 6 bar Betriebsdampf. Diese Heizung verhindert, dass im Reaktor die Schmelze auskristallisiert.

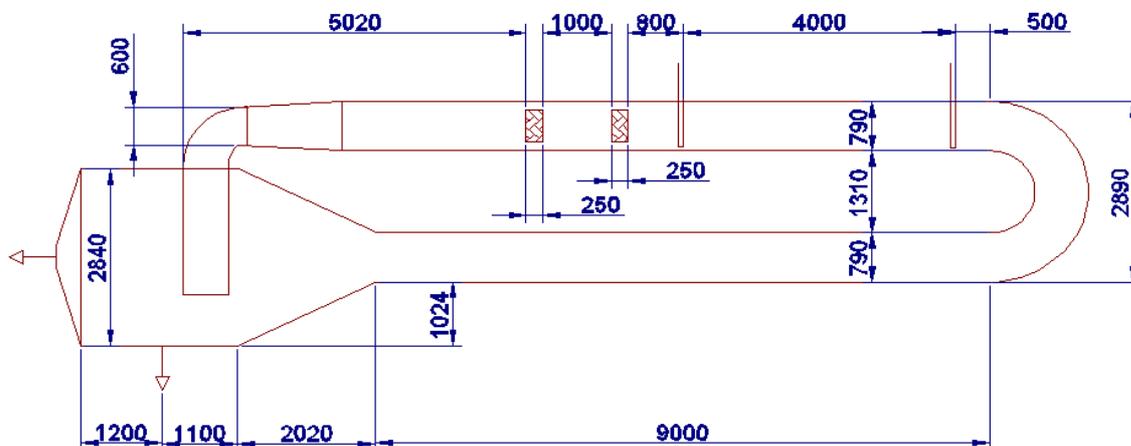


Abbildung 5-2: Bemaßung des Reaktors in mm (Reaktor hier liegend gezeichnet; links ist oben)

Die Reaktionszone (oberhalb des NH_3 -Verteilers) ist etwa 10 m lang und hat einen Querschnitt von $0,49 \text{ m}^2$. Das entspricht einem „Reaktorvolumen“ von etwa $4,9 \text{ m}^3$. Die gesamte Reaktorschleife hat ein Volumen von $30,5 \text{ m}^3$, wovon weniger als 25 m^3 mit AN-Schmelze gefüllt sind.

Der Produktaustritt aus dem Reaktor erfolgt über einen Überlauf. Dieser Strom hat eine Konzentration von etwa $93,5 \%_{\text{Gew}}$ AN und gelangt dann in einen Vakuumeindampfer. Der Überlauf ist etwas höher angebracht als das tangentielle Einlaufrohr. Laut Hengartner [33] ermög-

lichte diese Konstruktion es erst, den Reaktor ruhiger zu betreiben, da er vor 1976 noch sehr stark vibrierte („Schnaufen“ mit etwa 0,75 Hz). Man hatte damals einen Zusammenhang der Schwingungen mit der Reaktorleistung festgestellt und zwar konnte der Reaktor bei höherer Leistung beruhigt werden, fing jedoch bei Überschreitung einer gewissen Leistung wieder an, unruhig zu werden.

5.1.2. Tangentiale Einlaufgeometrie

Das Reaktorrohr (Steigrohr) ist tangential in den Separatorteil angebaut (Siehe Abbildung 5-3) und erzeugt so einen Hydrozyklon. Die Schmelze rotiert mit einer hohen Umfangsgeschwindigkeit und erzeugt eine Trombe in das Reaktorfallrohr.

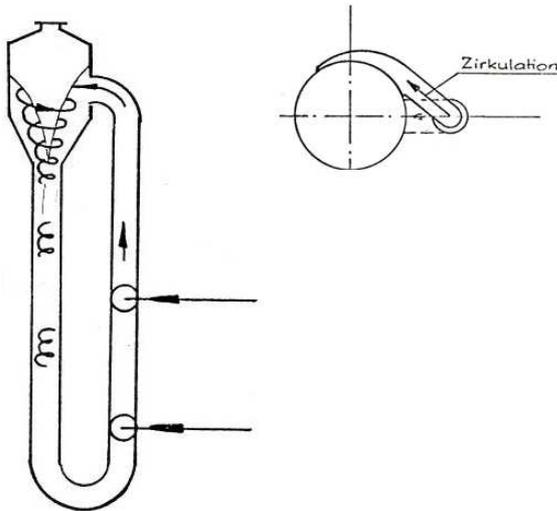


Abbildung 5-3: Tangentialer Einlauf und erzeugte Rotation mit Trombe (rechts: Draufsicht)

5.1.3. Ammoniakverteiler

Der Ammoniakverteiler ist ein „Kamm“ aus 5 Rohren, in die gleichmäßig verteilt etwa 290 Löcher mit Durchmesser 7 mm gebohrt sind. Es wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Konfigurationen des Ammoniakverteilers untersucht mit bis zu 6000 Löchern kleineren Durchmessers (1,5 mm), es bewährte sich aber der aktuell eingebaute Verteiler bei Betrachtung der Stabilität am besten.

5.1.4. Säureverteiler

Der Säureverteiler besteht aus einem Titanrohr mit Außendurchmesser 75 mm, Länge 720 mm und Rohrwandstärke 12,5 mm. In das Rohr sind sieben Löcher zu je 20 mm Durchmesser auf der Oberseite gebohrt. Außerdem sind kleine Löcher mit 5 mm Durchmesser an der Unterseite vorhanden, um die Schmelze und Säure bei Entleerung des Reaktors abfließen zu lassen.

Die Löcher sind so verteilt, dass sie nicht zu nah an der Reaktorwand liegen, um eine Korrosion dort zu verhindern.

5.1.5. Statische Mischer

Es sind zwei statische Mischer in das Reaktionsrohr eingebaut (Siehe Abbildung 5-2). Es handelt sich um zwei Mischer vom Typ Sulzer SMV (DN500). Die Mischererelemente sind in einem eigenen Rohr mit Durchmesser 500 mm konzentrisch in das Reaktorrohr eingebaut.

5.2. „Einfahren“ des Reaktors

Abbildung B-2 im Anhang zeigt ein Fließbild des Einfahrprozesses. Da der Reaktor sehr häufig eingefahren wird, ist dieser Prozess von besonderer Wichtigkeit. Beim Einfahren treten die stärksten Stöße des Reaktors auf. Diese sind sehr stark, wenn der Reaktor vorher sehr sauer war, weshalb ein „Sauerwerden“ des Reaktors verhindert werden sollte (Siehe Kapitel 5.3). Im Betrieb selber wird nicht immer strikt nach diesem Schema vorgegangen und man kann nicht voraussetzen, dass das Betriebspersonal einen gefährlichen Betriebszustand (sehr saure Schmelze) gewissenhaft verhindert.

5.3. „Ausfahren“ des Reaktors

Ausgefahren wird der Reaktor prinzipiell, indem die Ventile der Reaktanden-Feedströme geschlossen werden. Hierbei ist die Reihenfolge wichtig; erst wird die HNO_3 -Zufuhr gestoppt, dann die NH_3 -Zufuhr nach einer Weile ebenfalls. So kann verhindert werden, dass der Reaktor sauer ausgefahren wird. Abbildung B-3 zeigt den Vorgang beim Ausfahren des Reaktors.

5.4. Reaktor alkalisch stellen im Stillstand

Die heiße AN-Schmelze zersetzt sich allmählich (Dissoziation) und verliert Ammoniak. Sie wird dabei immer saurer. Die Dissoziation ist endotherm, weshalb die Temperatur der Schmelze mit der Zeit abnimmt. Bei längerem Stillstand erhöht sich zudem die Schmelzenkonzentration aufgrund der Verdampfung von Wasser und somit auch der Schmelzpunkt. Es nähern sich damit zwei gefährliche Situationen, einmal der niedrige pH-Wert (H^+ -Ionen katalysieren die exothermen Zersetzungsreaktionen) und zum anderen die Auskristallisation. Auskristallisiertes Ammoniumnitrat ist zur detonativen Zersetzung fähig. Eine Temperaturüberwachung im Reaktor verhindert ein Absinken der Temperatur der Schmelze unterhalb $140\text{ }^\circ\text{C}$. Nähert sich die Schmelze dieser Temperatur, wird nach dem Schema in Abbildung B-4 Ammoniak in den Reaktor eingespeist. Dadurch reagiert die überschüssige Säure exotherm und erhöht die Temperatur der Schmelze. Außerdem kommt wieder eine Zirkulation zustande und die „kalte“ Schmelze wird mit der heißen Schmelze aus dem beheizten Fallrohr vermischt.

Eine Aussage über den pH-Wert im Reaktor kann man über die Temperaturabsenkung nicht treffen. Man kann nur mit Gewissheit sagen, dass der pH-Wert gesunken ist.

5.5. Beschreibung der Reaktorregelung

5.5.1. Die Temperaturregelung

Die Temperaturregelung des Reaktors erfolgt über Brüdenkondensatzugabe; der Sollwert der Regelung beträgt $163\text{ }^\circ\text{C}$ bei A241TC58.

Der Stöchiometrie-Regler hat drei Betriebsmodi:
 MAN...Manuell
 CAS...Kaskade
 AUT...Automatik

Im Modus **MAN** kann das Personal den gewünschten Säuredurchfluss einstellen, ohne dass der Regler das Verhältnis nachregelt. Dies kann durch Einstellen der prozentuellen Ventilöffnung (Ventil reagiert sofort) oder durch Einstellung eines Verhältnisses (nur zwischen 3,5 und 5 möglich) geschehen. Am gefahrvollsten ist die manuelle Verstellung der prozentuellen Ventilöffnung, wenn ein sehr großer Säureüberschuss für längere Zeit in den Reaktor gelangen kann (Begrenzung nur durch Säuredruck). Das mitgeführte Wasser hat kaum einen verdünnenden Einfluss, da die Umlaufzeit der zirkulierenden Schmelze mehr als das hundertfache der Produktionsrate beträgt. Dies wird vom Personal jedoch bevorzugt, da die Auswirkungen schneller eintreten, man also schneller den gewünschten Betrieb erreicht (Einfahrprozess). Überschwingungen sind hier aber unausweichlich, denn erst nach mehr als 20 Sekunden wirkt sich die Einstellung auf den pH-Messwert aus. Dieser muss hier beobachtet werden, da der Regler diesen nicht berücksichtigt.

Im Modus **AUT** regelt der Regler auf ein eingestelltes Verhältnis hin. Dieses Verhältnis wird vom Personal manuell eingestellt und kann zwischen 3,5 und 5 liegen. Der pH-Wert wird hier überhaupt nicht berücksichtigt. Das Personal ist angehalten den pH-Messwert zu beobachten, da der Regler diesen nicht nachregelt und die Schmelze so theoretisch sehr sauer werden kann. Der Unterschied zum manuellen Betrieb MAN liegt daran, dass hier aufgrund des I-Anteils des Reglers die Anpassung viel langsamer passiert (Dämpfung).

Im Modus **CAS** wird ein Kaskadenregler betrieben. Dies ist der normale Betriebsmodus. Das Verhältnis wird vom pH-Regler vorgegeben. Dieser regelt das Verhältnis über die pH-Messung. Ist der pH-Wert lange Zeit sehr hoch, wird das Verhältnis immer größer (max. 5). Bei sehr niedrigem pH-Wert kann das Verhältnis 3,5 nicht unterschreiten (eingestellte Grenzwerte). Der Säureregler erhält also seine Führungsgröße von einem anderen Regler. Die einzige Führungsgröße hier ist der pH-Sollwert. Der NH_3 -Zufluss ist eine zusätzliche Eingangsgröße. Man kann dem Regler beim Einfahren ein Verhältnis vorgeben, welches man im MAN-Betrieb einstellt. Nach Umstellung auf CAS wird dieses Verhältnis über den pH-Wert angepasst. Somit findet der Regler nach einiger Zeit das optimale Verhältnis (meist 4,3) und HNO_3 und NH_3 liegen in der Reaktionszone im molaren Verhältnis 1:1 vor. Die Dauer, bis das optimale Verhältnis gefunden wird, kann jedoch recht lang sein.

Alle Regler sind PI-Regler. Das heißt, dass sie eine proportionale Verstärkung des Signals (P-Anteil) und eine Dämpfung des Signals (I-Anteil) durchführen.

$$\Delta pH(t) = pH_{IST}(t) - pH_{SP} \quad \text{Gl. 5-1}$$

$$f(t) = K \cdot \left(\Delta pH(t) + \frac{1}{T_I} \int_{t_1}^{t_2} \Delta pH(t) dt \right) \quad \text{Gl. 5-2}$$

pH_{SP} ...pH-Sollwert
 pH_{IST} ...pH-Messwert
 $\Delta pH(t)$...Abweichung des pH-Wertes vom Sollwert
 K...Proportionalanteil (Verstärkung)
 T_I ...Integralanteil (Dämpfung) in s
 f(t)...Reglerausgangssignal

Mit $f(t)$ wird das bestehende Verhältnis (manuell oder vom Regler eingestellt) korrigiert und ein neues Verhältnis auf den Säuredurchflussregler (A241FC52) als Sollwert (SP) eingestellt. Dieser Regler multipliziert dieses Verhältnis dann mit dem Messwert des Ammoniakdurchflusses und berechnet damit den Säuredurchfluss. Abbildung 5-4 illustriert dies.

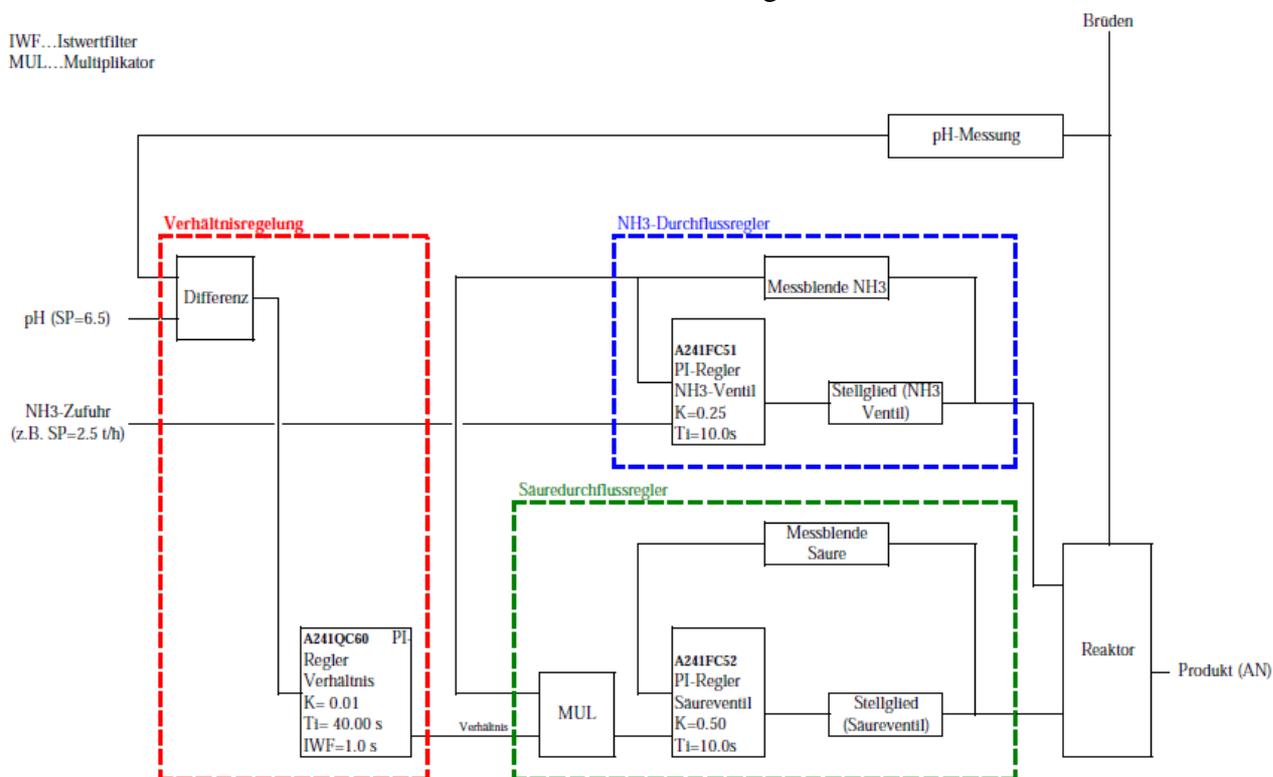


Abbildung 5-4: Die pH-Regelung

Das optimale Verhältnis ist abhängig von Temperatur und Druck. Eine Aussage über die Stöchiometrie gelingt mit der pH-Messung in den kondensierten Brüden. Ist einer der Reaktanden im Reaktor im Überschuss vorhanden, so wird ein Teil davon mit den Dämpfen mitgerissen und im Kondensator der pH-Messung kondensiert und mit E-Wasser verdünnt. Der pH-Wert gibt also Aufschluss über die Verhältnisse im Reaktor. Man versucht hier auf einen Äquivalenzpunkt hin zu regeln, bei dem beiden Reaktanden im molaren Verhältnis von 1:1 zueinander in den Reaktor einströmen und somit kein Überschuss an der Flüssigkeitsoberfläche vorhanden ist. Das wäre der Idealfall. Real ist, dass der Regler keinen konstanten Wert erreichen kann und dass die Reaktion nicht 100%-ig irreversibel ist, sodass der pH-Wert im Brüdenkondensat nur zufällig den Äquivalenzpunkt erreichen kann. Stattdessen schwingt der pH-Messwert um den Sollwert herum. Selbst die neutrale Schmelze würde im Brüdenkondensat einen alkalischen pH-Wert hervorrufen, da AN dissoziiert und NH_3 mit einem viel höheren Dampfdruck als HNO_3 entweicht.

5.5.4. Totzeit der Regelstrecke

Die Dauer, bis der pH-Wert auf eine starke Änderung der Säurezufuhr (Erhöhung des Verhältnisses $\text{HNO}_3:\text{NH}_3$) reagiert, beträgt etwa 28 s (Siehe Abbildung 5-5). Hierbei ist jedoch auch die „Vorgeschichte“ wichtig, denn der Reaktor ist über längere Zeit alkalisch betrieben worden. Der Knick in der abfallenden pH-Kurve deutet darauf hin, dass kurzzeitig ein Bereich mit alkalischer Schmelze die Steilheit beeinflusst, bzw. eine Pufferung bewirkt hat. Bei dem

Säureanstieg wurde die Ammoniakzufuhr konstant gehalten. Eine exakte Totzeit kann man nicht bestimmen. Das Ergebnis einer Variation kann man theoretisch sehr bald erkennen, wenn in der pH-Messzelle (kleines Siphon) nur E-Wasser vorhanden war, aber es kann auch sehr lang dauern, wenn eine Pufferung in dem Siphon eine Änderung dämpft.

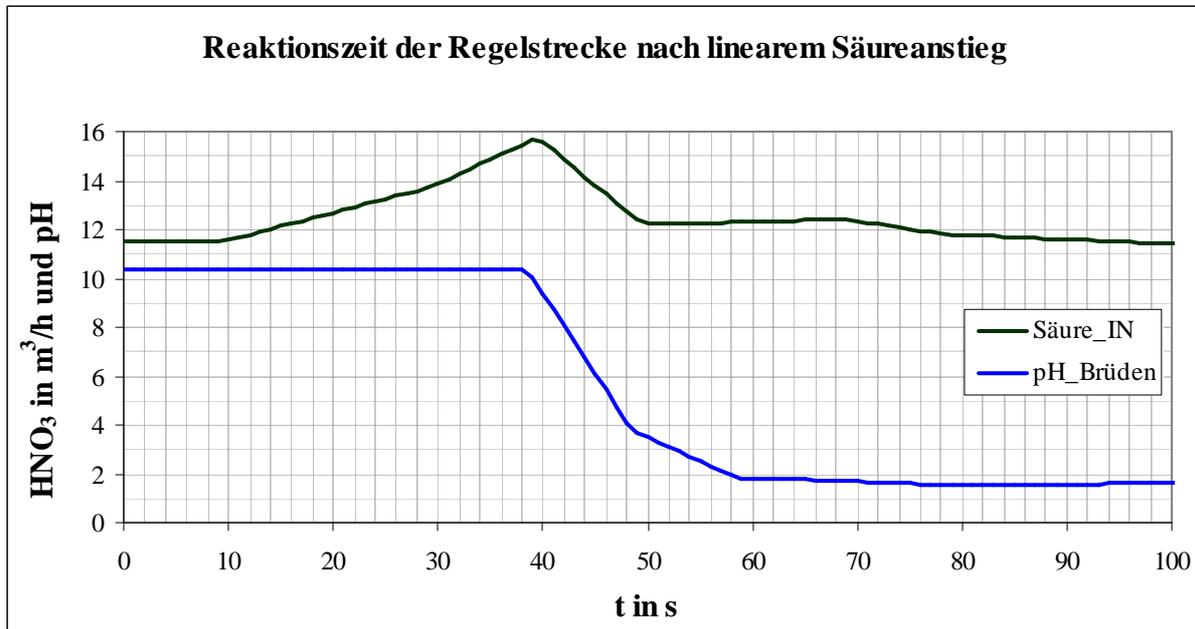


Abbildung 5-5: Gemessenes pH-Antwortsignal auf einen Anstieg der Säurezufuhr bei 2,4 t/h NH₃, Regler ausgeschaltet, Säure manuell gefahren.

5.5.5. Messung des pH-Wertes

Der pH-Wert wird im Brüdenkondensat gemessen (Siehe auch Abbildung B-1 im Anhang). Ein Kondensator kondensiert einen Zweigstrom der Brüden. Zusätzlich wird E-Wasser in diesen Strom eingespeist. Der Volumenstrom an E-Wasser beträgt etwa 300 l/h. Dieser wird nicht variiert, schwankt jedoch manchmal.

Die Menge an Brüden, welche zur pH-Elektrode gelangen, hängt von der Temperatur des Kondensates bei der pH-Messung ab. Derzeit ist die Temperatur auf 30 °C begrenzt. Ein Ventil verringert den Brüdenstrom zur Messung, wenn die Temperatur 30 °C überschreitet. Ein Blick ins Schauglas zeigt, dass die Brüdenmenge zur pH-Messung nicht konstant ist.

Die pH-Elektrode befindet sich in einem kleineren „Sumpf“ (Siphon) mit etwa 15 cm Höhe, sodass diese sich immer unter Flüssigkeit befindet.

Der gemessene pH-Wert wird zur Regelung eines Verhältnisses (Säure:Ammoniak) als Rückführgröße verwendet. Der pH-Sollwert der Regelung beträgt normalerweise 6,5. Beim Einfahren kann das Verhältnis manuell verändert werden, wenn der pH-Wert in den Brüden zu lange sehr niedrig oder sehr hoch ist. Normalerweise wird jedoch nur die Ammoniakmenge variiert und der Regler regelt dann langsam das Verhältnis nach. Wenn dies allerdings zu langsam geschieht, muss das Betriebspersonal über die Einstellung des Verhältnisses die Säurezufuhr anpassen.

5.6. Stoffbilanzen

Da der Reaktor mit unterschiedlicher Last betrieben wird, sind in Tabelle 5-1 zwei Betriebspunkte exemplarisch bilanziert worden.

Tabelle 5-1: Massenströme in und aus dem Reaktor

Last (NH ₃)	Stoffstrom (NH ₃)	Säure (58,5%)	H ₂ O in Säure	HNO ₃ in Säure	NH ₄ NO ₃ in AN93,5	H ₂ O in AN93,5	H ₂ O in Brüden
t/h	kmol/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h
2,4	140,9	15,18	6,30	8,88	11,28	0,778	5,52
3,0	176,2	18,97	7,87	11,1	14,10	0,973	6,90

In Aspen Plus[®] wurde die Konzentration der 93% Schmelze zu genau 93,54 %_{Gew} ermittelt (Gleichgewichtsberechnung). Die aufkonzentrierte Schmelze nach dem Eindampfer hat eine Konzentration von etwa 95,9 %_{Gew}. Diese Konzentrationen sind unabhängig von der Reaktorlast aber sind beim Einfahrprozess niedriger, wenn die Temperatur niedriger ist.

5.7. Wärmebilanzen

5.7.1. Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Die Reaktionswärme ist nur für 25 °C und 1 atm für gasförmiges NH₃ und reine flüssige HNO₃ und das reine kristalline Produkt bekannt und beträgt -146 kJ/mol (für Gl. 2-1). Im Folgenden wird nun die Reaktionswärme bei der vorherrschenden Temperatur über ideale Beziehungen (Stoffwerte aus Anhang C) für die Reaktion in Gl. 5-3 abgeschätzt:



Es wird hier davon ausgegangen, dass sich NH₃ zuerst in der umlaufenden AN-Schmelze löst und dann mit der in der Schmelze vorhandenen freien Säure reagiert. Dies ist zwar nicht der reale Fall, es handelt sich aber um eine Berechnung der Enthalpie, einer Zustandsgröße, bei der nur die Differenz zwischen Anfangs- und Endzustand von Bedeutung ist.

Edukte:

NH₃:

Bildungsenthalpie von NH₃(g) bei 80 °C:

$$\Delta H_{f(80)} = -43,89 \text{ kJ/mol}$$

Bildungsenthalpie von NH₃(g) bei 160°C:

$$\Delta H_{f(160)} = -40,762 \text{ kJ/mol}$$

Bildungsenthalpie von NH₃ gelöst in der Schmelze:

$$\Delta H_{f(\text{solv})} = -64,762 \text{ kJ/mol}$$

HNO₃:

Bildungsenthalpie von HNO₃(g) bei 160 °C:

$$\Delta H_{f(160)} = -125,85 \text{ kJ/mol}$$

Bildungsenthalpie von HNO₃ in der Schmelze gelöst bei 160 °C:

$$\Delta H_{f(\text{solv})} = -168,85 \text{ kJ/mol}$$

Produkt:

$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{l})$ bei $160\text{ }^\circ\text{C}$:

Die Bildungsenthalpie für den gesuchten Zustand ist in der Literatur nicht angegeben, kann aber über folgenden Weg ermittelt werden:

$$\begin{aligned}
 &\text{Standardbildungsenthalpie von } \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{c}): && \Delta H_f^0 = -365,93 \text{ kJ/mol} \\
 &\text{Cp } (25 \div 51\text{ }^\circ\text{C}) = 0,1436 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \\
 &\text{Übergangsenthalpie: } \Delta H_{(\text{IV-III})} = 1,8624 \text{ kJ/mol} \\
 &\text{Cp } (51 \div 125\text{ }^\circ\text{C}) = 0,148 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \\
 &\text{Übergangsenthalpie: } \Delta H_{(\text{III-II})} = 4,4384 \text{ kJ/mol} \\
 &\text{Cp } (125 \div 169\text{ }^\circ\text{C}) = 0,164 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \\
 &\text{Schmelzenthalpie: } \Delta H_{(\text{I-liquid})} = 5,86 \text{ kJ/mol} \\
 &\text{Cp } (169 \div 160\text{ }^\circ\text{C}) = 0,096 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \\
 &\text{Bildungsenthalpie von } \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{l}) \text{ bei } 160\text{ }^\circ\text{C}: && \Delta H_f^{160} = -332,73 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Reaktionsenthalpie:

$$\sum \Delta H_{\text{Produkte}} - \sum \Delta H_{\text{Edukte}} = \Delta_R H \quad \text{Gl. 5-4}$$

$$\Delta_R H = (-332,73 - (-157,85 + -54,76)) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -99,12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. 5-5}$$

Die Reaktionsenthalpie beträgt also für die in der Schmelze gelösten Edukte:

$$\underline{\underline{\Delta_R H = -99,12 \text{ kJ/mol}}}$$

Es handelt sich somit um eine exotherme Reaktion.

5.7.2. Wärmeströme im Reaktor

Da es im Reaktor verschiedene Reaktionszonen geben kann, bei denen die an der Reaktion beteiligten Stoffe unterschiedliche Zustände aufweisen, ist hier nur eine Energiebilanz für die Reaktion beim NH_3 -Verteiler berechnet worden. Abbildung 5-6 zeigt eine Energieberechnung, mit der man abschätzen kann an welchem Ort welche Wärme von der Schmelze aufgenommen bzw. abgegeben wird. Die Berechnung ist auf 1 mol NH_3 bezogen. Die Schmelze wird als Lösungsmittel betrachtet.

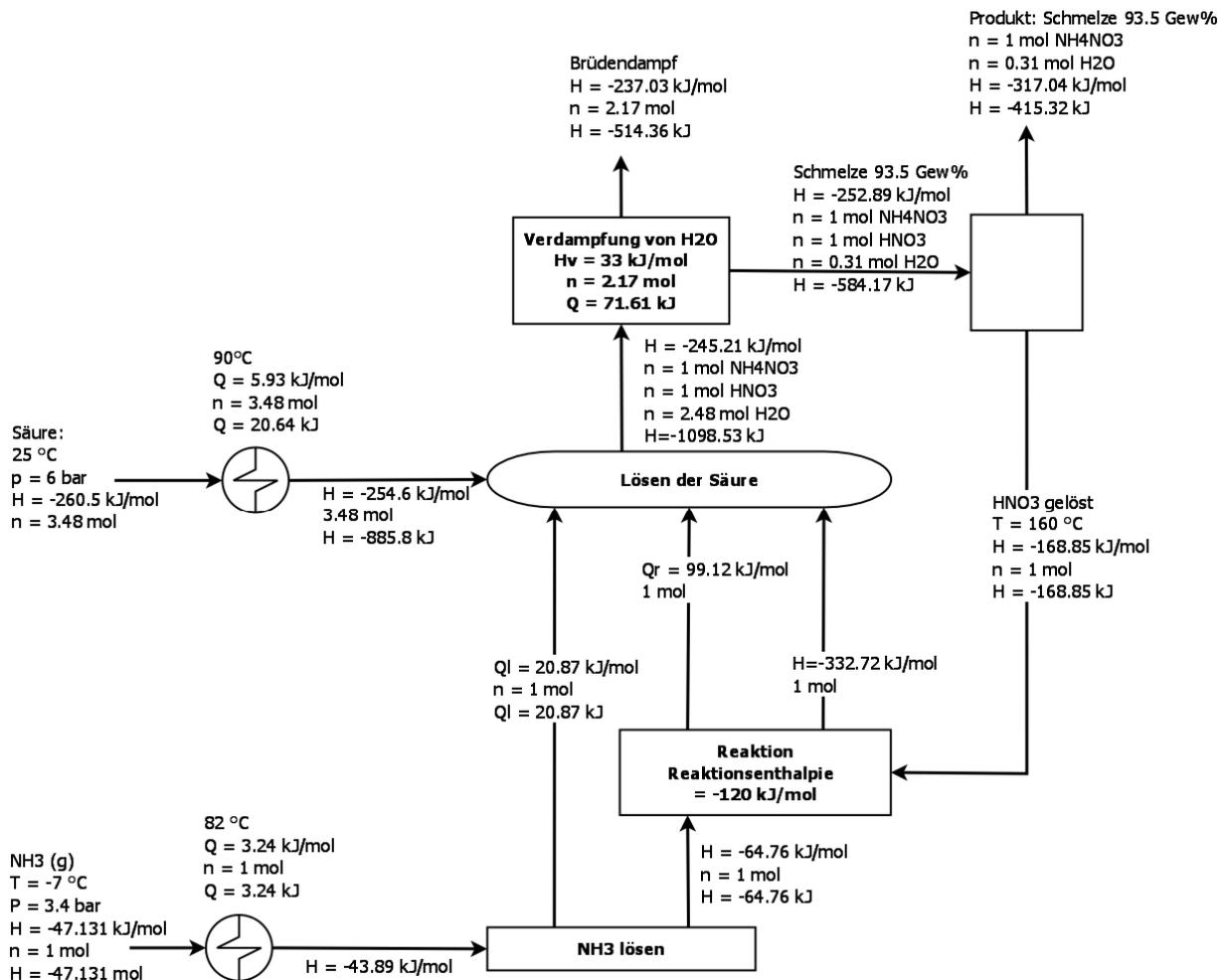


Abbildung 5-6: Wärmeströme im Reaktor

Q_r ...Reaktionswärme

Q_l ...Lösungsenthalpie + Wärme für NH₃-Erwärmung von 82 °C auf 160 °C.

Die Erwärmung und die Lösung der Salpetersäure erfordern bei 160 °C etwa 5,22 kJ/mol, also 18,2 kJ pro mol NH₃.

Die überschüssige Reaktionswärme wird mit den Brüden abgeführt und kann genutzt werden. Es handelt sich dabei um etwa 95,23 kJ, die pro mol Ammoniak generiert werden, wenn die Brüden kondensiert und auf 90 °C abgekühlt werden. Davon werden folgende Anteile für die Eduktströme benötigt:

Säure-Vorwärmer:	20,64 kJ
Ammoniak-Vorwärmer:	3,24 kJ
Ammoniak-Verdampfung:	23,33 kJ

Es stehen also etwa 48 kJ pro mol reagierendes NH₃ für die Erwärmung der Luft zur Verfügung. Ein geringer Teil dieser Wärme genügt auch, um etwa die Säure noch stärker zu erwärmen, um die Konzentration der Schmelze noch zu erhöhen.

Tabelle 5-2: Abhängigkeit der Konzentration der Schmelze von der Säuretemperatur (Berechnung über die Wärmebilanz)

Säuretemperatur °C	Konzentration der Schmelze NH ₄ NO ₃ in % _{Gew}
80	91,4
90	93,5
100	95,6

5.7.3. Bilanzierung um den Reaktor

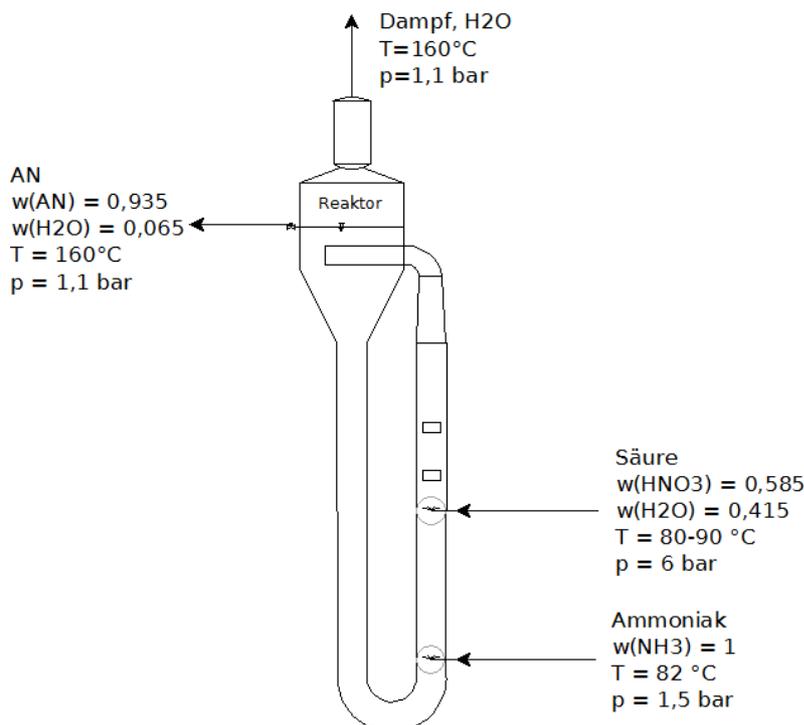


Abbildung 5-7: Bilanzgebiet um den Reaktor

Das Bilanzgebiet wie in Abbildung 5-7 gezeigt, wurde bezüglich der ein- und austretenden Wärmeströme bilanziert. Alle Wärmeströme werden im Folgenden auf 1 mol reagierendes Ammoniak bezogen.

Tabelle 5-3: Eintretende Wärmeströme

	T °C	p bar	ΔH_f kJ/mol	n mol	Wärmeinhalt kJ
NH ₃ (g)	80	1,5	- 43,89	1	-43,89
Säure (aq)	80	6	-255,52	3,48	-889,21
	90	6	-254,59	3,48	-885,97
	100	6	-253,68	3,48	-882,81
	110	6	-252,77	3,48	-879,64
	(Siedebeginn)	119	6	-251,95	3,48

Tabelle 5-4: Austretende Wärmeströme

	T °C	p bar	ΔH_f kJ/mol	n mol	Wärmeinhalt kJ
Schmelze 92 % (x = 0,72)	160	1	-315,17	1,39	-438,09
Schmelze 93 % (x = 0,75)	160	1	-317,06	1,33	-421,69
Schmelze 93,5 % (x = 0,76)	160	1	-317,68	1,31	-416,16
Schmelze 94 % (x = 0,78)	160	1	-318,94	1,28	-408,24
Schmelze 95 % (x = 0,81)	160	1	-320,82	1,23	-394,61
Schmelze 96 % (x = 0,84)	160	1	-322,70	1,19	-384,01
Schmelze 97 % (x = 0,88)	160	1	-325,21	1,14	-370,74
Schmelze 98 % (x = 0,92)	160	1	-327,71	1,09	-357,20
Schmelze 99 % (x = 0,96)	160	1	-330,22	1,04	-343,43
Schmelze 100 % (x = 1,00)	160	1	-332,73	1,00	-332,73
Brüden bei 92 %	160	1	-237,03	2,09	-495,39
Brüden bei 93 %	160	1	-237,03	2,15	-509,61
Brüden bei 94 %	160	1	-237,03	2,20	-521,47
Brüden bei 95 %	160	1	-237,03	2,25	-533,32
Brüden bei 96 %	160	1	-237,03	2,29	-542,80
Brüden bei 97 %	160	1	-237,03	2,34	-554,65
Brüden bei 98 %	160	1	-237,03	2,39	-566,50
Brüden bei 99 %	160	1	-237,03	2,44	-578,35
Brüden bei 100 %	160	1	-237,03	2,48	-587,83

Energieerhaltung:

$$\sum Q_{Ein} - \sum Q_{Aus} = 0 \quad \text{Gl. 5-6}$$

Für eine 90 °C warme Säure und eine produzierte Schmelze mit 93,5 %_{Gew} ergibt die Bilanz:

$$[(-43,89) + (-885,97)] - [(-416,16) + (-514,04)] \text{ kJ} = 0,34 \text{ kJ} \quad \text{Gl. 5-7}$$

Die Berechnungen erfolgten über ideale Beziehungen und mit z.T. unsicheren Stoffwerten. Es kann jedoch gezeigt werden, dass man durch Erhöhung der Säuretemperatur eine höhere Schmelzenkonzentration erreichen kann. Die derzeitige Temperatur beträgt 80 ÷ 90 °C. Um die Konzentration der Schmelze auf etwa 96 %_{Gew} zu erhöhen, müsste jedoch der Druck gesenkt (~0,8 bar bei 165 °C) oder die Temperatur erhöht (~182 °C bei 1,1 bar) werden. Dann wäre ein Eindampfer überflüssig.

5.7.4. Bilanzgebiet über Eindampfer

Der Eindampfer ist als adiabatischer Verdampfer vorgesehen. Die ein- und austretenden Ströme zeigt Abbildung 5-8.

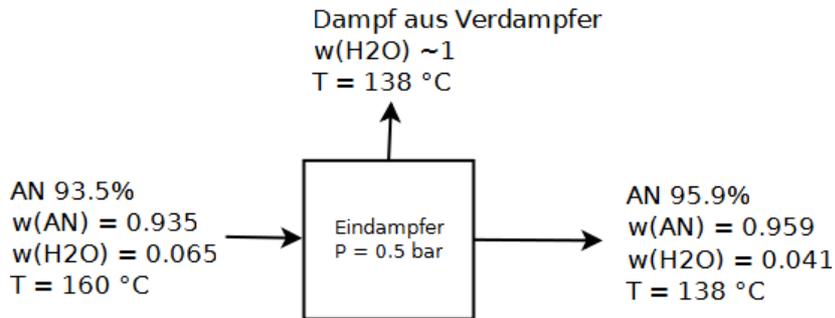


Abbildung 5-8: Bilanz beim Eindampfer

Die Löslichkeit von H₂O in der Schmelze bei $p = 0,49 \text{ bar}$ und $T = 138 \text{ °C}$ ergibt sich über die Henrykonstante: $H_{(138\text{°C})} \sim 3,0 \text{ bar}$

$$x = \frac{p}{H} = \frac{0,49 \text{ bar}}{3,0 \text{ bar}} = 0,16 \quad \text{Gl. 5-8}$$

$$w = 4,1 \%_{\text{Gew}} \quad \text{Gl. 5-9}$$

Im Eindampfer kann eine Schmelze mit 95,9 %_{Gew} NH₄NO₃ hergestellt werden.

Tabelle 5-5: In den Eindampfer eintretende Ströme

	T °C	p bar	ΔH_f kJ/mol	n mol	Wärmeinhalt kJ
Schmelze 93,5 % _{Gew} ($x = 0,76$)	160	1	-317,30	1,31	-414,05

Tabelle 5-6: Aus dem Eindampfer austretende Ströme

	T °C	p bar	ΔH_f kJ/mol	n mol	Wärmeinhalt kJ
H ₂ O (g)	138	1	-237,94	0,12	-28,55
Schmelze 95,9 % _{Gew} ($x = 0,84$)	138	1	-322,70	1,19	-384,01

Es ergibt sich ein Bilanzfehler von 1,49 kJ pro mol NH₄NO₃.

5.7.5. Wärmetauscherleistungen

In Tabelle 5-7 sind die Wärmetauscherleistungen für zwei Betriebspunkte berechnet worden. Es handelt sich dabei um ideale Berechnungen, ohne Betrachtung von Verlusten.

Tabelle 5-7: Wärmebedarf für Eduktvorwärmer und Wärmeüberschuss

Last NH ₃ t/h	NH ₃		Säure	nutzbare Wärme aus Brüden 160 °C (g) bis 90 °C (l) kW	Überschuss für Lufterhitzer kW
	Verdampfung kW	Vorwärmer kW	Vorwärmer kW		
2,4	912	127	807	3723	1878
3,0	1141	158	1009	4657	2348

Die Luft wird auf etwa 90 °C erhitzt und dem Granulattrockner (Drehtrommel) zugeführt. Außerdem wird überschüssige Wärme zur Verdampfung von Ammoniak verwendet.

Nach der Verdampfung von Ammoniak bleibt theoretisch genug Wärme übrig, um etwa 40000 ÷ 60000 Nm³/h Luft von 25 °C auf 90 °C für den Warmlufttrockner zu erwärmen. Im Betrieb werden etwa 38000 Bm³/h Luft mit 90 °C durch die Trockentrommel geführt. Der AMS-Betrieb weist somit eine ausgeglichene Energiebilanz auf und benötigt kaum Wärme in Form von Sattdampf. Überschüssige Wärme aus dem Brüdenkondensat wird im Rhonewasserkondensator an das Rhonewasser abgeführt.

5.8. Strömung im Reaktor

Die Strömung im Reaktor ist für alle Untersuchungen von entscheidender Bedeutung. Besonders für die von der Betriebsleitung gewünschte Option zur Erhöhung des pH-Wertes in der Schmelze muss die Auswirkung auf die Strömung berücksichtigt werden.

Der Massenstrom der Schmelze im Reaktorsteigrohr bestimmt den Ort der Reaktion und das Auftreten von gasförmigen Edukten.

