

Produktentwicklung eines kristallinen Düngers

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

eingereicht am

Zentrum für Ingenieurwissenschaften
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre im Rang einer Fakultät
(§75 Abs. 1 HSG LSA, §19 Abs. 1 Grundordnung)

von

Dipl.-Ing. Torsten Stelzer
geb. am 19.08.1979 in Halle (Saale)

Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Altenbach

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. J. Ulrich
2. Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. H. Lorenz

Halle, den 27. April 2009

Tag der mündlichen Verteidigung: 20.04.2009

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet wurden. Die Passagen der Dissertation, die anderen Schriften entnommen sind, wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Halle, den 27. April 2009

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, des Zentrums für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Vollenden der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich, der mir die Möglichkeit zur Promotion an seinem Lehrstuhl gab, und mich stets, wie auch schon im Studium, unterstützt und gefördert hat.

Ich bedanke mich bei Frau Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Lorenz für die Übernahme der Begutachtung meiner Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei dem Agrochemischen Institut Piesteritz e.V. (AIP), welches durch das Kultusministerium und durch das Ministerium für Wirtschaft und Arbeit gefördert wurde für die finanzielle Unterstützung.

In diesem Zusammenhang danke ich der SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, als Mitglied des AIPs, für die große Unterstützung sei es durch intensive Gespräche, bei der Bereitstellung von Rohstoffen, für die Technikumsversuche oder für die Durchführung der industriellen Wasseraufnahmetests sowie der Druckfestigkeitsuntersuchungen. Mein Dank gilt dabei besonders Herrn Prof. Dr. Niclas, Frau Dr. Radics, Frau Dr. Reinhardt, Herrn Dr. Niendorf, Herrn Dr. Löffler und auch allen namentlich nicht genannten Mitarbeitern der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, die mir geholfen haben.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Kreßler und Frau Dr.-Ing. Funke danke ich für die Möglichkeit der Nutzung der Klimakammer.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Schnabel für die Möglichkeit zur Durchführung der rheologischen Untersuchungen und für die anregenden Diskussionen bedanken.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Syrowatka für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls der Thermischen Verfahrenstechnik für die schöne gemeinsame Zeit bedanken. Allen voran Severine, MJ, Eric, Anke, Claudia...

Mein größter Dank gilt Conrad, Inga, Matze und meiner Ma für ihre Geduld und den Rückhalt den sie mir auch in schwierigen Momenten gegeben haben und mich durch alle Höhen und Tiefen der Promotion begleiteten.

Inhaltsverzeichnis

1. <u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNGEN</u>	1
2. <u>GRUNDLAGEN</u>	3
2.1 Konfektionierung	3
2.1.1 Wirbelschicht-Sprühgranulation	4
2.2 Schmelzkristallisation	5
2.2.1 Phasendiagramm	5
2.2.2 Keimbildung	7
2.2.3 Kristallwachstum	8
2.3 Düngemittel	9
2.3.1 Bedeutung des Düngers für den Menschen	9
2.3.2 Lagerstabilität	11
2.4 Ziele der Arbeit	13
3. <u>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN</u>	16
3.1 Stoffsystem	16
3.1.1 Harnstoff	16
3.1.2 Ammoniumsulfat	16
3.1.3 Aluminiumsulfathydrat	17
3.2 Versuchsdurchführung	17
3.2.1 Pelletherstellung	17
3.2.2 Vorschmelzeherstellung	19
3.2.3 Wasseraufnahmetests	20
3.3 Charakterisierungsmethoden	21
3.3.1 Differential Scanning Calorimetry	21
3.3.2 Thermogravimetrische Analyse	21
3.3.3 Rheologische Untersuchungen	22
3.3.4 Mikroskopische Untersuchungen	23
3.3.5 Morphologische Untersuchungen	23
3.3.6 Karl-Fischer-Titration	23
3.3.7 Volumetrische Titration	24
3.3.8 Druckfestigkeitsprüfung	24
3.3.9 Mikrohärteprüfung	25
3.3.10 Oberflächencharakterisierung	26
3.3.11 Röntgenpulverdiffraktometrie	27
4. <u>DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE</u>	28
4.1 Einfluss des Ammoniumsulfates	28
4.1.1 Phasendiagramm	28
4.1.2 Viskositätsuntersuchungen	32

4.1.3	Festigkeitsuntersuchungen	35
4.1.4	optische und morphologische Untersuchungen	38
4.1.5	Technikumsversuche	40
4.1.6	Lagerstabilitätsuntersuchungen	42
4.2	Einfluss des Aluminiumsulfathydrates	44
4.2.1	Schmelz- und Kristallisationsverhalten	44
4.2.2	Viskositätsuntersuchungen	45
4.2.3	Festigkeitsuntersuchungen	47
4.2.4	Einfluss der Al-Zugabeart auf die Lagerstabilität	49
4.2.5	Al(OH) ₃ -Optimierung bei der Al-Zugabe als Vorschmelze	51
4.3	Einfluss durch Verunreinigungen der technischen Rohstoffe	54
4.3.1	Schmelz- und Kristallisationsverhalten	55
4.3.2	Viskositätsuntersuchungen	56
4.3.3	Festigkeitsuntersuchungen	57
5.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	59
5.1	Einfluss des Ammoniumsulfates	59
5.1.1	Phasendiagramm	59
5.1.2	Viskositätsuntersuchungen	61
5.1.3	Festigkeitsuntersuchungen	64
5.1.4	optische und morphologische Untersuchungen	65
5.1.5	Technikumsversuche	65
5.1.6	Lagerstabilitätsuntersuchungen	67
5.2	Einfluss des Aluminiumsulfathydrates	72
5.2.1	Schmelz- und Kristallisationsverhalten	72
5.2.2	Viskositätsuntersuchungen	74
5.2.3	Festigkeitsuntersuchungen	78
5.2.4	Einfluss der Al-Zugabeart auf die Lagerstabilität	80
5.2.5	Al(OH) ₃ -Optimierung bei der Vorschmelzezugabe	81
5.3	Einfluss durch Verunreinigung der technischen Ausgangsstoffe	84
5.3.1	Schmelz- und Kristallisationsverhalten	84
5.3.2	Viskositätsuntersuchungen	85
5.3.3	Festigkeitsuntersuchungen	85
5.4	Fehleranalyse	85
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	87
5.6	Wertung/Ausblick	89
6.	ZUSAMMENFASSUNG	91
7.	SYMBOLVERZEICHNIS	93
8.	LITERATURVERZEICHNIS	95

1. Einleitung und Problemstellungen

Aufgrund von verschärften Umweltgesetzen sanken seit 1980 die Schwefeldioxidemissionen in den Industriestaaten. Sie waren bis dahin die „Hauptschwefellieferanten“ für die Erdböden. Infolgedessen kam es im Laufe der Zeit zu Schwefelmangelerscheinungen in den Böden [Här99]. Der Schwefel ist aber ein essentieller Pflanzennährstoff und neben dem Stickstoff für die meisten Kulturpflanzen nahezu unverzichtbar, um qualitativ hochwertige Ernteerträge zu erzielen [Wei75]. Auf Grundlage dieses Wissens und der Tatsache, dass sich Schwefel und Stickstoff im Boden ähnlich verhalten, wurden Stickstoff/Schwefeldünger entwickelt, die inzwischen zahlreich auf dem Markt erhältlich sind. Der Absatzmarkt für diese Mischdünger wächst und immer mehr Düngerproduzenten nehmen einen solchen Düngertyp in die Produktpalette auf [Poe08].

In der vorliegenden Arbeit soll ein Mischdünger bestehend aus Harnstoff und Ammoniumsulfat im Verhältnis 1:1 untersucht werden. Er wird aus einer Schmelzsuspension in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator kristallisiert, da nur etwa 10-15 % des Ammoniumsulfates in der Harnstoffschmelze löslich sind und der Rest als Feststoff (Kristalle) vorliegt [Man72].

Die Lagerstabilität ist neben der gewünschten Düngewirkung eine wichtige Eigenschaft für einen qualitativ hochwertigen Dünger [The55]. Jedoch erreichen derzeitige Dünger oft nicht das optimale Lagerstabilitätsverhalten von mindestens 9 Monaten ohne dabei zu verbacken [Jas05].

Eine Ursache dafür ist u.a. die hohe Hygroskopizität des Stoffsystems Harnstoff/Ammoniumsulfat [Kun70]. Das Düngergemisch nimmt schon bei niedrigen Luftfeuchten Wasser auf und verbackt dadurch schneller als ein Stoffsystem mit einer geringeren Hygroskopizität. Aus diesem Grund werden die Düngergranalien mit einem Hydrophobierungsmittel zum Schutz vor der Feuchtigkeit beschichtet. Für eine fehlerfreie Hydrophobierung sollten die Granalien eine glatte Oberfläche besitzen, denn Rauheiten verursachen Fehlstellen in der Beschichtung [Jas]. Außerdem fördert der Bruch/Abrieb der Rauheiten durch den entstehenden Staub die Verbackungsneigung der Düngergranalien im Haufwerk [Rut91].

Für den untersuchten Dünger treten bei der Granalienmorphologie Probleme auf. Es kommt immer wieder zu schwankenden Produktqualitäten. Die Gründe dafür sollen aufgeklärt werden, um ein verbessertes Produkt entwickeln zu können.