Eine Strömungsberechnung nach theoretischen Bewegungsgleichungen wie Navier-Stokes oder empirischen Beziehungen ist für diesen Reaktor aus mehreren Gründen nicht möglich und zu umständlich:

- Das Stoffsystem ist sehr unüblich und Stoffdaten sind kaum vorhanden bzw. erhältlich (Salzschmelze mit Wasser gelöst bei 160 °C).
- Es treten zwei Gebiete mit jeweils zwei Phasen auf.
 - Gasförmiges Ammoniak tritt ein und löst sich
 - Wasserdampf entsteht durch Reaktionswärme
- Die Abgrenzung dieser Gebiete ist schwierig.
- Widerstandsbeiwerte für die statischen Mischer sind nicht bekannt. Die Mischer sind eher unkonventionell nicht über den gesamten Querschnitt eingebaut, sondern im Rohrzentrum mit einem geringeren Durchmesser als das Reaktorrohr.
- Der Stoffaustausch in der Reaktionszone ist der limitierende Faktor bei der Reaktion.

Die Strömung kann man aber mit anderen Methoden charakterisieren. Wichtig ist zu bedenken, dass der pH_{1:10} einen Einfluss auf die Strömungsgeschwindigkeit hat.

5.8.1. Volumenströme

Für die Charakterisierung der Strömungszustände im Reaktor sind in Tabelle 5-8 die Volumenströme für zwei exemplarische Betriebspunkte berechnet worden. Es soll gezeigt werden,

dass der Volumenstrom des verdampften Wassers extrem hoch ist und daher der Ort im Reaktor, wo das Wasser verdampft (Steigrohr oder Ausdampfteil) von großer Bedeutung ist.

Tabelle 5-8: In den Reaktor eintretenden und aus dem Reaktor austretenden Volumenströme

Last (NH ₃)	Molmenge	Säure	NH ₃ (1,5 bar; 82 °C)	AN93.5	Brüden
t/h	kmol/h	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h
2,4	140,9	13,05	1205	8,16	10051
3,0	176,2	16,31	1507	10,20	12564

5.8.2. Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit

5.8.2.1. Verweilzeitverteilung mittels Tracer

Man könnte eine Strömungsgeschwindigkeit und die Vermischungseigenschaften mit guter Genauigkeit abschätzen, wenn man eine Verweilzeitverteilung mit einem Tracer misst. Dabei wird an einem Ort (meist beim Feed) der Tracer als Sprung oder Stoß (Dirac-Stoß) zugegeben und am Reaktorausgang dessen zeitlicher Konzentrationsverlauf gemessen. Das Ergebnis erlaubt Aussagen über die Verweilzeit und die Vermischung im Reaktor. Diese Methode kommt bei dem Ammoniumnitratsystem aufgrund seiner Gefährlichkeit nicht in Frage, da eine katalytische Zersetzung der Ammoniumnitratschmelze durch den Tracer nicht ausgeschlossen werden kann. Deuterierte Tracer (ND₃, D₂O o.ä.) wären ungefährlich, aber für die Analyse sind wiederum sensible Geräte notwendig. Es ist auch sehr schwierig, einen Tracer in die Feedleitungen einzuspeisen, da dazu ein Umbau erforderlich wäre. Ebenso ist kein vernünftiger Probenahmestutzen vorhanden und das Anbringen eines solchen würde die Entleerung des Reaktors erfordern.

5.8.2.2. Messung mit Durchflussmesser

Hengartner [33] hatte 1977 im Rahmen von Untersuchungen zur Stabilisierung des Reaktors mit einem Eintauchdurchflussmesser (Abbildung 5-9) die Strömungsgeschwindigkeit der AN-Schmelze im Fallrohr für unterschiedliche Reaktorlasten gemessen. Diese Messwerte dienen als gute Richtwerte, können jedoch nicht einfach übernommen werden, da nach 1977 im Reaktor zwei statische Mischer eingebaut wurden und die NH₃- und HNO₃-Verteiler verändert wurden.

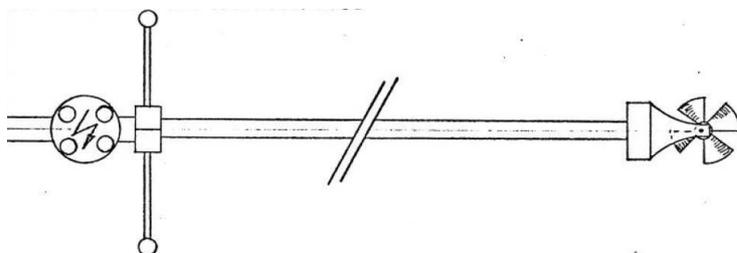


Abbildung 5-9: Durchflussmessgerät in senkrechter Position (90°)

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde bei unterschiedlicher Winkelstellung des Durchflussmessers gemessen. Das Messgerät wurde im Fallrohr auf der gleichen Höhe wie der HNO₃-Verteiler angebracht (Siehe Abbildung 5-10). Position des Propellermittelpunktes war etwa 50 mm von der Reaktorwand entfernt, da bei einer Messung im Zentrum des Rohres z.T. kei-

ne Messwerte angezeigt wurden, was auf die noch vorhandene Rotation der Schmelze schließen lässt.

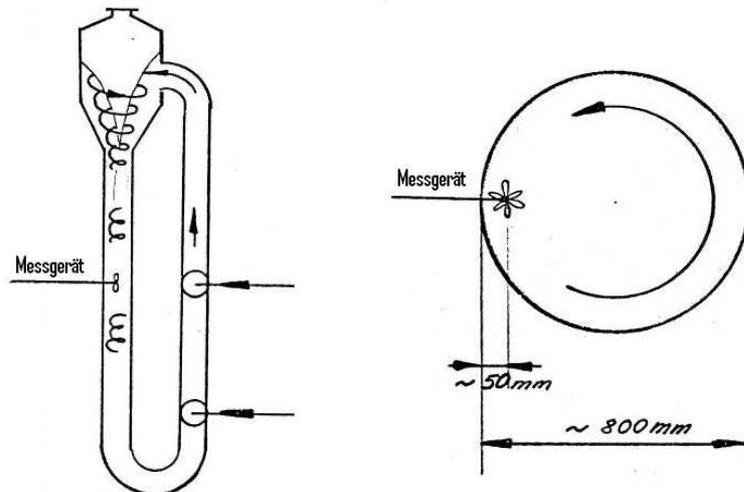


Abbildung 5-10: Einbau des Messgerätes

Bei einem Winkel von 90° (senkrecht) hatte das Gerät nicht angesprochen.

Tabelle 5-9: Geschwindigkeitsmessung 1977 von Hengartner [33]

Winkelstellung	Leistung NH ₃ t/h	Geschwindigkeit m/s
0° (vertikale Achse des Flügelrades)	2,0	1,55
	2,2	1,67
	2,45	2,01
	2,7	1,94
	2,9	1,92
16°	1,75	0,89
	1,98	1,07
	2,21	1,32
	2,45	1,51
	2,68	1,64
	2,92	1,67

In Tabelle 5-9 sieht man, dass bei der 0°-Messung die Geschwindigkeit bis 2,45 t/h Last ansteigt und dann wieder abnimmt. Die 16°-Messung zeigt jedoch ein anderes Verhalten und zwar steigt die Geschwindigkeit in dieser Richtung an und ein Maximum zeichnet sich erst bei einer Last > 2,92 t/h ab. Man kann sich dies so vorstellen, dass ab 2,45 t/h Last der Ort der Wasserverdampfung langsam aus dem vertikalen Teil des Steigrohrs in den waagerechten Teil bzw. in den Ausdampfteil verschoben wird. Durch die größer werdende Dampfmenge bei größerer Last nimmt damit die Rotation der Schmelze zu. Da die Dampfentstehung aber weiter nach oben verschoben wird, nimmt die Strömungsgeschwindigkeit ab (weniger Auftrieb).

5.8.2.3. Abschätzung der umlaufenden Masse aus der Wärmetönung

Die Reaktionsenthalpie, sowie die Lösungsenthalpien sind mehr oder weniger genau bekannt.

Am Reaktor sind Temperaturfühler installiert, über welche die Temperaturerhöhung observiert werden kann (Siehe Abbildung 5-1). Wenn es zur vollständigen Reaktion kommt, nimmt die Schmelze die Wärmetönung der Reaktions- und Lösungsprozesse auf und erhöht ihre Temperatur um einige °C. Über diese Temperaturerhöhung kann ungefähr auf den Massenstrom an Schmelze geschlossen werden.

Exemplarisch gemessene Temperaturen bei 3,1 t/h NH₃-Zufuhr (26.6.2010):

A241TI68: T₁ = 157,97 °C (Korrektur + 0,5 °C)

A241TC58: T₂ = 163,11 °C

A241TI57: T₃ = 162,58 °C

Die Korrektur der Temperatur bei A241TI68 ergibt sich aus Messungen im Reaktorstillstand nach einem Temperaturabgleich mit der Temperatur bei A241TI57. Die Temperaturdifferenz (T₃-T₁) beträgt dann ungefähr 4,11 °C.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion vollständig zwischen A241TI68 und A241TI57 in Abbildung 5-1 stattfindet. Dass die Verdampfung von Wasser erst oberhalb von A241TI57 stattfinden kann, geht daraus hervor, dass sonst die Temperatur der Schmelze eine geringere Erhöhung zwischen A241TI68 und A241TI57 erfahren würde, als die gemessenen ca. 4 °C.

Beweis:

Die Strömungsgeschwindigkeit der Schmelze vor dem NH₃-Verteiler liegt in der Größenordnung von den Messwerten in Tabelle 5-9 trotz nachträglich eingebauter statischer Mischer. Der Massenstrom \dot{m} lässt sich wie folgt berechnen:

$$\dot{m} = u \cdot A \cdot \rho \quad \text{Gl. 5-10}$$

u...Strömungsgeschwindigkeit in m/s

A...Rohrquerschnitt in m²

ρ...Dichte der Schmelze in kg/m³

Pro mol zugeführtem NH₃ fallen folgende Enthalpien an:

Reaktionswärme und Wärme zur Erwärmung und Lösung von NH₃: -120 kJ

Erwärmung und Lösung der eintretenden Säure: + 18 kJ

Verdampfung von Wasser aus der Schmelze: + 72 kJ

Würde die Verdampfung des Wassers bereits vor A241TI57 stattfinden, stünden also zur Erwärmung des Massenstromes nur 30 kJ pro mol NH₃ zur Verfügung. Bei Verdampfung des Wassers oberhalb von A241TI57 bleiben 102 kJ pro mol NH₃ für die Erwärmung übrig.

$$\dot{m} = \frac{Q \cdot \dot{n}_{\text{NH}_3}}{c_{p(\text{AN})} \cdot \Delta T} \approx 205 \div 700 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad \text{Gl. 5-11}$$

Q...Wärme, die von der Schmelze aufgenommen wird (30 ÷ 102 kJ pro mol NH₃)

ΔT...Temperaturerhöhung der Schmelze zwischen A241TI68 und A241TI57 (bspw. 4,11 °C)

\dot{n}_{NH_3} ...Stoffstrom NH₃ in mol/s (3,1 t/h entspricht 50,7 mol/s)

c_{p(AN)}...Wärmekapazität der Schmelze bei 160 °C (ca. 1,8 kJ/(kg·K) vgl. Abbildung C-3)

In Gl. 5-11 zeigt sich, dass für den Fall der Verdampfung des Wassers vor A241TI57 der Massenstrom der Schmelze vor dem NH₃-Verteiler nur etwa 205 kg/s betragen würde. Die

Strömungsgeschwindigkeit würde dann $\sim 0,3$ m/s betragen. Die Werte in Tabelle 5-9 sind aber viel größer. Deshalb kann die Verdampfung erst oberhalb A241TI57 stattfinden. Der Massenstrom beträgt dann 700 kg/s, was einer Strömungsgeschwindigkeit von ~ 1 m/s vor dem NH_3 -Verteiler gleichkommt. Das ist nur etwa die Hälfte des von Hengartner [33] gemessenen Wertes (Tabelle 5-9). Ursache dafür können nachträgliche Umbauten (statische Mischer und erhöhter Überlauf), nicht korrekte Messung und/oder ungenaue Stoffwerte (Enthalpien) sein.

Hengartner erklärt selber, dass Messwerte nur am Rand des Zylinders angezeigt wurden. Dies lässt vermuten, dass sich eine Trombe ausgebildet hatte und im Rohrrinnern keine Schmelze strömt. Der Durchmesser der Trombe müsste dann ca. 0,5 m betragen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der über die Wärmetönung errechnete Wert für den Massenstrom verwendet.

Produziert werden etwa 4,44 kg/s AN. Das Verhältnis von umlaufender Schmelze zu produzierter Schmelze beträgt bei 3,1 t/h NH_3 also etwa $700/4,44 = 158$. Wir benennen dieses Verhältnis in Anlehnung an ältere BVE-Berichte als xProd.

5.8.3. Einfluss von pH_{SP} auf die Temperaturverteilung im Reaktorsteigrohr

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Temperaturmesswerte der Temperaturfühler im Reaktorsteigrohr einen Hinweis darauf geben können, wie hoch der umlaufende Massenstrom sein muss. Vergleicht man die Temperaturen an A241TI68 und A241TI57 mit der konstant gehaltenen Temperatur A241TC58, so kann man erkennen, wie sich die Reaktion in Abhängigkeit des pH_{SP} und der Reaktorlast verlagert. Abbildung 5-11 bis Abbildung 5-13 zeigen die gemessenen Temperaturen aus sämtlichen Kampagnen zwischen März 2010 und September 2010.

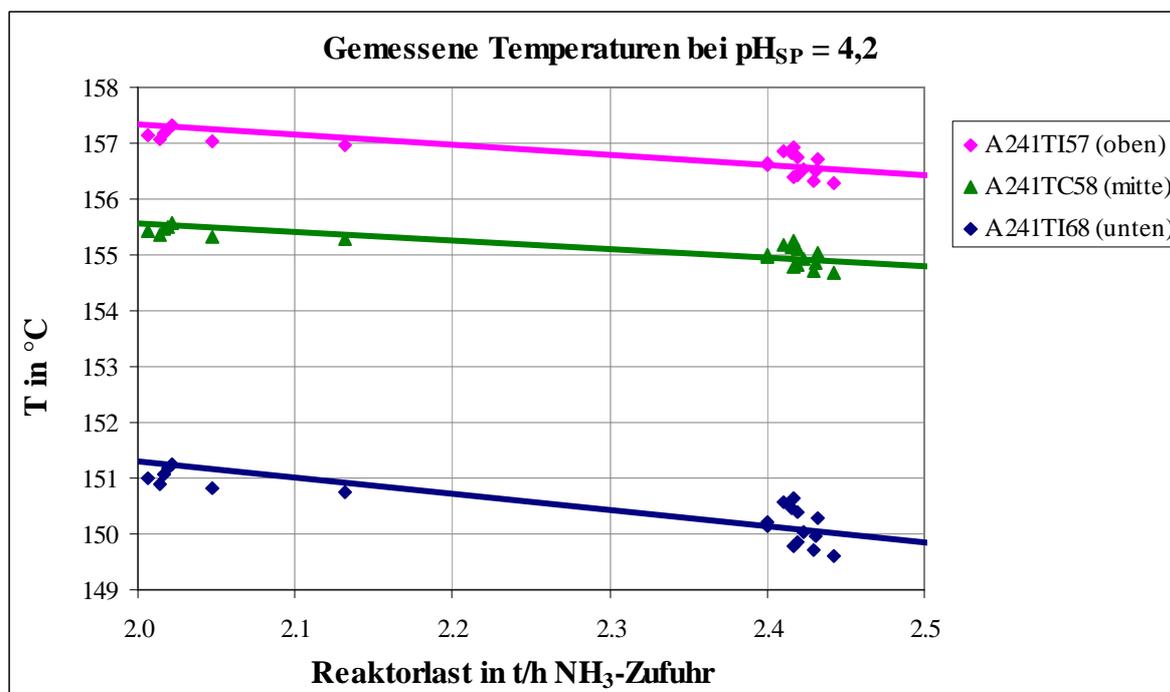


Abbildung 5-11: Gemessene Temperaturen bei $\text{pH}_{\text{SP}} = 4,2$ als Funktion der Reaktorlast. Der Betrieb ist noch nicht stationär, daher ist die Temperatur bei A241TC58 nicht konstant.

Abbildung 5-11 ist ein Betriebszustand, der nur für etwa 3 Stunden gefahren wurde. Danach wurde der pH_{SP} wieder auf 5,6 gestellt. Weitere Messdaten zu einem Betrieb bei niedrigem pH_{SP} sind leider nicht vorhanden. Die relativ große Temperaturdifferenz zwischen A241TI68 und A241TI57 zeigt, dass x_{Prod} relativ klein ist. Daher findet trotz niedrigem $\text{pH}_{1:10}$ der Schmelze ein größerer Teil der Reaktion erst oberhalb von A241TC58 statt.

Der Reaktor wird im stationären Betrieb zwischen 2,4 und 3,1 t/h NH_3 -Zufuhr betrieben. Interessant ist vorwiegend der Vergleich zwischen dem Temperaturverlauf der beiden Reglersollwerte $\text{pH}_{\text{SP}} = 5,6$ und $\text{pH}_{\text{SP}} = 6,5$ in dem Lastbereich zwischen 2,4 t/h und 3,1 t/h NH_3 (Siehe Abbildung 5-12 und Abbildung 5-13).

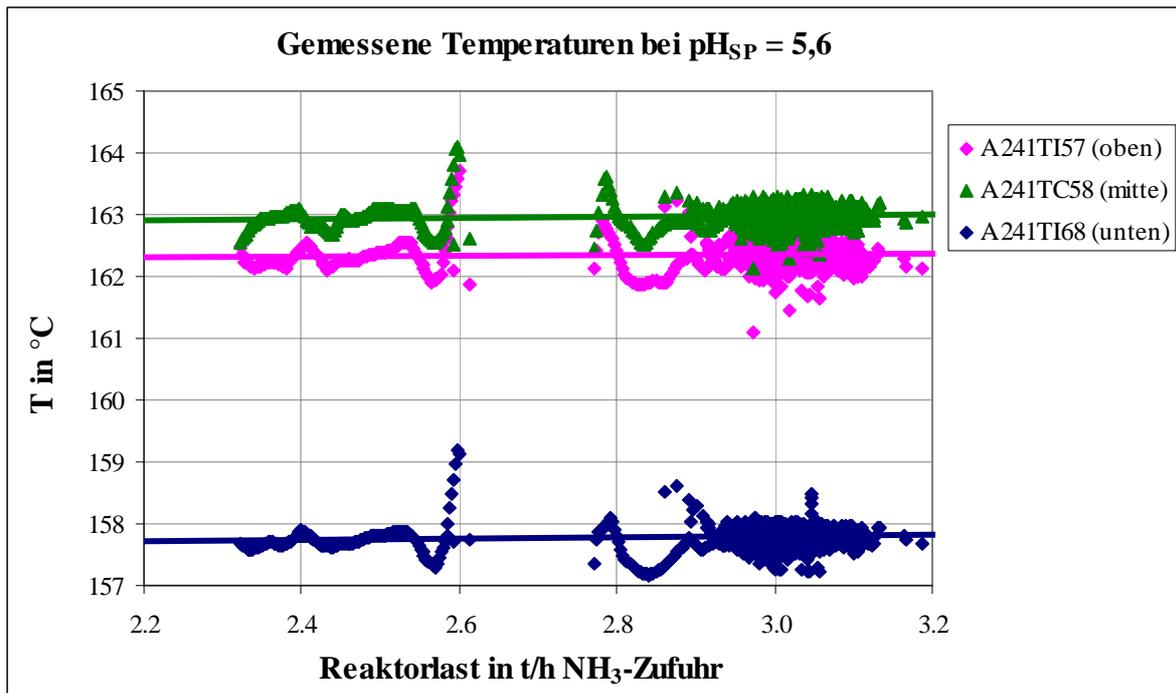


Abbildung 5-12: Gemessene Temperaturen bei $\text{pH}_{\text{SP}} = 5,6$ als Funktion der Reaktorlast

Bei $\text{pH}_{\text{SP}} = 5,6$ (Abbildung 5-12) wird die Fahrweise kaum durch die Reaktorlast beeinflusst. Das ist wahrscheinlich der Grund, weshalb in der Vergangenheit immer mit diesem pH_{SP} gefahren wurde. In Abbildung 5-13 kann man sehen, dass mit höherem pH_{SP} die Reaktorlast einen Einfluss auf den Ort der Reaktion hat. Bei Lasten $> 2,9$ t/h findet die Reaktion vorwiegend unterhalb A241TC58 statt. Ab dieser Last kann also kaum eine Beschleunigung durch gasförmiges NH_3 stattfinden, da das NH_3 vollständig beim NH_3 -Verteiler abreagiert. Für eine Erhöhung des pH_{SP} sind diese Zusammenhänge von Bedeutung, da dadurch Einfluss auf die Stickstoffverluste ausgeübt werden kann (Siehe auch "Reaktandenschlupf" in Kapitel 10.1.2)

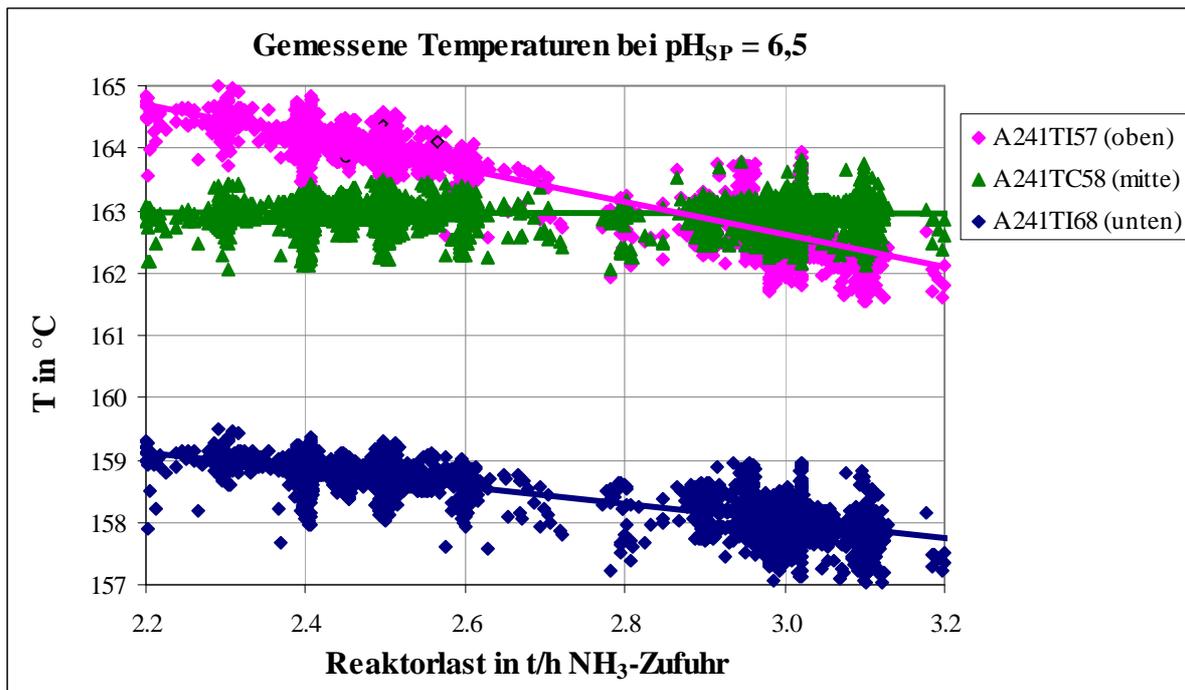


Abbildung 5-13: Gemessene Temperaturen bei $\text{pH}_{\text{SP}} = 6,5$ als Funktion der Reaktorlast

5.8.4. Umlaufverhältnis x_{Prod}

x_{Prod} ist ein Parameter, der in sehr vielen Berichten bezüglich des AN-Reaktors im Lonza-AMS-Betrieb vorkommt und in dessen Abhängigkeit viele Berechnungen durchgeführt wurden. Diese Bezeichnung wird daher hier beibehalten.

$$x_{\text{Prod}} = \frac{\text{Massenstrom der Schmelze im Steigrohr}}{\text{Produzierter Schmelze-Massenstrom}} \quad \text{Gl. 5-12}$$

Aus den Temperaturaufzeichnungen im PI-Server der Lonza können die x_{Prod} -Werte für die unterschiedlichen Betriebszustände, welche seit März 2010 gefahren wurden, verglichen werden. Dieser Wert ist ein signifikanter Parameter zur Charakterisierung der Vorgänge im Reaktor. Über diesen Wert kann ermittelt werden, ob und wie viel Ammoniak beim Ammoniakverteiler abreagiert, sich löst oder gasförmig aufsteigt. Abhängigkeiten von x_{Prod} haben sich für den pH_{SP} und die Reaktorlast gezeigt. Diese zeigt Abbildung 5-14.

Die Berechnung von x_{Prod} erfolgte über Gl. 5-13:

$$x_{\text{Prod}} = \frac{0,935}{M_{\text{AN}}} \frac{\Delta H}{\Delta T \cdot c_{P(\text{AN})}} \quad \text{Gl. 5-13}$$

M_{AN} ... Molmasse von NH_4NO_3 ($M_{\text{AN}} = 80 \text{ g/mol}$)

Der Faktor 0,935 ist die Konzentration an AN in der Schmelze.

Die pH-Abhängigkeit des umlaufenden Massenstromes ergibt sich primär aus der Gegebenheit, dass über den pH-Wert die Reaktionszone verschoben werden kann und die Abreaktion bzw. Lösung von gasförmigem NH_3 damit gesteuert wird. Ein weiterer, vermutlich aber ge-

ringerer Einfluss, ist die Auswirkung von unterschiedlichem pH-Werten auf die Löslichkeit von H_2O in der Schmelze. Dadurch kann die Höhe der Dampfentstehung im Steigrohr beeinflusst werden.

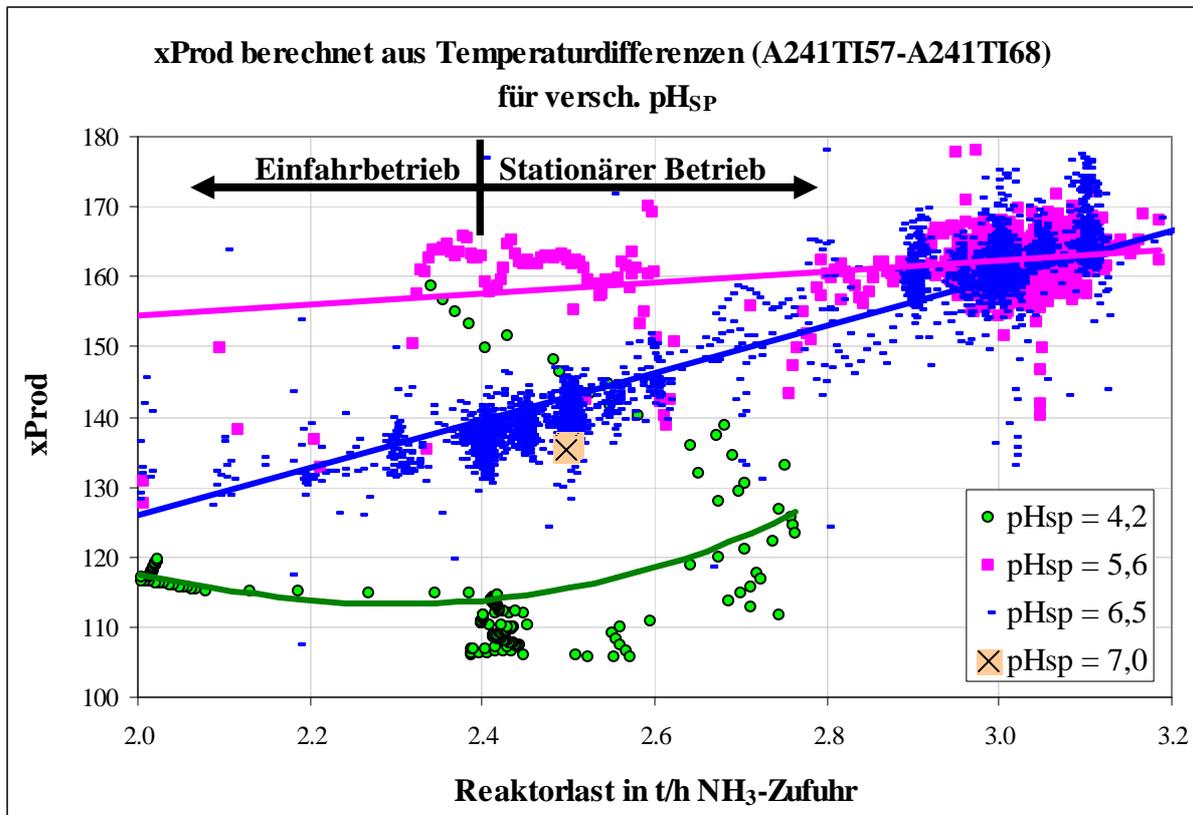


Abbildung 5-14: pH-Abhängigkeit von xProd als Funktion der Reaktorlast

5.8.5. Mammutpumpeneffekt im Reaktorsteigrohr

Der Reaktorinhalt zirkuliert in der Reaktorschleife, angetrieben durch einen sog. Mammutpumpeneffekt. Im Reaktorsteigrohr verringert sich die mittlere Dichte des enthaltenen Mediums, weil Ammoniak gasförmig eingespeist wird und Wasserdampf desorbiert wird. Eine geringe Verringerung der Dichte erfolgt auch durch die Erwärmung der Schmelze aus der Wärmetönung der Reaktion, jedoch ist dieser Einfluss sehr gering. Haupteinflussfaktoren auf die Strömungsgeschwindigkeit sind also:

- Höhe der Dampfentstehung
- Ungelöstes Ammoniakgas
- Desorption von Reaktandenüberschüssen (NH_3 oder HNO_3)

5.8.5.1.Höhe der Dampfentstehung

Die Höhe der Dampfentstehung bezeichnet den Ort, bei dem die Löslichkeitsgrenze für H_2O in der Schmelze überschritten wird und stabile Dampfblasen entstehen können (Siedeverzug). Diese Gasbläschen müssen eine gewisse Größe besitzen, um nicht sofort wieder in Lösung zu gehen. Ab einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur ist die Löslichkeitsgrenze überschritten und es kommt zum Siedeverzug. Diese Höhe variiert also in Abhängigkeit der Temperatur und des Niveaus.

Über kalorische Berechnungen zeigt sich, dass die Dampfbildung im stationären Betrieb im üblichen Lastbereich (2,4 t/h bis 3,0 t/h) erst oberhalb der Verjüngung des Steigrohres stattfindet. Dieses Niveau ist konstant, wenn Druck und Temperatur konstant bleiben. Die Temperatur wird oberhalb des HNO₃-Verteilers bei A241TC58 gemessen und geregelt, ist also an dieser Stelle konstant, ausgenommen im Einfahrbetrieb. Abhängig von pH_{SP} und Reaktorlast kann die Temperatur oberhalb A241TC58 jedoch einen höheren Wert erreichen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn noch freies Ammoniak beim HNO₃-Verteiler abregiert.

Da diese Temperatur oberhalb A241TC58 den Ort der Wasserverdampfung bestimmt, beeinflusst dieser Parameter also auch die Strömung im Reaktor. Eine Erhöhung der Temperatur führt also zu einer beschleunigten Zirkulation.

5.8.5.2. Gasförmiges Ammoniak

Abhängig vom pH-Wert der Schmelze und der Zirkulationsgeschwindigkeit, also der Menge an zugeführter freier Säure beim NH₃-Verteiler, kann die Reaktion vollständig im Bereich des NH₃-Verteilers stattfinden oder sich verlagern.

Dabei sind 4 Fälle von Bedeutung:

- a) Die Reaktion findet vollständig beim NH₃-Verteiler statt.
- b) Die Reaktion findet nicht vollständig beim NH₃-Verteiler statt, aber alles NH₃ löst sich und das gelöste NH₃ reagiert beim HNO₃-Verteiler ab.
- c) Die Lösungskapazität ist überschritten und NH₃ gelangt gasförmig zum HNO₃-Verteiler.
- d) Die Schmelze wird neutral oder alkalisch gehalten, die Reaktion findet zur Gänze beim HNO₃-Verteiler statt. Sehr viel ungelöstes NH₃ sorgt für Auftrieb.

Zu a) Bei niedrigem pH-Wert und hoher Zirkulationsgeschwindigkeit reagiert alles NH₃ sofort nach Eintritt in den Reaktor ab. Es kommt zu einer Temperaturerhöhung, aber keine Dampfbildung. Eine zusätzliche Beschleunigung findet also kaum statt.

Zu b) Ähnlich Punkt a) kommt es nur zu einer Temperaturerhöhung aufgrund der Reaktion und der Lösungsenthalpie von NH₃ in der Schmelze. Der pH-Wert überschreitet jedoch den Äquivalenzpunkt und die Schmelze gelangt mit einem geringen NH₃-Überschuss zum HNO₃-Verteiler, wo eine zweite Reaktion stattfindet. Je nachdem wie gut die Vermischung hier ist, kann die Reaktion sofort stattfinden oder erst einige 10 cm weiter oben abgeschlossen sein. Dabei kann es passieren, dass trotz Temperaturregelung eine höhere Temperatur erreicht wird, wenn die Reaktion erst oberhalb des Temperaturfühlers von A241TC58 abgeschlossen ist.

Zu c) Bei Überschreitung der Lösungskapazität der Schmelze für NH₃, bleibt dieses gasförmig und verursacht einen zusätzlichen Auftrieb in den vier Metern bis zum HNO₃-Verteiler. Dort reagiert das gelöste NH₃ sofort, das gasförmige ungelöste NH₃ reagiert verzögert, bestimmt durch den Ablauf der Mischung. Dies impliziert, dass die Temperatur oberhalb des A241TC58 höher sein kann, als durch den Regler eingestellt. Das hat zur Folge, dass der Beginn des Siedens etwas tiefer liegt. Wieder kommt es zu einer Beschleunigung der zirkulierenden Schmelze, diesmal durch das gasförmige NH₃, welches über 4 m für Auftrieb sorgt und möglicherweise auch durch das verdampfende Wasser, wenn dies bereits im Steigrohr entweicht. Eine Selbstregelung ergibt sich dadurch, dass bei höherem Umlaufverhältnis x_{Prod}

(Siehe Kapitel 5.8.4) auch mehr Ammoniak in Lösung gehen kann und weniger für Auftrieb sorgt.

Zu d) Die Lösungskapazität der Schmelze für NH_3 ist gering und NH_3 gelangt gasförmig zur Reaktionszone. Wollte man den Reaktor bei $\text{pH}_{1:10} > 4,7$ betreiben, findet die Reaktion immer vollständig oberhalb des HNO_3 -Verteilers statt. Gasförmiges NH_3 ab NH_3 -Verteiler verursacht eine höhere Zirkulationsgeschwindigkeit und die Verlagerung der Reaktion oberhalb des A241TC58 verursacht ebenso eine mögliche Verschiebung der Verdampfungszone der Brüden in das Steigrohr.

Um die Siedezone des Wasserdampfes konstant zu halten, kann man zur Regelung der Temperatur einen anderen Messfühler als Rückführgröße verwenden. Es bietet sich der Messfühler A241TI57 an, allerdings muss gewährleistet sein, dass er sich immer in der Schmelze befindet, damit der Wert nicht verfälscht werden kann.

6. Probenahme und Analysen

Wichtigste Analysen-Parameter bei der Untersuchung des Reaktors sind:

- Der pH-Wert der AN-Schmelze
- Der Nitratgehalt im Brüdenkondensat
- Der Ammoniumgehalt im Brüdenkondensat
- Der Wassergehalt in der AN-Schmelze

6.1. Bestimmung des $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze

Wie in Kapitel 3.3 angegeben, wird der pH-Wert einer AN-Schmelze immer in 10%-iger Verdünnung gemessen: 10 g NH_4NO_3 in 100 g Wasser gelöst.

Tabelle 6-1: Volumina an AN-Schmelze für die Herstellung der korrekten Verdünnung

	Konzentration	Volumen H_2O	Masse Schmelze	Volumen Schmelze
	% _{Gew}	ml	g	ml
Reaktor	93,5	100	10,70	7,7
Laugentank	95,9	100	10,47	7,3

Eine bestimmte Menge Wasser wird in einem Probengefäß vorgelegt. Die Menge an Schmelze wird dazu gegossen und abgewogen. Dann wird auf der Waage noch das fehlende Wasser auf die gewünschte Verdünnung zudosiert. Die verdünnte Probe wird auf einem Magnetrührer gerührt und mit einem im sauren Bereich kalibrierten pH-Meter (Metrohm pH-Meter 780 mit Temperaturkompensation) gemessen. Nach etwa 10 min kann der $\text{pH}_{1:10}$ abgelesen werden. Diese Zeit muss nicht eingehalten werden, wenn eine exakte Bestimmung nicht erforderlich ist.

6.1.1. Sicherheit

Die Probenahme der Schmelze ist eine gefährliche Angelegenheit, weil diese bis 160 °C heiß und zudem stark oxidierender Natur ist. Es sind also zu der normalen Sicherheitsausrüstung noch hitze- und säurefeste Handschuhe zu tragen.

6.1.2. Probenahmegeräte und Positionen

Um eine Auskristallisation der Schmelze nach der Probenahme zu verhindern (die Probenzusammensetzung würde dabei verändert), wurde eine Probenahmekanne aus Edelstahl mit einer 4 cm dicken Isolationsschicht ummantelt und funktioniert so als Thermoskanne (Siehe Abbildung 6-1). Die Schmelze bleibt hier sehr lange flüssig und behält ihre Temperatur bei. Zur genauen Dosierung auf einer Waage ist ein „Schnabel“ angebracht. Vor der Befüllung dieser Kanne wird kochendes Wasser (oder heißes Brüdenkondensat) in der Kanne gelagert, welches kurz vor Verwendung ausgeschüttet wird.



Abbildung 6-1: Isoliertes Probenahmegefäß für die heiße Schmelze

Für eine Probe aus dem Laugentank wird die Schmelze mit einem Schöpfgerät durch eine Öffnung auf dem Tank geschöpft (Abbildung 6-2). Dabei wird das Schöpfgerät einige Zeit in der Schmelze temperiert und einmal ausgegossen, um alte Reste auszuspülen. Dann wird die Schmelze in die vorgewärmte Kanne gegossen. Aus dieser wird ein Teil der Schmelze in das mit Wasser vorgelegte Probengefäß gegeben.

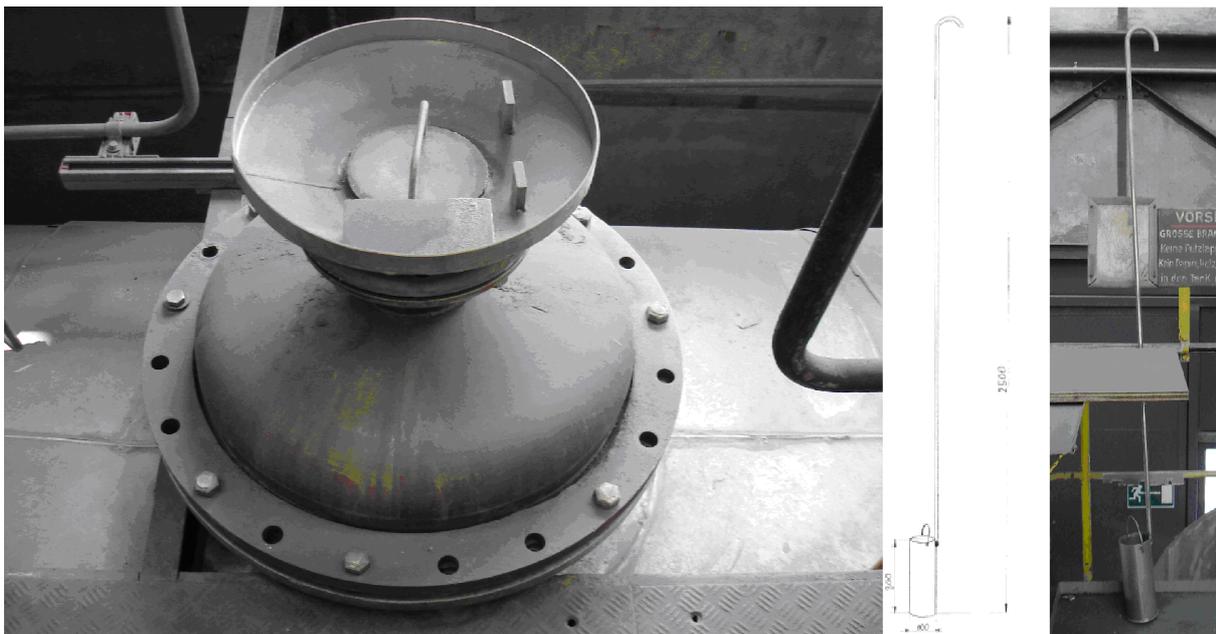


Abbildung 6-2: Probenahmeposition und Schöpfgerät für die Schmelze aus dem Laugentank

Proben der Schmelze aus dem Reaktor wurden am Reaktorboden über ein Ventil entnommen (Abbildung 6-3). Man lässt einen Teil der Schmelze in die Wanne fließen und nimmt nach einigen Sekunden eine Probe entweder direkt in ein mit Wasser vorgelegtes Probengefäß oder in die isolierte Kanne.



Abbildung 6-3: Position der Probenahme am Reaktorboden

6.2. NO_3^- - und NH_4^+ -Bestimmung aus den Brüdenkondensaten

Die Proben werden im Umweltlabor mittels Ionenchromatographie (Ionentauschersäule) analysiert. Ergebnisse sind in mg/l NH_4^+ oder mg/l NO_3^- ausgewiesen.

Proben des Brüdenkondensates aus dem Reaktor wurden bei einem Kugelhahn entnommen, bevor das Brüdenkondensat mit anderen Kondensaten gemischt in den Tieftank gelangt (Abbildung 6-4).

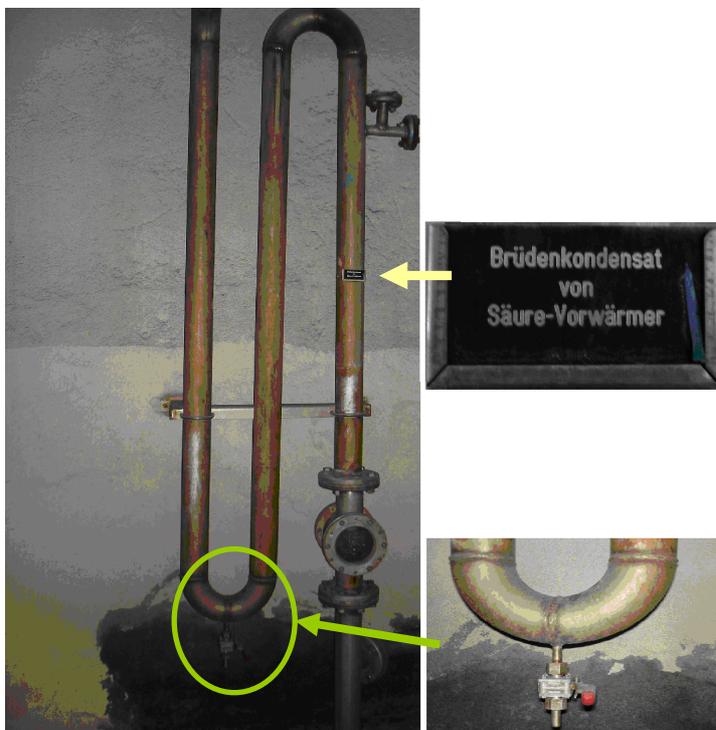


Abbildung 6-4: Probenahmeposition für das Brüdenkondensat aus dem Reaktor

Diese Position erlaubt eine genaue Analyse der im Reaktor entstehenden Brüden, da keine weiteren Ströme hierher gelangen. Das Kondensat wird in einem größeren Behälter gesammelt, um eine Sammelprobe zu erhalten, da der Reaktor alle 20 ÷ 40 Sekunden sein Milieu wechselt. Die Sammelprobe soll also mindestens 5 min umfassen. Aus dem Behälter mit gesammeltem Kondensat wird ein Probengefäß möglichst voll abgefüllt und gasdicht verschlossen.

Für Analysen des gesamten Brüdenkondensates beispielsweise für die Ermittlung der Stickstofffracht im Brüdenkondensat aus Reaktor und Eindampfer eignet sich der Inhalt des Tieftanks. Im Tieftank sammeln sich alle Kondensate und das für die pH-Messung zur Verdünnung zugegebene E-Wasser. Auch kondensierter Betriebsdampf gelangt zum Teil hier hinein. Die Verweilzeit der Kondensate im Tieftank beträgt im Reaktorbetrieb nicht mehr als 10 min. Die Probenahme erfolgt bei einem Kugelhahn nach der Brüdenpumpe. Es kann nach kurzer Spüldauer eine Probe direkt aus dem dafür vorgesehenen Hahn in das Probengefäß gefüllt werden. Dieses wird möglichst gut gefüllt und gasdicht verschlossen.

6.3. Wassergehalt in der Schmelze

Der Wassergehalt in der Schmelze ist ein wichtiger Prozessparameter. Er wird in %_{Gew} angegeben. Es gibt eine exakte Bestimmungsmethode mittels Karl-Fischer Titration (Iodometrie) und eine Bestimmung über den Schmelzpunkt, die weniger exakt ist. Für die Feuchtebestimmung im Düngergranulat ist die Karl-Fischer-Titration die Methode der Wahl, da sie eine sehr niedrige Nachweisgrenze besitzt. Für die vorliegende Arbeit war die Bestimmung über den Schmelzpunkt ausreichend präzise.

Die Probenahme erfolgt wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben. Die Schmelze wird in der „Thermoskanne“ aufbewahrt und mittels Infrarotthermometer observiert. Die Temperatur, bei der die Schmelze auskristallisiert, wird mit Abbildung C-4 (im Anhang) verglichen. Daraus ergibt sich dann die Konzentration. Da die isolierte Kanne nur sehr langsam abkühlt, ist die Bestimmung hier zwar genauer, jedoch langwieriger, weshalb die Schmelze auch in einem nicht isolierten Gefäß observiert werden kann.

7. Detonationsfähigkeit von Ammoniumnitrat

In diesem Kapitel wird auf die Zersetzung von Ammoniumnitrat, die bis zur Explosion führen kann, eingegangen. Die Behandlung dieser Reaktionen dient der Einschätzung des Gefahrenpotentials einer Explosion im Lonza-AMS-Betrieb. Wichtig ist es immer, zwischen dem reinen Ammoniumnitrat und der Wasser enthaltenden Schmelze zu unterscheiden. Ab einem höheren Wassergehalt kann die Schmelze sich nicht mehr detonativ zersetzen, jedoch kann sie trotzdem eine Gefahr darstellen, wenn sich das Wasser verflüchtigt, bzw. die Schmelze auskristallisiert und somit trotzdem zu einer Gefahr wird.

7.1. Begriffsdefinition und Beschreibung einer Detonation

Chemische Explosion:

Eine chemische Explosion ist eine sehr schnelle chemische Reaktion, die exotherm verläuft und eine große Menge gasförmiger Produkte erzeugt. Nachdem an einem Ort in einem explosiven Gemisch die Aktivierungsenergie zur Reaktion erreicht ist, pflanzt sich die Reaktion fort, indem die Wärme aus der Reaktion durch Deflagration (Wärmetransport) in das explosive Gemisch transportiert wird, bis dort ebenfalls die Aktivierungsenergie erreicht ist. Die Aktivierungsenergie dort wird also durch Wärme erreicht.

Detonation:

Eine Detonation ist grob gesprochen eine chemische Explosion, bei der die Aktivierungsenergie durch eine Schockwelle erreicht wird. Dies geschieht dann, wenn sich ein Druck aufbauen kann. Dieser kann um ein Vielfaches größer sein, als bei Explosionen. Es kommt zu einer Überlagerung von Druckwellen und die Wellenfront schreitet mit Schallgeschwindigkeit oder schneller (einige km/s) voran.

7.2. Einige Unfälle in der Vergangenheit

Ein Ereignis in der Lonza (1971), bei dem der Laugentank explodierte, war vermutlich auf Chloridverunreinigungen zurückzuführen (vgl. [35]). Im Zulieferbetrieb für NH_3 ist durch ein Leck (Lochfraß) Salzsole (Calciumchlorid+Wasser) in das NH_3 gelangt. Dass die Explosion nicht bereits im Reaktor stattgefunden hat, bei dem ja höhere Temperaturen herrschen, liegt daran, dass der $\text{pH}_{1:10}$ dort im Betrieb immer über 2 liegt und beim Abstellen die meisten Verunreinigungen bereits ausgespült waren. Außerdem ist der Wassergehalt im Reaktor höher als im Laugentank. Durch die Chloridverunreinigung konnten die exothermen Zersetzungsreaktionen bereits bei der im Laugentank herrschenden Temperatur stattfinden.

Heute wird NH_3 nicht mehr durch Salzsole verdampft, sondern durch Luft und Wasserdampf. Im HNO_3 -Betrieb wird NH_3 jedoch weiterhin mit Sole verdampft, jedoch gibt es einen Filter, der das zum Brenner gelangende NH_3 filtert.

In den vergangenen 100 Jahren kam es global zu einigen schweren Unfällen mit Ammoniumnitrat. Eine kurze Auflistung einiger der Unfälle und der wahrscheinlichen Ursachen soll noch einmal die Gefährlichkeit dieses Stoffes betonen.

Tabelle 7-1: Einige Unfälle mit AN in der Vergangenheit

Datum	Ort	Ursache	Tote
26.07.1921	Kriewald, Polen	Sprengung von 30 t verbackenen AN mit Sprengstoff.	19
21.09.1921	Oppau, Deutschland	450 t eines Gemisches von NH_4NO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1:1) explodierten, als sie mit Sprengstoff gelockert werden sollten.	561
29.04.1942	Tessenderlo, Belgien	Sprengung von 150 t verbackenen AN mit Sprengstoff.	189
16.04.1947	Texas City, USA	Zwei Schiffe mit 2600 t und 960 t AN explodieren nach einem Brand auf einem der Schiffe.	> 581
28.07.1947	Brest, Frankreich	Ein Schiff mit 3300 t AN fängt Feuer und explodiert.	29
23.01.1954	Rotes Meer	Ein Schiff mit 4000 t AN explodiert nach einem Brand	
07.08.1959	Roseburg, Oregon (USA)	Ein LKW mit Dynamit und AN beladen explodiert nach einem Brand.	14
13.12.1994	Port Neal, Iowa (USA)	Ammoniumnitratanlage explodiert. Verkettung verschiedener Ursachen, unter Anderem ein sehr niedriger pH.	4
21.09.2001	Toulouse, Frankreich	200 ÷ 300 t Dünger (Retourware) explodierten in einer Lagerhalle. Die Ursache ist nicht genau bekannt (Vermutung: Chlorhaltige Verunreinigung)	31
09.03.2004	Barracas, Spanien	Ein LKW mit 25 t AN-Dünger explodiert nach einem Verkehrsunfall.	2
24.05.2004	Mihăilesti, Rumänien	Ein LKW mit 20 t AN-Dünger explodiert nach einem Brand während der Löscharbeiten.	18
22.04.2004	Ryongchön, North Korea,	Ein Zug mit AN explodierte, durch menschliches Versagen. Wirkliche Ursache nicht bekannt.	162
10.09.2007	Monclova, Mexico	Ein Hänger mit 22 t AN explodierte nach einem Brand verursacht durch einen Verkehrsunfall.	37
1971	Lonza Visp, Schweiz	Ein Lagertank mit heißer konzentrierter AN-Schmelze explodiert. Als Ursache wird eine Chloridverunreinigung angenommen.	0

Bemerkenswert ist, dass die erwähnten Explosionen von Schiffen durch Brände verursacht wurden, die man mit Wasserdampf (unter Druck) zu löschen versuchte. Die eigentliche Explosion kam also erst durch die Dampfzufuhr zustande.

7.3. Zersetzungsreaktionen von AN

Tabelle 7-2: Zersetzungsreaktionen und Reaktionsenthalpien

Nr.	Reaktionsgleichung	ΔH_{298} kJ/mol	ΔH (isochor) (Wärmeabgabe) kJ/mol
1	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \begin{matrix} \leftarrow \\ \rightarrow \end{matrix} \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	+175 [3] +187 [1]	-175 [1]
2	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	-36,8 [1]	+55,3 [1]
3	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$	-118 [1]	+127,7 [1]
4	$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-27,6 [1]	+37,7 [1]
5	$3\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$		+87,1 [1]
6	$4\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 3\text{N}_2 + 2\text{NO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	-92,9 [1] -102 [3]	+124,8 [1]
7	$3\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{CH}_2)_n \rightarrow 3\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-428,9 [2]	
8	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{C} \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-314,9 [2]	

Reaktion 1 ist reversibel und endotherm und findet auch bei niedrigen Temperaturen statt, jedoch in sehr geringem Ausmaß. Diese Reaktion verursacht also eine Abkühlung der AN-Schmelze, was bei längerem Reaktorstillstand auch beobachtet wird.

Ab 170 °C beginnen die Zersetzungsreaktionen (das sind alle Dissoziations-, Zersetzungs- und Oxidationsreaktionen zusammengefasst) problematische Züge anzunehmen. Reaktionen 2-6 erfordern eine relativ hohe Aktivierungsenergie von etwa 167 kJ/mol (vgl. [18]).

Welche Reaktionen in welchem Ausmaß stattfinden, hängt von der Temperatur und von der Temperaturzunahme ab.

Reaktion 2 wird in einem anderen Prozess zur Produktion von Lachgas genutzt. Dabei geschieht eine kontrollierte Zersetzung des Ammoniumnitrats durch sorgfältige Erwärmung bei 200 ÷ 260 °C.

Bis 250 °C findet hauptsächlich Reaktion 2 statt. Ab dieser Temperatur überwiegt wiederum Reaktion 1. Reaktionen 3 bis 6 laufen hauptsächlich ab 300 °C ab und sind normalerweise von Explosionen begleitet (vgl. [1]). In Ullmann [3] wird jedoch erwähnt, dass Reaktion 6 bereits ab 230 °C vorkommt. Man vermutet, dass Reaktion 3 die wichtigste Reaktion bei einer Detonation ist.

Reaktion 7 ist abhängig vom Vorhandensein von organischem Brennstoff und Reaktion 8 läuft bei Vorhandensein von Kohlenstoff (Graphit) ab.

Zersetzungsreaktionen sind bei Ammoniumnitrat also omnipräsent (Reaktion 1, die Dissoziation auch unterhalb 170 °C). Jedoch erst ab 170 °C können diese problematisch werden, wobei allgemein das Risiko einer Ammoniumnitratdetonation durch Zersetzung allein als sehr niedrig eingestuft werden kann. Anders sieht es aus, wenn Verunreinigungen in die Schmelze gelangen oder der pH-Wert sehr niedrig ist.

7.4. Gefährliche Zustände/Katalysatoren der Zersetzungsreaktionen

Zur Charakterisierung der Gefährlichkeit, d.h. dem Eintreten und der Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktionen, betrachten wir nun vier Parameter:

Thermodynamische Betrachtung

T_{onset} ... Extrapolierte Temperatur bei Beginn der Zersetzung
 $T_{(\text{rzmax})}$... Temperatur bei der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit r_{Zmax} (gemessen bei maximaler Wärmeabgabe)

Kinetische Betrachtung

r_{Z} ... Zersetzungsgeschwindigkeit in mol/(kg·h) oder %AN/h
 $t_{0-\text{rzmax}}$... Dauer bis zum Erreichen der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit („time to maximum rate“)

Die Bedeutung der Temperaturen T_{onset} und $T_{(\text{rzmax})}$ zeigt Abbildung 7-1. Es handelt sich dabei um eine Differenzthermoanalyse (DTA) von reinem Ammoniumnitrat.

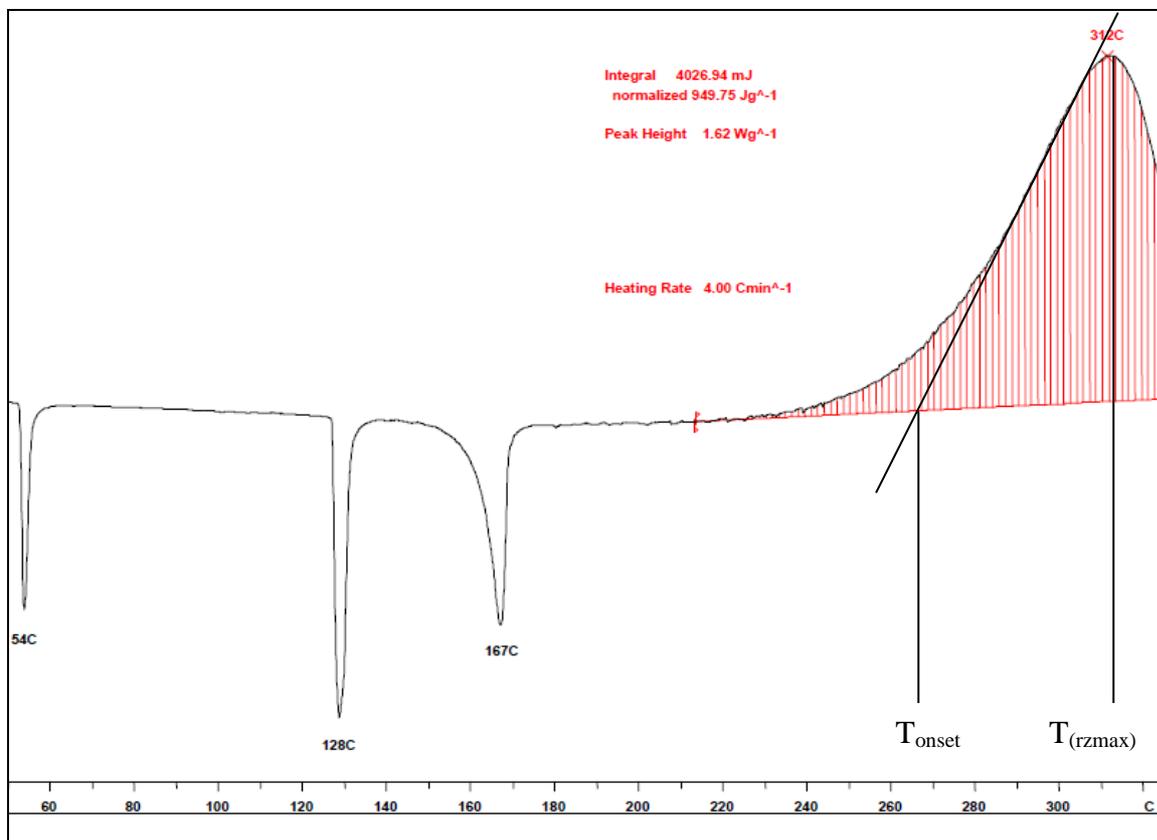


Abbildung 7-1: DTA-Analyse von AN in Glas-Tiegel mit einer Aufheizrate von 4 °C/min

Man erkennt die recht breite Reaktionszone (schraffiert). Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei etwa 312 °C. Dieses wird durch mehrere Faktoren beeinflusst, die weiter unten beschrieben werden.

Die negativen Peaks stammen von folgenden endothermen Phasenübergängen:

<u>Temperatur</u>	<u>Übergang (Phase bzw. kristalline Phase)</u>
54 °C	metastabiler Übergang: IV → II
128 °C	II → I
167 °C	I → Schmelze

Bei der Untersuchung der Zersetzungsreaktionen betrachtet man normalerweise eine leicht feuchte NH₄NO₃-Probe, da die absolute Trocknung nur sehr schwer zu erreichen ist. Absolut trockenes AN ist jedoch stabiler als leicht feuchtes AN und zersetzt sich erst ab 300 °C (vgl. [1]), wobei die Anwesenheit von geringen Mengen Feuchte, wie sie aus Zersetzungsreaktionen entsteht, die Zersetzung ab 170 °C ermöglicht. In der Praxis ist immer eine geringe Feuchte vorhanden, weshalb die folgenden Betrachtungen für feuchtes AN gelten. Größere Wassermengen in NH₄NO₃ stabilisieren dieses.

7.4.1. Auswirkung von Chloridverunreinigungen

Den grössten katalytischen Effekt auf die Zersetzungsgeschwindigkeit haben Halogenide, allen vorweg Chloridionen (Siehe auch Abbildung 7-2). Die Möglichkeit, dass es zu solchen Verunreinigungen kommt, ist nicht zu vernachlässigen, weswegen diese Abhängigkeit in mehreren Arbeiten detaillierten Untersuchungen unterworfen wurde.

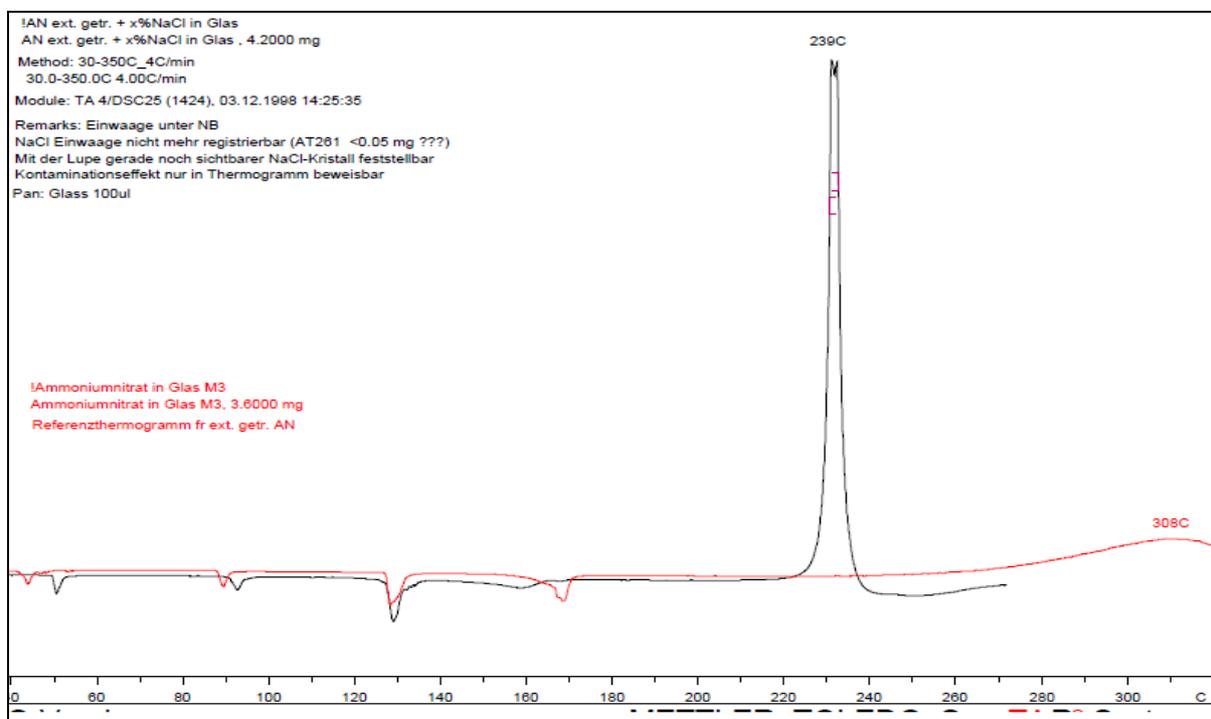


Abbildung 7-2: DTA Analyse von reinem AN (rote Kurve) verglichen mit AN mit Chlorid verunreinigt (schwarze Kurve)

In Abbildung 7-3 sieht man, wie sich eine Chloridverunreinigung auf die Zersetzung von AN auswirkt. Die Zersetzung von reinem AN beginnt zwar ebenfalls bereits bei etwa 210 °C (Abbildung 7-1), jedoch wurde T_{onset} von etwa 265 °C auf 230 °C gesenkt. Auch $T_{(\text{rzmax})}$ wird durch Chloridverunreinigungen von 308 °C auf 239 °C abgesenkt.

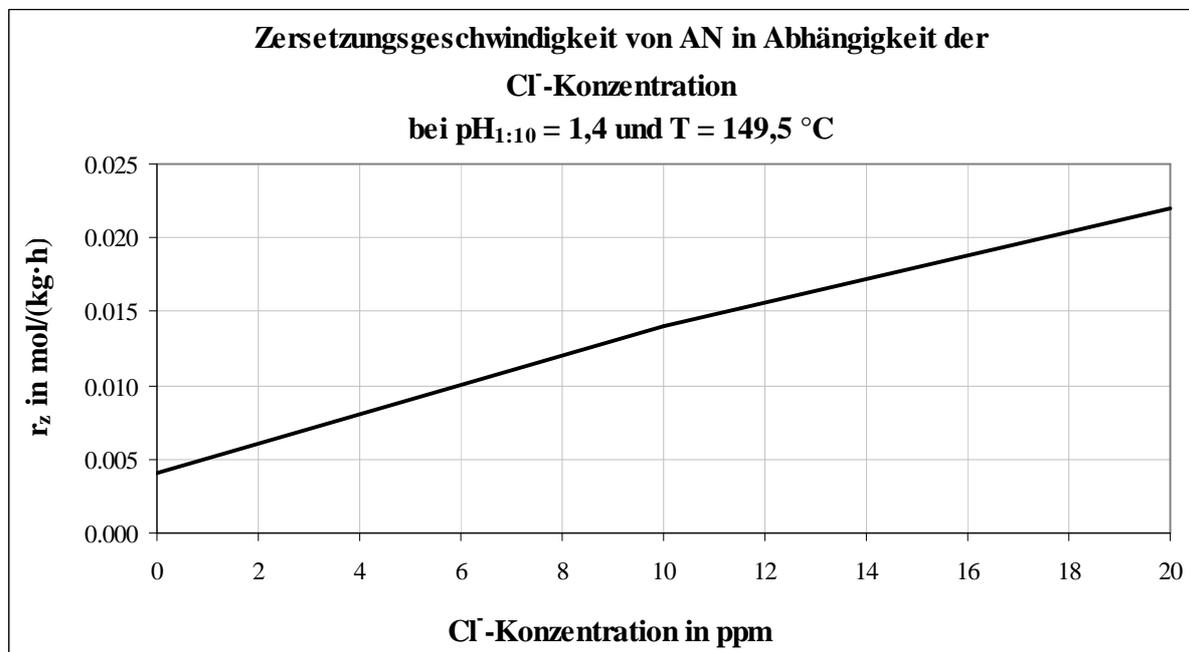


Abbildung 7-3: Zersetzungsgeschwindigkeit von AN in Abh. der Chlorid-Konzentration (Datenquelle: [15])

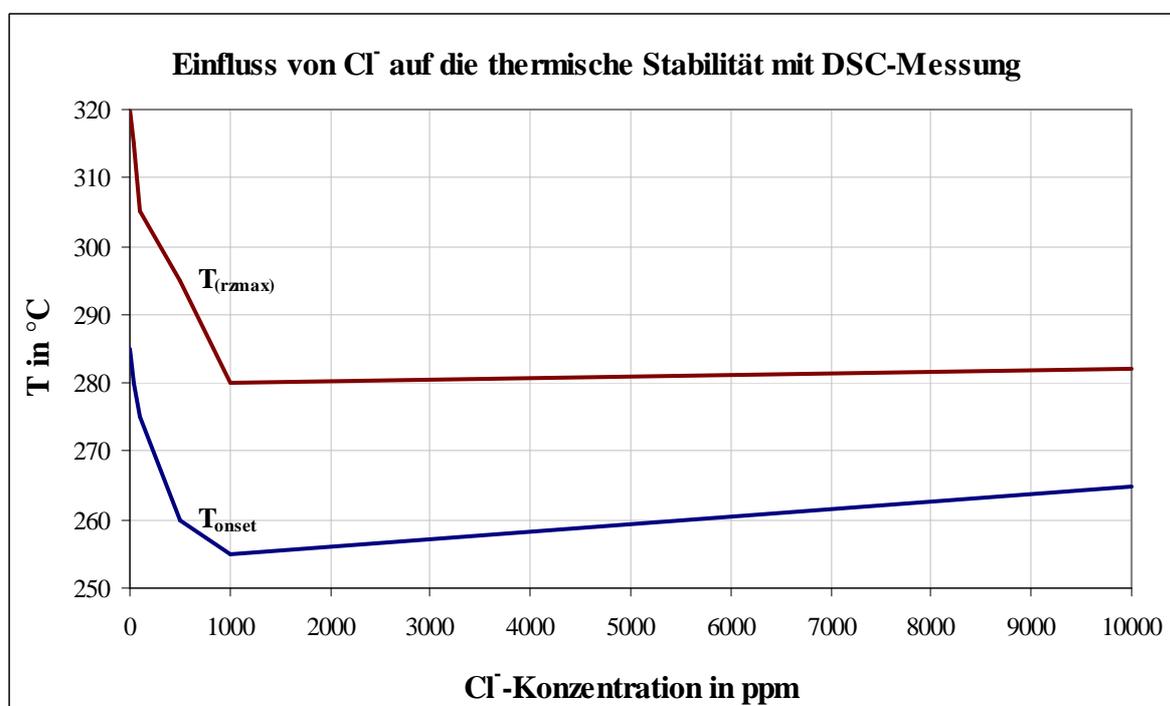


Abbildung 7-4: Einfluss von Chlorid auf T_{onset} und $T_{(\text{rzmax})}$ (Datenquelle: [13])

In [13] wurden T_{onset} und $T_{(\text{rzmax})}$ in Abhängigkeit der Chloridkonzentration bestimmt (Siehe: Abbildung 7-4). Dabei wurde NH_4Cl zum AN zugegeben. Es wurde gezeigt, dass die thermi-

sche Stabilität mit Zunahme der Chloridkonzentration im relevanten Bereich (bei kleiner Chloridkonzentration) abnimmt.

In Kapitel 7.4.5 wird jedoch gezeigt, dass der Einfluss des Chlorids allein auf die Stabilität geringer ist, als der Einfluss von niedrigem pH-Wert. Die Kombination kann jedoch fatal sein.

Der Einfluss, den Cl^- auf die Zersetzungsgeschwindigkeit r_z hat, ist weit grösser, als der Einfluss auf die thermische Stabilität betrachtet als T_{onset} (Siehe auch Abbildung 7-2).

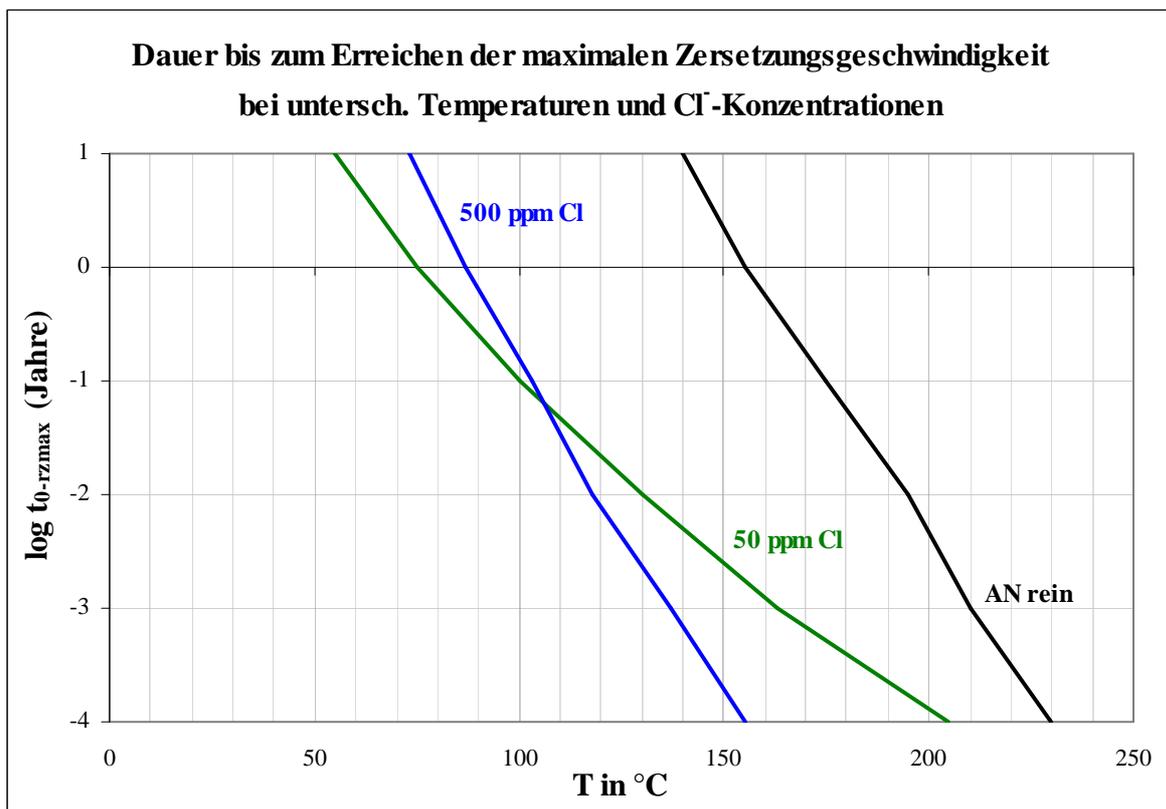


Abbildung 7-5: Einfluss von Chlorid auf $t_{0-rzmax}$ (Datenquelle: [13])

In Abbildung 7-5 wird der Einfluss verschiedener Chloridkonzentrationen auf die Dauer bis die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht ist, untersucht. Hier zeigt allein die Anwesenheit von Chlorid eine starke Verringerung von $t_{0-rzmax}$. Die Konzentration von Chlorid an sich scheint von nebensächlicher Bedeutung. Man sieht, dass reines chloridfreies Ammoniumnitrat bei 160 °C die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit erst nach etwa einem Jahr Lagerung erreicht. Bei Lagerung bei 140 °C (Lonza) ist diese Dauer etwa $10^1 = 10$ Jahre. Chloridverunreinigungen verringern diese Dauer auf weniger als 3 Tage.

7.4.2. Niedriger pH-Wert (H^+ -Verunreinigungen)

Es wird sehr oft der Einfluss von niedrigem pH-Wert erwähnt. Da ein niedriger pH-Wert gleichbedeutend mit einer hohen H^+ -Ionen-Konzentration ist, wird der pH-Wert in die Gruppe der Verunreinigungen aufgenommen und zwar als H^+ -Verunreinigung. Die verschiedenen Untersuchungen diverser Literatur haben fast alle die Erkenntnis zutage gebracht, dass eine Verunreinigung von Chlorid allein noch nicht zur katalytischen Zersetzung führt, jedoch zusätzlich vorhandene Kationen (Metalle wie Cu, Zn, Fe, Cr oder H^+) katalysieren die Zersetzung. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H^+ -Konzentration ist nahezu

linear (logarithmischer Zusammenhang mit pH-Wert). Da der pH-Wert jedoch die Messgröße für die H^+ -Konzentration ist, wird dieser Zusammenhang in Abbildung 7-6 dargestellt.

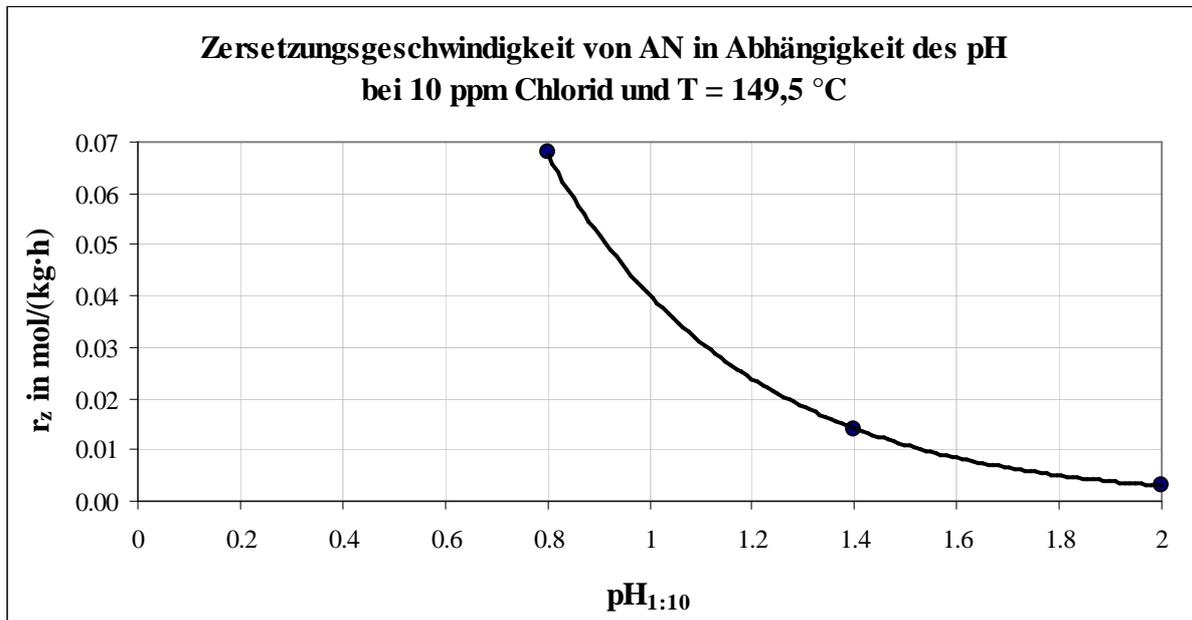


Abbildung 7-6: Zersetzungsgeschwindigkeit von Ammoniumnitrat in Abhängigkeit des pH-Wertes (Datenquelle: [15])

Im Gegensatz zu den Fremdverunreinigungen entsteht H^+ in der Schmelze selbst durch Zersetzung (Dissoziation) von NH_4NO_3 und anschließender Verarmung an NH_3 nach:



HNO_3 dissoziiert aufgrund der großen Menge an NO_3^- nicht so stark, wie dies in Wasser der Fall sein würde. Die Anwesenheit von Wasser (hydratisierte Schmelzen) begünstigt hingegen die Dissoziation. Ammoniak entweicht nur an der Oberfläche; in der Schmelze selber bleibt es gelöst.

Die Absenkung des pH-Wertes durch Dissoziation und Entweichen von NH_3 ist der Grund, weshalb in der näheren Vergangenheit weltweit vermehrt das pH-Problem untersucht wurde und in den meisten Anlagen Absicherungen gegen niedrigen pH-Wert vorgenommen wurden. Nach der Explosion der Ammoniumnitratanlage in Port Neal (1994) haben einige Hersteller gerade in Bezug auf den niedrigen pH-Wert ihre Anlagen umgerüstet.

7.4.2.1. Stabilität von AN bei niedrigem pH

Vuori und Oyj [13] haben Untersuchungen mittels DTA und adiabatischer Kalorimetrie an Proben mit 90 %_{Gew} Ammoniumnitrat durchgeführt. Eine Übersicht der Resultate wird nachfolgend angeführt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der pH-Wert den grössten Einfluss auf die thermische Stabilität von Ammoniumnitrat hat. Der Einfluss von Verunreinigungen hat eine unter-

geordnete Bedeutung, wirkt sich bei sehr niedrigem pH-Wert jedoch zusätzlich negativ auf die Stabilität von AN aus (vgl. [13]). Eine große Zersetzungsgeschwindigkeit kann schon bei Raumtemperatur möglich sein, wenn der pH-Wert extrem niedrig ist.

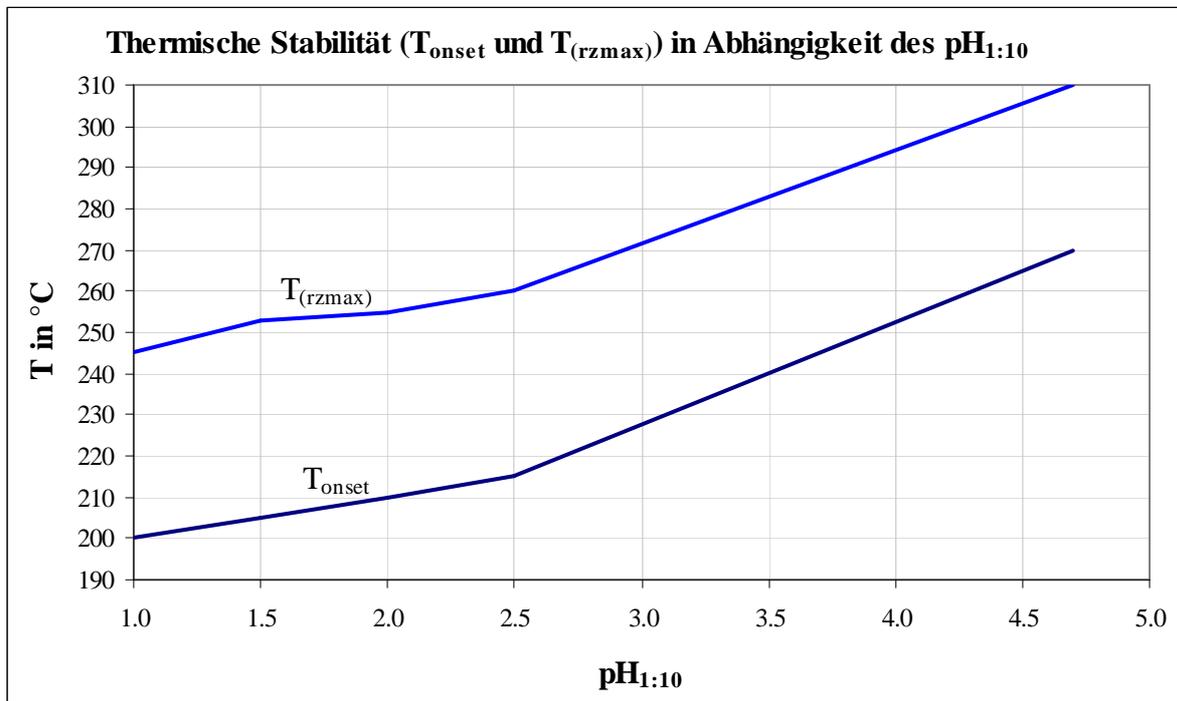


Abbildung 7-7: Einfluss des $\text{pH}_{1:10}$ auf T_{onset} und $T_{(\text{rzmax})}$ (Datenquelle: [13])

Man erkennt in Abbildung 7-7, dass ein $\text{pH}_{1:10} < 1$ dafür zuständig ist, dass Zersetzungsreaktionen bereits bei unter 200 °C beginnen. Gegen eine Temperaturerhöhung über 170 °C wird im Lonza-AMS-Prozess hinreichend abgesichert.

7.4.2.2. Ansäuern von AN für bessere Granulation

Wenn die AN-Schmelze im Prozess bei $\text{pH}_{1:10} \geq 4,7$ gehalten wird, ist man bezüglich der Zersetzung und der Korrosion auf der sicheren Seite. Ab dem Granulationsprozess ist jedoch eine saure Schmelze bevorzugt, da dort NH_3 -Emissionen relevant werden und auch die Granulation bei leicht saurer Schmelze besser funktioniert. Es werden daher üblicherweise folgende Säuren zugegeben:

- Phosphorsäure
- Schwefelsäure
- Salpetersäure

In [13] wurde auch der Einfluss der unterschiedlichen Säuren auf T_{onset} und $T_{(\text{rzmax})}$ untersucht und es zeigen sich interessante Effekte, die entscheidend auf die Auswahl der Säure sein können. In Abbildung 7-8 wird gezeigt, dass Phosphorsäure die Temperatur T_{onset} absenkt. Bei Schwefelsäure und Salpetersäure war jedoch kaum ein Unterschied zu sehen. Schwefelsäure hat weitere positive Eigenschaften auf die Granulation, weshalb diese Säure bevorzugt eingesetzt wird.

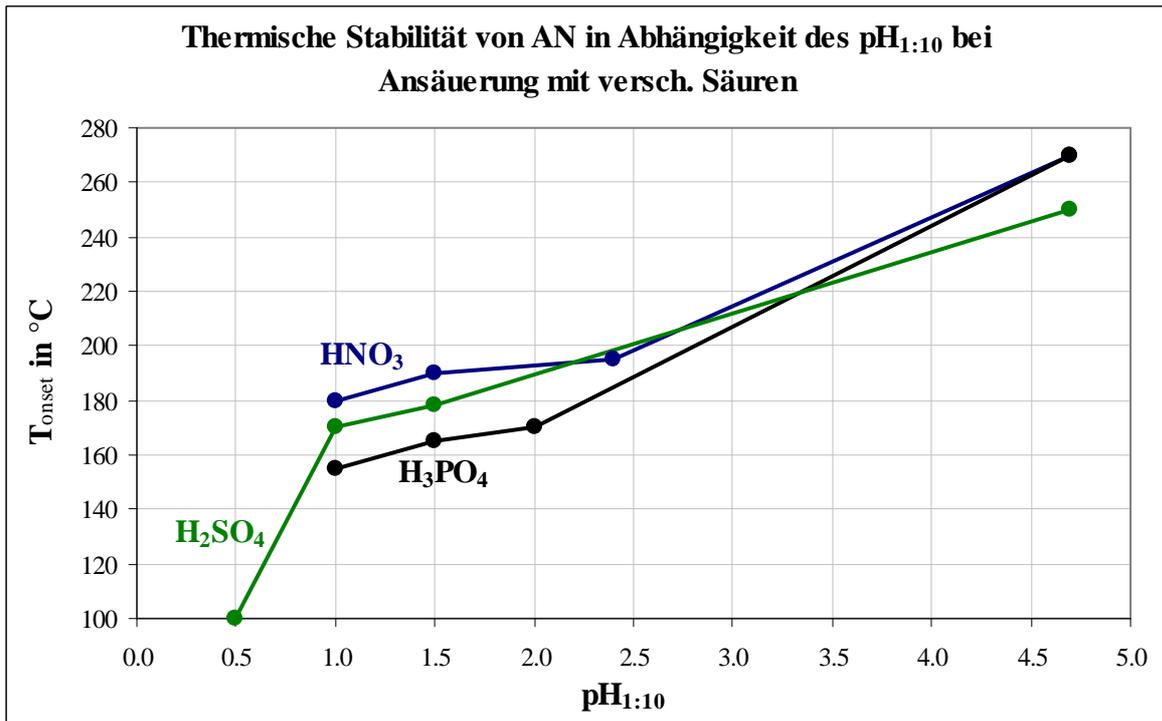


Abbildung 7-8: Einfluss unterschiedlicher Säuren auf T_{onset} (Datenquelle: [13])

Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird ebenfalls durch Phosphorsäure erhöht. Abbildung 7-9 soll dies zeigen. Die Messungen wurden bei $\text{pH}_{1:10} = 1,5$ durchgeführt.