Abgesehen von der Morphologie ist eine hohe Festigkeit der Düngergranalien erstrebenswert, um die Belastungen wie sie bei Transport- und Umschlagsprozessen, bei der Lagerung im Haufwerk sowie bei der Düngerausbringung auftreten, widerstehen

zu können [Dut02, Jas05]. In Kristallisationsprozessen, wie es z.B. die Düngerherstellung aus einer Schmelzsuspension ist, wird versucht, dies durch die Zugabe von Additiven zu erreichen [Say01b, Ulr90].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll Aluminiumsulfathydrat als Additiv untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf dem Verständnisgewinn zu der Wechselwirkung des eingesetzten Additivs auf das Lagerstabilitätsverhalten des untersuchten Düngers. Aus der Industrie sind in diesem Zusammenhang Probleme bekannt.

Aufgrund des erhöhten Wassereintrages durch das Aluminiumsulfathydrat in den Produktionsprozess kommt es bei der direkten Zugabe des Additivs zu starken Schäumen. In der Industrie wird das Schaumproblem durch Anwendung des Konzeptes der Vorschmelzezugabe des Additivs gelöst [Rad05]. Allerdings weisen die mit der Vorschmelze produzierten Granalien im Vergleich zu Granalien mit direkter Zugabe des Additivs eine stark verschlechterte Lagerstabilität auf.

Auch innerhalb des mit der Vorschmelze hergestellten Düngers kommt es zu schwankendem Lagerstabilitätsverhalten. Die Ursache dafür soll in dieser Arbeit aufgeklärt werden, um mit dem gewonnenen Verständnis dem Verbraucher einen qualitativ hochwertigen Dünger hinsichtlich der Lagerstabilität zur Verfügung zu stellen.

Die technischen Rohstoffe (Ammoniumsulfat und Aluminiumsulfathydrat) für die Herstellung des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Düngers werden in der Industrie je nach Marktlage bei verschiedenen Anbietern eingekauft. Es ist bekannt, dass technische Rohstoffe nicht den gleichen Reinheitsanforderungen genügen, wie Reinstoffe für den Laborbedarf. Das heißt die Rohstoffe unterliegen Schwankungen in der Reinheit zum einen aufgrund der großindustriellen Herstellung und zum anderen durch den Einkauf bei unterschiedlichen Anbietern. Das bedeutet, dass neben dem gewünschten Additiv Aluminiumsulfathydrat automatisch noch weitere „unerwünschte Additive“ durch Verunreinigung der Ausgangsstoffe dem Produktionsprozess zugeführt werden.

Es fehlt bisher ein Grundverständnis für die Wechselwirkungen der qualitativen Produktschwankungen der technischen Rohstoffe auf die Produktions- und Produkteigenschaften des Düngers.

Mit den gewonnen Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit soll der oben erwähnte Düngertyp durch die Beseitigung der negativen Eigenschaften optimiert werden. Die primäre Zielgröße ist die Lagerstabilität.

2. Grundlagen

2.1 Konfektionierung

In der industriellen Produktion wird unter dem Begriff der Konfektionierung die Erzeugung von festen Körpern mit definierter Morphologie und Größe verstanden [Ulr94]. Diese körnigen Produkte werden auch Granulate (lat. Granulus = Körnchen) genannt. In Abbildung 2.1-1 wird einen Überblick zu den möglichen Verfahren der Granulatherstellung gegeben.

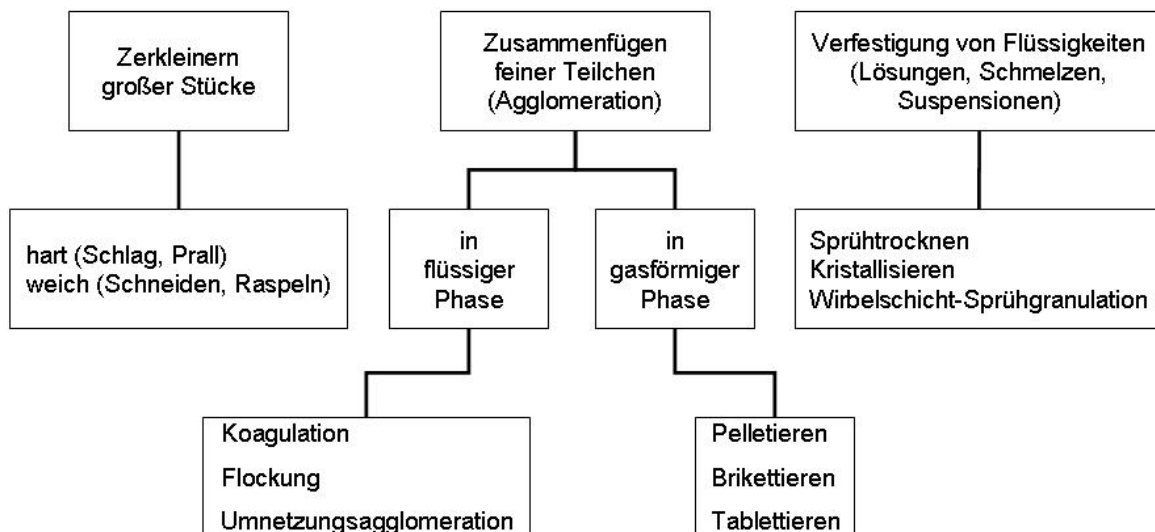


Abbildung 2.1-1: Methoden zur Herstellung von Granulat (nach [Uhl90])

In der vorliegenden Arbeit wird das untersuchte Düngemittel aus einer Schmelzsuspension mittels der Wirbelschicht-Sprühgranulation in eine körnige Form gebracht. Die Herstellung eines grobkörnigen Produktes hat nach Uhlemann [Uhl90] im Gegensatz zu den pulverförmigen Handelsformen aufgrund ihrer verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften stark an marktpolitischer Bedeutung gewonnen. Die Vorteile von granulierten Produkten sind nachfolgend für den allgemeinen Fall kurz aufgeführt [Gra82, Uhl90, Uhl97]:

- nahezu Kugelform
- enge Korngrößenverteilung
- hohe Schüttdichte
- bruch- und abriebfester
- nahezu staubfrei
- Fließfähigkeit bei Transport- und Umschlagsprozessen
- bessere Lagerstabilität (geringere Verbackungsneigung)

- Kostenersparnis (Verpackungsmaterial, apparativer Aufwand, Arbeitskosten)
- gleichmäßige chemische Zusammensetzung.

Auf die detaillierten Einflussfaktoren zur Lagerstabilität speziell für Düngemittel wird in Kapitel 2.3.2 näher eingegangen.

2.1.1 Wirbelschicht-Sprühgranulation

Das Prinzip der Wirbelschicht-Sprühgranulation beruht darauf, dass Feststoffpartikel in einem aufwärts gerichteten Gasstrom in Schwebelage gehalten werden. In diesem Zustand sind die Partikel voneinander getrennt und sie sind von allen Seiten frei zugänglich. Durch Düsen wird die Schmelze in die Wirbelschicht eingesprüht. Die Sprühtropfen verteilen sich beim Kontakt mit den schwebenden Feststoffteilchen auf deren Oberfläche und verfestigen (kristallisieren) sich nach ausreichendem Wärmeentzug. Das Wachstum der Partikel erfolgt zwiebelartig durch mehrfaches wiederholtes der zuvor beschriebenen Vorgänge Aufsprühen, Verteilen (auch Spreiten genannt) und Verfestigen der Schmelztropfen [Uhl90]. In Abbildung 2.1-2 ist das Prinzip der Wirbelschicht-Sprühgranulation dargestellt.

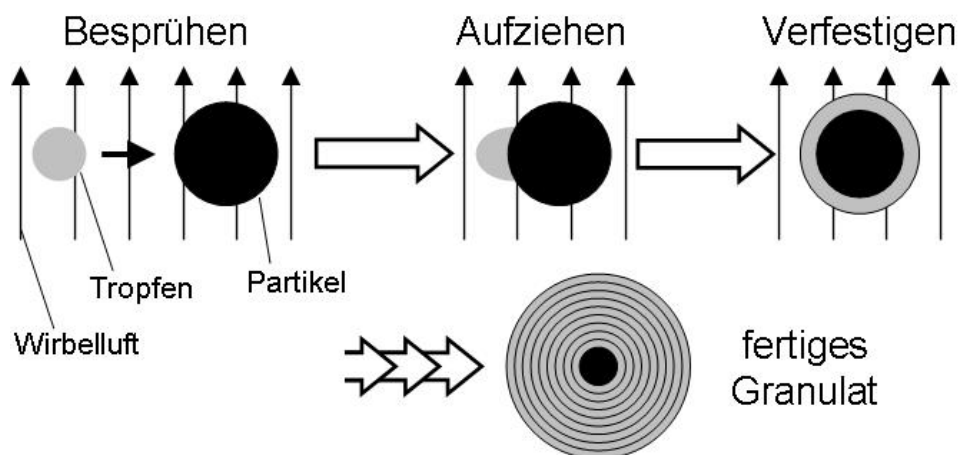


Abbildung 2.1-2: Prinzip des Partikelwachstums in der Wirbelschicht-Sprühgranulation (nach [Uhl90])

Ausführlichere Einblicke in die Wirbelschicht-Sprühgranulation liefern z.B. Uhlemann und Mörl [Uhl00].