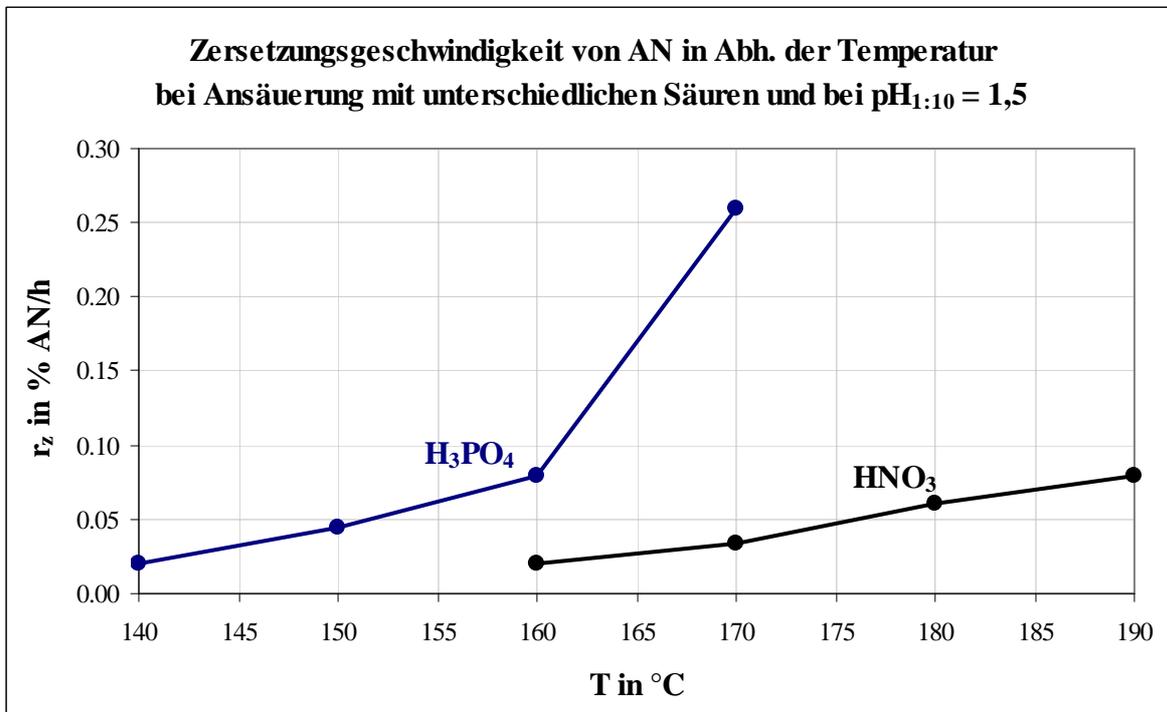


Abbildung 7-9: Einfluss verschiedener Säuren auf r_z (Datenquelle: [13])

Eine weitere Untersuchung berücksichtigt die Zeit bis zur maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit ($t_{0-rzmax}$). Abbildung 7-10 zeigt diese bei Anwesenheit von H_2SO_4 und HNO_3 . Hier zeigt sich, dass HNO_3 bei einem $\text{pH}_{1:10} = 1$ einen ungünstigen Effekt hervorruft und dies bereits bei 50 °C. Bei einem $\text{pH}_{1:10} = 1$ und 50 °C dauert es also nur etwa 4 Tage bis die maxi-

male Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht wird. Bei Verwendung von Schwefelsäure statt HNO_3 ist diese Zeit bei der Temperatur von 50 °C viel grösser.

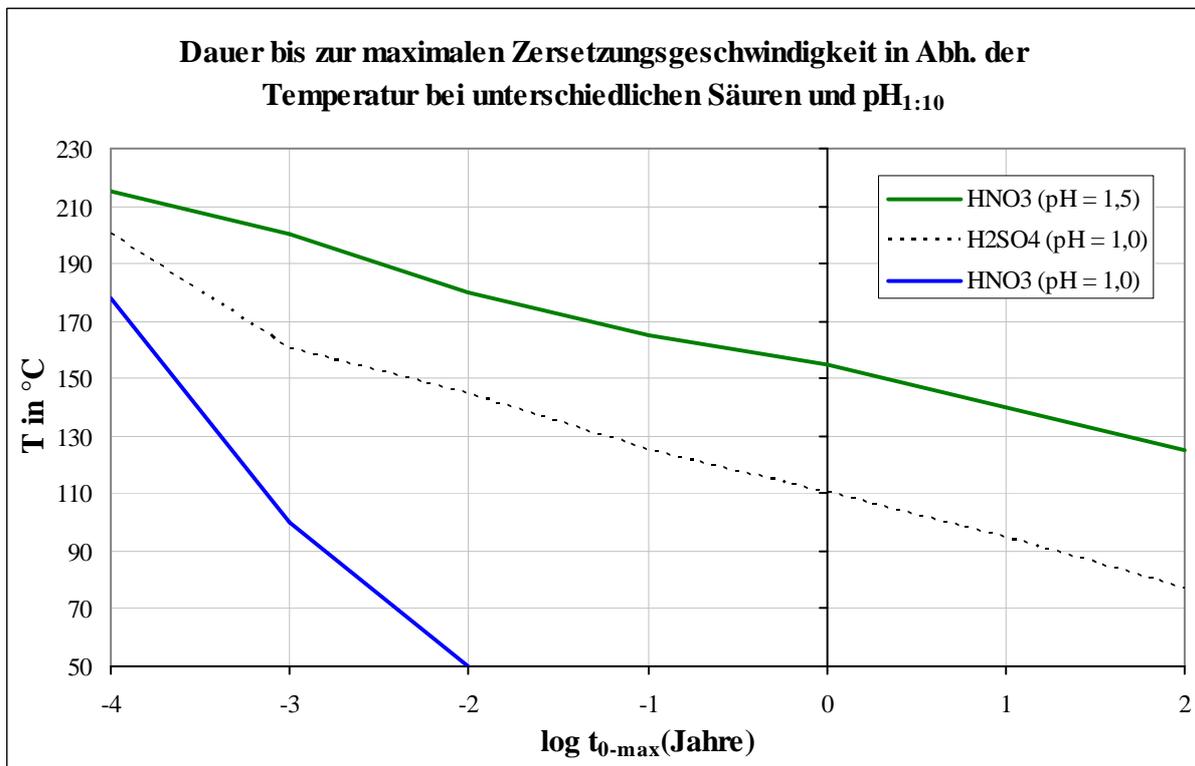


Abbildung 7-10: $t_{0-\text{rzmax}}$ (time to max. rate) in Abhängigkeit der zur Ansäuerung verwendeten Säure (Datenquelle: [13])

Diese Zeiten sind nur Richtwerte, da die Untersuchungen Laborversuche unter definierten Bedingungen waren, die in der realen Anlage nicht vorherrschen. Die Betrachtung soll aber die Gefährlichkeit von niedrigem pH-Wert hervorheben. Besonders bei $\text{pH}_{1:10} < 1,5$ kann man davon sprechen, dass ein großes Risiko besteht. Die Schmelze sollte dahingehend überwacht werden!

7.4.3. Hohe Temperatur

Auch eine Temperaturerhöhung erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit, so wie die meisten Reaktionen bei erhöhter Temperatur beschleunigt ablaufen. Temperaturerhöhungen können durch die Zersetzungsreaktionen selber, durch Auskristallisationen, durch Heißdampf und durch die Reaktion von sehr saurer Schmelze mit injiziertem Ammoniak (beim Einfahren) entstehen. In Abbildung 7-11 ist die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichem Chloridgehalt und $\text{pH}_{1:10} = 1,0$ abgebildet.

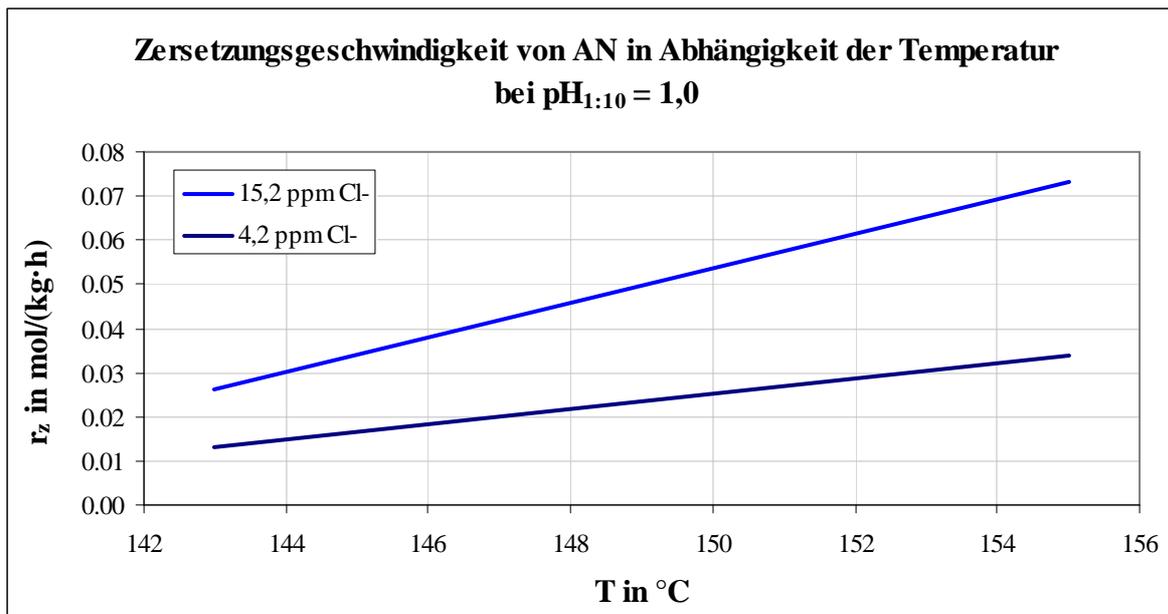


Abbildung 7-11: Zersetzungsgeschwindigkeit von AN in Abhängigkeit der Temperatur (Datenquelle: [15])

7.4.4. Organische Verunreinigungen

Eine weitere Verunreinigung, die zur Entzündung und unter Umständen auch Zersetzung der Schmelze führen kann, sind organische Substanzen.

Mögliche Ursachen dieser Verunreinigungen sind:

- verunreinigte Rohstoffe,
- Granulationsadditive oder
- Recycle von nicht konformem Produkt.

Salzschmelzen dienen oft als Reaktionsmedien für organische Reaktionen. Ein Beispiel sei die Nitrierung von Aromaten in Nitratschmelzen. In [30] wird die Synthese von Dinitrotoluolen und Dinitrobenzolen in Nitratschmelzen beschrieben. Dabei konnte zwar für die verwendeten Metall-Nitratschmelzen gezeigt werden, dass das explosive TNT (Trinitrotoluol) nicht gebildet wird, aber man kann allgemein annehmen, dass zusätzlich zur Oxidation der organischen Verunreinigungen auch die Bildung von explosiven Nitroverbindungen eine Rolle spielt. Organische Verunreinigungen sind also unbedingt zu vermeiden.

7.4.5. Metallionen

In [13] wurde auch der Einfluss von den Metallionen Cu^{2+} , Fe^{3+} und Cr^{3+} auf die AN-Stabilität untersucht. Hierbei wurden die jeweiligen Metallnitrats in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben und wiederum die Onset-Temperatur der thermischen Zersetzung bestimmt. Es zeigte sich, dass die Metallionen einen wesentlich größeren Einfluss auf diese Temperatur (T_{onset}) haben, als Chloridionen (Siehe Abbildung 7-12). Der Einfluss ist etwa vergleichbar mit dem Einfluss, den ein niedriger pH-Wert auf AN hat.

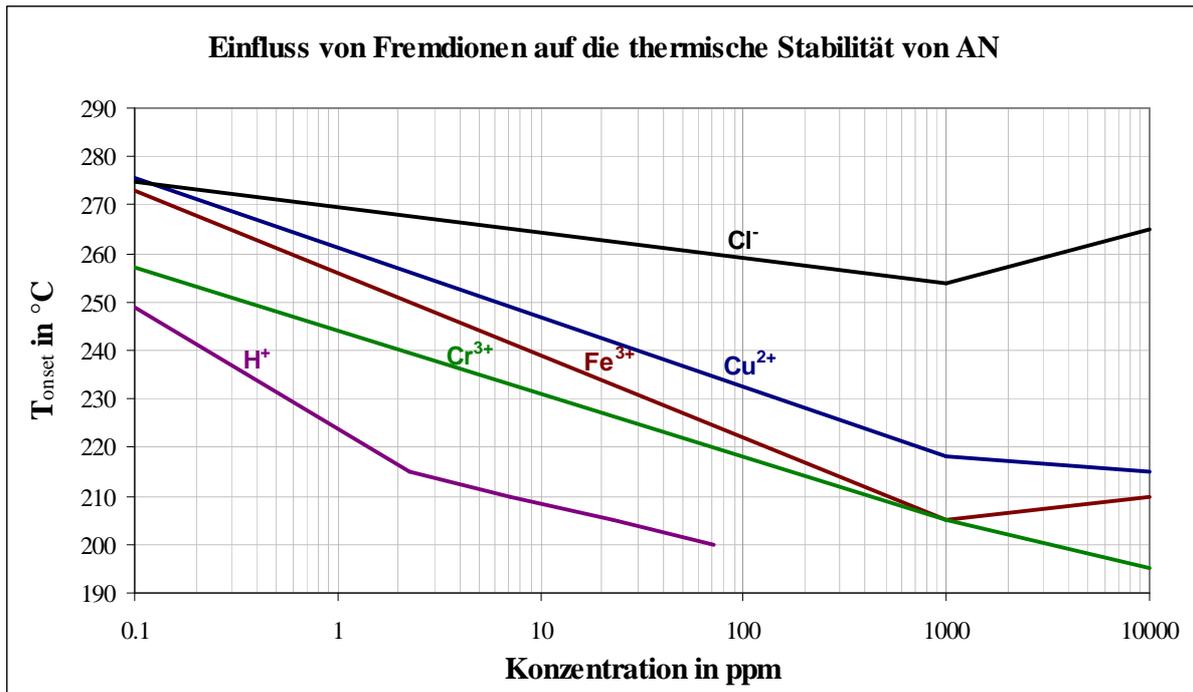


Abbildung 7-12: Einfluss von Metallionen auf T_{onset} (Datenquelle [13])

Der Einfluss von Cu^{2+} und Cr^{3+} auf die Zersetzungsgeschwindigkeit (als Dauer bis zur maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit angegeben) ist sehr viel geringer. Hier zeigt sich eine signifikante Änderung nur, wenn etwa 1 %_{Gew} Cr^{3+} vorhanden ist. Dann verringert sich diese Dauer von etwa einem Monat auf ca. 8 Stunden (bei 175 °C). Bei einer Lagertemperatur von 140 °C beträgt diese Dauer etwa 12 Tage, wenn 1 %_{Gew} Cr^{3+} Ionen vorhanden sind.

Man sollte berücksichtigen, dass sich diese einzelnen Verunreinigungen gegenseitig ebenfalls beeinflussen können. So geht man davon aus, dass das Vorhandensein von Wasser und ein niedriger pH-Wert den katalytischen Effekt von Fe-Ionen noch verstärken, da diese in solch einem Milieu leichter löslich sind (vgl. [13]).

Zink und Zinklegierungen reagieren heftig mit Ammoniumnitrat. Darauf ist besonders Rücksicht zu nehmen, da viele Materialien mit Zink galvanisiert sind.

Weitere Metalle, deren Ionen im Verdacht stehen die Zersetzungsneigung von AN zu erhöhen, sind Nickel und Kobalt.

7.4.6. Synergieeffekte bei mehreren Verunreinigungen

In [19] wurde die Zersetzung von AN untersucht, wenn Übergangsmetall- und Chloridionen gemeinsam in der AN-Schmelze vorhanden sind (Abbildung 7-13). Dabei wurde wiederum die wasserfreie Schmelze betrachtet. Der stärkste Effekt wurde dabei mit Cr und Cu beobachtet. Beispielsweise ist bei gleichzeitigem Vorhandensein von Cr und Cl nach etwa 90 min sämtliches NH_4NO_3 zersetzt worden.

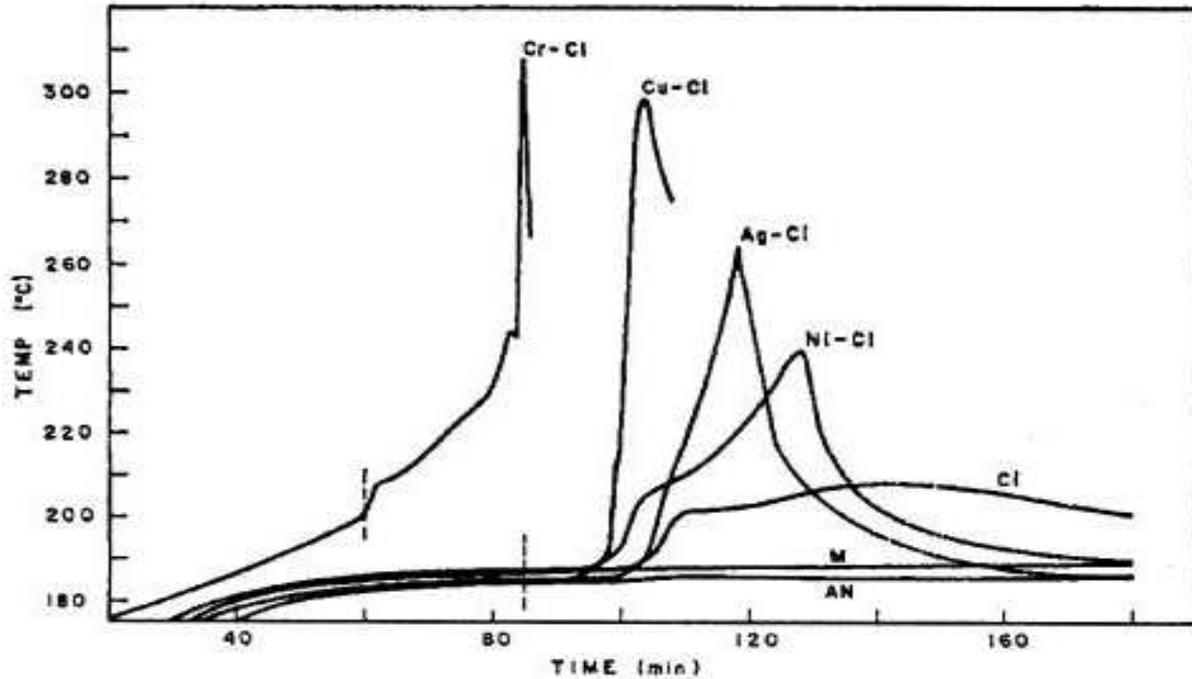


Abbildung 7-13: Synergistische Katalyse der AN-Zersetzung (0,1 %_{Gew} Metall und 3,5 %_{Gew} NaCl) (Bildquelle: [19])

Wie sich Chlorid und H^+ gegenseitig beeinflussen zeigt Abbildung 7-14, allerdings bei einem Reaktor, der unter Druck betrieben wird. Man erkennt aber, dass bei Abwesenheit von H^+ , also bei neutraler oder alkalischer Schmelze auch von Chlorid keine Gefahr ausgeht. Dies sollte noch einmal die Gefährlichkeit von saurer AN-Schmelze hervorheben! Eine neutrale Schmelze hat einfach eine viel höhere Sicherheit.

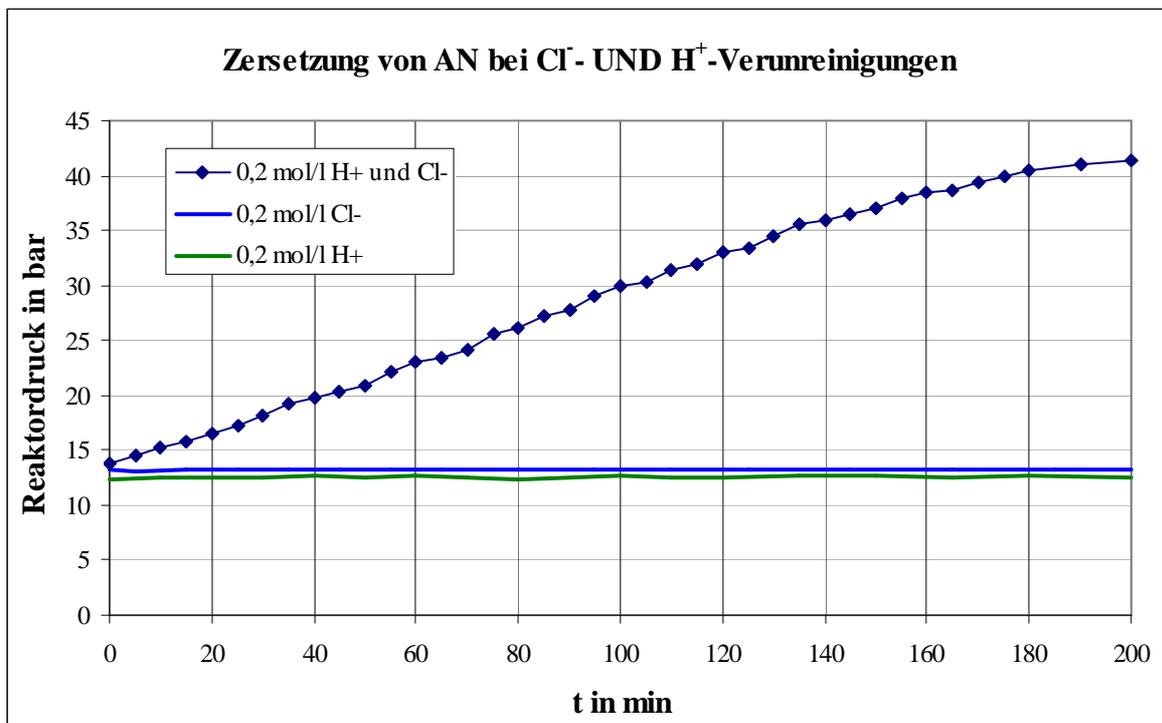


Abbildung 7-14: Zersetzung von AN katalysiert durch Cl^- (NH_4Cl) und H^+ (HNO_3) in wässrigen Lösungen; überhitzt bei 180 °C (Datenquelle: [20])

7.4.7. Beurteilung der vorkommenden Zustände im Normalbetrieb

Nachfolgend wird die Gefährlichkeit von Ammoniumnitrat, wie es im Lonza-Prozess vorkommt, genauer ins Auge gefasst.

Zur Untersuchung der Detonationsfähigkeit der Schmelze im Reaktor (~ 93 %_{Gew}) und im Laugentank (~ 96 %_{Gew}), sowie des Düngergranulates wurden Muster an die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zur Prüfung versandt. Die Ergebnisse der Untersuchungen aus [39] und [40] sind hier kurz zusammengefasst:

7.4.7.1. Die auskristallisierte AN-Schmelze

Analyse:

Die auskristallisierte Schmelze wird einem Detonationsstoß einer Verstärkerladung ausgesetzt und die Stauchung von 6 Bleizylindern gemessen.

Analysenergebnisse:

Beide auskristallisierten Schmelzen verformten alle 6 Bleizylinder um mehr als 5 % (vollständige Detonation) und erfüllen nicht die Anforderungen des Anhangs II der Richtlinie 80/876/EWG.

D.h. Es geht eine Detonationsgefahr von der auskristallisierten Schmelze aus!!

Auswertung:

Nach TRGS 511 werden diese hydratisierten Schmelzen in die Gruppe D eingeteilt.

7.4.7.2. Die hydratisierte AN-Schmelze

Die flüssige Schmelze mit etwa 96 %_{Gew} AN selber ist nicht detonationsfähig (kein Bleizylinder wurde verformt). Dieser Versuch ist jedoch mit einer Schmelze mit einem $\text{pH}_{1:10} \sim 3$ durchgeführt worden. Die in Kapitel 7.4 besprochene Sensibilisierung durch H^+ (und anderen Verunreinigungen) wurde dabei nicht berücksichtigt. Daher soll hier trotz dieser Ergebnisse nicht von einer Entschärfung der Gefahr ausgegangen werden. Der Umstand, dass in der Lonza bereits einmal ein Tank mit Schmelze explodierte, verpflichtet dazu, diese Schmelze mit niedrigem pH-Wert als eine GEFÄHR einzuordnen.

7.4.7.3. Ammoniumnitratdünger

Ammoniumnitrat zeigt ein nichtideales Verhalten als Sprengstoff mit niedriger Zersetzungsgeschwindigkeit (breite Reaktionszone, Siehe Abbildung 7-1). In Mischungen mit Gesteinsmehlen (Mineralzusätzen) mit einem AN-Gehalt unterhalb 28 %_{Gew} gilt AN-Dünger als nicht detonierbar. Es wird aber darauf hingewiesen, dass durch Witterungseinflüsse und sonstige Verunreinigungen (z.B. Treibstoffe) auch aus der sehr sicheren Düngermischung gefährliche Sprengstoffe werden können.

Entsprechend der EU-Richtlinie 80/876/EEC [12], vom 13. Oktober 2003, (EU-Gesetz bezüglich Düngemitteln: Nr. 2003/2003) sind folgende Qualitätskriterien (Tabelle 7-3) zur sicheren Handhabung einzuhalten:

Tabelle 7-3: Qualitätskriterien an AN-Dünger laut EU-Richtlinie 80/876/EEC [12]

Parameter	Einheit	Anforderung
Kupfer	ppm(Gew)	< 10
Chlor	% _{Gew}	< 0,02
Brennbare Substanzen (als Kohlenstoff)	% _{Gew}	< 0,2
Schwermetalle	% _{Gew}	Spuren
pH		> 4,5
<u>Korngrößenverteilung</u>		
< 1 mm	%	< 5
< 0,5 mm	%	< 3
<u>Porositätstest:</u>		
Ölrückhaltevermögen nach 2 Thermozyklen 25 °C – 50 °C	%	< 4
<u>Detonationstest:</u>		
Anzahl weniger als 5 % deformierter Bleizylinder		mind. 1

7.4.8. Stabilisierung von AN-Düngern

Die überschüssige HNO₃ katalysiert die Zersetzung. Diese kann jedoch durch Zusätze von Kalkstein oder Dolomit neutralisiert werden. Kalkstein besteht hauptsächlich aus CaCO₃, Dolomit ist eine Mischung aus CaCO₃, MgCO₃ und MgO. Magnesit besteht hauptsächlich aus MgCO₃.

Die stattfindenden Reaktionen sind folgende:



Ein so genannter CAN (Calcium Ammoniumnitrat)-Dünger stellt also ein sehr viel geringeres Sicherheitsrisiko dar. Die Menge an Carbonat, die zu Nitrat umgesetzt wird, nimmt mit dem Kalkgehalt in folgender Reihenfolge ab:

Reiner Kalkstein → dolomitischer Kalkstein → kalkhaltiger Dolomit → Dolomit → Magnesit

Magnesit und Dolomit zeigen eine sehr langsame Reaktion mit der HNO₃. Sie können daher das AN länger auf höherem pH-Wert halten. Abbildung 7-15 soll dies illustrieren.

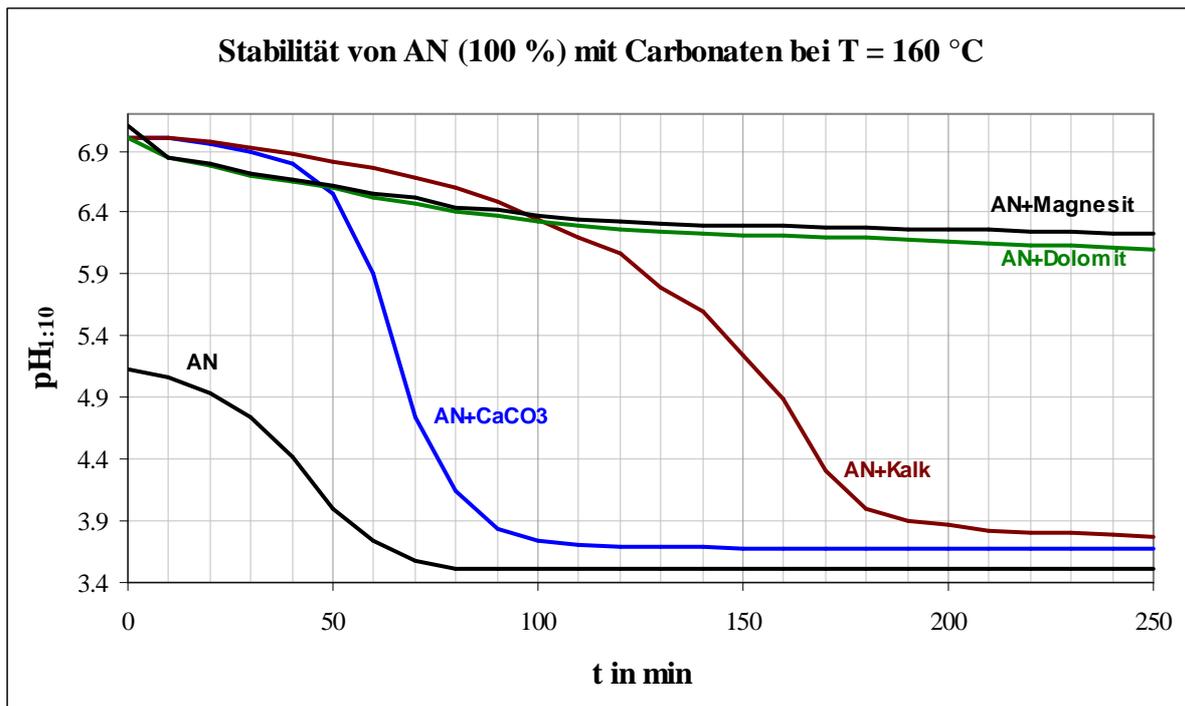


Abbildung 7-15: Stabilisierung von 100%-AN mit Carbonaten (Datenquelle: [15])

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion (Carbonate → Nitrate) kann im Prozess durch folgende Faktoren beeinflusst werden [11]:

- pH-Wert der Granulate
- Füllmaterial und Zusätze
- Mahlen und Trocknung des Füllmaterials
- Granulatemperatur
- Produktfeuchte

7.5. Risikoanalyse des Lonza AN-Prozesses bezüglich des pH

Nachdem nun alle Prozessparameter und Stoffdaten eingehend studiert sind, ist es möglich, eine Risikobetrachtung des derzeitigen AMS-Betriebes bezüglich der Detonationsgefährdung durchzuführen. Hierbei wird an den sog. Stoessel-Bericht [31] angeknüpft. Dieser Bericht behandelt das Risikopotential des Reaktors über die Wärmebilanzen und zwar im Reaktorstillstand.

Stoessel erwähnt zwar die Problematik der Chloridverunreinigungen, geht jedoch nicht näher darauf ein. Auch eine Analyse der pH-Problematik vermisst man in seinem Bericht.

In weiterer Folge untersuchen wir den Reaktor im normalen Betriebszustand und im Stillstand.

7.5.1. Risikoanalyse des Reaktors im Betriebszustand

Der Reaktor im normalen Betriebszustand wird bei Stoessel [31] nicht behandelt. Aufgrund der Temperaturabsicherung kann der Reaktor im Betriebszustand bezüglich Temperaturüber- bzw. -unterschreitungen auch als sicher angesehen werden.

7.5.1.1.pH-Unterschreitung während des Betriebs

Wie in Kapitel 7 beschrieben, wird es für die Schmelze ab einem $\text{pH}_{1:10} < 1,5$ kritisch. Aus Abbildung 7-10 ist ersichtlich, dass bei einem $\text{pH}_{1:10} = 1$ die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit in etwa 2,5 Stunden erreicht ist. Die Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit beruht auf der autokatalytischen Eigenschaft der Zersetzungsreaktion unter sauren Bedingungen. Im Reaktor im normalen Betriebszustand kann die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit nicht erreicht werden, da der Bereich der Schmelze mit niedrigem pH-Wert immer wieder zirkuliert und mit Ammoniak neutralisiert wird (Fehlbetriebe nicht berücksichtigt).

„Worst case“-Betrachtung: Säure wird in starkem Überschuss zugeführt. Die Regelung der Feedströme begrenzt das Verhältnis von Volumenstrom der Säure (in m^3/h) zum Massenstrom des Ammoniaks (in t/h) auf maximal 5.

$$\text{Verhältnis} = \frac{\dot{V}_{\text{Säure}}}{\dot{m}_{\text{NH}_3}} = 5 \frac{\text{m}^3}{\text{t}} \quad \text{Gl. 7-5}$$

$$\frac{n_{\text{HNO}_3}}{n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = \frac{\frac{\text{Verhältnis} \cdot \dot{m}_{\text{NH}_3} \cdot \rho_{\text{Säure}} \cdot w_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}} - \frac{\dot{m}_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}}}{\frac{\dot{m}_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}}} \quad \text{Gl. 7-6}$$

$\rho_{\text{Säure}}$...Dichte der 58,5 %_{Gew} Säure (bei 80 °C: $\rho_{\text{Säure}} = 1280 \text{ kg/m}^3$)
 w_{HNO_3} ...Massenanteil HNO_3 in der Salpetersäure ($w_{\text{HNO}_3} = 0,585$)

Der Ammoniakmassenstrom \dot{m}_{NH_3} kann herausgekürzt werden und es berechnet sich der maximale Säureüberschuss unabhängig von der Reaktorlast zu:

$$\frac{n_{\text{HNO}_3}}{n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = \frac{5 \frac{\text{m}^3}{\text{t}} \cdot 1,280 \frac{\text{t}}{\text{m}^3} \cdot 0,585 \cdot 17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{63 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} - 1 = 0,01 \quad \text{Gl. 7-7}$$

Aus Abbildung 3-1 ergibt sich für einen Säureüberschuss von 0,01 mol/mol ein $\text{pH}_{1:10} \sim 2$. Dieser Wert kann also bei normaler Funktion der Regelung nicht unterschritten werden. In diesem Milieu ist die Zersetzungsgeschwindigkeit noch sehr gering und stellt keine Gefährdung dar (ausgenommen bei Verunreinigungen).

Nach spätestens 10 min in einem solchen „außer Kontroll“-Betrieb würde ein Alarm einen sehr niedrigen pH-Wert im Tieftank anzeigen, da dann bereits sehr viel mehr HNO_3 als NH_3 verdampft.

7.5.1.2.Organische Verunreinigungen

Die Wahrscheinlichkeit dass organischen Verunreinigungen in die Schmelze gelangen, ist zwar verschwindend gering, jedoch nicht ausgeschlossen. Daher soll dieser unwahrscheinliche Fall hier trotzdem Beachtung finden.

Organische Verunreinigungen haben immer eine negative Auswirkung auf die Schmelze. Diese wird bei niedrigem pH-Wert durch die katalytische Wirkung von H^+ auf die Bildung von Nitroverbindungen noch verstärkt. Einige Nitroverbindungen sind bekannt für ihre Sensibilität gegenüber Licht, Hitze und Schock. Solche können dann als Initiatoren für Detonationen funktionieren.

Die neutrale und alkalische Schmelze hingegen verursacht hauptsächlich die Oxidation von organischem Material. Es kann zu Bränden kommen und in weiterer Folge auch zu Explosionen, wie die Unfälle der Vergangenheit zeigten.

7.5.1.3. Chlorid-Verunreinigungen und kationische Verunreinigungen

Die Thematik wurde ja bereits ausführlich behandelt, dass Chlorid alleine nur in recht hoher Konzentration negative Auswirkungen hat, jedoch im Beisein von kationischen Verunreinigungen auch in sehr geringer Konzentration bereits zur Detonation führen kann. Der niedrige pH-Wert bedeutet eine kationische Verunreinigung mit H^+ -Ionen. Jedoch auch von anderen Metallkationen kennt man katalytische Effekte auf die Bildung von sensiblen Chloridverbindungen. Bei der im Betriebszustand möglichen im Reaktor vorkommenden H^+ -Konzentration ($pH_{1:10} > 2,5$), ist die Gefährdung auch im Beisein von Chlorid gering, jedoch soll hier nochmals ausdrücklich erwähnt werden, dass auch andere Metallkationen im Beisein von Chlorid zur Detonation führen können. Siehe dazu auch Abbildung 7-13.

Allgemein gilt der Reaktor im normalen Betriebszustand mit der jetzigen Absicherung als hinreichend abgesichert und bedarf keiner weiteren Absicherung. Durch eine pH-Erhöhung kann noch ein weiteres Sicherheitspolster gewährt werden.

7.5.2. Risikoanalyse des Reaktors im Stillstand

Stoessel [31] kommt zu dem Schluss, dass im Reaktor im abgestellten Zustand nur die endotherme Dissoziationsreaktion stattfindet, weshalb der Reaktorinhalt binnen 12 Stunden von 155 °C auf 140 °C abkühlt. Exotherme Zersetzungsreaktionen finden erst ab etwa 170 °C statt. Im Bereich 170 °C bis 250 °C findet zu 98 % Reaktion 2 aus Tabelle 7-2 statt. Parallel dazu findet die Dissoziationsreaktion statt, die je nach Druck mehr oder weniger bevorzugt ist. Bei offenem System, wenn also die Zersetzungsgase frei entweichen können, stellt sich nach Gl. 7-8 (vgl. Keleti [1]) aufgrund der beiden Parallelreaktionen eine Selbstbegrenzungstemperatur ein (für reines AN):

$$\log_{10}(P) = \frac{-4170}{T} + 8,32 \quad \text{Gl. 7-8}$$

P...Druck in bar

T...Temperatur in K

Diese Selbstbegrenzungstemperatur liegt für eine reine Schmelze bei 293 °C (bei 1 bar). Bei Anwesenheit von etwa 6 %_{Gew} Wasser und bei 1,1 bar liegt diese Temperatur im Bereich von 160 °C (vgl. [31]).

Können die Gase nicht frei entweichen, kann sich auch der Druck erhöhen. Dann findet die endotherme Gleichgewichtsreaktion (Dissoziation) nicht mehr statt (Verschiebung des

Gleichgewichts) und eine Temperaturbegrenzung ist nicht mehr gegeben. Es kann dann zur Explosion kommen.

Im Reaktor herrscht immer ein offenes System. Man muss aber bedenken, dass es zu geschlossenen Systemen aufgrund von auskristallisierender Schmelze in bestimmten Apparaten kommen kann. Innerhalb dieser Einschlüsse kann die Temperatur extrem ansteigen und eine Explosion verursachen. Im Reaktor selber sollte immer eine Zirkulation vorhanden sein, so dass sich solche Einschlüsse nicht bilden können.

Der Reaktor ist derzeit gegen eine Temperaturüberschreitung von 170 °C und einer Temperaturunterschreitung von 140 °C abgesichert. Diese sind also ausreichend.

7.5.2.1. pH-Unterschreitung während des Stillstandes

Dieses Thema wurde von Stoessel in seiner Risikoanalyse nicht behandelt. Es ist jedoch von großer Bedeutung für die Sicherheit. Im Stillstand des Reaktors kommen mehrere negative Eigenschaften der Schmelze zusammen:

1. Absinken der Temperatur (erhöhte Löslichkeit von HNO_3)
2. Dissoziation und Verflüchtigung von NH_3 (Aufkonzentrierung von HNO_3)
3. Höherer Druck am Reaktorboden (erhöhte Löslichkeit von HNO_3)
4. Geringerer Massenumlauf in der Reaktorschleife (geringere Vermischung, geringere Verflüchtigung von HNO_3 an der Oberfläche)

Die Messung des pH-Wertes im Brüdenkondensat kann als nicht hinreichend zur Analyse der Schmelze im Reaktorstillstand betrachtet werden. Diese würde nur genügen, wenn immer eine genügende Vermischung (Umwälzung) gegeben wäre, da sie dann auch über den Zustand der Schmelze am Reaktorboden etwas aussagen kann. Bei 145 °C (minimale Temperatur im Stillstand), beträgt das Verhältnis der Henrykonstanten von NH_3 zu HNO_3 in der Schmelze 190/14,5 ~ 13 im Vergleich zu 10 bei 160 °C. Der $\text{pH}_{1:10}$ bei dem NH_3 und HNO_3 äquimolar verdampfen liegt also niedriger als bei 160 °C. Als Extremwert kann der $\text{pH}_{1:10}$ von 1,8 gelten. Diese wäre dann der Fall, wenn der Säurepartialdruck 0,5 bar betragen kann (Ammoniakpartialdruck ist dann ebenfalls 0,5 bar und der Wasserpartialdruck wurde vernachlässigt). Da aber immer viel Wasser in der Schmelze enthalten ist, liegt der Partialdruck von HNO_3 weit unterhalb von 0,5 bar.

Da die entstehenden Gase frei entweichen können, kann sich kein großer Druck aufbauen und auch ein $\text{pH}_{1:10} = 1,8$ gilt als ungefährlich. Problematisch ist aber, dass durch die höhere Zersetzungsgeschwindigkeit im Stillstand Verluste auftreten, die bei höherem $\text{pH}_{1:10}$ vermieden werden können. Messungen von Vuori und Oyj [13] an 90 %_{Gew} AN (Siehe Abbildung 7-9) zeigen, dass bei einem $\text{pH}_{1:10} = 1,5$ die Zersetzungsrate ~ 0,01 % AN/h beträgt. Bei solch niedrigem $\text{pH}_{1:10}$ gehen stündlich mehrere kg NH_4NO_3 durch Zersetzung verloren. Der $\text{pH}_{1:10}$ sollte also im Reaktorstillstand überwacht werden. Er sollte den Wert von 2,7 nicht unterschreiten.

7.5.3. Risikoanalyse der Schmelze bezüglich pH-Wert im Laugentank

Die Temperatur im Laugentank beträgt etwa 138 °C und es herrscht Umgebungsdruck. Die Schmelze hat eine Konzentration von etwa 96 %_{Gew}. Es kommt auch hier zu einer Selbstbegrenzung bei einem $\text{pH}_{1:10} \sim 1,7$. Hier weisen NH_3 und HNO_3 in der Gasphase den gleichen

Partialdruck auf. Bei niedrigerem $\text{pH}_{1:10}$ würde mehr HNO_3 als NH_3 entweichen und der $\text{pH}_{1:10}$ müsste wieder steigen. Im Laugentank sind solche niedrigen $\text{pH}_{1:10}$ -Werte problematisch, wenn die entstehenden Zersetzungsgase nicht frei entweichen können. Es können mehrere kg AN pro Stunde zersetzt werden und die Zersetzungsgase entweichen durch relativ kleine Öffnungen.

Im Laugentank sollte der $\text{pH}_{1:10}$ ebenfalls immer über $\sim 2,7$ gehalten werden. Dann laufen die Zersetzungsreaktionen noch relativ langsam ab.

7.5.4. Fazit

Der Reaktor im normalen Betriebszustand gilt als ausreichend abgesichert, im Stillstand sollte aber der pH-Wert der Schmelze selber überwacht werden. Die Temperaturabsicherung im Stillstand alleine genügt nicht zur Absicherung gegen einen niedrigen pH-Wert. Zur Absicherung des Reaktors im Stillstand gegen Übersäuerung werden zwei Möglichkeiten vorgeschlagen:

1. Gewährleistung einer Zirkulation (z.B. durch Dampfzugabe) und Kontrolle über pH-Wert im Brüdenkondensat.
2. Periodische Kontrolle des $\text{pH}_{1:10}$ am Reaktorboden. Dazu sollte ein beheiztes Ventil zur leichteren Probenentnahme installiert oder eine kontinuierliche Messung eingebaut werden.

Der Eindampfer wird mit 0,49 bar und 138 °C betrieben. Hier ist das Verhältnis der Henrykonstanten von NH_3 zu HNO_3 etwa 15 im Gegensatz zu 10 im Reaktor bei 160 °C. Hier verdampft also verhältnismäßig mehr NH_3 als HNO_3 . Die Schmelze kann also saurer werden, wenn sie in den Laugentank gelangt.

Abweichungen von den berechneten Werten kann es geben, da diese für Gleichgewichte gelten. Außerdem wird die Genauigkeit des Henrygesetzes mit höherer Konzentration des gelösten Gases immer geringer. Die Wechselwirkungen von gelöstem Wasser mit den gelösten Gasen wurden nicht berücksichtigt, sind jedoch von großer Bedeutung.

Die Zersetzung von NH_4NO_3 findet also immer statt. Je höher die Temperatur und je niedriger der pH-Wert, desto schneller schreitet sie voran. Es kann unter extremen Bedingungen recht schnell gehen, bis sich 100 % des vorliegenden NH_4NO_3 zersetzt haben, im Normalfall dauert dies jedoch sehr lange und wird nicht von einer Explosion begleitet.

8. Stabilisierung des pH-Werts in den Reaktorbrüden

8.1. Erklärung der Situation

Die Rückführgröße für die Regelung des pH-Wertes ist der pH-Messwert in dem Brüdenkondensat. Dieser schwankt sehr stark zwischen 2 und 10 und man kann nicht auf den $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze schließen. Nur im zeitlichen Mittel (über mehrere Stunden) erreicht man den eingestellten Sollwert. Abbildung 1-1 zeigt eine Aufnahme des pH-Verlaufes im Brüdenkondensat.

Der Umstand, dass man aus dem pH-Wert im Brüden wenig über den pH-Wert in der Schmelze aussagen kann, beunruhigt und es sollte untersucht werden, inwiefern dieser Zustand ein Problem darstellt und wenn dem so ist, welche Lösungsmöglichkeiten vorhanden sind.

8.2. Ursachenfeststellung

Die hauptsächliche Ursache für die Schwankungen des pH von 2 bis 10 ist die logarithmische pH-Kurve. Die Stellgröße der pH-Regelung ist ein Mengenstrom, der *linear* die Konzentration beeinflusst. Als Messgröße (Rückführgröße) dient jedoch ein Parameter, der *logarithmisch* von der Konzentration abhängt. Es ergibt sich also im Bereich des neutralen Brüden-pH-Wertes eine sehr steile Kurve, in der geringe Konzentrationsabweichungen bereits hohe pH-Änderungen verursachen. Außerhalb dieses Bereichs wird die Kurve flacher und flacht bei sehr großen Konzentrationen fast waagrecht ab. Hier merkt also der Regler erst bei sehr großen Konzentrationsänderungen eine Änderung im pH-Wert.

Schwingungen mit kleineren Amplituden:

Diese entstehen durch die Zirkulation der Schmelze. Die Dauer einer Zirkulation beträgt je nach Last 30 ÷ 60 Sekunden im Betrieb. Bereiche mit hohem oder niedrigem pH-Wert kommen also nach dieser Dauer zur Oberfläche und beeinflussen ebenfalls den pH-Wert im Brüden.

8.3. Mögliche Probleme der pH-Schwankungen

Der pH-Wert im Brüdenkondensat hängt von vielen Faktoren ab (Konzentration, Salzgehalt, Temperatur). Der angezeigte Wert hängt zudem noch von der Elektrode, bzw. ihrem Messbereich und der Kalibration ab. Daher kann man davon ausgehen, dass durch Variation dieser Parameter unterschiedliche Zustände im Reaktor „eingeregelt“ werden. Ein Defekt an der Elektrode kann beispielsweise dazu führen, dass der Regler seinen Sollwert nicht erreichen kann. Problematisch an einer solchen Regelung können folgende Faktoren sein:

- Man hat keine Kenntnis über Stickstoffverluste
- Ein Überschwingen des Reglers kann nicht erkannt werden (begrenzter Messbereich)
- Man kennt den $\text{pH}_{1:10}$ der Schmelze nicht (sicherheitsrelevanter Parameter)

8.3.1. Keine Aussage über Stickstoffverluste

Extreme Überschüsse von NH_3 oder HNO_3 verursachen an der Grenze des Messbereichs nur sehr geringe pH-Erhöhungen oder pH-Senkungen. Es könnte theoretisch reines Ammoniak in die Brüden gelangen und der pH-Messwert würde nicht über 11 steigen. Somit hat man auch keine Aussage über Stickstoffverluste in den Brüden. Über den pH-Wert im Reaktor könnte man theoretisch solche Verluste vermindern, wenn man einen stabilen Zustand einstellen könnte. Stickstoffverluste sind nicht nur aus der Sichtweise der Verlustbetrachtung problematisch, sondern sie kosten auch Geld, weil sie in der ARA (Abwasserreinigungsanlage) neutralisiert werden müssen, schlagen also sozusagen doppelt zu Buche. Dies gilt hauptsächlich für NH_3 , denn HNO_3 wird von der ARA sogar als Sauerstoffspender gerne entgegengenommen und auch refundiert.

8.3.2. Überspringen wird nicht erkannt

Da die Löslichkeit von Gasen in der Schmelze begrenzt ist, können starke Schwankungen der Reaktandenzuflüsse (Überspringen des Reglers) möglicherweise nicht vollständig in der Schmelze gelöst werden und verflüchtigen sich an der Oberfläche wieder. Eine Erkenntnis über solche Zustände ist aus dem pH-Wert im Brüdenkondensat nicht möglich.

8.3.3. Keine Aussage über $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze

Die Schmelze kann theoretisch sehr sauer werden und der pH-Wert im Brüdenkondensat kann trotzdem auf $\text{pH} = 10$ stehen (Siehe Abbildung 8-1). Im Stillstand besteht die Möglichkeit, dass der Reaktor saurer als $\text{pH}_{1:10} = 2,5$ wird. Unterschreitet der $\text{pH}_{1:10}$ den Wert von 2,8 an der Oberfläche der Schmelze, so beginnt der pH-Wert im Brüdenkondensat ebenfalls zu sinken, also kann man erkennen, wie sauer die Schmelze an der Oberfläche ist.

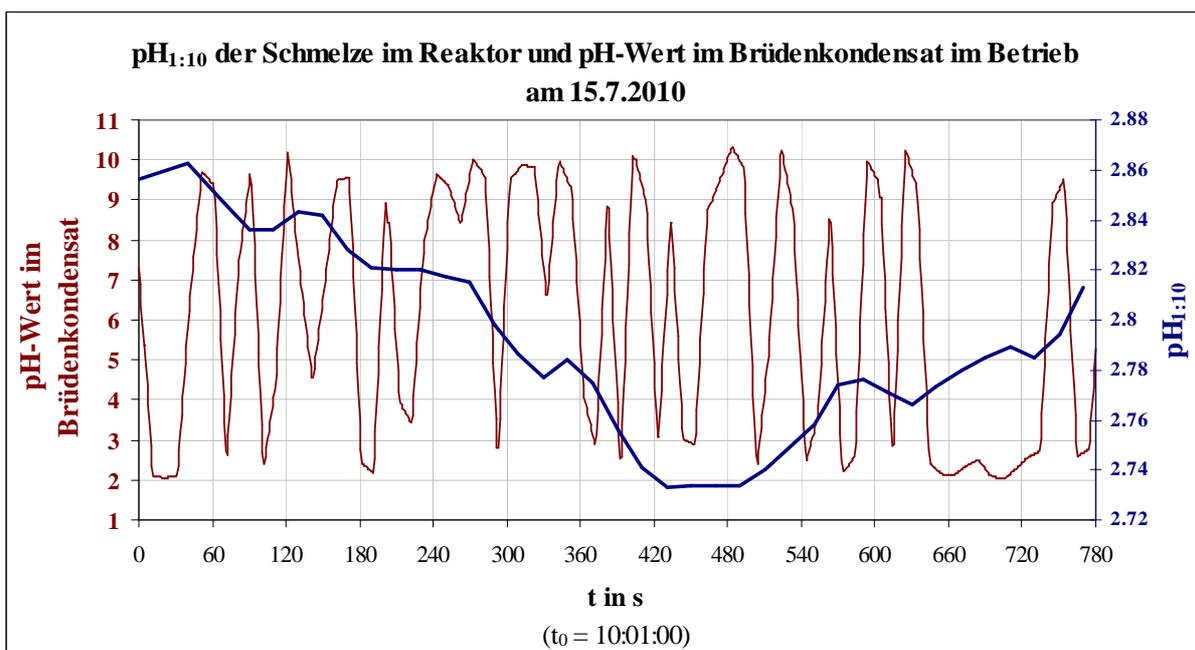


Abbildung 8-1: $\text{pH}_{1:10}$ der Schmelze am Reaktorboden im Betrieb ($\text{pH}_{\text{SP}} = 5,6$)

Abbildung 8-1 zeigt den $\text{pH}_{1:10}$ der Schmelze über eine Dauer von etwa 13 min. Der $\text{pH}_{1:10}$ bleibt dabei im Bereich von 2,7 bis 2,9. Ein Zusammenhang zwischen dem im Brüdenkondensat gemessenem pH-Wert und dem $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze kann man nicht erkennen. Der pH-Wert im Brüdenkondensat wird etwa $10 \div 30$ s zeitversetzt gemessen.

Im Stillstand des Reaktors kann es theoretisch passieren, dass die Vermischung (Zirkulation der Schmelze) zum Erliegen kommt und sich ein pH-Gradient im Reaktor einstellt, sodass am Reaktorboden ein anderer pH-Wert als auf der Flüssigkeitsoberfläche herrscht. Dann ist es auch nicht möglich über den pH-Wert im Brüdenkondensat auf den pH-Wert am Reaktorboden zu schließen. In der Realität ist aber immer eine gewisse Bewegung der Schmelze vorhanden, sodass man erkennen kann, wenn der $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze unter 2,8 absinkt.

8.4. Lösungsansätze

8.4.1. Reglersollwert in den geneigten Bereich der pH-Kurve verlegen

Eine Lösung des Problems kann hier einfach durch die Verstellung des Reglersollwertes (pH_{SP}) in den geneigten Bereich der pH-Kurve geschehen. Dadurch kommt es weniger zu „Spitzen“ von Reaktandenüberschüssen. Es empfiehlt sich die Einstellung des pH-Sollwertes auf etwa 9,5. Die Schwankungen sollten dann geringere Amplituden aufweisen. Man darf den Sollwert jedoch nicht in den zu flachen Bereich der pH-Kurve verlegen, da dort ein stabiler Regler nur vorgetäuscht wird, in Wirklichkeit aber starke Konzentrationsunterschiede einfach kaum einen Einfluss haben. Da die Salzkonzentration (NH_4NO_3) im Brüdenkondensat schwankt, wird es trotzdem zu Schwankungen des pH-Wertes kommen, die schwer auszuregeln sind, weil die Brüden immer etwas AN-Salz mitschleppen können.

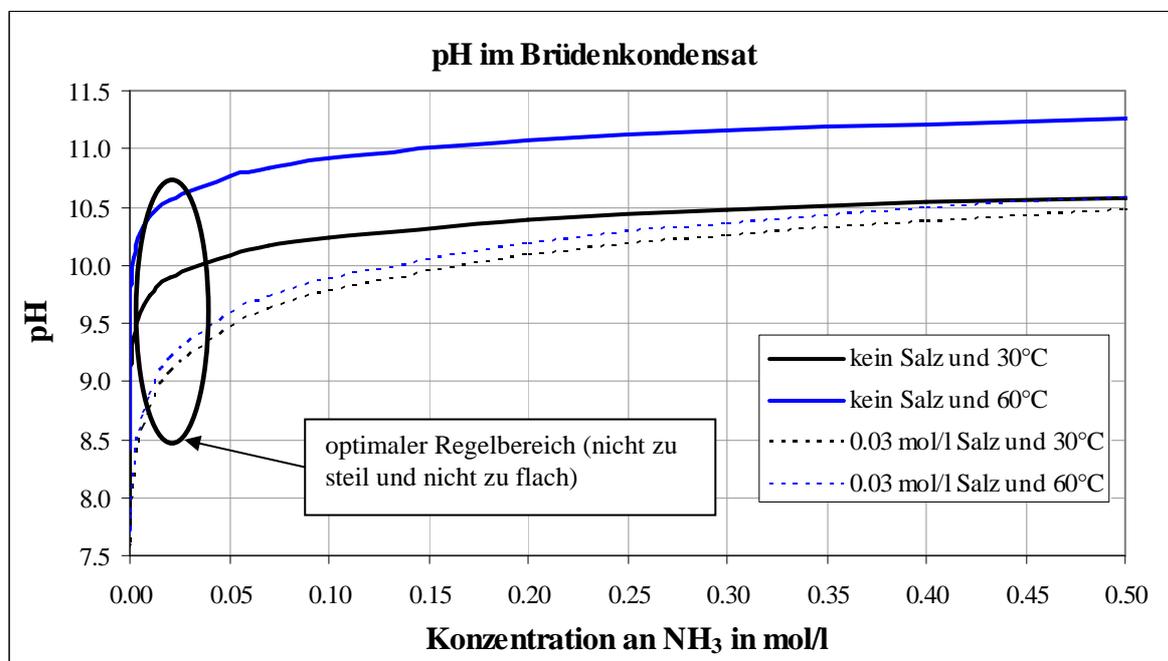


Abbildung 8-2: mögliche pH-Kurven im Brüdenkondensat (Abhängigkeit von AN-Gehalt und Temperatur)

Abbildung 8-2 zeigt einige aus Gl. 3-4 und Gl. 3-5 berechnete pH-Kurven im Brüdenkondensat. Die Pufferwirkung des Salzes hat also einen recht großen Einfluss auf den pH-Wert. Die-

ses Salz bildet sich durch die Reaktion von verdampften NH_3 und HNO_3 oder wird als Aerosol mit dem Wasserdampf mitgeschleppt. Nur wenn es gelingt die Regelung stabil zu halten, wenn also auch die Strömung im Reaktor nahezu stabil ist, kann der Regler stabilisiert werden. Die optimalen Reglerparameter müssen über Versuche ermittelt werden.

Die Pufferung durch die Anwesenheit von AN-Salz hat zur Folge, dass man den Reglersollwert während des Einfahrbetriebes oder bei Laständerungen anpassen muss, da er sich sonst in den zu steilen oder zu flachen Bereich der Kurve bewegt. Beim Einfahren ist der Salzgehalt in dem Brüdenkondensat noch sehr hoch und der Reglersollwert sollte bei etwa 9,0 gesetzt werden. Wenn der Reaktor stabiler läuft, nimmt der Nitratgehalt im Brüdenkondensat stark ab und die Pufferkapazität ist sehr gering. Dann sollte der Reglersollwert auf etwa 9,5 erhöht werden.

8.4.1.1.Nebeneffekte

Bei einer Erhöhung des pH-Sollwertes des Reglers auf etwa 9,5 wird sich aber auch der $\text{pH}_{1:10}$ der Schmelze auf etwa 4,7 erhöhen. Dies ist ein erheblicher Sicherheitsbonus, aber für die Granulation ist eine alkalische oder neutrale Schmelze weniger geeignet, als eine saure. Im Eindampfer verändert sich der $\text{pH}_{1:10}$ nicht wesentlich, da die Dissoziation nicht wesentlich beschleunigt wird. Dort wird jedoch eine alkalische Schmelze neutral oder leicht sauer, weil NH_3 eine sehr hohe Henrykonstante in der Schmelze aufweist.

Zusätzlich treten bei einer alkalischen Schmelze erhöhte NH_3 -Emissionen bei der Granulation und im Rührwerk auf. Da die LRV [25] derzeit bereits kaum eingehalten werden kann, wäre hier auf jeden Fall eine Gegenmaßnahme zu setzen. Eine mögliche Abhilfe ist das Ansäuern der Schmelze vor der Granulation (Siehe auch Kapitel 10.4.2).

Der $\text{pH}_{1:10}$ der Schmelze von 4,7 bedeutet, dass die Reaktion dann vollständig beim HNO_3 -Verteiler stattfinden würde. Dort muss dann gasförmiges NH_3 mit gelöstem HNO_3 reagieren. Die Reaktion ist dann unruhiger.

8.4.2. pH-Messung in der Schmelze

Eine weitere Möglichkeit, die pH-Regelung zu verbessern, stellt die direkte Messung in der Schmelze dar. Es gibt allerdings keine Elektroden, die längere Zeit in heißer Schmelze stabil messen. Als Messmethode kommen zwei Optionen in Frage:

1. Kühlung der Schmelze auf etwas über $115\text{ }^\circ\text{C}$ mit beispielsweise Brüdenkondensat oder Heißdampf.
2. Verdünnung eines geringen Zweigstromes der AN-Schmelze mit E-Wasser wie in Abbildung 8-3 gezeigt wird.

Im Lonza AN-Reaktor gilt nur Option 2 als interessant. Als optimale Position der Installation gilt der Bereich oberhalb des zweiten statischen Mischers, aber noch vor der Dampfentstehung. Dort ist die Reaktion bereits abgeschlossen und es treten noch keine gasförmigen Ströme auf.

Die verdünnte Lösung aus der Messzelle kann entweder in den Laugentank oder in den Reaktor geführt werden. Letzteres wird bei der derzeitigen Verschaltung des Eindampfers empfohlen, da sonst zu viel Wasser in den Laugentank gelangen würde (besonders im Stillstand).

Es sollten immer zwei bis drei Elektroden gleichzeitig messen, damit bei Ausfall einer Elektrode kein Störbetrieb auftritt. Zur Absicherung der korrekten Verdünnung ist eine Temperaturmessung, Durchflussmessung oder Leitfähigkeitsmessung empfohlen.

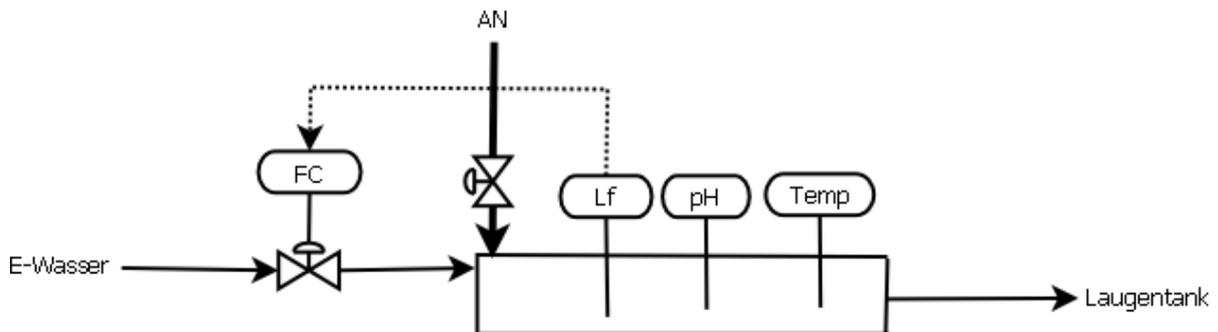


Abbildung 8-3: Apparatur zur pH-Messung

Die Schmelze geht sofort in Lösung, es gibt also keine Auskristallisation. Trotzdem muss gegen einen Ausfall des E-Wassers derart abgesichert werden, dass es nicht zu einer Auskristallisation kommen kann, dass also das Schmelzenventil schließt, sobald die Temperatur oder die Leitfähigkeit bestimmte Werte überschreiten.

Mögliche Sollwerte der Regelung:

Lf ~ 86 mS/cm (Kalibration erforderlich mit exakt 10 g / 100 ml gelöster Menge AN)

Temp ~ 30 °C (abhängig von Temperatur der Schmelze und des E-Wassers)

8.4.2.1. Nebeneffekte

Im Stillstand muss immer eine kleine Menge der Schmelze aus dem Reaktor abfließen. Diese wird stark mit Wasser verdünnt und soll wieder in den Prozess zurückgeführt werden. Bei langem Stillstand kommt es dadurch zu einem hohen Wassergehalt in dem entsprechenden Behälter. Wenn dies der Lagertank ist, hat die Schmelze dort womöglich einen zu hohen Wassergehalt für die Granulation.

Eine Rückführung der verdünnten Lösung in den Reaktor scheint optimal, vor allem deshalb, weil das Niveau des Reaktors dann nicht abgesenkt wird. Das Problem hier ist aber, dass die Schmelze dann schneller abkühlt und unter 145 °C Alarme auslöst.

8.4.2.2. Vorteile dieser Option

Man hat eine sichere Aussage über den $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze, was ja für den Stillstand der Anlage eine erhöhte Sicherheit bedeutet. Man kann den Reaktor weiterhin sauer betreiben ($\text{pH}_{1:10} \sim 2,8$) und benötigt keine Einrichtung zur Säurezugabe bei der Granulation (was bei neutralem oder alkalischem Betrieb nötig wäre).

9. pH-Erhöpfung in der Anlage

Nach sicherheitstechnischen Gesichtspunkten ist eine Erhöhung des $\text{pH}_{1:10}$ in der gesamten Anlage natürlich ein großer Wunsch. Die Risiken, die durch ein „sauer werden“ der Schmelze entstehen, wurden bereits besprochen. Auch die Möglichkeit, einem Kunden (SSE) eine Schmelze zu verkaufen, kann nur realisiert werden, wenn die Schmelze einen höheren $\text{pH}_{1:10}$ ($5 \div 7$) aufweist.

Es sollen nun die verschiedenen Apparate bezüglich einer Option der pH-Erhöpfung und pH-Kontrolle behandelt werden.

9.1. pH-Erhöpfung im Reaktor im normalen Betriebszustand

Die Erhöhung des $\text{pH}_{1:10}$ im Reaktor auf über 4,7 war aus Sicht der Sicherheit ein Wunsch der Betriebsleitung. Dass eine Erhöhung nicht unbedingt nötig ist, wurde bereits erörtert. Für einen potentiellen Kunden wäre jedoch eine alkalische Schmelze trotzdem erwünscht. Optional soll also die Möglichkeit bestehen, den Reaktor bei Stillstand der Düngerproduktion zur Produktion von alkalischer Schmelze in Betrieb zu nehmen.

Die Machbarkeit der pH-Erhöpfung im Reaktor ist gegeben durch die Erhöhung des pH-Sollwertes der Regelung auf etwa 9,5 oder durch Messung des pH-Wertes in der Schmelze und Regelung auf den gewünschten Wert. Die Löslichkeit für Ammoniak erlaubt einen $\text{pH}_{1:10}$ von mind. 6,3 in der Schmelze bei 1,1 bar und 160 °C (94%_{Gew}-ige Schmelze). Eine pH-Erhöpfung auf $\text{pH}_{1:10} \geq 4,7$ bedeutet, dass eine Erhöhung des pH-Sollwertes im Brüdenkondensat auf etwa 9,5 nötig ist. Ein positiver Nebeneffekt wäre eine stabilere Regelung mit weniger Überschwingungen. Noch höhere Sollwerte bewegen sich allerdings in einem zu flachen Bereich der pH-Kurve, was für die Regelung nicht geeignet ist (Sensitivitätseinbuße).

Der pH-Wert der Schmelze hat jedoch einen sehr großen Einfluss auf die Situation im Reaktor und zwar auf folgende Parameter:

- Löslichkeit von NH_3
- Reaktionszone
- Stickstoffverluste
- Strömungsgeschwindigkeit

Ein Betriebsversuch zur Charakterisierung der Einflüsse war geplant, konnte jedoch wegen der Befürchtung einer schlechteren Granulation bei höherem pH-Wert nicht durchgeführt werden.

Bei neutraler oder alkalischer Schmelze kann sich nur sehr wenig NH_3 lösen. Nicht gelöstes Ammoniak erzeugt einen größeren Auftrieb und erhöht die Strömungsgeschwindigkeit.

Um eine vollständige Flüssigphasenreaktion beizubehalten, muss der HNO_3 -Verteiler in Strömungsrichtung vor den NH_3 -Verteiler positioniert werden (z.B. im Fallrohr). Dann tritt flüssige Säure in die alkalische Schmelze und die Reaktion findet beim HNO_3 -Verteiler statt. Es gelangt eine leicht saure oder noch neutrale Schmelze zum NH_3 -Verteiler, wo ein Teil des NH_3 abreagiert, der Rest aber gelöst wird. Der Auftrieb des gasförmigen NH_3 sorgt dafür, dass die Umlaufrichtung beibehalten wird.

9.2. pH-Erhöpfung im Reaktor im Stillstand

Eine neutrale oder alkalische Schmelze ist für den Reaktor im Betriebszustand durchaus eine Option, jedoch im Stillstand schwieriger zu realisieren, obwohl gerade im Stillstand eine Gefahr vorhanden ist. Nach Abbildung 7-15 sinkt der $\text{pH}_{1:10}$ der alkalischen Schmelze ziemlich rasch unter 4,7. Da im Reaktorstillstand nicht 160 °C, sondern etwa 145 °C herrschen und Ammoniak nur an der Oberfläche entweichen kann, kann die Dauer größer sein, aber man kann davon ausgehen, dass nach einigen Stunden die Schmelze einen $\text{pH}_{1:10}$ von unter 3 aufweist. Das würde also bedeuten, dass man ständig mit Ammoniak neutralisieren müsste und Ammoniak ständig verloren geht. Aus dieser Sicht ist es nicht sinnvoll eine alkalische Schmelze herzustellen.

Der Vorteil der Eliminierung der Gefährdung durch Verunreinigungen bei alkalischer Schmelze kann aber durchaus den Nachteil der Ammoniakverluste aufwiegen. Daher wird die Möglichkeit, den Reaktor im Stillstand alkalisch zu halten, hier behandelt.

Die vorhandene Ammoniakzufuhreinrichtung ist nicht gut geeignet, den $\text{pH}_{1:10}$ konstant neutral oder alkalisch zu regeln, da eine feine Dosierung damit nicht funktioniert. Außerdem kann dort Ammoniak nur in den einen Schenkel eingeleitet werden. Eine Einleitung am Reaktorboden in beide Schenkel ist sinnvoll, wenn die Zirkulation gänzlich zum Erliegen kommt. Da immer eine geringe Zirkulation vorhanden ist, kann die Einleitung von Ammoniakwasser im Reaktorkonus funktionieren (ein Stutzen ist bereits vorhanden). Es handelt sich dabei um Wasser mit 24 %_{Gew} (25 %_{Mol}) Ammoniak. Dieses ist ein günstiges „Abfallprodukt“. Wenn der Reaktor beim Ausfahren alkalisch gestellt wurde, würden weniger als 20 l/h Ammoniakwasser genügen. Um eine Vermischung zu gewährleisten, sollte immer etwas Wasserdampf eingespeist werden.

Nebeneffekt ist die mitgeführte Wassermenge, die mangels Reaktionswärme dann in 10 Tagen die Konzentration der Schmelze auf 90 %_{Gew} verringern kann und auch für eine Abkühlung sorgt. Die Mantelheizung kann die Temperatur von 145 °C dann evtl. nicht mehr aufrechterhalten, wenn die Zirkulation zu gering ist und es kommt zu Alarmen. Problematisch ist die niedrige Konzentration jedoch nicht, da die 90%_{Gew}-ige Schmelze einen viel niedrigeren Schmelzpunkt hat.

Kontrolle des $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze im Stillstand sollte vorzugsweise kontinuierlich geschehen, sodass auch die Ammoniakzugabe entsprechend geregelt werden kann. Die Überwachungseinrichtung für die kontinuierliche pH-Messung mittels Verdünnung (Temperatur- und Leitfähigkeitsmessung) kann zusätzlich zur Bestimmung des Wassergehaltes dienen. Alternativ ist eine periodische Bestimmung des $\text{pH}_{1:10}$ am Reaktorboden möglich.

9.3. pH-Erhöpfung und Kontrolle im Laugentank

Im Laugentank kann ja im Stillstand der Anlage, wie bereits in Kapitel 7.5.3 besprochen, der $\text{pH}_{1:10}$ theoretisch bis 1,7 absinken. Im Normalbetrieb der Anlage gilt dieser Tank nicht als Lagertank, sondern als Prozesstank, dessen Inhalt kontinuierlich ausgetauscht wird. Eine pH-Erhöpfung im Reaktor verursacht im Betrieb, dass der pH-Wert hier auch erhöht ist. Durch den Eindampfer kann der pH-Wert etwas niedriger als im Reaktor sein. Eine pH-Erhöpfung in diesem Tank ist nur im Stillstand der Anlage relevant. Dann gilt dieser Tank als Lagertank. Die theoretische Lagerdauer beträgt bis zu 3 Wochen, eine Zeit in der die Schmelze sehr sauer werden kann. Der Tank sollte dann den Empfehlungen der EFMA [8], der Technischen Richt-

linien für Gefahrenstoffe TRGS 511 [9] sowie den Sicherheitsanforderungen für die Lagerung von AN [10] entsprechen.

9.4. Erhöhter pH-Wert bei Granulation

Bei der Granulation ist eine saure Schmelze bevorzugt. Eine pH-Erhöhung in der Anlage schafft Probleme bei der Granulation. Die Schmelze muss hier also wieder angesäuert werden. Dazu empfiehlt es sich, geringe Mengen konzentrierte Schwefelsäure im Messgefäß mit der Schmelze zu vermischen. Man gewinnt dabei außerdem ein härteres Korn, da sich Gipsanhydrit bildet und dieser die vorhandene Feuchtigkeit als Gips kristallin bindet. AN ist zwar auch sehr hygroskopisch, kann aber sein gebundenes Wasser bei niedriger Temperatur abgeben und auch wieder neues Wasser binden. Dadurch verändert es ständig die Struktur und schwächt das Granulat. Siehe dazu Kapitel 11.

10. Verluste in der Anlage

Stickstoffverluste treten in folgenden Apparaten auf: Reaktor, Eindampfer, Rührwerk Granulator und weiters im gesamten Trockenteil.

Produktverluste im Trockenteil (nicht konformes Granulat) können rezykliert werden, darum werden sie hier nicht als Verluste betrachtet. Die Menge an Umlaufgut darf natürlich nicht beliebig groß werden und kann zum Abschalten der Anlage führen.

Da es im Nassteil der Anlage (AN-Herstellung) zu Verlusten kommt, die im Betrieb selber nicht zurück gewonnen werden, werden diese mit ihren Abhängigkeiten nachfolgend beschrieben, mit der Absicht eine Optimierungsmöglichkeit zu erkennen. Es handelt sich dabei um folgende Größenordnung, hochgerechnet auf 200 Betriebstage im Jahr:

Ammoniakverlust: 30 ÷ 50 t/a
Nitratverlust: 90 ÷ 140 t/a

10.1. Stickstoffverluste im Reaktor

Die Brüden schleppen Gase (H_2O , NH_3 und HNO_3) mit. Sie gelangen zu den verschiedenen Vorwärmern und kondensieren, wobei NH_3 und HNO_3 dann im Wasser gelöst sind. Zusammen mit den Brüden aus dem Vakuumeindampfer landet das Kondensat schließlich im Tieftank, von wo es zu einer Werks-Neutralisationsanlage (nicht Teil des Betriebes) gepumpt wird. Die Neutralisationsanlage kann nur eine begrenzte Menge Ammonium oxidieren. Daher soll diese Stickstofffracht möglichst verringert werden.

10.1.1. Aerosole

Im Reaktor treten Stickstoffverluste in Form von Ammonium und Nitrat durch die Entstehung von Aerosolen im Ausdampfteil des Reaktors auf. Diese sind durch die hohe Temperatur von 160 °C, die sehr starke Dampfungwicklung und eine mögliche Verdampfung bereits im Steigrohr, besonders hoch. Ein Tropfenabscheider kann nur einen Prozentsatz der Verluste abscheiden. Je größer das Überschwingerhalten des Reglers ist, desto größer fallen die Aerosolverluste aus.

Eine mögliche Abhilfe verspricht Keleti [1] durch Einbau eines PTFE-Filters, der auch sehr feine Aerosoltröpfchen entfernen kann.

10.1.2. Reaktandenschlupf

Als Reaktandenschlupf bezeichnet man die Verluste durch nicht abreagierte Reaktanden, die an der Reaktionszone vorbeiströmen oder mangels Stoffaustausch mit Reaktionspartnern nicht in Kontakt kommen können. Bei nicht stöchiometrischen Reaktionen, also Reaktandenüberschüssen, ist natürlicherweise ein Teil der Reaktionsteilnehmer nicht abreagiert und tritt mit dem Produkt aus der Reaktionszone aus. Im vorliegenden Fall kann sich ein Teil der Überschüsse in der Schmelze lösen und gelangt durch die Zirkulation (Rückführung des Schlaufenreaktors) wieder in die Reaktionszone. Dieser Anteil ist aufgrund der großen Henrykonstanten jedoch begrenzt. Der nicht gelöste Überschuss wird mit den Brüden abgeführt.

Diese Verluste können sehr hoch sein, wenn der Regler zu starkem Überschwingen neigt. Das zeigt die Wichtigkeit der optimalen Einstellung der Reglerparameter.

Außerdem können die Strömungszustände für solche Schlupf-Verluste verantwortlich sein, wenn sie den Stoffaustausch in der Reaktionszone verhindern. Das Aufnahmevermögen für NH_3 und HNO_3 in der Schmelze kann durch ein größeres Umlaufverhältnis x_{Prod} erhöht werden.

10.1.3. Verluste durch Desorption von überschüssigen Gasen

Überschüssige Reaktanden können sich in der Schmelze lösen (bzw. absorbieren). An der Flüssigkeitsoberfläche geht ein Teil der gelösten Gase (HNO_3 , H_2O und NH_3) in die Gasphase über. Da immer nur einer der Reaktanden im Überschuss vorliegen kann, reagieren die desorbierten Reaktanden nicht ab, sondern werden aus dem Reaktor abgeführt. Je weiter man sich vom Äquivalenzpunkt ($\text{pH}_{1:10} = 4,7$) entfernt, desto größer ist dieser Anteil. Bei Überschreitung der Löslichkeit für die betreffenden Gase kommt es zu dem in Kapitel 10.1.2 besprochenen Schlupf.

10.1.4. Verluste durch Dissoziation von AN

Selbst wenn es gelänge, die Aerosolverluste und die Schlupfverluste zu eliminieren und die Schmelze neutral zu halten, so kommt es dennoch zu Verlusten aufgrund der Dissoziation des NH_4NO_3 zu NH_3 und HNO_3 . An der Flüssigkeitsoberfläche treten ein Teil dieser Gase aus der Schmelze aus. Bevorzugt ist dabei NH_3 aufgrund seines sehr hohen Dampfdruckes. Also auch bei saurer Schmelze mit $\text{pH}_{1:10} < 4,7$ gibt es Ammoniakverluste.

10.2. Gemessene Verluste im Reaktorkondensat

Tabelle 10-1 zeigt die Messresultate aus einer Probenreihe vom Reaktorkondensat.

Tabelle 10-1: Gemessene Stickstoffverluste im Reaktorkondensat

Datum	Reaktorlast	pH _{SP}	Messwerte		berechnet		berechnet	
			NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻		
t/h NH ₃			mg/l	mg/l	mol/h	% von Feed	mol/h	% von Feed
09.07.2010	2,0	6,5	1859	1631	503	0,43 %	119	0,10 %
09.07.2010	2,9	6,5	179	8716	70	0,04 %	922	0,54 %
16.08.2010	1,3	4,2	827	3712	145	0,19 %	176	0,23 %
16.08.2010	1,9	x ¹⁾	357	5282	92	0,08 %	366	0,33 %
16.08.2010	2,2	4,2	295	3198	88	0,07 %	257	0,20 %
16.08.2010	2,3	x ²⁾	5648	712	1756	1,30 %	60	0,04 %
16.08.2010	2,4	4,2	1083	4078	351	0,25 %	357	0,25 %
16.08.2010	2,5	5,6	1585	3542	536	0,36 %	323	0,22 %
16.08.2010	2,6	5,6	1135	4019	399	0,26 %	381	0,25 %

x¹⁾ saurer Betrieb (Manuelle Erhöhung der Säurezufuhr)

x²⁾ alkalischer Betrieb (Manuelle Verringerung der Säurezufuhr)

Die schattierten Zeilen zeigen die Analysenergebnisse von Proben, welche bei stationären Betriebszuständen genommen wurden. Die restlichen Ergebnisse stammen von Proben, die beim Einfahren des Reaktors genommen wurden.

Im sehr sauren Betrieb betragen die Ammoniumverluste nur 0,08 % des NH₃-Feed und im sehr alkalischen Betrieb betragen die Nitratverluste nur 0,04 % des HNO₃-Feed. Daraus kann gefolgert werden, dass die maximalen Aerosolverluste in dieser Größenordnung liegen. Dass die Stickstofffracht bei stationärem Betrieb 5 bis 10mal höher liegt, liegt daran, dass es im Normalbetrieb zu ständigen Milieuwechselln kommt. Die Proben sind Sammelproben und wurden über einen Zeitraum von 5 min gesammelt.

Die Analysenergebnisse deuten darauf hin, dass es möglich sein kann, bei einer Fahrweise am Äquivalenzpunkt die Verluste von Ammonium und Nitrat gering zu halten. Die Fahrweise am Äquivalenzpunkt kann durch eine stabilere Regelung erreicht werden. Über den eingestellten pH_{SP} kann man also einen Einfluss auf die Art der Verluste (Nitrat oder Ammonium) und die Höhe der Verluste ausüben. Für die ARA sind Nitratverluste willkommen, Ammonium ist jedoch ein Kostenfaktor (1,114 SFr/kg per 28.4.2010).

10.3. Stickstoffverluste im Eindampfer

Im Vakuumeindampfer wird wegen des niedrigen Druckes nochmals NH₃ und HNO₃ aus der Schmelze desorbiert. Dieses wird zusammen mit dem ebenfalls aus der Schmelze desorbierten Wasserdampf im Sprühkondensator mit Brüdenkondensat absorbiert und gelangt ebenfalls in den Tieftank.

Proben des Eindampferkondensates wurden nicht analysiert. Ein Vergleich von Gesamtkonzentration an Ammonium und Nitrat im Tieftank (Tabelle 10-2) zur Konzentration im Reaktorkondensat (Tabelle 10-1) zeigt, dass im Eindampfer nochmals Stickstoffverluste auftreten, diese aber geringer ausfallen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Verluste im Reaktor als Folge des Schwingverhaltens des Reglers so hoch sind.

Tabelle 10-2: Gemessene Stickstoffkonzentration im Tieftank

Datum	Reaktorlast t/h NH ₃	pH _{SP}	Messwerte		berechnet		berechnet	
			NH ₄ ⁺ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	NH ₄ ⁺ mol/h % von Feed	NO ₃ ⁻ mol/h % von Feed		
09.07.2010	1,80	6,5	10549	619	2726	2,57 %	43	0,04 %
09.07.2010	2,00	6,5	4634	797	1324	1,13 %	61	0,05 %
09.07.2010	2,90	6,5	2221	1600	909	0,53 %	177	0,10 %
09.07.2010	3,00	6,5	817	4624	345	0,20 %	528	0,30 %
09.07.2010	3,00	6,5	800	2567	338	0,19 %	293	0,17 %

x¹⁾ saurer Betrieb (Manuelle Erhöhung der Säurezufuhr)

x²⁾ alkalischer Betrieb (Manuelle Verringerung der Säurezufuhr)

10.4. Abhängigkeit der Verluste vom pH-Wert

Über die Henry-Gesetzmäßigkeit kann abgeschätzt werden, bei welchem pH_{1:10} der Stickstoffverlust gering gehalten werden kann. Hierbei wird die Dissoziationskonstante wie in Gl. C-30 (im Anhang) berechnet verwendet. Wir nehmen an, dass diese nicht vom pH-Wert der

Schmelze abhängt. Somit kann berücksichtigt werden, dass auch bei saurer Schmelze Ammoniak verloren geht und bei alkalischer Schmelze HNO_3 entweicht. Die Ergebnisse der Berechnungen zeigt Abbildung 10-1. Dies ist eine Gleichgewichtsberechnung. Die Verarmung an Reaktandenüberschüssen durch die Desorption ist nicht berücksichtigt, da dies eine kinetische Betrachtung erfordern würde.

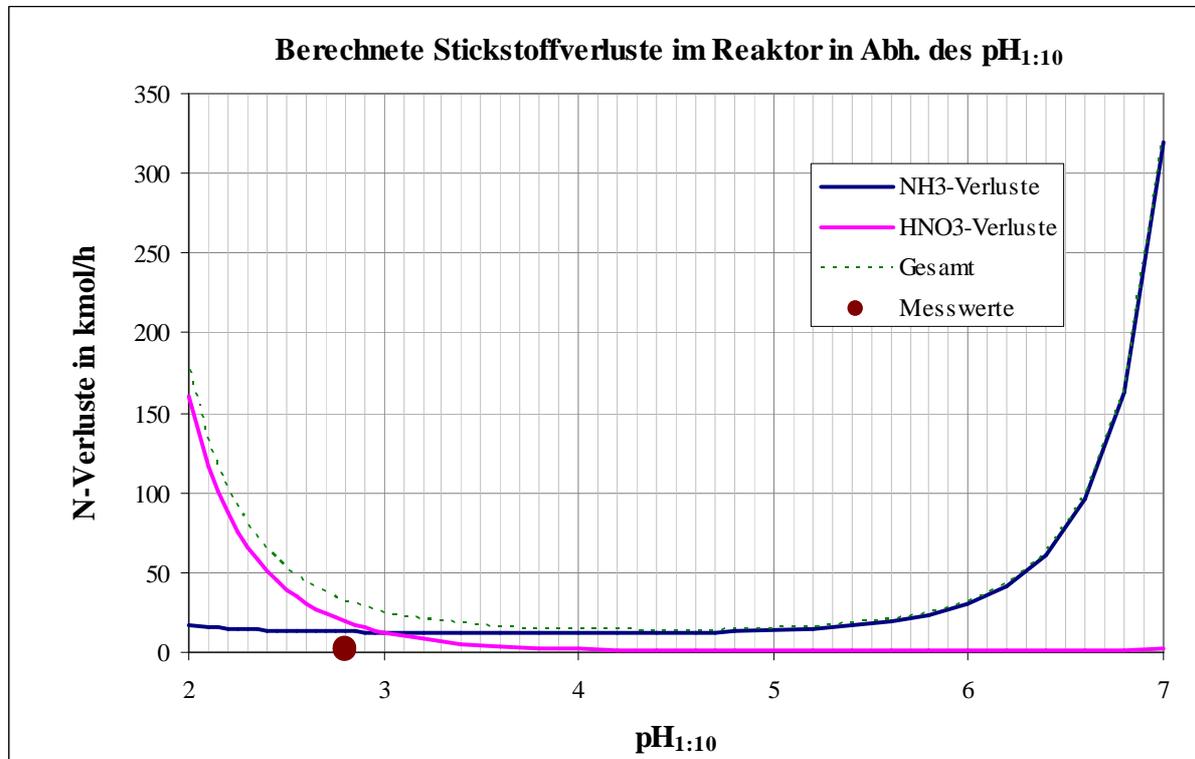


Abbildung 10-1: Berechnung der Stickstoffverluste im Reaktor bei 3 t/h NH_3 -Zufuhr

Auch wenn die Berechnung die Praxis nicht genau widerspiegelt, erkennt man doch, dass es eine Möglichkeit gibt, die Verluste über den pH-Wert zu steuern. Ein Optimum dürfte sich also im Bereich von $\text{pH}_{1:10} = 4 \div 5$ ergeben. Das gilt allerdings nur dann, wenn dieser $\text{pH}_{1:10}$ auch stabil gehalten werden kann, wenn also nur geringe Schwingungen erlaubt werden.

Der Reaktor wird derzeit bei einem $\text{pH}_{1:10}$ von ungefähr 2,8 betrieben. Dort betragen die Verluste < 2 kmol/h (Siehe Tabelle 10-1).

Die Aerosolverluste, die z.T. durch die ständigen pH-Schwankungen durch den Regler verursacht werden, können durch Variation des pH-Sollwertes selber nicht verringert werden. Nur dann, wenn der Regler sich stabilisieren lässt, sodass kein ständiger Milieuwechsel im Reaktor passiert, können Gasstöße (Siehe auch „Schnaufen“ des Reaktors; Kapitel 12) verhindert werden und in Folge auch die Aerosolverluste.