2.2 Schmelzkristallisation

Die Kristallisation ist eine thermische Grundoperation der Verfahrenstechnik zur Trennung, Reinigung oder Konfektionierung (Formgebung) von Stoffen [Sch00]. Es wird dabei in Lösungs- und Schmelzkristallisation unterschieden. Nach Ulrich et al. [Ulr88] wird von Schmelzkristallisation gesprochen, wenn die Wärmetransporteffekte gegenüber den Stofftransporteffekten dominieren. Wann immer die Stoffübertragung überwiegt, wird dies als Lösungskristallisation bezeichnet.

2.2.1 Phasendiagramm

Grundvoraussetzung zum Verständnis eines Kristallisationsprozesses ist die Thermodynamik, ausgedrückt z.B. über das Phasendiagramm. In der Schmelzkristallisation ist das fest/flüssig Phasengleichgewicht von Interesse [Kön03, Chi03]. In Abbildung 2.2-1 ist ein vereinfachtes, eutektisches Phasendiagramm für den gesamten Konzentrationsbereich eines Zweistoffgemisches abgebildet.

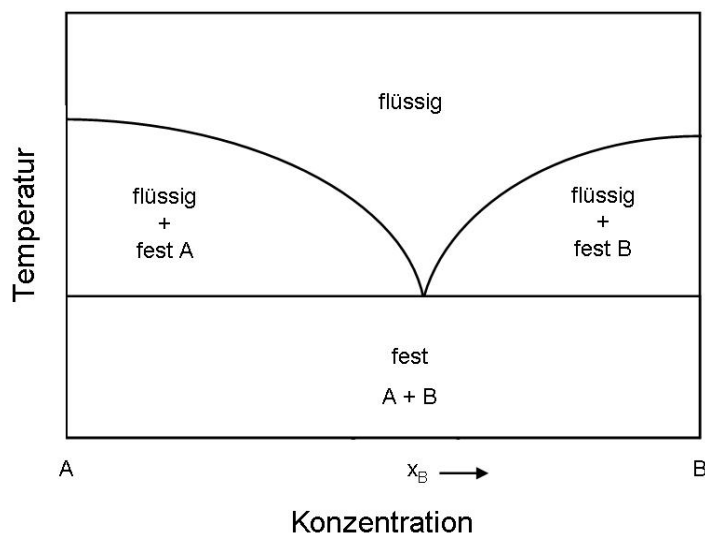


Abbildung 2.2-1: Vereinfachtes, eutektisches Phasendiagramm für ein Zweistoffgemisch (nach [Mul01])

Etwa 55 % aller Zweistoffgemische bilden ein solches eutektisches System [Mat77]. Neben den grundsätzlichen Informationen zum Kristallisationsverhalten der Hauptkomponenten (Eutektikum oder Mischkristall) oder zu den physikochemischen Eigenschaften der Substanzen in Gemischen, liefert das Phasendiagramm auch Informationen über die Prozesstemperaturen. Diese wiederum sind essentiell für die Bestimmung physikalischer Eigenschaften, wie Dichte und Viskosität [Ulr02a].

Das treibende Potential in der Kristallisation ist die Übersättigung bzw. die Unterkühlung [Chi03]. In der Schmelzkristallisation wird fast nur von der Unterkühlung gesprochen. Die Unterkühlung einer Schmelze kann aber nur bis zu einem gewissen Maß stabil aufrecht erhalten werden, bevor sie instabil wird und es zur spontanen Keimbildung kommt. Der Bereich zwischen der Liquiduslinie und der instabilen Grenze wird nach Ostwald als metastabil bezeichnet und ist thermodynamisch nicht stabil [Mat69]. Das heißt die obere Grenze des metastabilen Bereiches ist im Gegensatz zu der Liquiduslinie thermodynamisch nicht definiert [Ulr02b].

Zur Veranschaulichung des metastabilen Bereiches wird ein so genanntes Konzentrations-Temperatur-Diagramm verwendet. In Abbildung 2.2-2 ist exemplarisch der Zusammenhang zwischen einem Phasendiagramm und einem Konzentrations-Temperatur-Diagramm für ein Zweistoffgemisch abgebildet. Der Unterschied besteht darin, dass Konzentrations-Temperatur-Diagramme nur einen begrenzten Konzentrationsbereich des Phasendiagramms darstellen und die Achsen im Vergleich zum Phasendiagramm vertauscht werden [Ulr03].

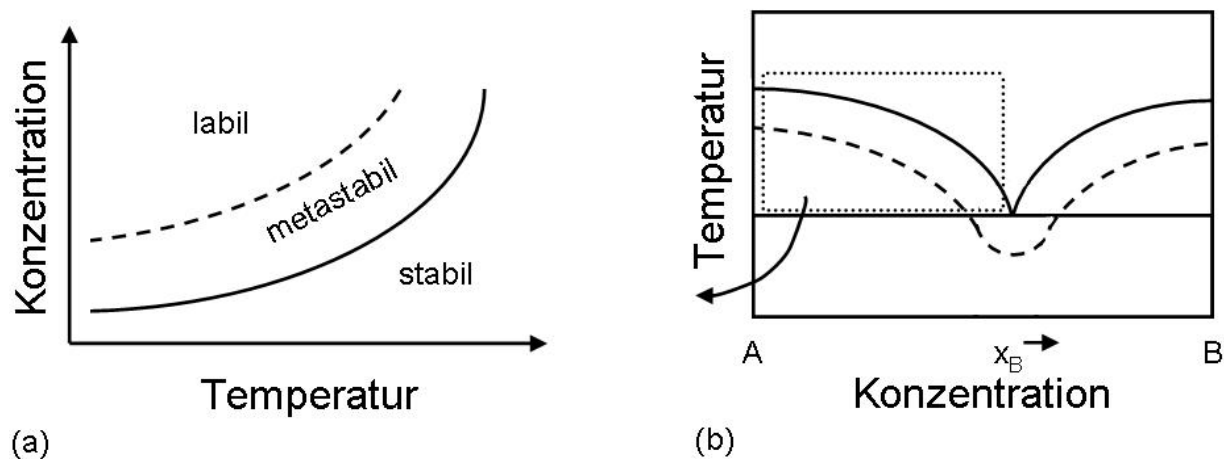


Abbildung 2.2-2: Schematischer Zusammenhang zwischen (a) Konzentrations-Temperatur-Diagramm und (b) Phasendiagramm (nach [Chi03])

Im Konzentrations-Temperatur-Diagramm in Abbildung 2.2-2 (a) sind drei verschiedene Bereiche zu erkennen (stabil, labil und metastabil). Im stabilen Bereich findet keine Keimbildung statt, sondern die Auflösung bzw. das Aufschmelzen von Kristallen. Hingegen kommt es in der labilen Zone aufgrund der ausreichenden Schmelzunterkühlung zur spontanen (homogenen) Keimbildung. Innerhalb des metastabilen Bereiches kann die Keimbildung z.B. durch Rühren oder mechanische Erschütterungen ausgelöst werden. Des Weiteren ist die Breite des metastabilen Bereiches von verschiedenen Faktoren wie der Kühlrate oder dem Vorhandensein von Kristallen abhängig [Chi03]. Aber auch Additive beeinflussen die Breite des metastabilen Bereichs [Say01a, Tit02].

Erst auf Grundlage eines detaillierten Phasendiagramms mit dem Wissen über den metastabilen Bereich kann ein Kristallisationsprozess verstanden und konzipiert werden. Die Bestimmung des Phasendiagramms erfolgt experimentell mittels thermischer Analysemethoden (Kapitel 3.3.1) oder wird aus thermodynamischen Grundlagen berechnet [Kön03].

2.2.2 Keimbildung

Die Keimbildung steht am Anfang einer jeden Kristallisation und ruft die Bildung neuer Kristalle hervor. Sie wird nach Mullin [Mul01] in die primäre und sekundäre Keimbildung differenziert (Abbildung 2.2-3).

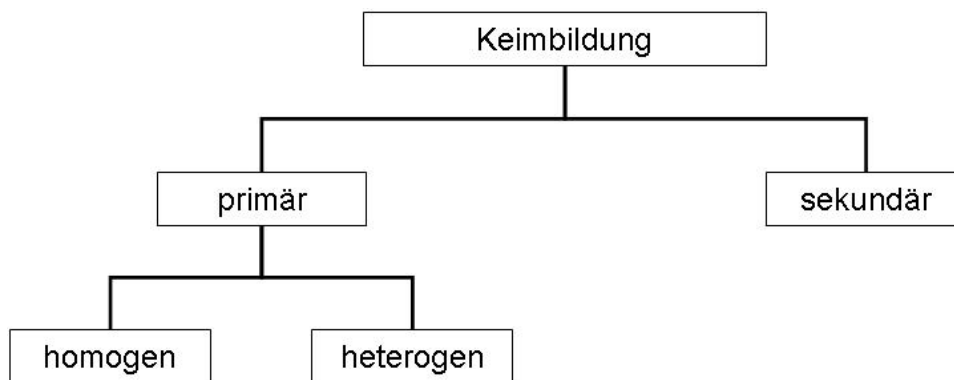


Abbildung 2.2-3: Darstellung der Keimbildungsmechanismen (nach [Mul01])

Von homogener Keimbildung wird gesprochen, wenn Keime nur aufgrund der Unterkühlung der Schmelze gebildet werden.

Damit homogene Keimbildung stattfinden kann, muss der Keim eine kritische Größe (r_{krit}) erreichen, um überlebensfähig zu sein und weiter wachsen zu können. Andernfalls löst er sich wieder auf [Mul01]. Für die Schaffung eines kritischen Keims muss vom System eine minimale (kritische) Keimbildungsenergie (ΔG_{krit}) aufgewandt werden. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.2-4 grafisch dargestellt.

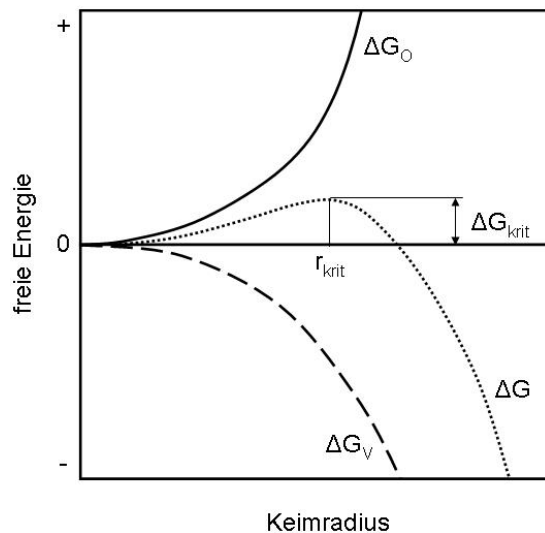


Abbildung 2.2-4: Änderung der freien Energie bei der homogenen Keimbildung in Abhängigkeit des Keimradius (nach [Mul01])

Aus Abbildung 2.2-4 wird ersichtlich, dass sich die zur Bildung eines Keimes benötigte Änderung der freien Energie (ΔG) aus der energieverbrauchenden freien Oberflächenenergie (ΔG_O) und der energieerzeugenden freien Volumenenergie zusammensetzt (ΔG_V). Beide Vorgänge der Oberflächen- und Volumenvergrößerung laufen gleichzeitig ab und führen zunächst zu einem Anstieg von ΔG . Erst beim Erreichen des kritischen Keimradius nimmt die freie Energie ab und eine neue stabilere Phase wird geschaffen, die wachsen kann [Chi03, Mul01].

Die heterogene Keimbildung tritt auf, wenn sich Fremdstoffe oder Verunreinigungen wie Stäube etc. in der Schmelze befinden.

Der Vorgang der sekundären Keimbildung wird durch Kristalle oder Kristallbruchstücke des gleichen (arteigenen) Materials initiiert [Mul01].

2.2.3 Kristallwachstum

Nach der Keimbildung beginnt die Wachstumsphase des Keimes. In der Literatur existieren verschiedene Theorien über das Kristallwachstum (siehe z.B. Mye02]). Hier soll nur der grundsätzliche Vorgang beschrieben werden. Ansonsten wird auf die vertiefende Fachliteratur, wie z.B. [Bri65, Kru93, Mul01, Mye02, Ulr02b] verwiesen.

Der Prozess des Kristallwachstums basiert auf dem Stoffaustausch zwischen der Schmelze und der Kristalloberfläche. Dabei werden Moleküle in das Kristallgitter eingebaut. Bei diesem Einbauvorgang wird Erstarrungswärme freigesetzt, die durch die Schmelze abgeführt wird [Ulr02a]. Aus diesem Grund besitzt die Kristalloberfläche

eine leicht höhere Temperatur als die sie umgebende, unterkühlte Schmelze (Abbildung 2.2-5) [Mul01].

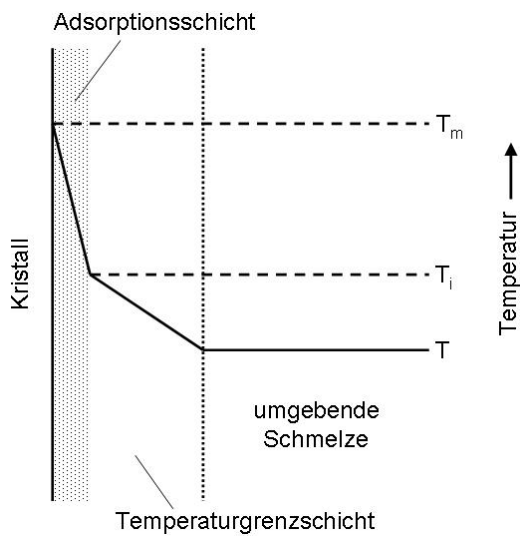


Abbildung 2.2-5: Temperaturverlauf an der Oberfläche eines in der Schmelze wachsenden Kristalls (nach [Mul01])

Dabei ist T_m in Abbildung 2.2-5 die Schmelztemperatur, T_i die Temperatur an der fest/flüssig Phasengrenzfläche und T die Temperatur der unterkühlten Schmelze. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle ist in Schmelzen von der Unterkühlung und von der Ableitung der freiwerdenden Erstarrungswärme von der Kristalloberfläche abhängig [Tam23, Mul01].

2.3 Düngemittel

Düngemittel, auch kurz Dünger genannt, sind Stoffe oder Stoffgemische, die den Nährstoffentzug aus dem Boden durch die landwirtschaftliche Nutzung mit Kulturpflanzen ausgleichen und den Ertrag sowie die Qualitätsmerkmale der Pflanzen verbessern [Jas05, Wei75].

2.3.1 Bedeutung des Düngers für den Menschen

Die Bedeutung des Düngers wird für den Menschen in den nächsten Jahren weiter zunehmen. Im Jahre 2030 werden ca. 8 Mrd. Menschen die Erde bevölkern. Das entspricht, verglichen mit heute, einem Bevölkerungsanstieg von 40 %. Das Bevölkerungswachstum geht aber auch einher mit einem Rückgang an landwirtschaftlicher Nutzfläche pro Kopf. Demzufolge müssen Ernterträge durch verbesserte Düngemittel gesteigert werden, um alle Menschen ernähren zu können [Bun08].

Auch die größer werdende Nachfrage an nachwachsenden Rohstoffen, um unabhängiger vom Erdöl zu werden, trägt seinen Teil dazu bei. Schon heute werden unter dem Begriff „weiße Biotechnologie“, dem Forschungsfeld von morgen, Syntheseleistungen der Natur für zukünftige Chemieprodukte erforscht [Car08]. Demzufolge müssen immer bessere Düngemittel bereitgestellt werden, um der erhöhten Nachfrage an Ernteerträgen gerecht zu werden [Bun08].

Bereits die Ägypter kannten die Bedeutung des Düngens mit Nilschlamm und die Babylonier den Wert des Stallmistes. Die Römer verstanden es die Vorteile des Unterpflügens von Hülsenfrüchten für den Ackerbau zu nutzen. Im Mittelalter wurde sehr viel mit Holzasche gedüngt. Dennoch kam es in dieser Zeit zu Hungersnöten, da die Ernteerträge nicht mit dem Bevölkerungswachstum mithalten konnten. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts erreichten diese Ernährungsprobleme ein kritisches Stadium [Buc75]. Vor diesem Hintergrund entwickelte Justus von Liebig (1840) die theoretischen Grundlagen der Pflanzenernährung sowie -produktion und wurde somit zum Begründer der modernen Agrikulturchemie und der mineralischen Düngung, deren Ursprünge auch heute noch ihre Gültigkeit besitzen [Buc75, Jas05]. Er vertrat die Auffassung, dass Pflanzen Stickstoff, Phosphat und Kalisalze als essentielle Nährstoffe benötigen [Buch75]. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse waren schließlich stabilere Ernten mit höheren Erträgen möglich [Jas05].

Liebigs Feststellungen bedeuteten zugleich den Startschuss für die industrielle Herstellung von Mineraldüngern, um den steigenden Bedarf an Düngemitteln decken zu können. Als erster „Kunstdünger“ wurde 1846 Superphosphat hergestellt. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden weitere wichtige Pflanzennährstoffe entdeckt, wie Schwefel oder Magnesium. Später folgten noch Elemente wie Mangan oder Kupfer, um nur einige Stoffe aus dieser Liste zu nennen [Buc75]. Heutzutage werden die Nährstoffe in Makronährstoffe (Stickstoff, Phosphor, Kalium, Schwefel, Calcium, Magnesium) und in Mikronährstoffe (Eisen, Mangan, Zink, Kupfer, Molybdän, Bor) unterschieden. Die Einteilung erfolgt nach dem Anteil des Nährstoffs am Pflanzenaufbau. Bei den Makronährstoffen ist dies um eine bis mehrere Zehnerpotenzen höher. Darüber hinaus werden die Makronährstoffe in die Hauptnährstoffe (Stickstoff, Phosphor, Kalium) und in die Sekundärnährstoffe (Schwefel, Calcium, Magnesium) unterteilt. Außerdem findet in der Praxis eine Unterscheidung der Dünger nach der Anzahl der Nährstoffe (Ein- und Mehrnährstoffdünger) sowie dem stofflichen Zustand (fest, flüssig) statt [Jas05].

Solche Mehrnährstoffdünger können z.B. aus Harnstoff und Ammoniumsulfat bestehen. Harnstoff liefert den Pflanzen den Primärnährstoff Stickstoff. Ammoniumsulfat stellt ebenfalls Stickstoff, aber vor allem den Sekundärnährstoff Schwefel bereit. Stickstoff ist als Pflanzennährstoff unverzichtbar. Ohne die Zufuhr bzw. bei Mangel von Stickstoff können die meisten Kulturpflanzen nicht existieren. Das heißt die Er-

träge sind niedrig und von minderwertiger Qualität [Jas05]. Schwefel benötigen die Pflanzen in größeren Mengen für den Stoffwechsel [Wel75].