10.4.1. Verluste im Rührwerk

Im Rührwerk entsteht Ammoniak durch die Reaktion von Ammoniumnitrat und Karbonaten (aus Kalk und Dolomit). Diese Reaktionen werden in Gl. 10-3 und Gl. 10-4 gezeigt. Ein Entlüftungsrohr erlaubt es, dass die entstehenden Gase über Dach abgeführt werden. Die Verluste sind hier jedoch recht gering und treten hauptsächlich bei Herstellung von Dolomit- oder

Kalk-Düngern auf. In der Vergangenheit wurden die Gase mit H_2SO_4 oder H_3PO_4 absorbiert (vgl. [35]). Weil die Ammoniakmenge jedoch sehr gering war, wurde dies wieder eingestellt. Eine zeitlang wurde auch H_2SO_4 im Rührwerk selber zugegeben, aber wegen starker Schaumbildung und geringem Effekt ebenfalls wieder abgestellt.

10.4.2. Verluste im Granulator und Trockenteil

Wie bereits besprochen kann auch bei saurer Schmelze NH_3 gelöst vorliegen, da die Dissoziationsreaktion solches entstehen lässt. Ein großer Teil des entstehenden Ammoniaks resultiert jedoch aus Reaktionen von AN mit Karbonaten (Gl. 10-3 und Gl. 10-4). Sämtliches im „down stream“-Prozess entstehende NH_3 gelangt in den Warmluftkamin. Dort wird die höchste NH_3 -Emission erwartet. Messwerte gehen hier bis 60 ppm.

Diese Emissionen sind nicht nur aus Sicht der Verluste bedeutsam, sondern vor Allem, weil sie die Luftreinhalteverordnung (LRV) [25] überschreiten. Diese schreibt einen Grenzwert von 30 mg/m^3 für einen NH_3 -Massenstrom von mehr als 300 g/h vor. In der LRV sind die genauen Analysenvorschriften angeführt. Eine Messung vom 20. April 2009 wurde entsprechend durchgeführt und ergab 35 mg/m^3 . In weiterer Folge wurden die Emissionen mit einem Drägerröhrchen gemessen.



Abbildung 10-2: Messung der NH_3 -Konzentration in der Abluft aus den Warmluftzyklonen mit Drägersystem

Position der Messung war eine Öffnung beim Warmluftkamin (Abbildung 10-2). Es wurden jeweils 10 Hübe mit der Dräger-Pumpe vollzogen.

Luftstrom (feucht) : $\sim 38000 \text{ Bm}^3/\text{h}$

Tabelle 10-3: Ergebnisse der NH₃-Emissionsmessung mit Drägerröhrchen

Datum & Uhrzeit	Messwert ppm	NH ₃ kg/h	pH _{SP}	Last t/h NH ₃	Dünger	T °C
09.07.2010 09:45	55	1,2	5,7	3,0	AMS 27,5 % (Schiefer)	75
15.07.2010 12:17	50	1,1	5,6	3,0	AMS 27,5 % (Schiefer)	85

Diese Verluste können sich noch erhöhen, wenn Kalk- oder Dolomiddünger produziert werden.

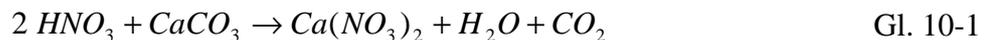
Aufgrund der Tatsache, dass die LRV hier überschritten wird und das etwa 200 Tage im Jahr, sollte eine Maßnahme getroffen werden, diese Emissionen zu verringern. Eine Möglichkeit könnte eine zusätzliche Ansäuerung der Schmelze vor der Mineralmehlzugabe sein. Diese Praktik wird in anderen Anlagen mit Schwefelsäure und Phosphorsäure durchgeführt. Dabei handelt es sich jedoch meist um Anlagen mit einem vorhandenen Wäscher (Absorber) und die Säurezugabe dient da hauptsächlich der verbesserten Granulation.

10.4.2.1. Reaktionen bei der Granulation

10.4.2.1.1. Reaktionen mit Carbonaten

Es kommt zu verschiedenen Reaktionen bei Zugabe von Kalkstein oder Dolomit:

Bei Vorhandensein von überschüssiger HNO₃ (pH-Wert niedrig) finden hauptsächlich folgende Reaktionen statt:



Die Hauptreaktionen, die beim Granulationsprozess auch bei neutraler Schmelze stattfinden sind:



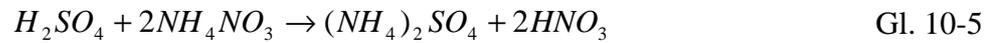
Diese Reaktion ist der Hauptverursacher von NH₃-Emissionen und nicht wie vermutet die neutrale Schmelze selbst. Erst wenn die Schmelze einen pH_{1:10} > 4,7 hat, verursacht das überschüssige NH₃ ebenfalls zusätzlich Emissionen.

10.4.2.1.2. Abhilfe durch Zugabe von Schwefelsäure

Die Risiken bei der Säurezugabe wurden bereits in Kapitel 7.4.2.2 behandelt. Da man durch Erhöhung des pH-Wertes der Schmelze das Risiko der sauren Schmelze in der Anlage verrin-

gern will, muss man vor der Granulation die Schmelze wieder ansäuern, um NH₃-Emissionen und schlechte Granulation zu verhindern.

Eine Ansäuerung mit Schwefelsäure vor der Granulation wird üblicherweise weniger zur Vermeidung von NH₃, sondern mehr zur vermehrten Bildung von (NH₄)₂SO₄ durchgeführt.



(NH₄)₂SO₄ ist wie NH₄NO₃ ebenfalls hygroskopisch, und bindet die enthaltene Feuchtigkeit. Durch Zugabe von H₂SO₄ bildet sich also das Ammoniumsulfat und entzieht dem System Wasser. Dadurch können die Reaktionen in Gl. 10-3 und Gl. 10-4 kaum stattfinden und es entweicht weniger Ammoniak.

Bei der Säurezugabe ist jedenfalls die Gefährdung durch einen zu niedrigen pH-Wert zu berücksichtigen und dagegen abzusichern.

11. Exkurs: Granulatqualität

Im Juni und Juli 2010 gab es Reklamationen eines Kunden, dass der Dünger sich verbacken hat. Da diese Probleme seit Herbst 2009 wiederholt aufgetreten sind, wurde vermutet, dass die Erhöhung des pH_{SP} im Brüdenkondensat von 5,6 auf 6,5 als Ursache in Frage kommt. Der $\text{pH}_{1:10}$ der Schmelze hat sich geringfügig von 2,7 auf 2,9 erhöht. Dass es Zusammenhänge zwischen pH-Wert und Granulatqualität gibt, liegt auf der Hand, da die freie Säure mit Bestandteilen des Gesteinsmehls reagieren kann. Freies Ammoniak würde bevorzugt mit freier Säure reagieren und erst wenn viel Ammoniak entwichen ist, reagiert die Säure irreversibel mit den Gesteinkomponenten.

Anbackungen von AN-Granulaten sind meist Folgen der kristallinen Umwandlung von AN bei Durchwanderung von Thermozyklen (Temperaturunterschiede zwischen Tag und Nacht). Das Auftreten der verschiedenen kristallinen Phasen, die Polymorphie von AN, wird nachfolgend kurz beschrieben.

11.1. Polymorphie von festem NH_4NO_3

Ammoniumnitrat kann bei atmosphärischem Druck in mindestens fünf verschiedenen kristallinen Phasen vorkommen. Diese weisen jeweils unterschiedliche Dichten und spezifische Enthalpien auf. Die kristallinen Phasen werden mit römischen Ziffern zur Identifizierung benannt. Alle diese Phasen sind bei bestimmten Temperaturen stabil. Bei Raumtemperatur ist die Phase IV stabil. (vgl. [14])

Tabelle 11-1: Phasen von NH_4NO_3 (Datenquelle: [14])

Phase	ρ kg/m ³	ΔT °C	C_p kJ/(kg·K)	Löslichkeit in H ₂ O %Gew
fl (flüssig)	1435	169,6		
c (kubisch) I	1558 ÷ 1595	169,6 ÷ 125,2 ÷ 2,00	100 ÷ 96,1
c (tetragonal) II	1634 ÷ 1658	125,2 ÷ 84,2	1,90 ÷ 1,85	96,1 ÷ 87,4
c (orthorhombisch) III	1631 ÷ 1653	84,2 ÷ 32,2	1,62 ÷ 1,49	87,4 ÷ 70,9
c (orthorhombisch) IV	1718 ÷ 1748	32,3 ÷ -16,9	1,77 ÷ 1,57	70,9 ÷ 42,3
c (tetragonal) V	1698 ÷ ...	< -16,9		

fl...flüssig

c...kristallin

ΔT ...Temperaturbereich in dem die Phase stabil ist

11.1.1. Stabile Phasenübergänge

Bei kontinuierlicher Abkühlung durchwandert das Ammoniumnitrat alle fünf kristallinen Phasen I bis V jeweils unter Änderung seiner Dichte und seiner spezifischen Enthalpie (Siehe Abbildung 11-1 und Abbildung C-2 im Anhang). Tabelle 11-2 zeigt die Phasenübergänge und die Übergangsenthalpien.

Tabelle 11-2: Phasenübergänge von AN bei normaler Abkühlung (Datenquelle: [14])

Phasenübergang	Übergangstemperatur °C	Übergangswärme kJ/kg
fl → I	169,6	70,13 ÷ 76,62
I → II	125,2	55,48
II → III	84,2	16,87
III → IV	32,3	21,27
IV → V	-16,9	5,90

11.1.2. Metastabile Phasenübergänge

Der Übergang von III nach IV geht sehr schnell und ohne Verzögerung. Es kann aber sein, dass der Übergang von II nach IV direkt, ohne Durchwanderung von III erfolgt. Dies wäre der Idealfall und passiert bei trockenem AN auch großteils.

Es gibt also zusätzlich zu den 4 stabilen Übergängen V→IV, IV→III, III→II, II→I einen metastabilen Übergang IV→II. Dieser Übergang passiert bei etwa 51 °C und nur bei sehr trockenem AN.

Formen II und IV haben sehr ähnliche Strukturen, die sich nur durch die Orientierung der NO₃-Ebenen unterscheiden. Form III ist sehr unterschiedlich zu diesen beiden. Der direkte Übergang II→IV passiert also einfach durch Rotation der NO₃-Planaren. (vgl. [14])

Tabelle 11-3: Direkter Übergang II zu IV (Datenquelle [14])

Phase	ΔT °C	ρ kg/m ³	Übergangswärme kJ/kg	C _p kJ/(kg·K)
II	84,2 ÷ 51	1658 ÷ 1672		1,85 ÷ 1,80
II → IV	51		23,28	
IV	51 ÷ -16,9	1709 ÷ 1748		1,85 ÷ 1,57

ΔT...Temperaturbereich in dem die Phase stabil ist

Wenn AN Feuchtigkeit enthält, kommt es zu dem Übergang Phase IV nach Phase III, welcher die Hauptursache für schlechte Granulatqualität und Anbackungen ist.

Tabelle 11-4: Übergang II zu III bei 51 °C und III zu IV bei 32,2 °C (Datenquelle [14])

Phase	ΔT °C	ρ kg/m ³	Übergangswärme kJ/kg	C _p kJ/(kg·K)
II	84,2 ÷ 51	1658 ÷ 1672		1,85 ÷ 1,80
II → III	51		5,90	
II	51 ÷ 32,2	1645 ÷ 1653		1,54 ÷ 1,49
III → IV	32,2		21,27	
IV	32,2 ÷ -16,9	1718 ÷ 1748		1,77 ÷ 1,57

11.1.3. Dichte von festem Ammoniumnitrat

In Abbildung 11-1 erkennt man, dass bei dem normalen Phasenübergang von Phase IV auf III ein größerer Dichtesprung erfolgt. In Wirklichkeit ist der Sprung jedoch nicht so steil, wie dargestellt. Dieser Übergang findet bei leicht feuchtem AN immer statt. Gelingt es jedoch das

AN sehr trocken zu halten (durch hygroskopische Zusätze), kann der Übergang von IV direkt auf II erfolgen.

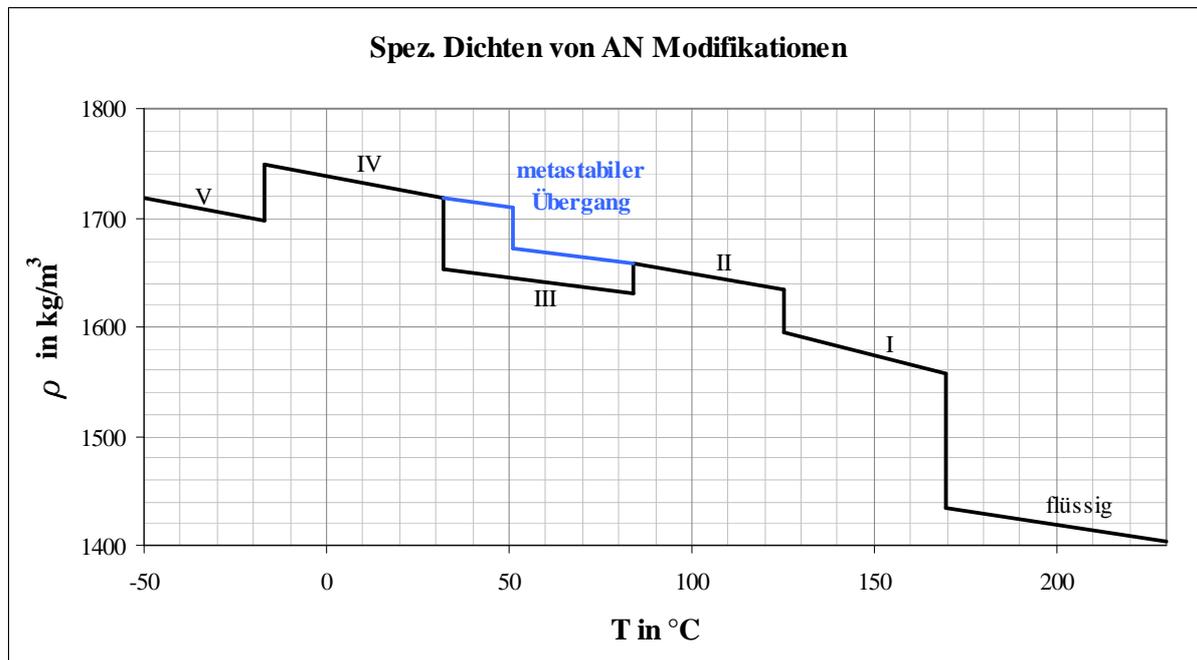


Abbildung 11-1: spez. Dichte von AN-Phasen (100%-AN) (Datenquelle: [14])

11.2. Einfluss von Feuchte und Abhilfe durch Zusätze

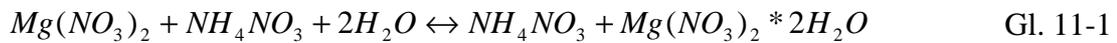
Die Produkte der Reaktion von HNO_3 mit den Gesteinskomponenten sind meist hygroskopische Moleküle. Da sie aber oft ihr gebundenes Wasser erst bei höheren Temperaturen abgeben können, entnehmen sie dem Granulat und somit dem Ammoniumnitrat die Feuchte. Trockenes Ammoniumnitrat durchwandert bei normalen Thermozyklen nicht die Phase III und erfährt also keine großen Volumenänderungen unterhalb 50 °C. Es kommt nicht zu Rissen und das Galoryl wird ebenfalls nicht zersetzt. Nur in Anwesenheit von Feuchte kann Ammoniumnitrat dissoziieren und sauer werden, wenn Ammoniak entweicht. Es ist also sehr wichtig, dass Ammoniumnitrat trocken gehalten werden kann. Da dies in der Praxis nicht gut möglich ist, da immer Luftfeuchte vorhanden ist, sind hygroskopische Moleküle im Granulat selber erwünscht. Bei einigen Zusätzen können diese automatisch durch die Reaktion entstehen oder sie sind bereits in den Zusätzen enthalten.

Kiiski [26] hat sich in seiner Dissertation sehr ausführlich mit der Thematik beschäftigt. Zwei Substanzen, die sich vorteilhaft auf die Granulatqualität auswirken, werden nachfolgend kurz besprochen.

11.2.1. Magnesiumnitrat

Ein Beispiel für ein Trockenmittel, das durch die Reaktion von HNO_3 oder NH_4NO_3 mit MgCO_3 oder MgO im Dolomit entsteht ist $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Bei der Reaktion mit NH_4NO_3 entsteht Ammoniak, weswegen eine saure Schmelze bevorzugt ist. Ist mehr als 5 %_{Gew} $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ im Granulat enthalten, ist die Phase IV bis über 50 °C vorherrschend, statt 32 °C bei reinem AN.

Ein Molekül $Mg(NO_3)_2$ kann 6 Moleküle Wasser binden (vgl. [26]). Die Schmelzpunkte von Magnesiumnitrat-Hydraten liegen zwischen 90 °C und 124 °C. Ammoniumnitrat erstarrt bereits ab 169 °C. Beim Auskristallisieren der Granulate kommt zu Zonen, mit reinem Magnesiumnitrat, da dieses erst bei niedriger Temperatur erstarrt.



Problematisch wird Magnesiumnitrat bei höheren Wassergehalten, ab etwa 1 %. Daher ist die kritische relative Luftfeuchte für offenes Gut etwa bei 10 %, was im Normalfall kaum eingehalten werden kann (vgl. [26]). Calciumnitrat hat übrigens ähnliche Eigenschaften und entsteht bei Kalksteinzugabe.

11.2.2. Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ oder Schwefelsäure H_2SO_4

Ammoniumsulfat (AS) kann als solches zugegeben werden oder durch Zugabe von Schwefelsäure entstehen. Herr Luc Vanmarcke (Vanmarcke Consultancy, Belgium) empfiehlt die Zugabe von geringen Mengen $(NH_4)_2SO_4$, alternativ zu Schwefelsäure oder ergänzend dazu. Mit dem Ammoniumsulfatgehalt kann die Übergangstemperatur von Phase IV zu III von 32 °C (kein AS) auf 51 °C (~ 5 %_{mol} AS) verschoben werden. Bei mehr als 6 %_{mol} AS-Gehalt findet kein Übergang zur Phase III mehr statt, sondern bei einer Erwärmung über 51 °C geht AN direkt von Phase IV in II über (vgl. [26]).

Die Menge an benötigtem AS geht also bis etwa 6 %_{Gew}. Üblicherweise wird für einen CAN (Kalkdünger) 0,1 ÷ 2,0 %_{Gew} AS (bezüglich Kalkstein) zugegeben.

12. „Schnaufen“ des Reaktors

Etwa 40 bis 50mal pro Minute hört man ein Zischen oder „Schnaufen“ aus dem Reaktor. Dieses war früher wohl sehr viel intensiver, was aus diversen BVE-Berichten hervorgeht und man wollte versuchen, dieses Verhalten zu unterdrücken. Man vermutete, dass dies zu Schäden am Gerüst der Anlage führen könnte. Es gelang, dieses „Schnaufen“ durch Umbau des Überlaufes und Veränderung des NH_3 -Verteilers, zu dämpfen, sodass es derzeit kaum mehr wahrnehmbar ist. Ein Zusammenhang der Lochzahl des NH_3 -Verteilers wurde vermutet, konnte jedoch nicht bestätigt werden, da bei unterschiedlicher Last das „Schnaufen“ wieder zurückkehrte. Den größten Einfluss hatte wohl der Überlauf, der das Niveau bestimmt. Er wurde nun oberhalb des tangentialen Einlaufrohres angebracht.

Bei Lasten unter 2,8 t/h Ammoniakzufuhr ist das Zischen deutlich vernehmbar. Bei 3,0 t/h kann man nur am Manometer in der NH_3 -Zuleitung erkennen, dass es diese Schwingungen noch gibt.

Zollinger [34] erklärt die Schwingungen folgendermaßen (Siehe dazu Abbildung 12-1): Ammoniak tritt in kleinen Bläschen in die Schmelze ein. Die Bläschen koaleszieren zu einer großen Blase, welche aufsteigt und Flüssigkeit verdrängt. Diese Blase wird immer kleiner durch Lösen in der Schmelze und verschwindet dann möglicherweise gänzlich, wodurch die verdrängte Schmelze wieder verlangsamt oder sogar zurückfällt. Die Strömung bezeichnet man je nach Charakter als Schirmlasenströmung, Kolbenströmung oder Pfropfenströmung. Zollinger ordnet den Fall im AMS-Reaktor an die Grenze zwischen Schirmlasenströmung und Kolbenströmung ein.

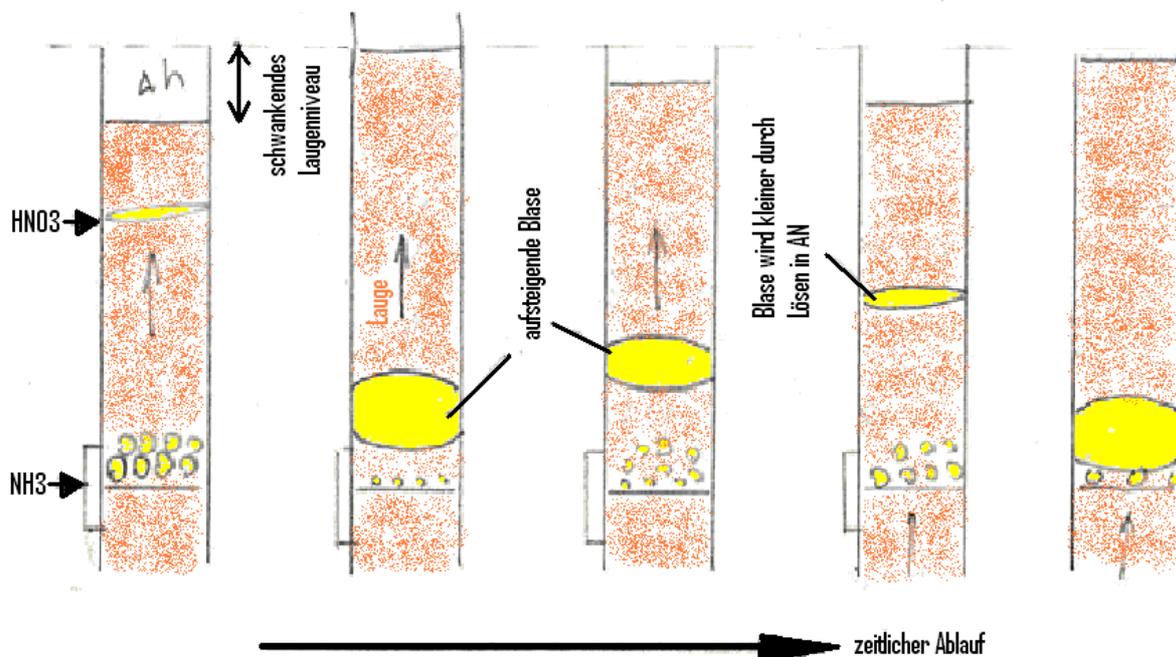


Abbildung 12-1: Blasenhypothese nach Zollinger (vgl. [34])

Die Stabilität der Blasen kann man über die Weber-Zahl We und die Froude-Zahl Fr beschreiben.

$$We = \frac{v_B^2 \cdot \rho_l \cdot d_B}{\sigma} \quad \text{Gl. 12-1}$$

$$Fr = \frac{v_B^2 \cdot \rho_l}{d_B \cdot \Delta\rho \cdot g} \quad \text{Gl. 12-2}$$

$$\frac{We}{Fr} = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot d_B^2}{\sigma} \quad \text{Gl. 12-3}$$

Die Blasen sind stabil für $We/Fr > 9$. Darunter zerfallen sie. Die Oberflächenspannung der Schmelze beträgt etwa 0,09 N/m. In unserem Fall sind also Blasen mit einem Durchmesser von $d_B > 8$ mm sicher stabil.

Diese Hypothese von Zollinger ist im Grunde plausibel. Ein zusätzlicher Effekt verstärkt dies möglicherweise noch:

Die Verdampfung von Wasser aus der Schmelze beginnt normalerweise erst im Ausdampfteil, kann jedoch bei höherer Temperatur bereits im tangentialen Einlaufrohr beginnen. Wenn dort viel Dampf entsteht, wird die Schmelze im Steigrohr kurzzeitig zurückgedrängt, was auch für die Gasblasen zutrifft. Diese wirken diesem Druck jedoch entgegen und die Schmelze wird wieder beschleunigt. Einflüsse auf dieses „Siedeniveau“ (Beginn der Wasserverdampfung) hat die Reaktorlast, der Druck im Reaktorkopf und die Temperatur der Schmelze oberhalb des HNO_3 -Verteilers. Die Temperatur ist zwar geregelt, jedoch nur bei A241TC58. Sie kann oberhalb höhere Werte annehmen und beim Einfahren ist sie niedriger.

Mögliche Abhilfen:

Wie man in Abbildung 5-11 bis Abbildung 5-13 erkennt, ist die Verteilung der Reaktion vom pH-Wert und von der Last abhängig. Um diese Blasenkoaleszenz zu vermeiden, sollte die Reaktion entweder vollständig beim NH_3 -Verteiler stattfinden oder die Strömungsgeschwindigkeit der Schmelze so hoch sein, dass NH_3 gleichmäßig gelöst oder als Bläsenschwarm nach oben strömt. Ersteres ist bei einer gesteigerten Reaktorlast ($> 3,0$ t/h NH_3) und einem $\text{pH}_{\text{SP}} = 6,5$ bereits gegeben, bei niedriger Last sollte der pH_{SP} verringert werden. Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ist ohne Pumpe schwierig zu realisieren, kann aber vermutlich bei höherem pH-Wert erreicht werden.

Falls die Dampfung bereits im Steigrohr beginnt, kann die Temperaturregelung eine Abhilfe verschaffen. Wenn der Gasanteil beim NH_3 -Verteiler für das „Schnaufen“ verantwortlich ist, kann man über den $\text{pH}_{1:10}$ eine Verbesserung herbeiführen.

Man muss aber erwähnen, dass dieses „Schnaufen“ im Normalbetrieb kaum mehr vorkommt und eine Gegenmaßnahme nicht unbedingt erforderlich ist.

13. Reaktorstöße

Die tatsächliche Herkunft der beunruhigenden Reaktorstöße konnte nicht eindeutig eruiert werden. Es gibt mehrere mögliche Ursachen, die alle mit der Entstehung oder dem plötzlichen Verschwinden von großen Gasmengen zu tun haben. Heftige Reaktorstöße treten hauptsächlich dann auf, wenn der Reaktor sauer eingefahren wird oder eine längere Zeit sauer betrieben wurde. Es gibt aber auch sanftere Stöße, die während des Betriebes, jedoch hauptsächlich (oder ausschließlich) beim Einfahren auftreten. Obzwar die Herkunft der Stöße nicht ganz geklärt ist, weiß man, dass bei einer neutralen, bzw. nur leicht sauren Schmelze keine solchen Stöße auftreten. Deshalb wird empfohlen die Schmelze immer neutral zu halten, was im Stillstand mit Ammoniak-Wasser realisiert werden kann. Die Heftigkeit der Stöße ist umso größer, je größer die Ammoniakzufuhr ist.

Einige mögliche Ursachen:

- a) HNO_3 -Verdampfung und Gasphasenreaktion mit NH_3
- b) H_2O -Verdampfung
- c) Gasförmiger NH_3 -Feed und folgende sehr schnelle Abreaktion des NH_3

Zu a) Bei sehr saurer Schmelze ist sehr viel HNO_3 in der Schmelze gelöst. Das Gleichgewicht liegt auf Seiten HNO_3 und nicht auf Seiten der dissoziierten Form. Normalerweise entweicht das durch Dissoziation gebildete HNO_3 an der Oberfläche ebenso wie NH_3 (ungefähr äquimolar). Am Reaktorboden, wo höherer Druck herrscht, ist die Löslichkeitsgrenze jedoch noch nicht überschritten. Wenn nun Ammoniak gasförmig in den Reaktor eintritt, reagiert dieses sofort ab. Tritt allerdings eine sehr große Menge Ammoniak ein, ist nicht genug HNO_3 beim NH_3 -Verteiler vorhanden und Ammoniak bildet eine Blase, die aufsteigt. Wenn nun oberhalb des NH_3 -Verteilers eine neutrale Schmelze bereits vorherrscht und noch keine Säure zugeführt wird, kann die Blase unter Umständen ungelöst in den Ausdampfteil gelangen und dort mit gasförmigem HNO_3 in einer Gasphasenreaktion abreagieren. Dass dort HNO_3 als solches in der Gasphase existiert, ist im Gleichgewicht eher nicht möglich, da dann auch NH_3 gasförmig austreten würde und mit HNO_3 wieder zu NH_4NO_3 reagieren müsste. Ist jedoch genügend Vermischung vorhanden, kann sich ein Gleichgewicht nicht einstellen und es kann mehr HNO_3 verdampfen als NH_3 . Dass es plötzlich zu einer HNO_3 -Verdampfung kommen kann, liegt an dem sinkenden Druck beim Aufsteigen der Schmelze. Die verdampfende HNO_3 -Menge steigt auf und gelangt in den Ausdampfteil, wo sie verharrt, bis Ammoniak dazukommt.

Theoretisch sind diese Stöße immer dann möglich, wenn die Schmelze sehr sauer ist, sei es aufgrund der langen Lagerdauer (Dissoziation) oder der überhöhten Säurezugabe (beim Einfahren üblich). Auch eine Fehlfunktion der pH-Elektrode oder der variierende Druck im NH_3 -Tank (B184) kann für überhöhte Säurezugabe im regulären Betrieb zuständig sein. Es wird daher empfohlen, zumindest eine zweite pH-Elektrode einzubauen und den NH_3 -Druck immer konstant zu halten.

Zu b) Theoretisch können durch die zugeführte Wärme bei der Reaktion von 1 mol NH_3 etwa 4 mol H_2O verdampft werden. Bei weniger saurem Betrieb und geringer Umlaufgeschwindigkeit findet nur ein geringer Teil der Reaktion beim NH_3 -Verteiler statt. Die Schmelze erwärmt sich nur geringfügig. Bei sehr niedrigem $\text{pH}_{1:10}$ und höherer Umlaufgeschwindigkeit kann jedoch mehr NH_3 reagieren und die Temperatur der Schmelze erhöhen. Wenn nun die Schmelze durch die Zugabe von Dampf im Stillstand mit H_2O gesättigt war, bedeuten einige

°C Erwärmung und der niedrigere Druck beim Aufsteigen, dass es zu einem plötzlichen „Siedeverzug“ kommt. Die entwickelte Dampfmenge verursacht dabei einen heftigen Stoß.

Zu c) Ammoniak tritt in solcher Menge in die sehr saure Schmelze, dass vorerst nur ein Teil abreagiert und der Rest nur erwärmt wird und sein Volumen vergrößert. Dieses Gas kann dann zu einer Blase koaleszieren und verdrängt sehr viel Flüssigkeit. Die Blase steigt auf, wo sie spätestens beim statischen Mischer instantan abreagiert (ähnlich der Blasenhypothese von Zollinger in Abbildung 12-1).

14. Empfehlungen zur möglichen Prozessoptimierung

14.1. Messung des $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze und Regelung über diese Größe

In Kapitel 8.4.2 wurde die Realisierung einer pH-Messung der Schmelze besprochen. Diese Ausführung wird unbedingt empfohlen, da damit eine Aussage über den wirklichen $\text{pH}_{1:10}$ in der Schmelze möglich ist. Es gelingt auch eine Stabilisierung der Regelung. Als optimale Position für die Eingangsgröße der Regelung ist allerdings der Reaktorboden weniger geeignet und die Messung sollte etwas über dem zweiten höher gelegenen statischen Mischer angebracht werden.

14.2. Kondensat aus Eindampfer in Reaktor zurückführen

Die Brüden aus dem Eindampfer haben einen recht hohen Gehalt an Ammonium und Nitrat. Diese Dämpfe werden derzeit mit Brüdenkondensat absorbiert und in den Tieftank geführt. Es kann sich lohnen, diese Dämpfe in den Reaktor zu führen, wo sie durch die saure Schmelze schnell absorbiert werden können. Energetisch ist dies ein kleiner Nachteil, da das mitgeführte Wasser verdampft werden muss. Die Reaktion liefert jedoch genug überschüssige Wärme, sodass hier keine Energie von außen zugeführt werden muss. Die Konzentration der Schmelze beim Reaktoraustritt bleibt gleich und wird nicht erhöht, da die Löslichkeitsgrenze von Wasser bei dem vorherrschenden Druck und der Temperatur bereits erreicht ist. Über den Säurevorwärmer kann möglicherweise mehr Energie eingebracht werden, indem man die Temperatur dort etwas erhöht (mehr Brüden zum Vorwärmer).

14.3. Eindampfer nach Laugentank verschalten

Die Schmelze im Laugentank hat eine höhere Konzentration ($\sim 96\%_{\text{Gew}}$) als im Reaktor und einen leicht niedrigeren $\text{pH}_{1:10}$ ($\sim 2,7$). Würde man den Eindampfer im Prozessfluss nach den Laugentank schalten (Siehe Abbildung 14-1), kann die Schmelze bei höherem pH-Wert und Wassergehalt gelagert werden und vor der Granulation wird sie wieder aufkonzentriert und der pH-Wert gesenkt.

Für die Eventualität, dass flüssige Schmelze vertrieben werden soll (potentieller Kunde SSE Gamsen), hat diese Variante den Vorteil, dass die Schmelze im Laugentank bereits die Vorschriften des ADR/SDR [16] für den Straßentransport genügen kann, wenn man den pH-Wert im Reaktor anhebt. Trotzdem würde dann im Rührwerk eine saure Schmelze vorliegen. Die Schmelze kann dann direkt aus dem Laugentank in den Straßencontainer gepumpt werden.

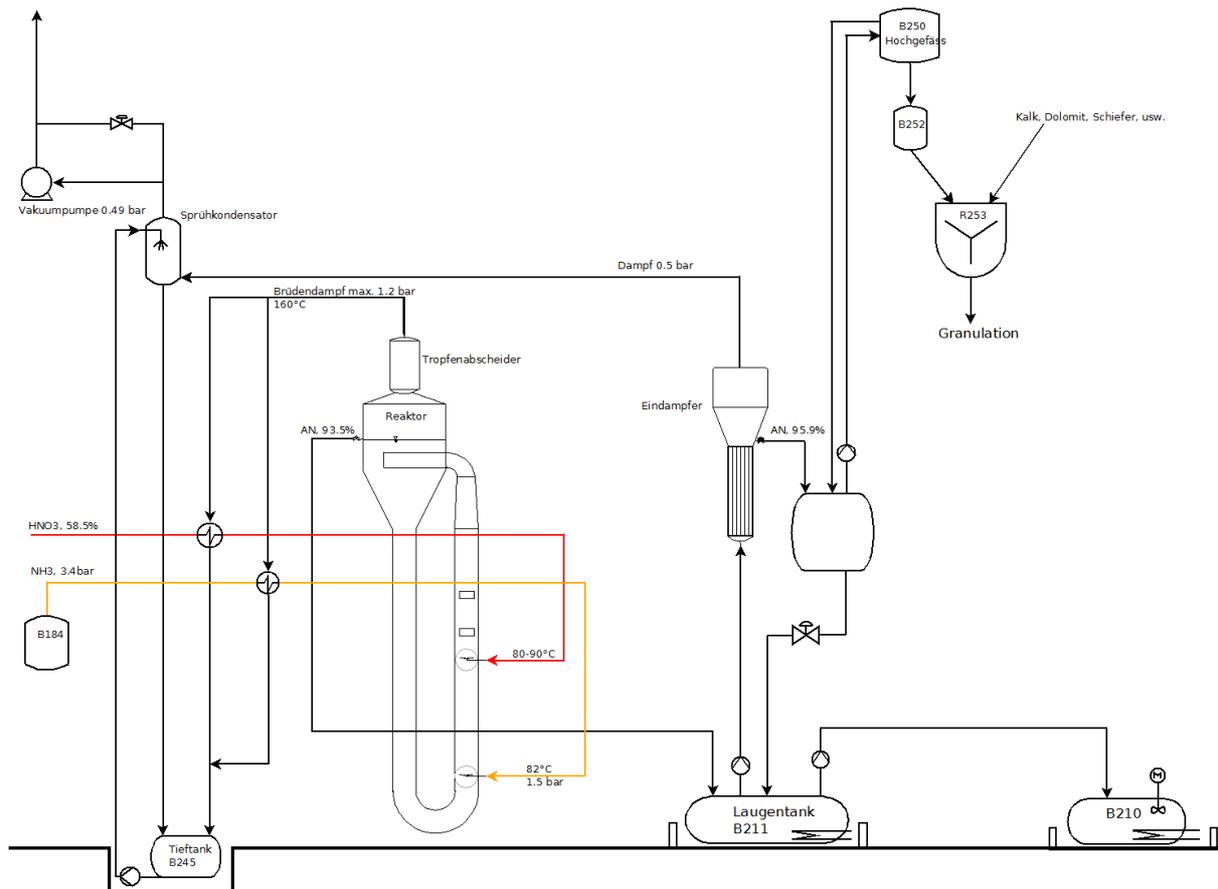


Abbildung 14-1: Verschaltung des Eindampfers nach den Laugentank

14.4. Schmelze ansäuern vor Granulation

Da bereits eine Apparatur zur Zudosierung von Schwefelsäure ins Rührwerk vorhanden ist, sollte die Umrüstung keine großen Schwierigkeiten bereiten. Die Säure (H_2SO_4) soll nun nicht mehr im Rührwerk zugegeben werden, sondern im Messgefäß. Eine Dosierung kann mit der Taktung der Befüllung des Messgefäßes gesteuert werden. Die Säurezugabe im Rührwerk bevorzugt die Reaktion der Säure mit den Gesteinszusätzen, wobei sich andere Sulfate als das gewünschte Ammoniumsulfat bilden. Im Messgefäß kann sich nur Ammoniumsulfat bilden. Die entstehende HNO_3 reagiert dann mit den Gesteinszusätzen anstelle der H_2SO_4 .

Die Vorteile sind bereits besprochen worden:

- härteres Granulat
- weniger Anbackung
- weniger NH_3 -Emissionen

15. Produktion von alkalischer Schmelze für die SSE

Ein potentieller Kunde möchte flüssiges Ammoniumnitrat beziehen. Dieses soll per LKW in einem Tank-Container etwa 7 km weit transportiert werden. Die Richtlinien des ADR/SDR [16] für den Straßentransport von Gefahrgütern sind dabei einzuhalten. Für die AN-Schmelze gilt:

- maximale Temperatur bei Befüllung: 150 °C
- minimale Temperatur ist 5 °C über Schmelzpunkt
- minimaler Wasseranteil: 7 %_{Gew}
- $\text{pH}_{1:10} = 5 \div 7$

Weitere Spezifikationen sind in [16] nachzuschlagen. Die SSE benötigt etwa 1000 t Schmelze pro Jahr. Die Konzentration der Schmelze muss dabei zwischen 88 und 93 %_{Gew} liegen. Der zusätzliche Ammoniakverbrauch würde dann ungefähr 400 t pro Jahr betragen; 200 t direkt und 200 t für die HNO₃-Produktion.

Voraussetzung seitens Lonza ist, dass die Lagermenge an AN-Schmelze auf dem Gelände nicht erhöht werden darf. Es wäre also von Vorteil die Schmelze direkt nach der Synthese in den Container zu fördern.

Es kommen mehrere Optionen in Frage:

- 1) Produktion der Schmelze im Reaktor bei alkalischer Betriebsweise ohne Eindampfer im Stillstand der Granulationsanlage. Dies ist möglich, jedoch muss beim Einfahren eine Menge Schmelze zuerst in den Laugentank gefördert werden, bis der Reaktor stationär läuft und die Spezifikation erfüllt. Die Temperaturregelung muss bei etwa 150 °C regeln, um die Konzentration niedrig zu halten (~ 91 %_{Gew}) und die Temperatur für die Befüllung nicht zu überschreiten. Die Schmelze im Laugentank kann über den Reaktor zirkuliert werden, um den pH-Wert zu heben. Nach der Produktion für die SSE kann die alkalische Schmelze im Laugentank verbleiben. Sie wird dort von selbst nach einigen Stunden wieder sauer.
- 2) Bei Verschaltung des Eindampfers nach den Laugentank (Abbildung 14-1) kann entweder die saure Schmelze im Laugentank mit Ammoniak oder Ammoniakwasser alkalisch gestellt werden oder sie wird bereits im Reaktor alkalisch produziert.
- 3) Im Reaktor unterhalb des HNO₃-Verteilers ist die Schmelze bereits alkalisch ($\text{pH}_{1:10} \sim 7$). Hier kann man einen Teilstrom der Schmelze beziehen, der dann ohne Pumpe in einen Container fließen kann (Siehe Abbildung 15-1). Man kann hier während des normalen Betriebes zwei verschiedene Schmelzen produzieren, an der Reaktoroberfläche eine saure Schmelze und nach dem NH₃-Verteiler eine alkalische Schmelze. Durch die pH-Regelung kann der $\text{pH}_{1:10}$ hier eingestellt werden. Mit etwas Wasser (zum Beispiel aus einer pH-Messung der Schmelze) kann die Konzentration unter 93,5 %_{Gew} gesenkt werden. Eine kontinuierliche pH-Messung der Schmelze wird hier empfohlen.

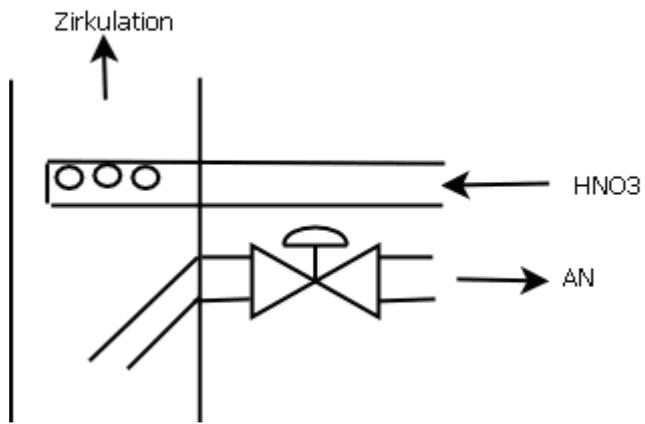


Abbildung 15-1: Möglicher Austrag von alkalischer Schmelze bei saurem Reaktorbetrieb

16. Referenzen

16.1. Öffentlich zugängliche Literatur

- [1] Keleti, Cornelius: „Nitric Acid and Fertilizer Nitrates“, Vol. 4; ISBN 0-8247-7332-2
- [2] Maxwell, Gary R.: “Synthetic Nitrogen Products – A Practical Guide to the Products and Processes”; 2004; ISBN 0-306-48225-8, Kluwer Academic/Plenum Publishers N.Y.
- [3] Ullmann’s: “Agrochemicals 1 Volume 1 Plant Growth”; 2007; ISBN 978-3-527-31604-5, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim
- [4] Perry Robert H., Green Don W.; Chemical Engineers Handbook,
- [5] VDI Wärmeatlas, 10. bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition
- [7] Maveri D., „Progressi recenti nella produzione di nitrato ammonico“, La Chimica E L’industria, XXI-N. 10 – 1939 XVII
- [8] EFMA European Fertilizer Manufacturers Association, “Guidance for the storage of hot ammonium nitrate solutions”; 2005
- [9] TRGS 511, Technische Regeln für Gefahrstoffe, Ausgabe Juni 2004 geändert und ergänzt November 2008
- [10] Schweizerisches Institut zur Förderung der Sicherheit; „Grundlagen für die Festlegung von Sicherheitsanforderungen an die Lagerung von Ammoniumnitrat“ 29.07.2005
- [11] Kamermann P, Erben A; Uhde GmbH Deutschland; “The Process for Safe and Reliable Production of CAN and other AN Based Fertilizers”; Prepared for Presentation at the 2006 IFA Technical Symposium Vilnius, Lithuania, April 25-28, 2006
- [12] Levin B, Sokolov A; “Technical decisions and problems of complex fertilizer production based on ammonium nitrate”; The Research Institute For Fertilizers, PhosAgro, Russia Vladimir Ilyin, JSC «Cherepovetsky Azot», Russia
- [13] Vuori A, Oyj K; “Impact of impurities and pH on ammonium nitrate stability”, IFA Technical Conference Chennai, India, 24-27 September 2002
- [14] Laurent B, Kemira S.A. Belgien; Straight ammonium nitrate fertilizer granule-prill stabilization: theoretical possibilities”; IFA Technical Conference Chennai, India, 24-27 September 2002
- [15] Vuori A, Tähtinen I, Saijonmaa T; “Prediction of decomposition behaviour of fertilizers containing ammonium nitrate”; IFA Technical Conference, Marrakech, Morocco; 1998

- [16] Krautwurst M; “ADR/RID 2009 Schweiz”; Verkehrsverlag Fischer; 1. Auflage, Stand Januar 2009
- [17] Shultz J.F.; Elmore G.V.; „The System Ammonium Nitrate-Ammonia-Water, partial vapour pressures and solution densities“; *Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 38, No.3 S. 296-298 (1946)
- [18] Hahnefeld K; Gill R; Buske G; “Einflussgrößen auf die Detonationsfähigkeit von Ammoniumnitrat“; *Bundesamt für Arbeitsschutz Dortmund; Forschungsbericht Nr. 360*; ISBN 3-88314-308-1
- [19] Keenan A.G.; Notz K.; Franco N.B.; “Synergistic Catalysis of Ammonium Nitrate Decomposition”; *Journal of the American Chemical Society*; 91:12; June 4, 1969
- [20] MacNeil J.H.; Zhang H.T.; Berseth P.; Trogler W.C.; „Catalytic Decomposition of Ammonium Nitrate in Superheated Aqueous Solutions“; *Journal of the American Chemical Society*; Vol. 119; No. 41; 1997 S.9738-9744
- [21] Keenan A G; “Cryoscopic behaviour of water and nitric acid in fused ammonium nitrate”; *The Journal of Physical Chemistry*; 06/1957, Vol. 61 S. 779-781
- [22] Tomkins R.P.T., Bansal N.P.; “Solubility data series”, “Gases in molten salts”; Vol. 45/46 IUPAC; Pergamon Press
- [23] Baudis U., Kreutz M.; “Technologie der Salzschnmelzen”; Die Bibliothek der Technik; Band 224; Verlag Moderne Industrie
- [24] Lessons L.; “When Ammonium Nitrate Turns Sour”; The Link Between
- [25] Luftreinhalte-Verordnung (LRV) vom 16. Dezember 1985 (Stand am 15. Juli 2010); Schweizerischer Bundesrat.
- [26] Kiiski H; „Properties of Ammonium Nitrate based fertilisers“; Academic Dissertation; Helsinki 2009
- [27] Fischer S; “Anorganische Salzhydratschnmelzen - ein unkonventionelles Löse- und Reaktionsmedium für Cellulose“; Habilitationsschrift; 2004
- [28] Brunauer S, Emmett P H, Teller E; “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”; *J.Am.Chem.Soc.* 60, Nr. 2, 1938, S. 309–319
- [29] Danek V; „Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes“; Elsevier Verlag; 2006
- [30] Bok F; „Nitrierung von Aromaten mit Salzhydratschnmelzen“; Dissertation 18.06.2010

16.2. Unveröffentlichte Literatur der Lonza

- [31] Stoessel F; „BERICHT: Thermische Sicherheit beim Heissabstellen des AMS-Reaktors“; Bericht: ST 3782; 13.09.1999; Schweizerisches Institut zur Förderung der Sicherheit
- [32] Wyss, Barbara: Diplomarbeit „Abscheidung von Ammonitrat-Staub aus Abluft“, Oktober 2008
- [33] Hengartner M., „AMS-Reaktor Leistung“ BVE-Bericht der Lonza 13.3.1977
- [34] Zollinger W; „AN-Reaktor im AMS-Betrieb: Schwingungen des Reaktors“; unveröffentlichter BVE-Bericht
- [35] Kutschera, H.: „BVNEU.DOC“, Ausgabe vom 22.02.2010 ersetzt Ausgabe vom 15.06.92
- [36] Lonza AG; „Checkliste Reaktor einfahren“; CHVI-13740; Version: 9.0
- [37] Lonza AG; „Checkliste Reaktor ausfahren“; CHVI-13747; Version: 6.0
- [38] Lonza AG; „Checkliste Reaktor AMS alkalische stellen, Reaktor Temperatur tief, Galloryltank Temperatur tief“; CHVI-40842; Version: 1.0
- [39] BAM; „Bericht und Gutachterliche Stellungnahme“; Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung; 26.03.2003
- [40] BAM; „Bericht über die Prüfung eines Düngemittels und von zwei heißen hochkonzentrierten Schmelzen“; Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung; 05.04.2004

16.3. Online Literatur

- [41] http://www.uniterra.de/rutherford/tab_ior.htm (Stand: 11.08.2010)
- [42] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI> (Stand: 27.04.2010)
- [43] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417&Units=SI> (Stand: 27.04.2010)
- [44] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7697372&Units=SI> (Stand: 27.04.2010)
- [45] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=nh4no3&NoIon=on&Units=SI> (Stand: 27.04.2010)
- [46] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664939&Units=SI> (Stand: 30.04.2010)
- [47] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas> (Stand: 4.5.2010)
- [48] <http://de.wikipedia.org/wiki/S%C3%A4urekonstante> (Stand: 25.5.2010)

Anhang A. Spezifikation der Zusätze**A.1. Gesteinszusätze**

Tabelle A-1: Gesteinszusätze [32]

<u>Zusatz</u>	<u>Lieferant</u>	<u>Eigenschaft/Gehalt</u>
Kalkstein	Fa. Imboden, Visp	Naturstein aus Steinbruch CaCO ₃ : min. 80 % _{Gew}
Dolomit	Granulati Zandobbio Trescore Balneario	Naturstein aus Steinbruch CaO: 31,3 ± 0,3 % _{Gew} MgO: 20,7 ± 0,3 % _{Gew} SiO ₂ : 0,26 ± 0,3 % _{Gew}
Schiefer¹⁾	Fa. Theler AG, Raron	Naturgestein aus Steinbruch mit teilweise hohem Quarzanteil SiO ₂ (Silikate): 50 % _{Gew} Quarz (SiO ₂): 30 ÷ 35 % _{Gew} Fe ₂ O ₃ : 6,6 % _{Gew} CaO: 3,9 % _{Gew} Al ₂ O ₃ : 1,9 % _{Gew} MgO: 1,2 % _{Gew}
Borax	Etimine Darmstadt	(Borax Pentahydrat) Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O: 99,2 % _{Gew} als B ₂ O ₃ : 47,4 % _{Gew} als Na ₂ O: 21,1 % _{Gew}
Kieserit	Kali AG, Bern	fast weisses Salz Schüttdichte: ca. 1400 kg/m ³ <u>Durchschnittsanalyse:</u> MgSO ₄ : 82,2 % _{Gew} H ₂ O (als Hydrat): 12,7 % _{Gew} CaSO ₄ : 1,6 % _{Gew} K ₂ SO ₄ : 1,1 % _{Gew} KCl: 1,0 % _{Gew} NaCl: 0,7 % _{Gew} MgCl ₂ : 0,6 % _{Gew}
Colemanit „A“	Etimine Darmstadt	Arsenfrei B ₂ O ₃ : 40,0 % _{Gew} 2CaO·3B ₂ O·5H ₂ O: 60,0 % _{Gew}
(NH₄)₂SO₄	Blausäurebetrieb	Reinheit ca. 100 % Schüttdichte: 1000 kg/m ³

¹⁾ dient als Streckmittel (keine Düngerfunktion → inert)

A.2. Antibackmittel: Galoryl ATH 626

Lieferant:	CFPI (Frankreich)
Zusammensetzung:	Alkylarylsulfonate in Öl gelöst
Aussehen:	bei 20 °C, gelb orange Wachs bei 80 °C, klare gelb orange Flüssigkeit
Dichte bei 80 °C:	0,85 kg/l
Stockpunkt:	57 °C
Viskosität:	25 mPas bei 80 °C
pH-Wert:	5,5 ± 1 (5 % Dispersion in Wasser)

Stabilität von Galoryl:

Galoryl ATH 626 ist sehr stabil und behält seine Eigenschaft selbst bei einer Lagertemperatur von 100 °C während einem Monat. Es zersetzt sich nicht an der Luft und die Lagerung in flüssigem Zustand bei 75 °C stellt kein Problem dar.

Dosierung

Die eingesetzte Menge an Antibackmittel für AMS liegt bei 0,9 ÷ 1,5 kg pro Tonne AMS. Die optimale Menge hängt von der Charakteristik des Düngers und dem Produktionsverfahren ab. Die Verteilung des Galoryl auf der Düngeroberfläche kann visuell unter einer UV-Lampe kontrolliert werden (Wellenlänge 365 nm).

Anhang B. Fließbilder

B.1. R&I-Schema des Reaktors und der pH-Messung

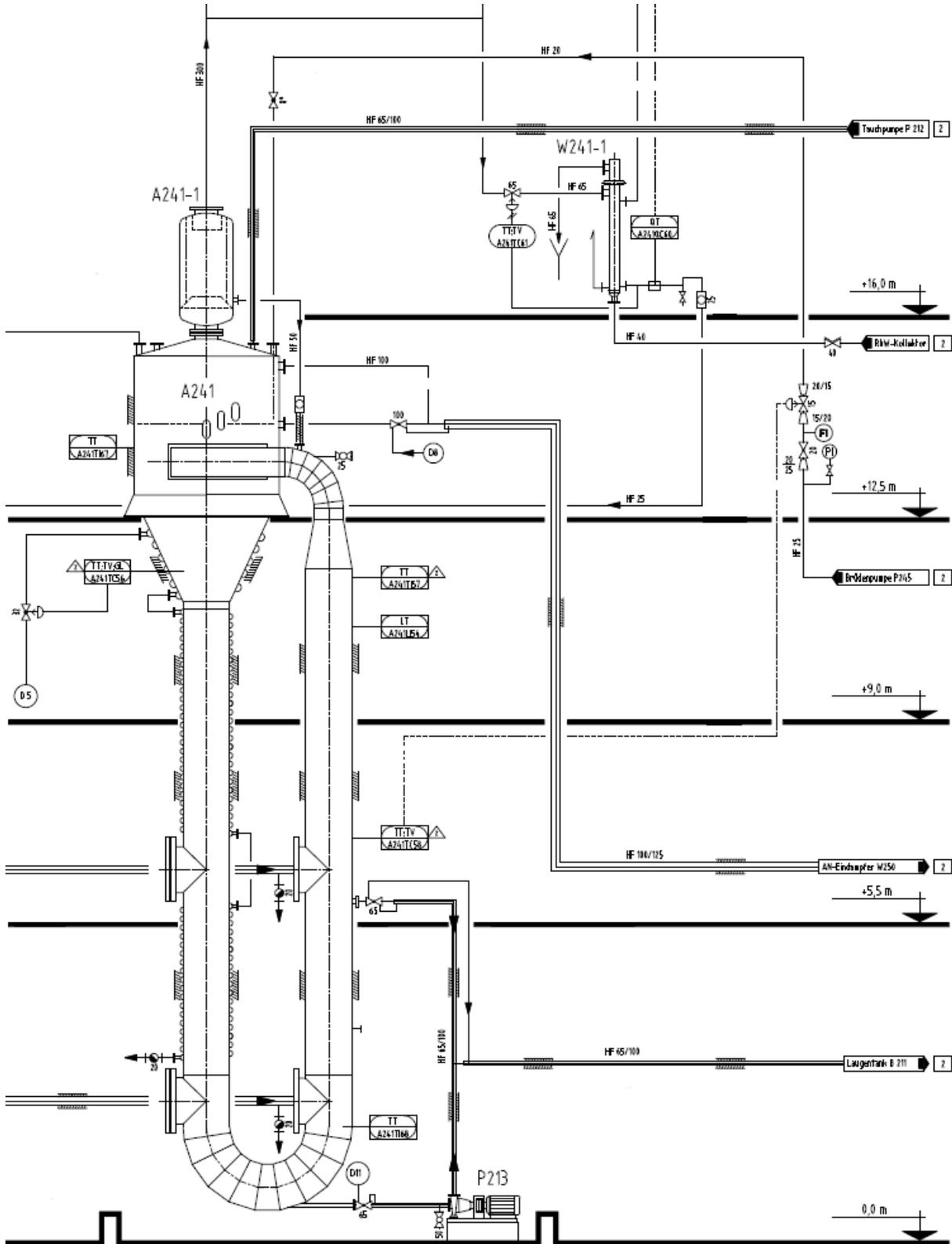


Abbildung B-1: R&I-Schema des Reaktors und der pH-Messung im Brüdenkondensat

B.2. „Einfahren“ des Reaktors

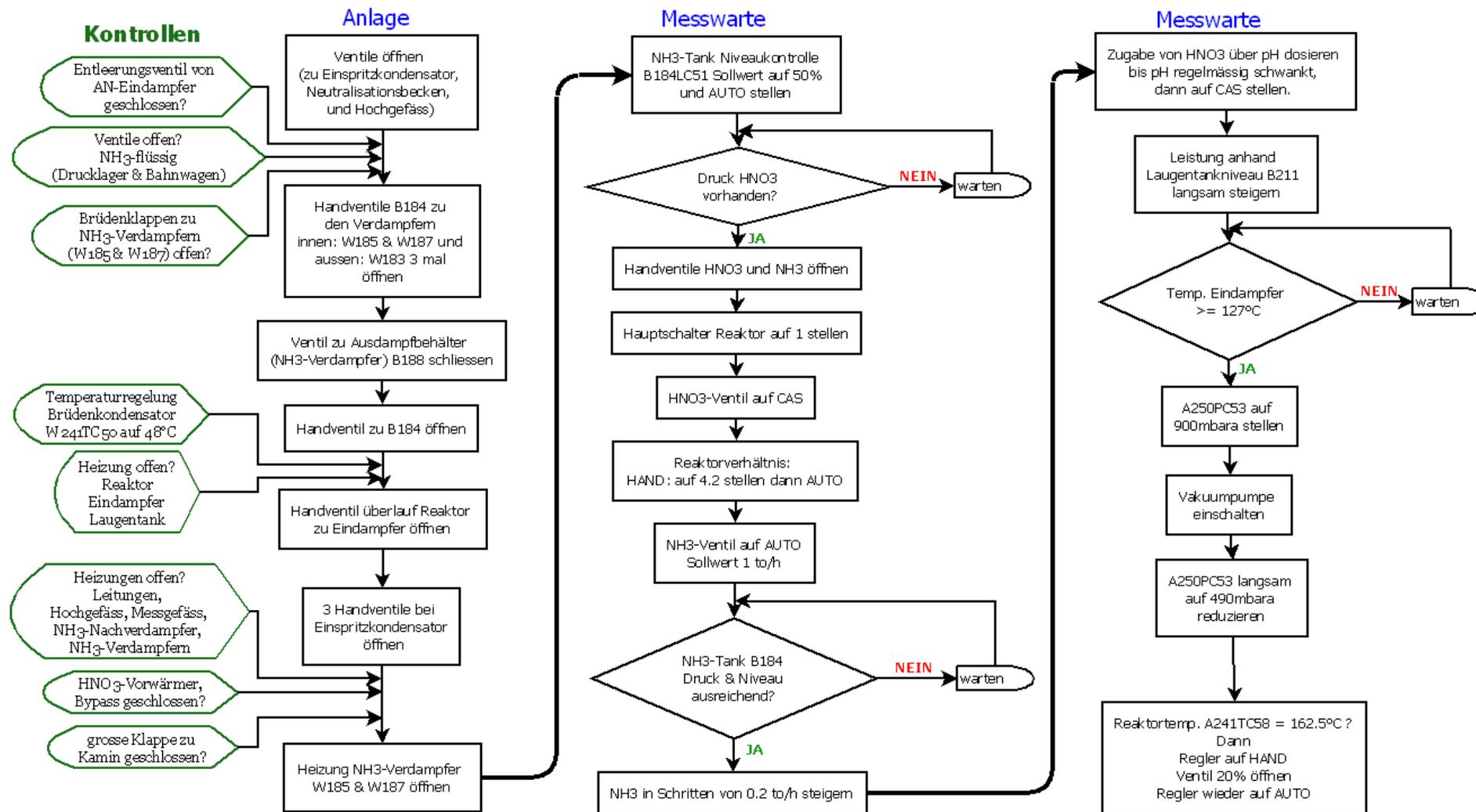


Abbildung B-2: Fließbild „Reaktor Einfahren“ (Quelle: [36])

B.3. „Ausfahren“ des Reaktors

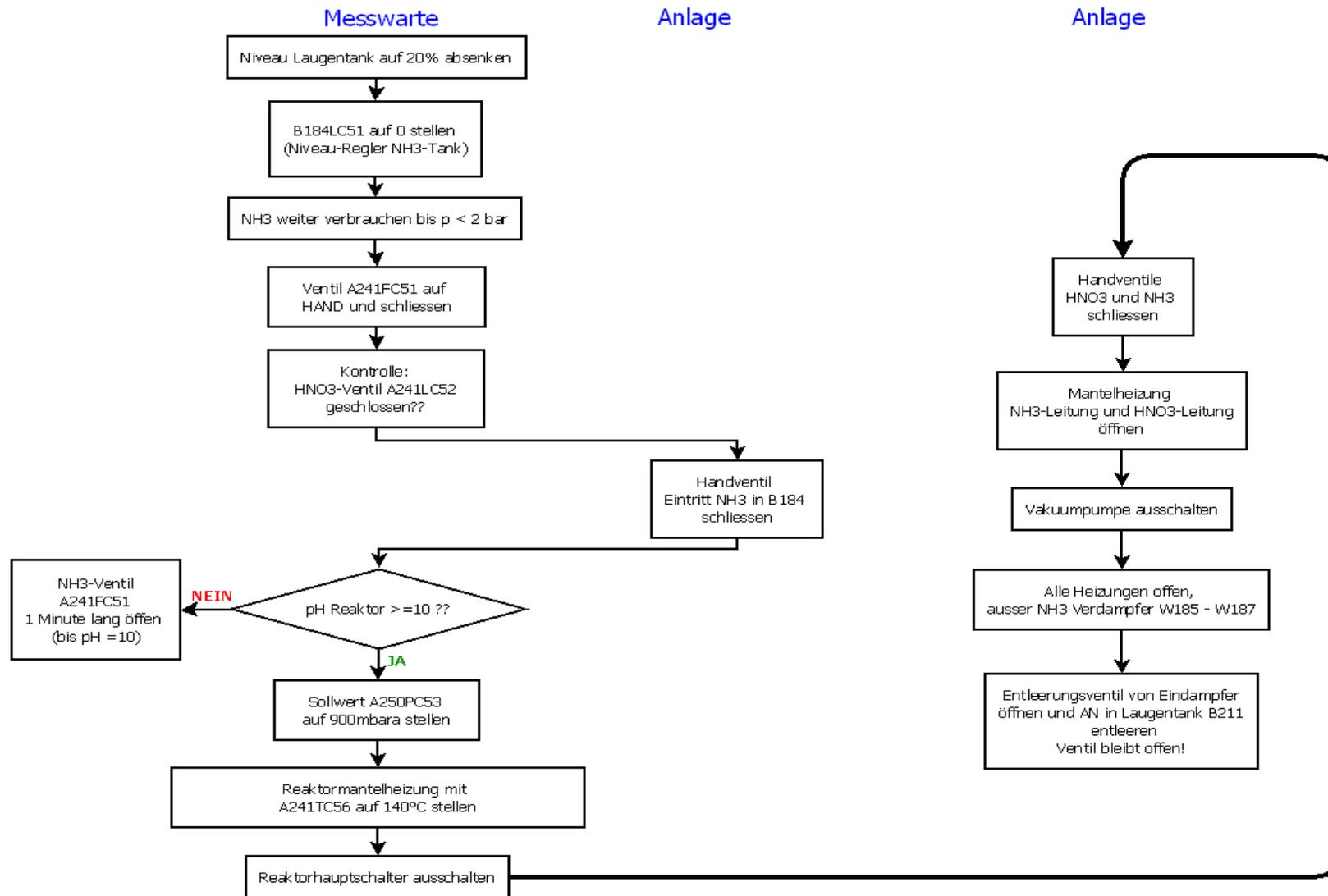


Abbildung B-3: Fließbild „Reaktor Ausfahren“ (Quelle: [37])

B.4. „Alkalisch stellen“ des Reaktors

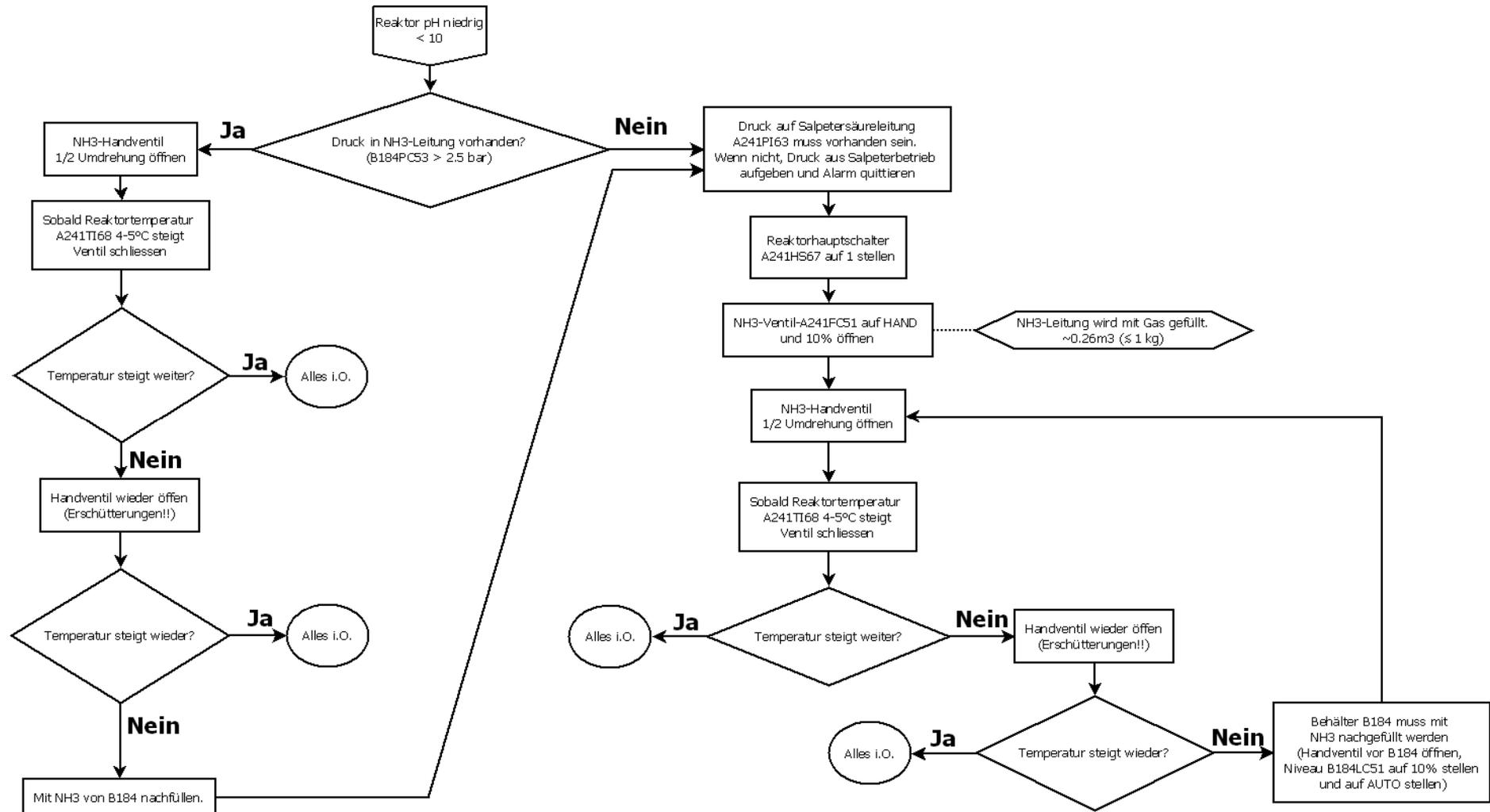


Abbildung B-4: Fließbild „Reaktor Alkalisch stellen“ (Quelle: [38])

Anhang C. Stoffwerte und Gleichgewichte

Im Folgenden werden hauptsächlich die Stoffdaten von Ammoniumnitratschmelzen angegeben, aber auch einige wichtige Stoffdaten für H₂O, NH₃ und HNO₃.

C.1. Vorkommende Substanzen mit Molmassen

Tabelle C-1: CAS Nummern der Substanzen

Komponente	CAS Nr.	M g/mol	Quelle
H ₂ O	7732-18-5	18,0153	[42]
NH ₃	7664-41-7	17,03056	[43]
HNO ₃	7697-37-2	63,0129	[44]
NH ₄ NO ₃	6484-52-2	80,0434	[45]
H ₂ SO ₄	7664-93-9	98,079	[46]

C.2. Standardbildungsenthalpien

Tabelle C-2: Standardbildungsenthalpie, -entropie und Gibbs'sche freie Enthalpie

Komponente	ΔH_f^0 kJ/mol	ΔS_f^0 J/(mol·K)	ΔG_f^0 kJ/mol	Quelle
H ₂ O (l)	-285,830	69,95	-237,35	[6], [4]
H ₂ O (g)	-241,826	188,835	-228,75	[6], [4]
NH ₃ (g)	-45,94	192,77	-16,34	[6], [4]
NH ₃ (aq,200)	-80,68			[4]
HNO ₃ (l)	-174,1	155,6	-80,7	[6]
HNO ₃ (g)	-133,9	266,9	-73,5	[6]
HNO ₃ (aq,400)	-206,03			[4]
NH ₄ NO ₃ (c)	-365,93	150,72	-183,47	[1]
NH ₄ NO ₃ (aq,500)	-338,67			[4]
NH ₄ ⁺ (aq)	-132,5	113,4	-79,3	[6]
NO ₃ ⁻ (aq)	-207,4	146,4	-111,3	[6]

c... crystal

aq, xxx...Anzahl der Mole Wasser (xxx) pro mol der Substanz

aq...stark mit Wasser verdünnt

C.3. Spezifische Wärmekapazitäten

C.3.1. Die Shomate-Gleichung für Reinstoffe

Die spezifische isobare Wärmekapazität kann aus dem Differential der spezifischen Enthalpie-Temperatur-Kurve ermittelt werden. Sie ist gleich der Steigung der Kurve. Eine Gleichung zur Berechnung der Wärmekapazität ist die Shomate-Gleichung mit den jeweiligen stoffspezifischen Konstanten. Sie lautet:

$$C_p = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2} \quad \text{Gl. C-1}$$

mit

$$t = \frac{T}{1000^\circ K}$$

Gl. C-2

C_p ...spez. isobare Wärmekapazität in J/(mol·K)
 T...Temperatur in K

Tabelle C-3: Shomate-Parameter für H₂O, NH₃ und HNO₃

	H ₂ O		NH ₃	HNO ₃
Datenquelle:	[47]		[43]	[44]
Aggregatzustand	(g)	(l)	(g)	(g)
Temperaturbereich in °C	227 ÷ 1427	25 ÷ 227	25 ÷ 1127	-75 ÷ 927
A	30,09200	-203,6060	19,99563	19,63229
B	6,832514	1523,290	49,77119	153,9599
C	6,793435	-3196,413	-15,37599	-115,8378
D	-2,534480	2474,455	1,921168	32,87955
E	0,082139	3,855326	0,189174	-0,249114

C.3.2. Wärmekapazität von HNO₃-Lösungen

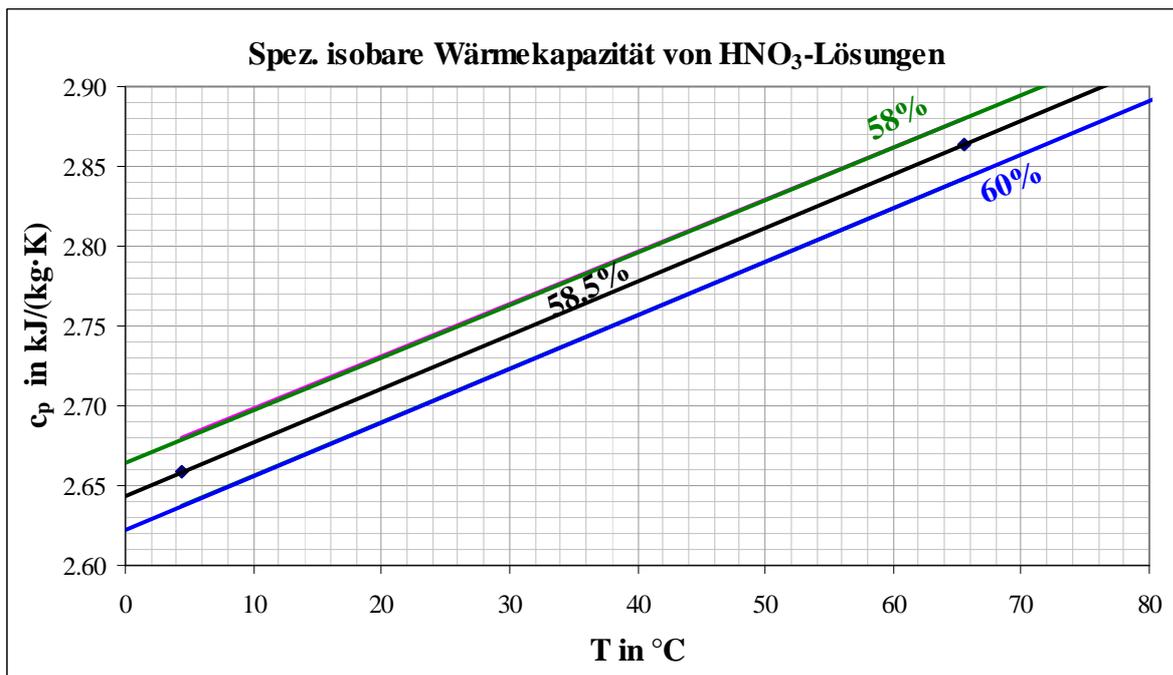


Abbildung C-1: Spez. isobare Wärmekapazität von verschiedenen HNO₃(aq)-Konzentrationen (Datenquelle: [1])

C.3.3. Wärmekapazität von festem Ammoniumnitrat

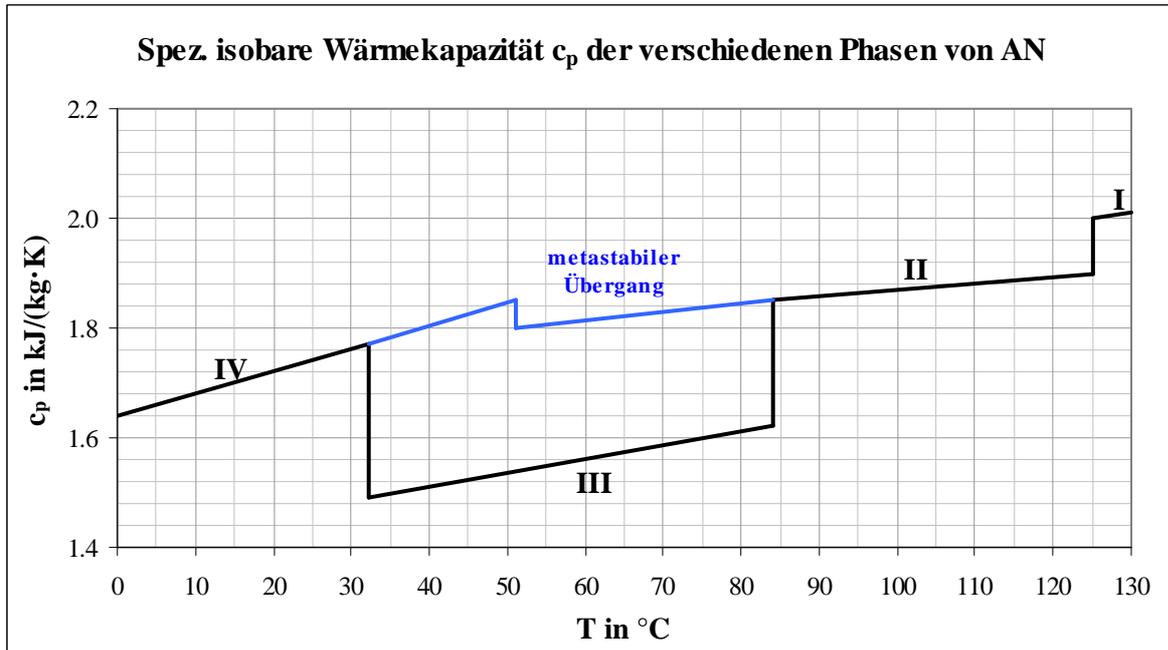


Abbildung C-2: Wärmekapazität der versch. Phasen von reinem AN (Datenquelle: [14])

C.3.4. Wärmekapazität von AN-Lösungen und AN-Schmelzen

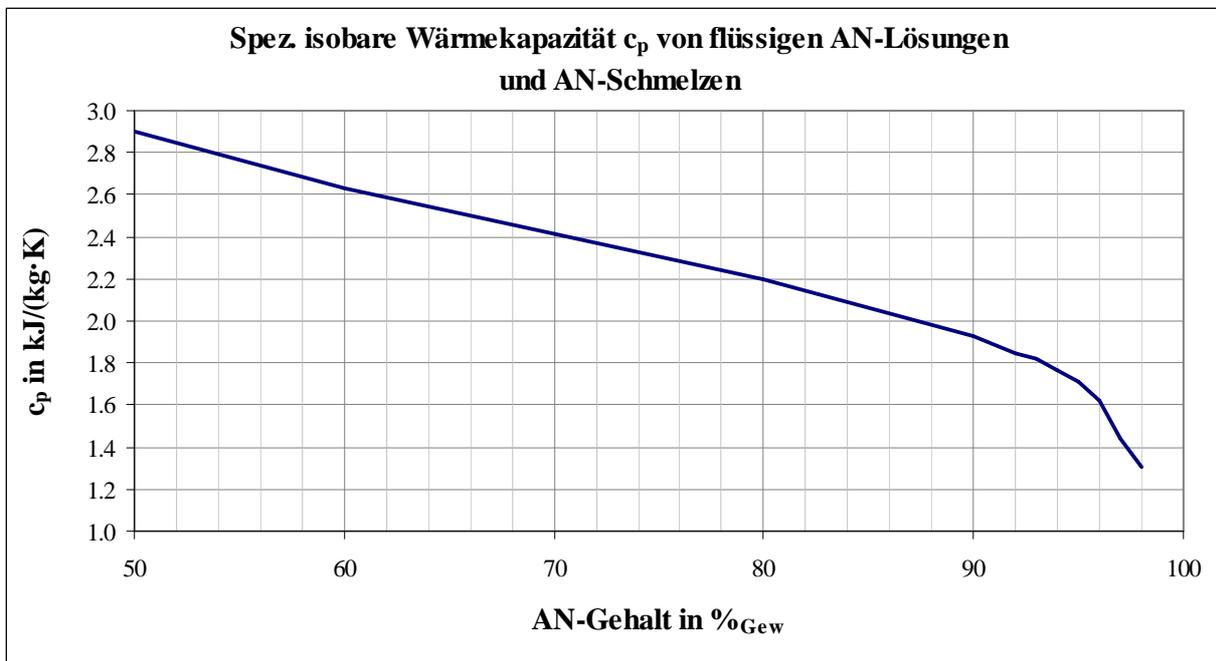


Abbildung C-3: Spez. isobare Wärmekapazität von AN-Lösungen und AN-Schmelzen (Datenquelle: [1])

C.4. Phasenübergangsdaten

C.4.1. Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien

Tabelle C-4: Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie

Komponente	T_m bei 1 atm °C	$\Delta_m H$ kJ/mol	Quelle
H ₂ O	0,0	6,01	[6]
NH ₃	-77,73	5,66	[6]
HNO ₃	-41,6	10,5	[6]
NH ₄ NO ₃ ¹⁾	169,7	5,86	[6]

¹⁾ Siehe auch Abbildung C-4

C.4.2. Siedepunkte und Verdampfungsenthalpien

Tabelle C-5: Siedepunkt und Verdampfungsenthalpie

Komponente	T_s bei 1 atm °C	$\Delta_s H$ kJ/mol	Quelle
H ₂ O	99,97	40,65	[6]
NH ₃	-33,33	23,33	[6]
HNO ₃	83	39,1 bei 25 °C	[6]
HNO ₃	84,1	39,48 bei 20 °C	[2]
NH ₄ NO ₃ ²⁾	Zersetzung ab 230 °C		[1]

²⁾ Siehe auch Abbildung C-4

C.4.3. Phasenübergänge von AN-Lösungen und AN-Schmelzen

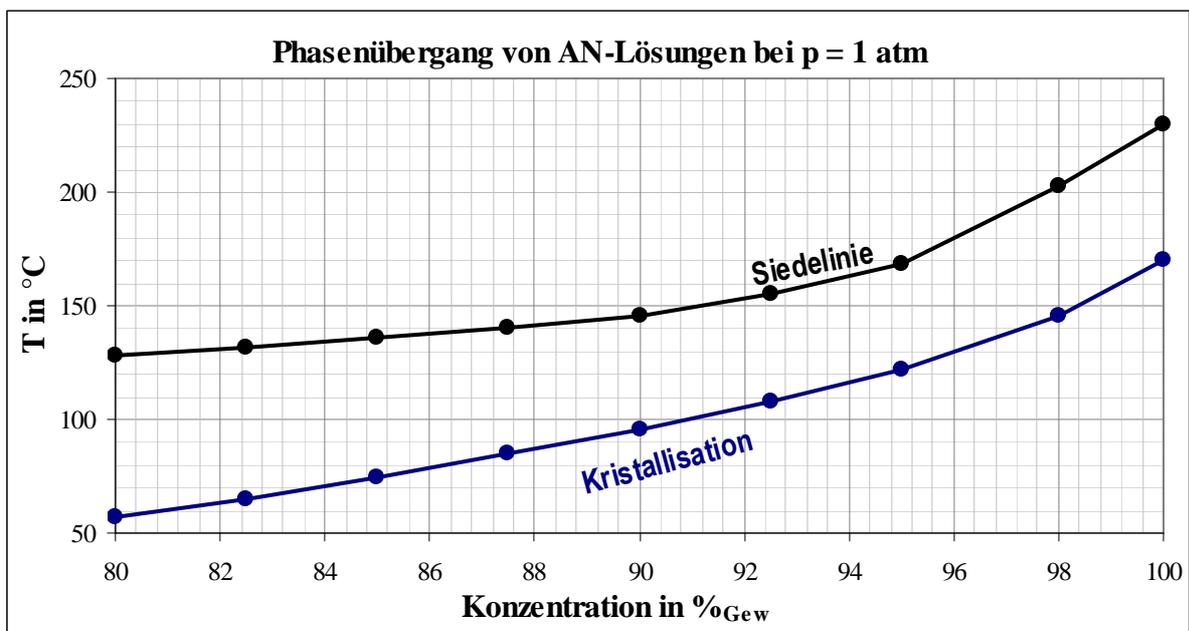


Abbildung C-4: Siedelinie und Kristallisationskurve von AN-Schmelzen (Datenquelle: [1]). Nur das enthaltene Wasser kommt zum Sieden. Ab 230 °C (100%-AN) passiert kein Siedevorgang, sondern AN zersetzt sich.

C.5. Dichten

C.5.1. Dichte von AN-Lösungen und AN-Schmelzen

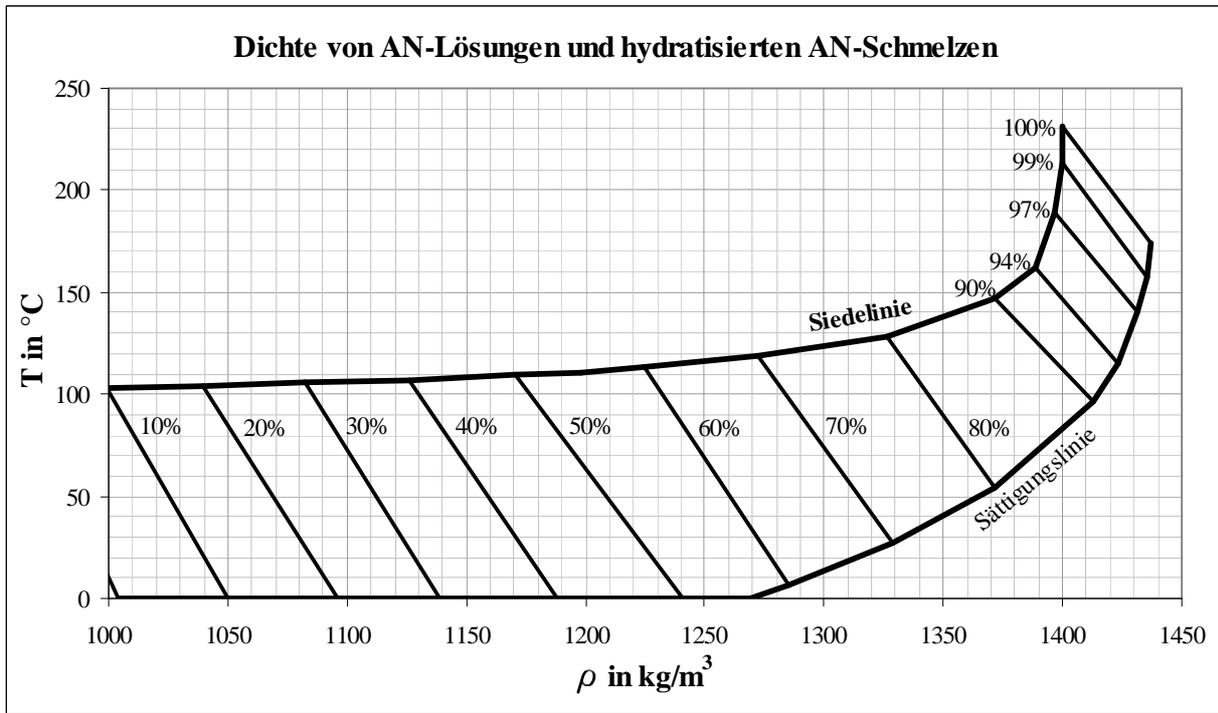


Abbildung C-5: spez. Dichte von AN-Lösungen und AN-Schmelzen in Abh. von Temperatur und AN-Konzentration (Gehalte in %_{Gew}) (Datenquelle: [1])

C.6. Antoine-Parameter – Sättigungsdampfdruck

Zur Beschreibung des gasförmigen Zustandes vieler realer Stoffe ist die Ideale Gasgleichung als Zustandsgleichung oft nicht mehr geeignet. Es gibt mehrere Ansätze, den gasförmigen Zustand zu beschreiben, von denen die Antoine-Gleichung mit den jeweiligen stoffspezifischen Antoine-Parametern wohl die meistverwendete und auch eine der einfachsten Gleichungen ist. Diese lautet in einer einfachen Form:

$$\log_{10}(P_s) = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{Gl. C-3}$$

Genauere Ergebnisse kann möglicherweise eine „erweiterte Antoine-Gleichung“ liefern:

$$\ln(P_s) = D + \frac{E}{T + F} + G \cdot T + H \cdot \ln(T) + I \cdot T^J \quad \text{Gl. C-4}$$

P_s ...Sättigungsdampfdruck in bar

T ...Temperatur in K

$A - J$... Parameter der einfachen und der erweiterten Antoine Gleichung

C.6.1. Antoine-Parameter für Wasserdampf

Tabelle C-6: Antoine-Parameter für Wasserdampf

Temperaturbereich	Antoine Parameter (Datenquelle: [47])		
°C	A	B	C
71 ÷ 100	5,08354	1663,125	-45,622
106 ÷ 300	3,55959	643,748	-198,043

C.6.2. Antoine-Parameter für Ammoniak

Tabelle C-7: Antoine-Parameter für NH₃

Temperaturbereich	Antoineparameter für NH ₃ (Datenquelle: [43])		
°C	A	B	C
-33,7 ÷ 98,25	4,86886	1113,928	-10,409

C.6.3. Antoine-Parameter für HNO₃

Für HNO₃ wurden die erweiterten Antoine-Parameter aus der Software Aspen Plus[®] verwendet. Die erweiterte Antoine-Gleichung (Gl. C-4) kann vereinfacht werden zu:

$$\ln(P_s) = D + \frac{E}{T} + H \cdot \ln(T) \quad \text{Gl. C-5}$$

Tabelle C-8: Erweiterte Antoine-Parameter für HNO₃

Temperaturbereich	erweiterte Antoineparameter für HNO ₃ (Datenquelle: Aspen Plus [®])		
°C	D	E	H
-23 ÷ 127	108,775205	-9277,5443	-14,082098

C.7. Die Gesetze von Dalton, Raoult und Henry

Dalton: *Der Gesamtdruck ist die Summe der Partialdrücke*

$$P_{ges} = \sum_{i=1}^n p_i \quad \text{Gl. C-6}$$

$$p_i = y_i \cdot P_{ges} \quad \text{Gl. C-7}$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_{ges}} \quad \text{Gl. C-8}$$

Raoult: *Die Erniedrigung des Sättigungsdampfdruckes über Mischungen ist nicht von der chemischen Eigenschaft des Stoffes abhängig, sondern nur von seiner molaren Konzentration.*

$$p_i = x_i \cdot P_S \quad \text{Gl. C-9}$$

und

$$\frac{P_S - p_i}{P_S} = x_i = \frac{n_i}{n_{ges}} \quad \text{Gl. C-10}$$

Dieses Gesetz ist gültig für das Lösungsmittel, also den überwiegend vorkommenden Stoff. Für den gelösten Stoff gilt das Henry-Gesetz.