Die Erzeugung des Mischdüngers erfolgt aus den Einzelkomponenten in einem gemeinsamen Herstellungsprozess zu Granulat (Kapitel 2.1.1), um ein Produkt mit besseren physikalischen Eigenschaften zu erhalten und um die Lagerstabilität des Düngers als ein qualitätsbestimmendes Merkmal von Düngern zu erhöhen [Jas05].

2.3.2 Lagerstabilität

Die Lagerstabilität ist neben der gewünschten Düngewirkung eine wichtige Eigenschaft für einen qualitativ hochwertigen Dünger [The55]. Die Düngerproduktion erfolgt großtechnisch über das gesamte Jahr hinweg, die Düngieranwendung ist hingegen auf einige wenige Monate im Jahr beschränkt [Kre75]. Dadurch entstehen lange Lagerzeiten sowohl beim Hersteller, im Zwischenlager als auch beim Endverbraucher. Es ist daher eine Grundvoraussetzung eines erstklassigen Düngers, dass er eine Lagerstabilität von mindestens 9 Monaten besitzt, ohne dabei zu verbacken [Jas05]. Die entscheidende Größe ist in diesem Zusammenhang die Freifließfähigkeit des Düngers. Wenn diese nicht mehr gegeben ist, sind teure Zwischenschritte (Zeit, Arbeitskraft, zusätzliches Equipment, Energie) erforderlich, um die Verbackungen zu lösen [Brö06]. Ein jeder kennt das Problem des Verbackens aus eigener alltäglicher Erfahrung, z.B. der nicht mehr funktionierende Salzstreuer in der Küche und kann daher abschätzen welche Mühen, Zeit und Aufwand nötig sind, um den Salzstreuer wieder nutzbar zu machen.

Darüber hinaus entspricht ein so aufbereiteter Dünger nicht der Forderung einer gleichmäßigen, präzisen Ausbringung auf dem Acker und die Nährstoffe gelangen nicht mehr gleichmäßig zu den Pflanzen [Jas05]. Rutland [Rut91] und Thompson [Tho72] beschäftigten sich in ihren Arbeiten im Detail mit dem Thema des Verbackens von Düngern und diskutierten über die Mechanismen, die Einflussfaktoren und über Methoden das Verbacken zu verhindern. Dies ist auch heute noch Gegenstand aktueller Arbeiten [Brö04, Brö06, Wah06] (um nur einige zu nennen) und zeigt, dass diese Problematik noch immer nicht ganz verstanden wurde und es noch Spielraum für weitere Verbesserungen gibt. Bei der Beurteilung der Einflussfaktoren auf die Lagerstabilität unterscheiden Jasche und Niclas [Jas05] zwischen den produktspezifischen Parametern und den Umgebungsfaktoren (Abbildung 2.3-1).

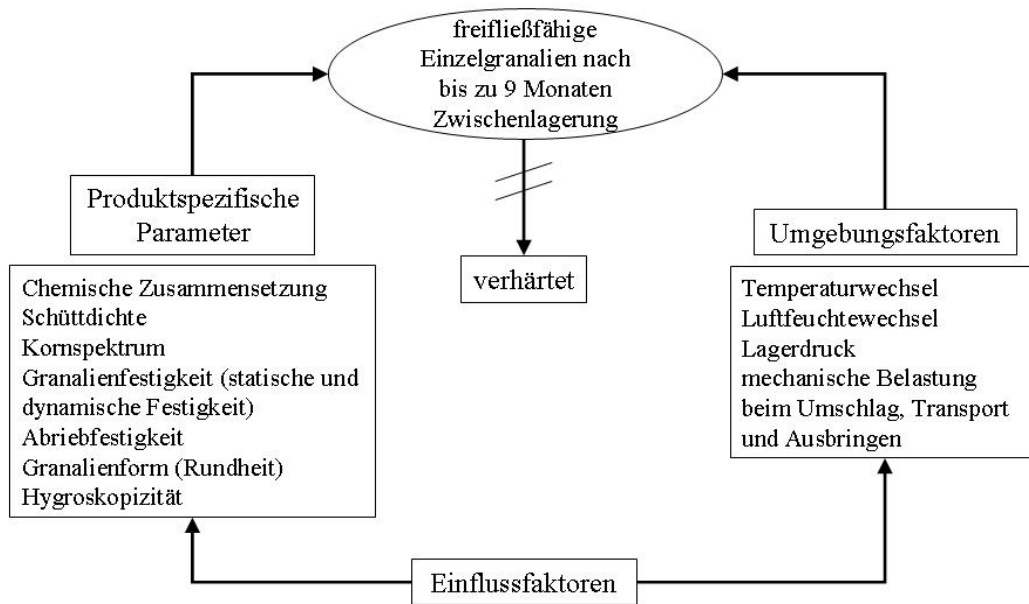


Abbildung 2.3-1: Einflussfaktoren zur Lagerstabilität von Düngern (nach [Jas05])

Allerdings hat der Düngemittelproduzent keinen Einfluss auf die in Abbildung 2.3-1 dargestellten Umgebungsfaktoren. Er kann dem Endverbraucher lediglich Empfehlungen für optimale Lagerungsbedingungen seines Düngers geben und muss auf der anderen Seite den Dünger durch die produktspezifischen Parameter möglichst resistent gegenüber den Belastungen, wie sie in der Praxis auftreten, gestalten [Jas05]. Damit Dünger eine geringe Verbackungsneigung aufweisen, sollten sie die nachfolgend aufgeführten Eigenschaften besitzen [Dut02, Jas05, Rut91, The55, Tho72]:

- Die Morphologie der Granalien sollte möglichst rund und glatt sein, um die Kontaktstellen der Granalien im Schüttgut untereinander zu reduzieren. Außerdem wird die spezifische Oberfläche der Granalien minimiert und somit die Adsorptionsfläche zur Wasseraufnahme verringert. Idealerweise sollten Granalien die Morphologie einer Kugel besitzen.
- Die Düngergranalien sollten eine hohe Schüttdichte und eine enge Korngrößenverteilung aufweisen, wodurch die Kontaktstellen der Granalien im Schüttgut untereinander vermindert werden.
- Zur Vermeidung von Staub sollten die Düngergranalien eine möglichst hohe Druck- und Abriebfestigkeit aufweisen, da Staubpartikel die Anzahl der Kontaktstellen erhöhen. Darüber hinaus bereitet Staub große Schwierigkeiten beim Ausfließen aus den Silos und beim Verteilen auf dem Acker. Des Weiteren führt eine geringe Druckfestigkeit zur Deformation der Granalien, wodurch sich die Kontaktflächen der Granalien im Haufwerk untereinander vergrößern.

- Der Feuchtegehalt des Düngers sollte vor der Lagerung durch Trocknung möglichst minimiert werden, um die Festigkeit der Granalien zu erhöhen.
- Die Hygroskopizität des Düngers kann nicht beeinflusst werden, da es eine Stoffeigenschaft ist. Allerdings sollten die Granalien mit einem Antiverbackungsmittel nach dem Formgebungsprozess beschichtet (hydrophobiert) werden, um die Hydratationskinetik zu verlangsamen. Dafür sollten die Granalien eine möglichst glatte und runde Morphologie besitzen, um eine optimale Beschichtung zu gewährleisten. Fehlstellen in der Beschichtung entstehen vor allem an Ecken und Kanten (Rauheiten) und führen zu einer Qualitätsminderung der Hydrophobierung.

Darüber hinaus hat der Düngemittelproduzent die Möglichkeit die chemische Zusammensetzung durch den Zusatz von Additiven zu verändern, um Produktions- und Produkteigenschaften zu beeinflussen, die letztendlich die Lagerstabilität bestimmen. In der Industrie wird Aluminiumsulfathydrat als Additiv dem Produktionsprozess zugegeben.

2.4 Ziele der Arbeit

Im vorhergehenden Kapitel 2.3.2 wurde deutlich, dass neben der gewünschten Düngewirkung die Lagerstabilität eine wichtige Eigenschaft für einen qualitativ hochwertigen Dünger ist. Weiterhin ist festzuhalten, dass die Problematik der Lagerstabilität vielschichtig ist und von mehreren Faktoren abhängt, wie z.B. von der Morphologie, der Festigkeit oder der chemischen Zusammensetzung der Düngergranalien (Abbildung 2.3-1). Der in dieser Arbeit untersuchte Dünger bereitet in den erwähnten Punkten Probleme und erreicht dadurch oft nicht das gewünschte optimale Lagerstabilitätsverhalten (Kapitel 1).

Das primäre Ziel der Arbeit besteht darin, die Voraussetzungen zu schaffen, Mischdünger mit verbessertem (optimiertem) Lagerstabilitätsverhalten zu entwickeln. Dafür müssen die grundlegenden Vorgänge bzw. Einflüsse auf die Produktions- und Produkteigenschaften aufgeklärt, verstanden und modellhaft beschrieben werden. Unter dem Begriff „Einfluss“ ist hier die Änderung von Eigenschaften wie das Schmelz- und Kristallisationsverhalten, der metastabile Bereich, die Viskosität, die Morphologie oder die Festigkeit der Granalien zu verstehen und wie sich diese Parameter letztendlich auf die Lagerstabilität als qualitative Zielgröße des untersuchten Mischdüngers auswirken. Damit die Aufgabe der Arbeit erfüllt werden kann, müssen nachfolgende drei Teilziele erreicht werden.