Henry: *Der Partialdruck eines in der Flüssigkeit gelösten Gases ist proportional zu seiner Konzentration in der Flüssigkeit.*

$$p_i = H_{ij} \cdot x_i \quad \text{Gl. C-11}$$

P_{ges} ...Gesamtdruck

p_i ...Partialdruck der Komponente i

y_i ...Molenbruch der Komponente i (in der Gasphase)

n_i ...Molmenge der Komponente i

n_{ges} ...gesamte Molmenge

H_{ij} ...Henry-Konstante

x_i ...Molenbruch der gelösten Komponente i (in der flüssigen Phase)

C.8. Löslichkeiten von Gasen in der AN-Schmelze

Für die vorliegende Arbeit ist die Löslichkeit der Gase H_2O -Dampf, HNO_3 und NH_3 in der AN-Schmelze von signifikanter Bedeutung. Die Löslichkeit von NH_3 beeinflusst den Betrieb des Reaktors bezüglich seiner Stabilität und bezüglich der Stickstoffverluste in den Brüden.

Löslichkeiten von NH_3 , HNO_3 und NH_4NO_3 in Wasser unterhalb 100 °C sind vergleichsweise hoch und haben keinen Einfluss auf den Reaktorbetrieb. Diese Daten sind daher hier nicht angeführt.

Salzschmelzen haben spezielle Eigenschaften, die mit normalen Lösungsmitteln nicht konform gehen. Beispielsweise erhöht sich oft die Löslichkeit von Gasen in Salzschmelzen mit steigender Temperatur. Salzschmelzen haben ähnlich kristalliner Gefüge eine gewisse Nahordnung. Dort wo diese Ordnung gestört ist, können sich Leerstellen ausbilden (vgl. [23]). In diese können sich Fremdmoleküle einlagern. Tomkins und Bansal [22] beschreiben in ihrer Arbeit die Löslichkeiten von unterschiedlichen Gasen in unterschiedlichen Salzschmelzen, u.A. auch in Nitratschmelzen. Ihre Werte beruhen auf experimentellen Daten. Dabei zeigt sich für die Löslichkeit von H_2O -Dampf und ebenfalls für HNO_3 und NH_3 , dass die Löslichkeiten mit steigender Temperatur abnehmen (konträr zu der Anführung in [23]). Regressionen gelingen mit folgender Gleichung:

$$\ln(x) = a + \frac{b}{T} \quad \text{Gl. C-12}$$

T...Temperatur in Kelvin

x...Löslichkeit (unterschiedliche Dimensionen; z.B. Henrykonstante in bar)

Aus den Messdaten in [22] wurden die Löslichkeiten als Henrykonstanten für die Gase in der AN-Schmelze extrapoliert. Die Henry-Gesetzmäßigkeit gilt nach [22] für den betrachteten Bereich ($< 7\%$ gelöste Gase).

Da für Ammoniumnitratschmelzen keine Löslichkeiten angegeben waren, wurden die Henrykonstanten über die Ionenradien der verschiedenen Alkalimetallionen auf das Ammoniumion extrapoliert.

C.8.1. Ionenradien

Die Ionenradien sind keine Stoffkonstanten und hängen von der Umgebung des Ions ab. Ammonium hat einen Ionenradius zwischen dem des Kaliumkations und des Rubidiumkations, seine Eigenschaften im Nitratsalz ähneln den Eigenschaften der beiden Nitratsalze, weswegen ein Mittelwert gebildet wurde.

Tabelle C-9: Ionenradien verschiedener Kationen nach Rutherford [41]

Ion	Ionenradius R	
	$\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$	pm
Li^+	0,78	78
Na^+	0,98	98
K^+	1,33	133
Rb^+	1,49	149
NH_4^+ (Mittelwert zw. K^+ und Rb^+)	1,41	141
Cs^+	1,65	165

C.8.2. Löslichkeiten von NH_3 in NH_4NO_3 -Schmelzen

Für das betrachtete System ist diese Größe von signifikanter Bedeutung. Ein Literaturwert, der für das bei Lonza in Frage kommende System gilt, konnte nicht gefunden werden. Die Löslichkeit für NH_3 in reiner AN-Schmelze lässt sich leicht extrapolieren, allerdings haben wir es mit einer hydratisierten Schmelze mit bis zu $22\%_{\text{Mol}}$ Wasseranteil zu tun. Die Löslichkeit von NH_3 ist somit auch vom Wassergehalt abhängig, da Wasser zum Teil dissoziiert vorliegt und dadurch H^+ für die Bildung von NH_4^+ verfügbar sind. Gelöstes Wasser kann also einerseits mit Ammoniak um Leerstellen konkurrieren und andererseits durch seine Dissoziation die Löslichkeit von Ammoniak erhöhen. Die Löslichkeit wird sich also zwischen der Löslichkeit bei Betrachtung als konzentrierte AN-Lösung und der Löslichkeit bei Betrachtung als reiner AN-Schmelze befinden.

Es gibt also zwei Herangehensweisen:

- Abschätzung aus verdünnten AN-Lösungen
- Abschätzung aus Nitratschmelzen

C.8.2.1. Abschätzungen aus AN-Lösungen

Shultz und Elmore [17] haben die Löslichkeit von NH_3 in Ammoniumnitratlösungen untersucht. Der behandelte Temperatur- und Konzentrationsbereich liegt jedoch weit unterhalb dem der Schmelze (160 °C und $93\%_{\text{Gew}}$). Extrapoliert man nach den in [17] ermittelten Gesetzmä-

Bigkeiten auf die Schmelze, erhält man relativ hohe Löslichkeiten für die Gase. Nach D. Maveri [7] löst eine 90%_{Gew}-tige AN-Schmelze bei 147 °C und 0,55 atü (atm Überdruck) 7 g NH₃ pro Liter AN-Schmelze. Dieser Wert wurde auch durch eigene Berechnungen über Extrapolation nach [17] ermittelt.

C.8.2.2. Abschätzungen aus Alkalimetall-Nitrat-Schmelzen

Hierbei wird als einziger variabler Parameter der Ionenradius betrachtet und von Alkalimetallnitratschmelzen auf die Ammoniumnitratschmelze extrapoliert. Man erhält dann die NH₃-Löslichkeit in der reinen AN-Schmelze. Wir wollen hier von einer „Henry-Gesetzmäßigkeit“ ausgehen.

In [22] wurde die Löslichkeit von NH₃ in Alkalimetall-Nitrat-Schmelzen untersucht. Dafür wurden (Li-K-Na)NO₃-Schmelzen mit unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet.

Die Löslichkeit lässt sich mit der Henrykonstante beschreiben. Je höher diese ist, umso geringer ist die Löslichkeit (Henry-Gesetz, Siehe Gl. C-11).

Messwerte der Henrykonstanten von Ammoniak in Alkalimetall-Nitrat-Schmelzen mit unterschiedlicher Zusammensetzung sind in Abbildung C-6 dargestellt.

Mit den Regressionsfunktionen wurden die Henrykonstanten auf 160 °C bzw. 140 °C für jede Schmelzenzusammensetzung inter- bzw. extrapoliert. Über die prozentuelle Zusammensetzung der Kationen wurde ein mittlerer Ionenradius nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\bar{R} = x_{Li+} \cdot R_{Li+} + x_{Na+} \cdot R_{Na+} + x_{K+} \cdot R_{K+} \tag{Gl. C-13}$$

x...%_{Mol} der Kationen in der Schmelze

R...Ionenradien der Kationen

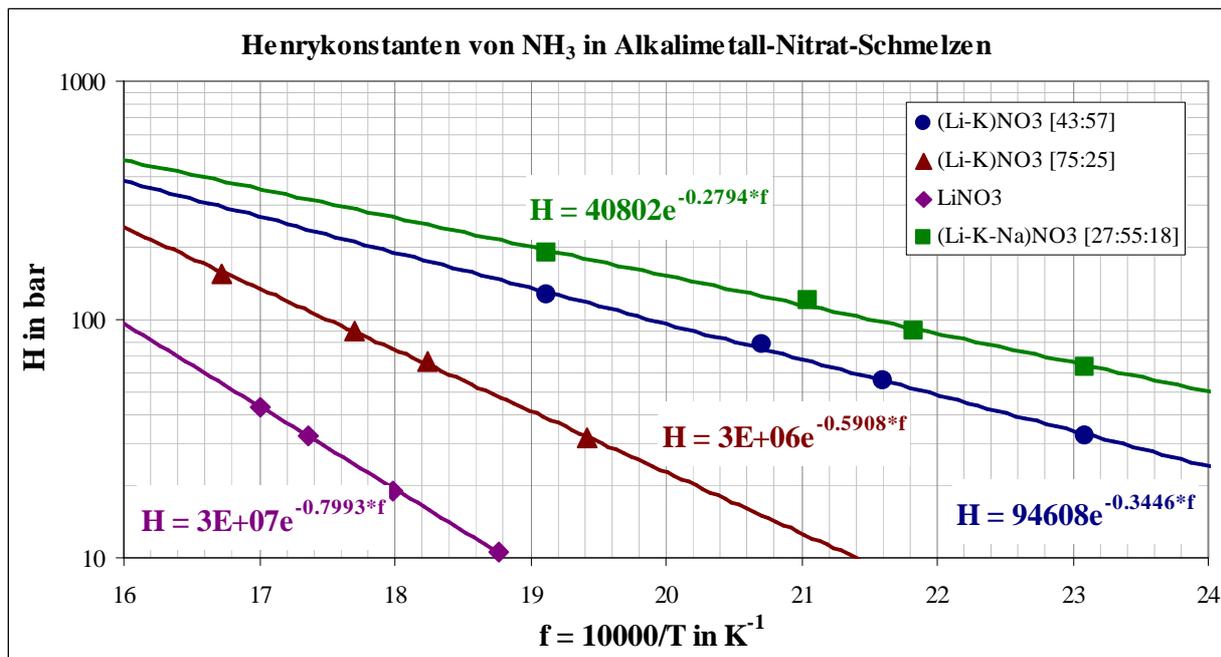


Abbildung C-6: Henrykonstanten von unterschiedlichen Alkalimetall-Nitratschmelzen (Datenquelle: [22])

Die extrapolierten Henrykonstanten sind dann gegen die mittleren Radien aufgetragen worden und wurden mittels Regressionsfunktion auf den Ionenradius des NH_4^+ -Ions extrapoliert. Für 140 °C und 160 °C wird dies in Abbildung C-7 gezeigt.

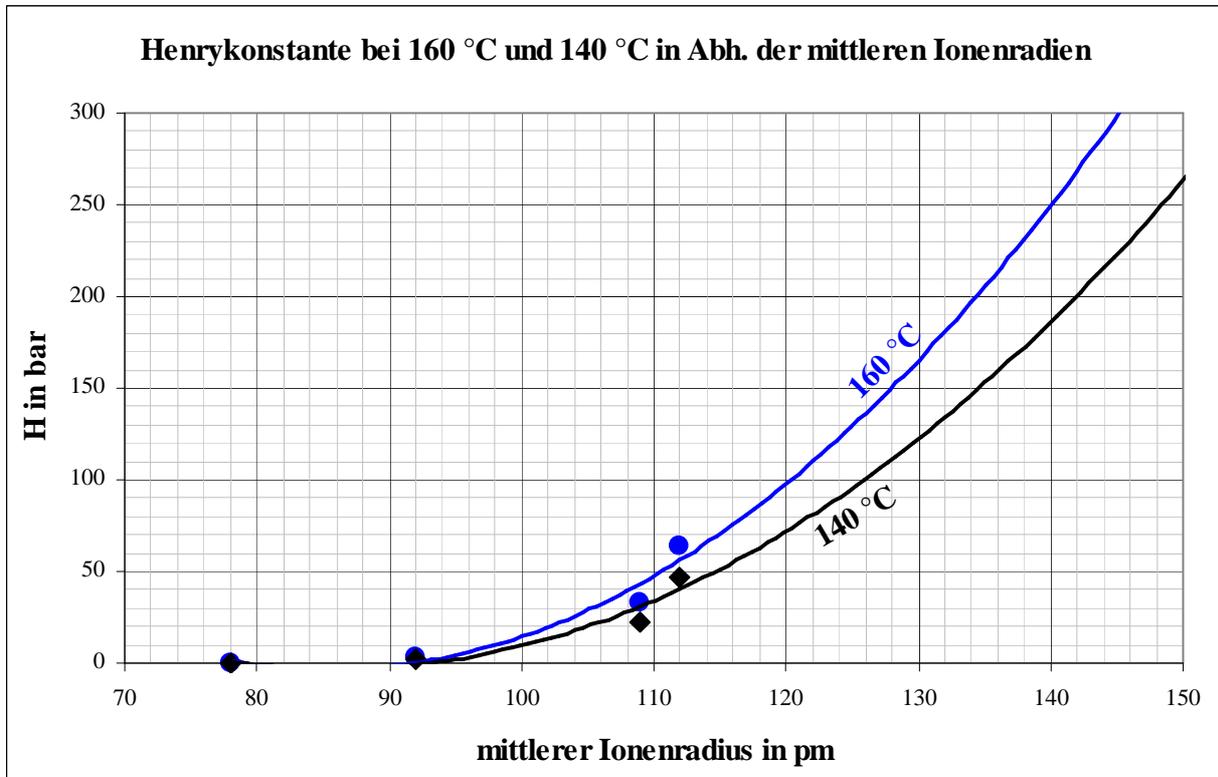


Abbildung C-7: Berechnete Henrykonstanten von NH_3 in Nitratschmelzen in Abhängigkeit der Kationenradien

Auf den Ionenradius von 141 pm (NH_4^+) extrapoliert, ergeben sich folgende Henrykonstanten:

$$H(140\text{ °C}) = 190\text{ bar}$$

$$H(160\text{ °C}) = 260\text{ bar}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante beschreibt folgende Gleichung:

$$\ln(H_{\text{bar}}) = 12,04 - \frac{2805}{T} \quad \text{Gl. C-14}$$

H_{bar} ...Henrykonstante in bar· (mol/mol)

T...Temperatur in K

C.8.3. Löslichkeit von Wasser in NH_4NO_3 -Schmelzen

Auch hier kann wie in Kapitel C.8.2.2 vorgegangen werden, da in [22] ebenfalls die Löslichkeit von H_2O in Salzschnmelzen angegeben ist.

Die Extrapolation auf den Ionenradius von NH_4^+ zeigt Abbildung C-8.

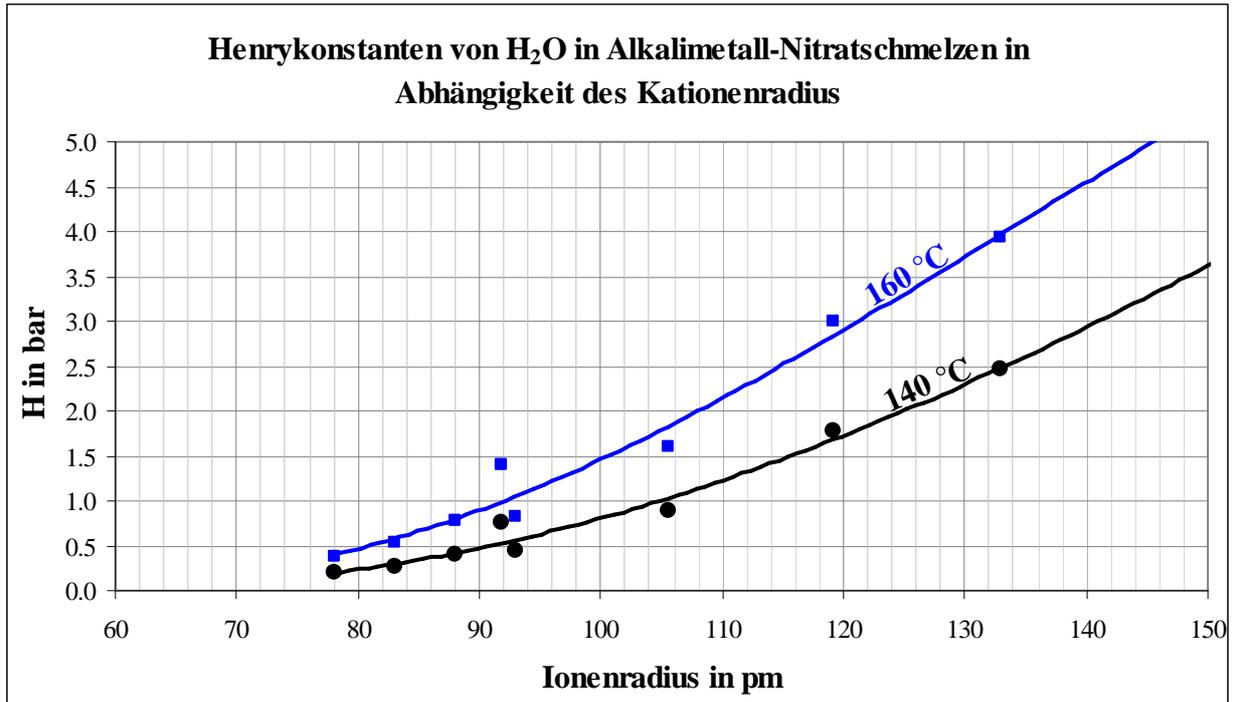


Abbildung C-8: Berechnete Henrykonstanten von H₂O in Nitratschmelzen (Datenquelle: [22])

Als Ergebnis aus der Extrapolation über die Ionenradien (141 pm bei NH₄⁺) ergeben sich folgende Henrykonstanten für H₂O in der AN-Schmelze (bei 1 atm):

$$H(140\text{ °C}) = 3,0\text{ bar}$$

$$H(160\text{ °C}) = 4,6\text{ bar}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante für H₂O in der AN-Schmelze ergibt sich zu:

$$\ln(H_{\text{bar}}) = 10,35 - \frac{3822}{T} \quad \text{Gl. C-15}$$

H_{bar}...Henrykonstante in bar (mol/mol)

T...Temperatur in K

Eine andere Datenquelle, die ohne Extrapolation verwendet werden kann, ist Abbildung C-9 aus Keleti [1]. Die Löslichkeit ist hier indirekt über den Dampfdruck angegeben. Bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur kann die Konzentration der Schmelze abgelesen werden. Je höher der Druck, umso mehr Wasser löst sich also in der Schmelze. Bei 160 °C und 1 bar ist also die minimale Konzentration etwa 93 %_{Gew}, die maximale Löslichkeit also 7 g Wasser in 100 g Schmelze.

Die Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante nach Keleti [1]:

$$\ln(H_{\text{bar}}) = 9,91 - \frac{3610}{T} \quad \text{Gl. C-16}$$

H_{bar}...Henrykonstante in bar (mol/mol)

T...Temperatur in K

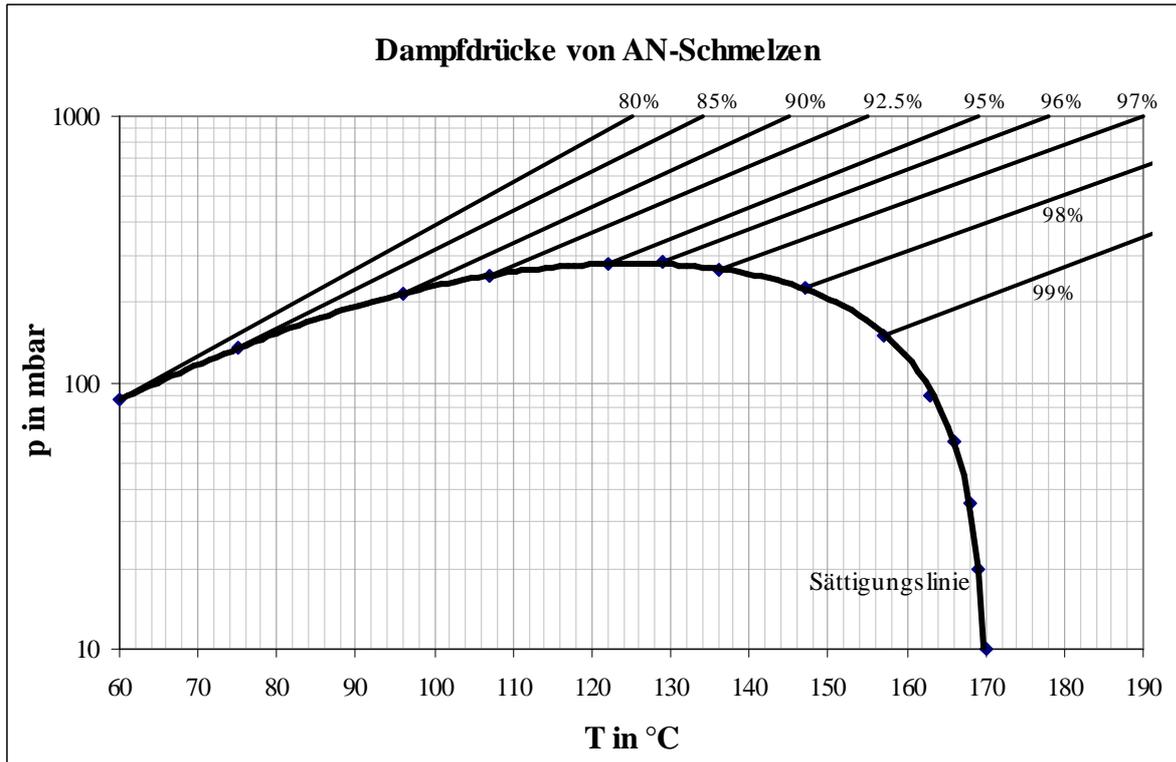
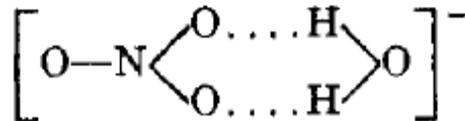


Abbildung C-9: Dampfdruck von H_2O über AN-Schmelzen (Datenquelle: [1])

H_2O liegt nach Keenan [21] wahrscheinlich komplex gebunden mit NO_3^- vor (Siehe Gl. C-17), weshalb H_2O einen erniedrigten Dampfdruck im Gegensatz zu reinem H_2O besitzt (bei HNO_3 und NH_3 ist dies umgekehrt).



Gl. C-17

C.8.4. Löslichkeit von HNO_3 in NH_4NO_3 -Schmelzen

Für diesen Parameter mangelt es an Literatur. Ein Messwert für die HNO_3 -Löslichkeit in einer Schmelze aus NaNO_3 und KNO_3 ist in [22] zu finden. Eine Extrapolation kann nicht durchgeführt werden, aber man kann eine Abschätzung des Bereiches vornehmen. Der Verlauf der Löslichkeit von H_2O verhält sich ähnlich wie der von HNO_3 , die Dipolmomente liegen näher beieinander als NH_3 und HNO_3 . Daher wird der auf 160 °C bzw. 140 °C extrapolierte Messwert aus [23] mit der gleichen Polynomkurve von 114 pm auf den Ionenradius von NH_4^+ (141 pm) extrapoliert. Der Fehler ist gering, da der Literaturwert bereits nahe diesem Wert liegt.

Aus Abbildung C-10 ergeben sich folgende Henrykonstanten (bei 1 atm):

$$H(140\text{ °C}) = 14,8\text{ bar}$$

$$H(160\text{ °C}) = 25,8\text{ bar}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante von HNO_3 in der Schmelze zeigt Gl. C-18.

$$\ln(H_{\text{bar}}) = 14,73 - \frac{4969}{T}$$

Gl. C-18

H_{bar} ...Henrykonstante in bar·(mol/mol)

T...Temperatur in K

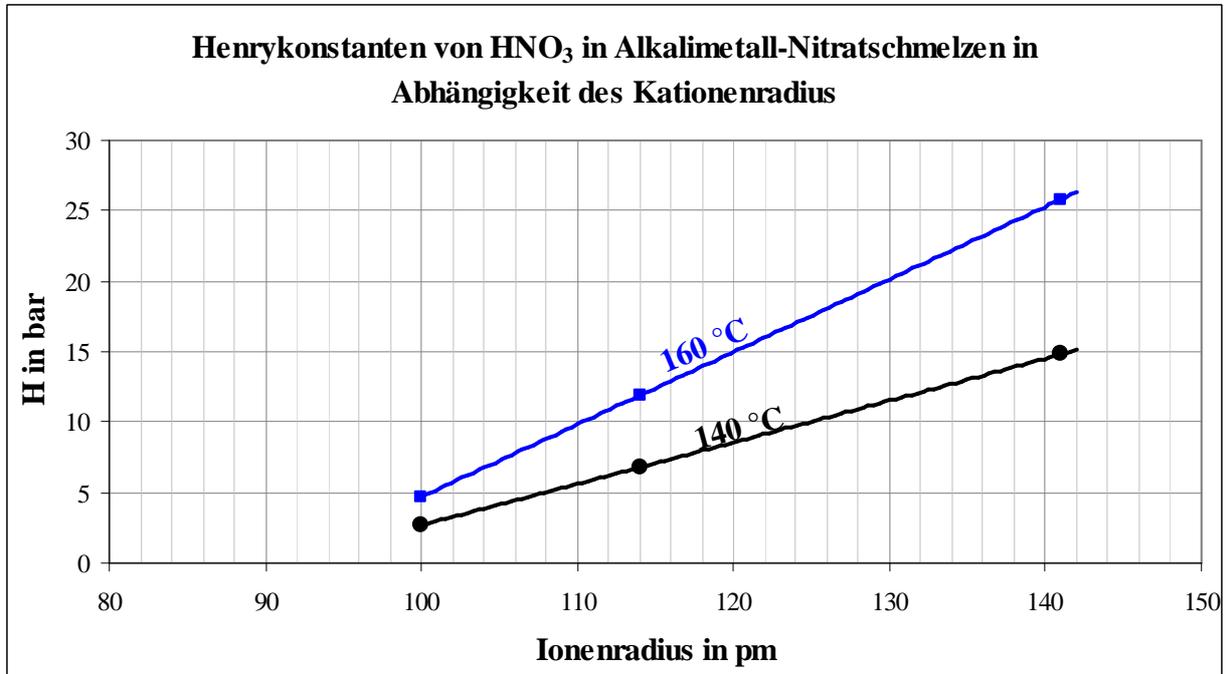


Abbildung C-10: Berechnete HNO₃-Henrykonstanten in Nitratschmelzen (Datenquelle: [22])

C.9. Lösungs- und Verdünnungsenthalpien

Ein positives Vorzeichen der Enthalpie bedeutet, dass bei der Lösung Wärme verbraucht wird, dieser Prozess also endotherm ist (Gesamtsystem kühlt ab). Ein Negatives Vorzeichen heisst, dass der Prozess exotherm ist. Bei der Lösung von 1 mol NH₃ in unendlich viel Wasser werden also 30,5 kJ freigesetzt (Siehe Tabelle C-10).

Tabelle C-10: Lösungs- und Verdünnungsenthalpien

Komponente			$\Delta_{\text{Lös}}H^0$ kJ/mol	Quelle
NH ₄ NO ₃	(c)	→ aq, inf	25,69	[6]
NH ₄ NO ₃	(c)	→ aq, inf 18 °C	27,05	[4]
NH ₄ NO ₃	(c)	→ aq, inf 18 °C	26,4	[3]
NH ₄ NO ₃	(c)	→ aq, ges. Lös.	15	[3]
NH ₄ NO ₃	aq, inf	→ aq, ges. Lös.	16,75	[3]
NH ₃	(g)	→ aq, inf	-30,50	[6]
HNO ₃	(l)	→ aq, inf	-33,28	[6]
NH ₃	(g)	→ AN, (liq), 160 °C	-24	Abschätzung
H ₂ O	(g)	→ AN, (liq), 160 °C	-33	Abschätzung
HNO ₃	(g)	→ AN, (liq), 160 °C	-43	Abschätzung

inf...unendlich verdünnte Lösung

aq...wässrig

ges. Lös....gesättigte Lösung

Die Lösungsenthalpien der Gase in der Schmelze wurden über die Clausius-Clapeyron-Beziehung abgeschätzt, welche in abgewandelter Form folgendermaßen aussieht:

$$\frac{d \ln(H)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{Lös}}}{R \cdot T^2} \quad \text{Gl. C-19}$$

H...Henrykonstante

T...Temperatur in K

Vereinfacht als Differenzgleichung:

$$\frac{\ln\left(\frac{H_{T_1}}{H_{T_2}}\right)}{T_1 - T_2} = \frac{\Delta H_{\text{Lös}}}{R \cdot T^2} \quad \text{Gl. C-20}$$

Für NH₃ in der Schmelze:

$$\Delta H_{\text{Lös}} = \frac{8,314 \cdot (273 + 160)^2 \cdot \ln\left(\frac{260}{190}\right)}{(160 - 140)} = 24 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. C-21}$$

Für H₂O in der Schmelze:

$$\Delta H_{\text{Lös}} = \frac{8,314 \cdot (273 + 160)^2 \cdot \ln\left(\frac{4,6}{3,0}\right)}{(160 - 140)} = 33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. C-22}$$

Für HNO₃ in der Schmelze:

$$\Delta H_{\text{Lös}} = \frac{8,314 \cdot (273 + 160)^2 \cdot \ln\left(\frac{25,8}{14,8}\right)}{(160 - 140)} = 43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. C-23}$$

C.10. Dissoziationskonstanten

C.10.1. Dissoziation der Ionen (K_S bzw. pK_S-Werte)

Da der pH-Wert von der Konzentration der H⁺-Ionen abhängig ist, ist diese Konzentration von Bedeutung. Sie hängt von der Dissoziation der Moleküle in ihre Ionen ab. Diese Dissoziation kann über die Gleichgewichtskonstante beschrieben werden. Die Dissoziationskonstante ist die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion. Sie wird meist als dekadischer Logarithmus mit pK_S dargestellt. Der pK_S-Wert ist temperaturabhängig. „S“ steht hier für Säure und dieser Wert wird auch als „Säurekonstante“ bezeichnet. Im Gegensatz dazu gibt es noch die Basenkonstante pK_B = pK_W - pK_S. pK_W ist die Autoprotolysekonstante von Wasser und beträgt bei Standardbedingungen pK_W = 14. Für die im System vorkommenden Säuren sind in Tabelle C-11 die Dissoziationsgleichgewichte angeführt.

Tabelle C-11: pK_S -Werte einiger für das System relevanter Säuren (Datenquelle: [48])

<u>Säure</u>		<u>Korrespondierende Base</u>	<u>pK_S bei 25 °C und 1 atm</u>
H_2SO_4	→	HSO_4^-	-3
HNO_3	→	NO_3^-	-1,32
HSO_4^-	→	SO_4^{2-}	1,92
NH_4^+	→	NH_3	9,25
HPO_4^{2-}	→	PO_4^{3-}	12,36
NH_3	→	NH_2^-	23

C.10.2. Dissoziationskonstante von NH_3

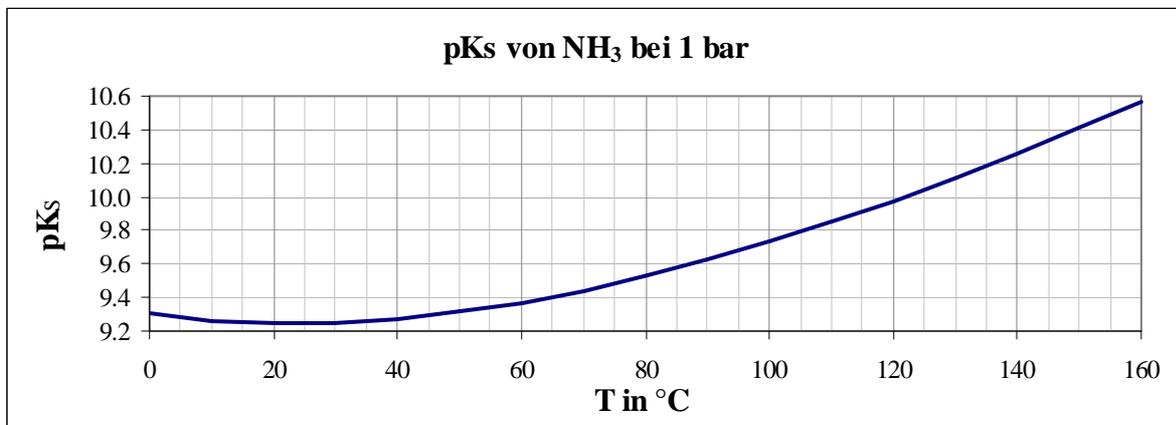


Abbildung C-11: Berechneter pK_S von NH_3 in Abhängigkeit der Temperatur

C.10.3. Dissoziationskonstante von H_2O

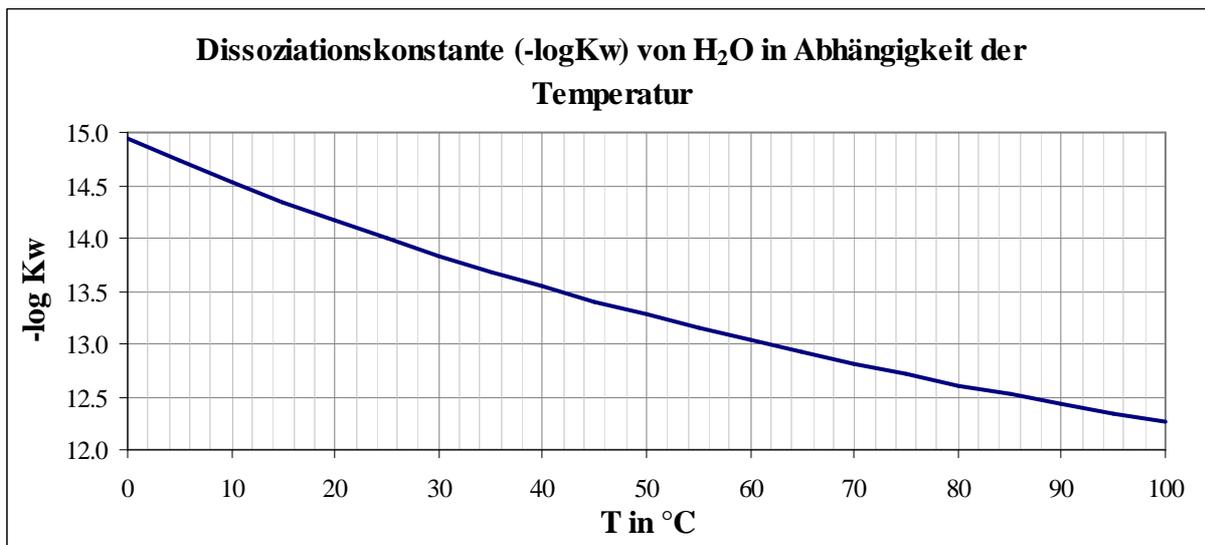


Abbildung C-12: Ionisierungs-konstante von H_2O in Abh. der Temperatur (Datenquelle: [6])

Man erkennt, dass der pK_W von 14 nur bei 25 °C gilt. Bei höheren Temperaturen ist er niedriger. Deshalb ist Wasser von etwa 60 °C mit einem $pH = 6,5$ trotzdem neutral.

C.10.4. Dissoziation von NH_4NO_3 in der Schmelze

Die Reaktion



ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Rückreaktion wird als Dissoziation bezeichnet. In der Literatur wird die Dissoziation unterschiedlich berücksichtigt. Keleti [1] bezeichnet sie als Zersetzung, welche nur in geringem Maße stattfindet. Danek [29] geht von einer kinetischen Betrachtung aus und vergleicht die Aktivierungsenergie der Diffusion mit der Aktivierungsenergie der Bildung der Ionen. Die Diffusion hemmt die Bildung von NH_4NO_3 und verursacht, dass fast ausschließlich Ionen vorliegen. Letztendlich erklärt Danek jedoch, dass die Dissoziation der Salze in ihren Schmelzen noch nicht vollständig verstanden ist. Wir betrachten das System so, dass sich trotz vollständiger Dissoziation eine gewisse Nahordnung der Ionen ergibt, sodass nur ein Teil der Ionen wirklich frei sind. Dadurch lassen sich die Löslichkeiten leichter über das Henrygesetz beschreiben. Bei vollständiger Dissoziation sind die relativen Konzentrationsunterschiede von NO_3^- und NH_4^+ so gering, dass die ermittelten Henrykonstanten saure Brüden nicht zulassen würden, also Ammoniak immer in etwa der zehnfachen Konzentration von HNO_3 im Brüdenkondensat vorkommt.

C.10.4.1. Unvollständige Dissoziation von NH_4NO_3

Ammoniumnitrat dissoziiert teilweise zum Ammonium-Ion und zum Nitrat-Ion. Dies geschieht bei Anwesenheit von Wasser, aber auch in der reinen Schmelze.

NH_4^+ ist eine schwache Säure und dissoziiert zu:



Das Gleichgewicht liegt in der reinen Schmelze nahezu vollständig beim NH_3 , da NH_4^+ im Überschuss vorhanden ist.

HNO_3 ist eine starke Säure und dissoziiert in Wasser fast vollständig entsprechend:



In der reinen Schmelze liegt das Gleichgewicht jedoch eher bei HNO_3 , also der undissoziierten Spezies, da NO_3^- im hohen Überschuss vorhanden ist.

Überschüssiges NH_3 oder HNO_3 liegen in der reinen AN-Schmelze also zum Großteil als Gase gelöst, jedoch undissoziiert vor. Die Anwesenheit von H_2O bei hydratisierten Schmelzen beeinflusst diese Gleichgewichte in großem Ausmaß.

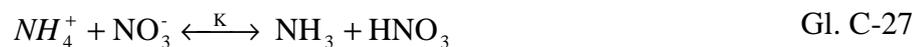
Bei der Ermittlung der Gleichgewichtskonstante wurde indirekt über experimentelle Messungen vorgegangen. Aus Abbildung 8-1 entnehmen wir, dass bei eingestelltem Brüden-pH-Wert von 5,6 der $pH_{1:10}$ der Schmelze am Reaktorboden bei etwa 2,8 liegt. Ein neutraler Brüden kann

also mit einer Schmelze bei $\text{pH}_{1:10} = 2,9$ erwartet werden, ein saurer Brüden bei einer Schmelze mit einem $\text{pH}_{1:10} \sim 2,7$.

Zur Abschätzung der Dissoziationskonstante nehmen wir an, dass NH_3 und HNO_3 im Brüden äquimolar vorliegen, wenn in der Schmelze der $\text{pH}_{1:10} = 2,8$ ist. Dann sind ihre Partialdrücke beide gleich groß.

NH_4NO_3 ist fast vollständig dissoziiert in der Schmelze vorhanden. Im Gegensatz zur Lösung herrscht bei der Schmelze jedoch eine gewisse Nahordnung und als freie Ionen wollen wir nun nur diejenigen Ionen betrachten, die an der Oberfläche als Gasmoleküle in die Dampfphase übergehen. Dazu wurde eine Pseudo-Gleichgewichtskonstante ermittelt, die beschreibt welcher Teil der Ionen an der Oberfläche als Gasmoleküle verflüchtigt wird.

Dies geschieht über folgendes Pseudo-Gleichgewicht:



mit

$$K = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{HNO}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NO}_3^-]} \quad \text{Gl. C-28}$$

Wenn bei $\text{pH}_{1:10} = 2,8$ NH_3 und HNO_3 im Brüdenkondensat äquimolar vorhanden sind, bedeutet dies, dass die Partialdrücke von NH_3 und HNO_3 gleich sind. Die Gleichgewichtskonstante kann folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$K = \frac{(P_{\text{ges}} - H_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}])^2}{4 \cdot H_{\text{NH}_3} \cdot H_{\text{HNO}_3} \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NO}_3^-]} \quad \text{Gl. C-29}$$

In unserem Fall:

$$K = \frac{(1,1 - 4,6 \cdot 0,23)^2}{4 \cdot 260 \cdot 25,8 \cdot \left(\frac{0,77}{2}\right)^2} = 4,44 \cdot 10^{-7} \quad \text{Gl. C-30}$$

Bei niedrigen $\text{pH}_{1:10}$ ist Säure im Überschuss vorhanden. Der Säureüberschuss ergibt sich aus Gl. 3-7. Bei $\text{pH}_{1:10} = 2,7$ beträgt er 0,0024 mol pro mol AN.

Die für das Henrygesetz relevante Konzentration von gelöstem NH_3 bei dem $\text{pH}_{1:10} = 2,7$ berechnet sich somit zu:

$$x_{\text{NH}_3, \text{Henry}} = \frac{K \cdot x_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{x_{\text{HNO}_3, \text{Henry}} + x_{\text{HNO}_3, \text{ÜS}}} \quad \text{Gl. C-31}$$

$$x_{\text{NH}_3, \text{Henry}} = x_{\text{HNO}_3, \text{Henry}} \quad \text{Gl. C-32}$$

$$x_{\text{NH}_3, \text{Henry}} = -\frac{x_{\text{HNO}_3, \text{ÜS}}}{2} + \sqrt{\frac{x_{\text{HNO}_3, \text{ÜS}}^2}{4} + K \cdot x_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = 0,00013 \quad \text{Gl. C-33}$$

Dieser Wert ist eine fiktive NH_3 -Konzentration, die es erlaubt die NH_3 -Desorption aus der sauren Schmelze zu berücksichtigen.