1. Die Gründe für die schwankende Morphologie der Granalien aufklären, denn erst mit dem Verständnis für den Morphologiebildungsprozess der Düngergranalien können reproduzierbare Granalien mit einer optimierten Morphologie hergestellt werden. Dadurch wird zwangsläufig der Hydrophobierungsprozess und folglich das Lagerstabilitätsverhalten des Düngers verbessert.
2. Den Einfluss des Additivs auf den Produktionsprozess und die Produkteigenschaften aufklären. Das besondere Augenmerk liegt dabei auf dem Verständnissgewinn zur Wechselwirkung des eingesetzten Additivs in Abhängigkeit der Zugabeart des Additivs auf das Lagerstabilitätsverhalten des untersuchten Düngers.
3. Das bisher fehlende Verständnis zum Einfluss der „unerwünschten Additive“ der technischen Rohstoffe auf die Produktions- und Produkteigenschaften des untersuchten Düngers aufklären.

Aus den oben beschriebenen Teilzielstellungen ergeben sich folgende konkrete Fragestellungen, die in dieser Arbeit beantwortet werden sollen:

4a. Einfluss des Ammoniumsulfates:

- Wie liegt das Ammoniumsulfat im Endprodukt vor?
- Beeinflusst Ammoniumsulfat die Granalienmorphologie?
- Welchen Einfluss hat die Partikelgröße des Ammoniumsulfates auf die Morphologie der Granalien?
- Hat die Ammoniumsulfateilchengröße Einfluss auf lagerstabilitätsbestimmende Parameter wie Festigkeit oder Hydratationskinetik?

4b. Einfluss des Aluminiumsulfathydrates:

- Welchen Einfluss hat das verwendete Additiv auf die produktionsbestimmenden Faktoren wie die Viskosität oder das Schmelz- und Kristallisationsverhalten?
- Welchen Einfluss hat das Additiv auf die Festigkeit?
- Ist die Zugabemenge optimierbar?
- Wie beeinflusst die Zugabeart des Additivs die Lagerstabilität?

4c. Einfluss durch Verunreinigung der technischen Ausgangsstoffe:

- Welchen Einfluss hat der Reinheitsgrad der Rohstoffe auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten?
- Beeinflusst die Rohstoffart die Viskosität und damit die Morphologie der Granalien?
- Beeinflusst die Rohstoffverunreinigung die Festigkeit?

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass es in dieser Arbeit nicht darum geht die Wirbelschicht-Sprühgranulation zu verbessern, wie Düsen, Einbauten, Wirbelluftgeschwindigkeit etc. Hierzu existieren bereits umfassende Arbeiten (u.a. von Uhlemann und Mörl [Uhl00]).

3. Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel wird ein Überblick zu dem experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit gegeben. Der erste Teilabschnitt stellt die Mischdüngerkomponenten des untersuchten Stoffsystems im Einzelnen vor. Im zweiten Unterkapitel sind der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung zu der Probenherstellung für die im letzten Abschnitt kurz vorgestellten Charakterisierungsmethoden zur Analyse der Düngerproben erläutert.

3.1 Stoffsystem

3.1.1 Harnstoff

Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), auch unter den Bezeichnungen Urea oder Carbamid bekannt, ist mit einem Stickstoffgehalt von 46 % weltweit der wichtigste Stickstoffeinzeldünger in der Agrarindustrie [Jas05]. Das heißt ca. 90 % des produzierten Harnstoffs (H) wird in der Landwirtschaft verbraucht [Mee96, Pot08]. Aber auch als stickstoffreiches Futtermittel, zur Melaminherstellung, in Kosmetika und in der Pharmaindustrie findet er ein breites Anwendungsspektrum [Bey91]. Die jährliche Weltproduktion lag im Jahr 2007 bei ca. 140 Mt [Pot08]. Großtechnisch wird er aus Ammoniak und Kohlendioxid synthetisch hergestellt [Röm08].

Harnstoff bildet farblose Kristalle, die sehr gut in Wasser löslich sind [Eur08]. In der Literatur existieren unterschiedliche Angaben über den Schmelzpunkt des Harnstoffs (132-135 °C) [Bey91, Eur08, Röm08]. Des Weiteren ist bekannt, dass sich Harnstoff während des Schmelzens zersetzt, u.a. in Ammoniak und Biuret, aber auch andere Stoffe entstehen [Cor86, Kaa63, Mee96, Red58]. Die kritische Luftfeuchte des Harnstoffs beträgt bei einer Temperatur von 30 °C 75,2 % [Kun70]. Das heißt er ist leicht hygroskopisch [Eur08]. Bei Normaldruck besitzt Harnstoff nur eine stabile Modifikation [Bri16].

Neben der landwirtschaftlichen Anwendung als alleinstehender Dünger wird der Harnstoff mit anderen Düngerkomponenten z.B. mit Ammoniumsulfat zu einem Mischdünger kombiniert [Jas05]. So ein Mischdünger wird in der vorliegenden Arbeit untersucht.

3.1.2 Ammoniumsulfat

Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), auch Ammonsulfat genannt, ist neben Harnstoff das einzige Stickstoffdüngemittel auf alleiniger Ammoniumbasis mit einem Stickstoffgehalt von 21 % und einem Schwefelgehalt von 24 % [Jas05]. Die Bedeutung von Am-

moniumsulfat (AS) als Stickstoffeinzeldünger ist gegen Ende des 20. Jahrhunderts ständig gesunken. So betrug der Anteil an den Stickstoffdüngern Ende der 90er Jahre ca. 6 % [Röm08]. Allerdings rückte das AS in Anbetracht des immer größer werdenden Schwefelmangels in den Böden als Mischdüngerkomponente (z.B. mit Harnstoff) wieder in den Fokus der Mineraldüngerindustrie [Här99, Jas05].

Großtechnisch wird Ammoniumsulfat aus Ammoniak und Schwefelsäure hergestellt. Aber auch bei der Caprolactamgewinnung entsteht AS als „Abfallprodukt“ [The74]. AS kristallisiert in farblosen, rhombischen Kristallen, die sehr gut in Wasser löslich sind [Hol85]. Der Schmelzpunkt liegt bei 280 °C [Dom98]. Unter atmosphärischen Bedingungen zersetzt es sich beim Schmelzen und es entsteht u.a. Ammoniak [The74].

Die kritische Luftfeuchte des AS beträgt bei einer Temperatur von 30 °C 79,2 % [Kun70]. Allerdings steigt die Hygroskopizität beim Vermischen des AS mit Harnstoff zu einem Mischdünger aufgrund der Wechselwirkungen der Einzelkomponenten an. Die kritische Luftfeuchte beträgt dann für den Mischdünger bei einer Temperatur von 30 °C nur noch 56,4 % [Kun70].

AS ist zu etwa 10-15 % in der Harnstoffschmelze löslich, der Rest einer 1:1 Mixtur liegt beim Vermischen als Feststoff in der Schmelze vor [Man72].

3.1.3 Aluminiumsulfathydrat

Aluminiumsulfathydrat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$) wird in der vorliegenden Arbeit als Additiv der Schmelze zugesetzt. Aus der Literatur ist bekannt, dass es die mechanische Festigkeit von granuliertem Harnstoff erhöht [Wol80]. In der Lebensmitteltechnologie wird es als Lebensmittelzusatzstoff E520 als Festigungsmittel und Stabilisator verwendet [Lüc98].

Großtechnisch wird Aluminiumsulfathydrat (Al) durch Auflösen von Aluminiumhydroxid und Schwefelsäure hergestellt [Röm08].

3.2 Versuchsdurchführung

3.2.1 Pelletherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Modellapparatur zur Düngerherstellung verwendet, da es für die Genauigkeit der Ergebnisse wichtig ist, reproduzierbare runde Pellets ($d=4 \text{ mm}$) zu verwenden. Im Gegensatz dazu wird der Dünger in der Industrie mit der Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellt. Diese Granalien unterliegen größeren morphologischen Schwankungen (Abbildung 3.2-1). Wenn also in der Arbeit von Pellet gesprochen wird, dann wurde der Dünger mit der Modellapparatur hergestellt.

Wann immer der Begriff Granalie verwendet wird, wurde der Dünger mit der Wirbelschicht-Sprühgranulation produziert.

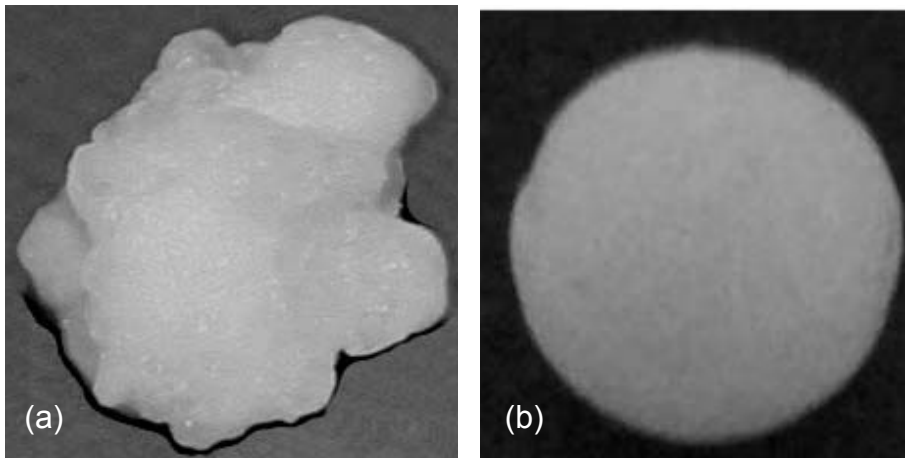


Abbildung 3.2-1: Vergleich Morphologie (a) Granalie, (b) Pellet

In Abbildung 3.2-1 sind in einem Vergleich die unterschiedlichen Morphologien einer Produktionsgranalie der Fraktion 3,15-4 mm und einem Laborpellet mit $d=4$ mm zu sehen. Die Morphologie hat z.B. Einfluss auf die Untersuchungen hinsichtlich der Druckfestigkeit aber auch der Hydratationskinetik. Das heißt die Ergebnisse der jeweiligen Untersuchungen unterliegen aufgrund der einheitlichen Morphologie der verwendeten Pellets geringeren Streuungen, wodurch die Resultate reproduzierbarer und vergleichbarer werden.

In Abbildung 3.2-2 ist die schematische Darstellung der Modellapparatur, die von Bü-lau [Bül99] adaptiert wurde, verbildlicht.

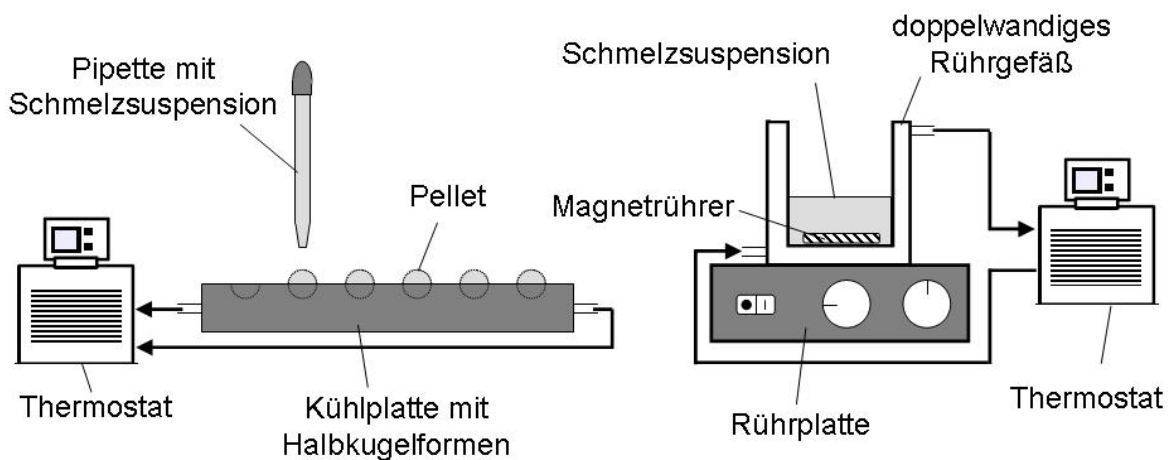


Abbildung 3.2-2: Schematische Darstellung der Modellapparatur zur Pelletherstellung (nach [Bül99])

Die Modellapparatur besteht im Wesentlichen aus zwei Teilanlagen, der Anlage zum Schmelzen und zur Suspensionserzeugung sowie der Anlage zur eigentlichen Pelletherstellung durch Vertropfen der Schmelzsuspension auf einer Kühlplatte mit Halbkugelformen. Für eine Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Pellets wird immer dieselbe Prozedur bei der Herstellung befolgt:

- genaue Gewichtsbestimmung der Ausgangsstoffe entsprechend der untersuchten Zusammensetzung ($\pm 0,05$ Ma%)
- Schmelzen der Rohstoffe im Rührgefäß für 10 min
- Vertropfen der Schmelzsuspension auf der Kühlplatte.

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Mischdünger hat eine Originalzusammensetzung von 50 Ma% Harnstoff und 50 Ma% AS. Der Additivanteil wird auf die 100 Ma% der zwei Hauptdüngerkomponenten Harnstoff und AS bezogen, so dass bei Aufaddierung der einzelnen Massenanteile (Düngerkomponenten und Additiv) ein Gesamtmassenanteil >100 Ma% entsteht. Dies ist in der Industrie üblich und wurde in der Arbeit zur Vergleichbarkeit so übernommen.

Die Temperatur des Rührgefäßes beträgt 136 °C. Abweichende Temperaturen werden an entsprechender Stelle erwähnt. Die Drehzahl des Magnetrührers ist für alle Versuche gleich, so dass immer vom gleichen Suspendierzustand der Feststoffteilchen in der Schmelze ausgegangen werden kann.

Die Kühlplattentemperatur beträgt 10 °C. Das Problem der Raumfeuchte Kondensation wird durch das Umspülen der Kühlplatte mit getrockneter Luft ($\varphi=23$ % über der Kühlplatte gemessen) verhindert. Für das Vertropfen wird eine definierte Menge an Schmelzsuspension mittels einer auf 136 °C vortemperierten Pipette aus dem Vorlagebehälter entnommen und in eine entsprechend leere Form der Kühlplatte vertropft. Alle an die Pelletherstellung nachfolgenden Untersuchungen werden erst nach 24 h Lagerung der Pellets in verschließbaren Probengefäßen bei Raumtemperatur durchgeführt. Dadurch ist der hygroskopische Einfluss des Stoffsystems für alle Proben vergleichbar und damit die größtmögliche Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Die Probengefäße wurden vor dem Verschließen mit getrockneter Luft ($\varphi=23$ %) gespült.

3.2.2 Vorschmelzeherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der Zugabeart des Additivs Al (direkt oder als Vorschmelze) untersucht. Die Vorschmelze wird mit einer Zusammensetzung im Molverhältnis 25:1 aus Harnstoff und Al nach folgenden Schritten hergestellt [Jas]:

- genaue Gewichtsbestimmung der Ausgangsstoffe entsprechend der untersuchten Zusammensetzung ($\pm 0,05 \text{ Ma}\%$)
- separate Temperung im Ofen bei $125 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min
- Mischen der Komponenten auf einer Heizplatte und Schmelzen bei einer Vorschmelzetemperatur von $140 \text{ }^\circ\text{C}$
- Nachrühren der Schmelze für 15 min in einem Ölbad (offenes System) bei einer Vorschmelzetemperatur von $140 \text{ }^\circ\text{C}$
- Erstarren (Kristallisieren) der Schmelze auf einer Metallplatte bei einer Temperatur von $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Von dieser Prozedur abweichende Parameter werden an entsprechender Stelle erwähnt. Die anschließende Pelletherstellung erfolgt analog zu dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Verfahren. Die zugeführte Menge an Al über die Vorschmelze entspricht der gleichen Menge an Al wie bei der direkten Zugabe des Additivs (Kapitel 3.2.1).

Der Versuchsstand zur Vorschmelzeherstellung ist ähnlich der oben vorgestellten Modellapparatur zur Pelletherstellung (Abbildung 3.2-2). Die einzigen Unterschiede sind, dass die Vorschmelzen in einem Becherglas, welches sich im Ölbad des Rührgefäßes befindet, schmelzen und die Vorschmelzen anschließend auf einer Kühlplatte ohne Halbkugelformen erstarren.

3.2.3 Wasseraufnahmetests

In dieser Arbeit werden zwei Methoden zur Untersuchung der Hydratationskinetik von Düngerpellets angewendet. In beiden Fällen wird eine Klimakammer mit einer konstanten Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer konstanten relativen Luftfeuchtigkeit von 80% genutzt.

Für die erste Methode werden fünf Pellets (ca. $0,25 \text{ g}$) auf einer Petrischale in einem Exsikkator platziert, der sich innerhalb der Klimakammer befindet. Bei der Platzierung der Pellets wird darauf geachtet, dass sie separat liegen und nur eine Kontaktstelle mit der Petrischale (Glasboden) haben. Die Oberfläche der Pellets ist aufgrund des Herstellungsverfahrens der Pellets für alle Versuche konstant (Kapitel 3.2.1). Im Anschluss wird der Exsikkator für 24 h verschlossen und die Abnahme der Luftfeuchtigkeit im Inneren des Exsikkators mit einem Feuchtigkeitssensor über einen Computer aufgezeichnet.

Für die zweite Methode werden Pellets in offenen Glasflaschen mit einem Nettovolumen von 16 mL innerhalb der Klimakammer platziert (ein Pellet pro Flasche). Nach definierten Zeitintervallen werden drei Flaschen pro Versuchsreihe aus der Klimakammer entnommen und sofort mit 10 mL getrocknetem Methanol befüllt und an-

schließlich verschlossen. Die Wassergehaltsbestimmung der Lösung erfolgt mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration (Kapitel 3.3.6).

Jeder Versuch wurde mindestens dreimal wiederholt, um die Genauigkeit der Daten sicher zu stellen.

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Differential Scanning Calorimetry

Mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) wird der Wärmefluss bei Schmelz- und Erstarrungsvorgängen erfasst. Alle Untersuchungen erfolgen mit dem Gerät DSC 204 der Firma Netzsch. Die Temperatur- und Enthalpiekalibrierung wird im Bereich zwischen -38 und 334 °C unter Verwendung von Quecksilber, Indium, Zinn, Bismut und Kaliumnitrat durchgeführt. Die Probenmassen von $2 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$ (für die Bestimmung des Phasendiagramms) und $10 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$ (für die Untersuchungen zur Schmelzunterkühlung) werden in $25 \text{ } \mu\text{L}$ Aluminiumtiegel (Netzsch) genau abgewogen und mit einem perforierten Deckel verschlossen [Gir95]. Die Kristalle der Einzelkomponenten haben eine Größe $<90 \text{ } \mu\text{m}$. Für die Feststoffmischungen werden die Komponenten nach entsprechender Mixtur eingewogen ($\pm 0,05 \text{ Ma}\%$) und mit einem Rührer vermischt, um eine möglichst homogene Zusammensetzung zu erzielen. Die Messungen erfolgen unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer Durchflussrate von 10 mL/min .

Die Bestimmung des Phasendiagramms umfasst eine Heiz- und eine Kühlphase. Der gemessene Temperaturbereich liegt zwischen 20 und 300 °C mit einer Temperierungsrate von 2 K/min . Für die Untersuchungen zum Unterkühlungsverhalten der Schmelze wird eine Heiz- und Kühlphase im Temperaturbereich von 20 - 130 °C mit einer Temperierungsrate von 2 K/min verwendet. Jede Konzentration wird mindestens dreimal vermessen, um die Genauigkeit der Daten zu erhöhen.

Eine detailliertere Beschreibung zu der Messmethode DSC, die Probenpräparation, die Versuchsdurchführung und zur Auswertung der erhaltenen Daten liefern u.a. Giron [Gir95] und Höhne et al. [Höh03].

3.3.2 Thermogravimetrische Analyse

Mit der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) können Massenänderungen der Probe in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit untersucht werden [Hem89]. In Verbindung mit den DSC-Untersuchungen ist die TGA eine leistungsstarke Methode, thermisches Verhalten von Substanzen zu beurteilen [Bri95]. Die TGA-Untersuchungen erfolgen mit dem Gerät STA 409 der Firma Netzsch. Die Tempera-

turkalibrierung wird im Bereich zwischen 25 und 340 °C unter Verwendung von Indium, Zinn und Bismut durchgeführt. Die Massenkalisierung erfolgt mit Kalziumoxalat-Monohydrat im Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C. Die Probenvorbereitung und -massen sowie der Temperaturbereich und die Temperierungsrate sind analog zu den Angaben im vorangegangenen Kapitel 3.3.1 zur Differential Scanning Calorimetry. Die TGA erfolgt unter einer Heliumatmosphäre mit einer Durchflussrate von 30 mL/min.

Weiterführende Erklärungen zu der Methode und Auswertung der TGA liefern u.a. Hemminger und Cammenga [Hem89].

3.3.3 Rheologische Untersuchungen

Die Rheologie ist die Wissenschaft des Verformungs- und Fließverhaltens von Flüssigkeiten oder halbfester Systeme unter dem Einfluss äußerer Kräfte [Goo00]. Der Widerstand den die Substanzen dabei dem Fließen entgegensetzen, wird durch die Viskosität beschrieben [Voi06].

Die Viskositätsbestimmung erfolgt mit einem Oszillationsrheometer AR 2000 von TA Instruments. Als Messgeometrie wird das Parallelplatten-System verwendet, da Schmelzsuspensionen untersucht werden [Tai]. Der Durchmesser der Plattengeometrie beträgt 25 mm. Die einzustellenden Spaltbreiten (500, 1000, 2000 µm) ergeben sich aus dem 8 bis 10fachen der in den Schmelzsuspensionen befindlichen Partikelgrößen [Sch06, Tai]. Für die Untersuchungen werden die Proben auf die temperierte untere Platte aufgebracht. Zuvor erfolgt ein genaues Abwiegen ($\pm 0,05$ Ma%) der Einzelkomponenten nach entsprechender Mixtur mit anschließendem Rühren, um ein möglichst homogenes Feststoffgemisch zu erzielen. Beim Absenken der Messeinrichtung (obere Platte) muss darauf geachtet werden, dass die Proben den Spalt vollständig ausfüllen [Tai]. Alle Viskositätsmessungen werden in einem Frequenzbereich von 0,1 bis 50 Hz mit 15 Messpunkten bei einer konstanten Temperatur von 136 °C durchgeführt. Bei Frequenzen >50 Hz kam es während der ersten Vorversuche zu ungewollten Spaltentleerungen und somit zu starken Messfehlern. Deshalb werden alle Viskositätsuntersuchungen nur für eine Beanspruchung bis 50 Hz durchgeführt.

Jede Probe wird mindestens dreimal vermessen, um die Genauigkeit der Daten sicherzustellen. Aus den oszillationsrheologischen Untersuchungen wird die komplexe Viskosität η^* als Messgröße bestimmt. Sie entspricht der dynamischen Viskosität η [Bal06]. Die gemessenen Viskositätswerte werden nach Shaw und Liu [Sha06] um den Faktor 0,8 korrigiert [Sch06].

Ausführliche Erläuterungen zur Rheologie, der Viskosität und der Oszillationsmessung bieten z.B. Goodwin und Hughes [Goo00] sowie Voigt und Fahr [Voi06].

3.3.4 Mikroskopische Untersuchungen

Die optischen Untersuchungen der Düngerproben erfolgen mit einem Lichtmikroskop (LM) der Firma Olympus vom Typ BH-2 mit einer, an einen PC gekoppelten, CCD-Kamera sowie einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Philips vom Typ ESEM XL 30 FEG. Für die REM-Untersuchungen der Granalien werden 2 Bilder aufgenommen, ein Sekundärelektronenbild zur Verdeutlichung der Rauheiten und ein Rückstrahlbild, um die Stoffe unterscheiden zu können. Die Stoffunterscheidung basiert auf Differenzen in der mittleren Ordnungszahl [Gol03].

3.3.5 Morphologische Untersuchungen

Für die morphologische Charakterisierung der Oberflächenstruktur und der Form von Granalien wird die fraktale Dimension verwendet. Zur Auswertung werden die zu untersuchenden Granalien als s/w-Bilder aufgenommen und mit Hilfe der Freeware „Fractals“ von Kindratenko [Kin97] die fraktale Dimension bestimmt. Die oberflächencharakterisierende (engl. textural) fraktale Dimension (δ_T) bestimmt die Rauheit, und die strukturelle fraktale Dimension (δ_S) beschreibt die Rundheit der Düngergranalien [Kay89]. Für einen Datenpunkt wird der Mittelwert aus 20 Granalien ermittelt, um die Genauigkeit der Ergebnisse zu erhöhen.

Eine ausführlichere Beschreibung der fraktalen Dimension, der Messmethode und zur Auswertung der erhaltenen Daten liefern u.a. Kaye [Kay89] und Mandelbrot [Man77].

3.3.6 Karl-Fischer-Titration

Die Untersuchungen zum Wassergehalt der Düngerproben werden mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration durchgeführt. Sie ermöglicht die Wassergehaltsbestimmung mit einer hohen Genauigkeit und Reproduzierbarkeit [Wer03]. Für die Untersuchungen wird das Pellet in einem Glasfläschchen mit einem Nettovolumen von 16 mL für 24 h in 10 mL getrocknetem Methanol aufgelöst und anschließend der Wassergehalt der Lösung bei einer Temperatur von 25 °C bestimmt. Die Untersuchungen erfolgen mit einem Karl-Fischer-Titrator DL 35 der Firma Mettler. Jeder Versuch wird mindestens dreimal wiederholt, um die Genauigkeit der Daten zu erhöhen.

Eine genauere Erläuterung des Messprinzips der Karl-Fischer-Titration, liefert u.a. Wernecke [Wer03].

3.3.7 Volumetrische Titration

Die volumetrische Titration wird verwendet, um die Menge an „wasserunlöslichem“ Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) in den Düngerproben zu bestimmen [Löf07, Sch74]. Der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt in den Proben berechnet sich aus den gemessenen Werten für den absoluten und den löslichen Aluminiumgehalt [Löf07].

Für die Bestimmung des absoluten Aluminiumgehaltes werden 5 g der Probe in 50 mL destilliertem Wasser aufgelöst. Im darauffolgenden Schritt erfolgt die Zugabe von 2 mL einer 2 M H_2SO_4 zu der klaren Lösung. Anschließend sind 5 mL einer 0,1 M EDTA-Maßlösung und 10 mL eines Puffers (30 g NaOH und 60 mL Eisessig) mit einem pH-Wert von 5 der Lösung zuzuführen. Danach erfolgt eine Erhitzung der Lösung bis zum Sieden, um die eigentliche Titration durchzuführen. Zunächst werden der Lösung 4-6 Tropfen eines PAN-Indikators zugegeben und unter Verwendung einer 0,025 M Zn/Cu-Maßlösung (5 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ and 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) siedend zurücktitriert, bis ein Farbumschlag von gelb zu blau/violett stattfindet [Löf07].

Für die Bestimmung des löslichen Aluminiumgehaltes werden 10 mg der Probe in 50 mL destilliertem Wasser aufgelöst und die Lösung gefiltert (Aschegehalt $\leq 0,01$ % und Porengröße $< 2 \mu\text{m}$). Die anschließenden Arbeitsschritte für das Filtrat erfolgen wie bei der Bestimmung des absoluten Aluminiumgehaltes [Löf07].

Jeder Versuch wird mindestens dreimal durchgeführt, um die Genauigkeit der Daten sicher zu stellen.

Eine detailliertere Beschreibung über das Messprinzip der volumetrischen Titration, bieten z.B. Rubinson und Rubinson [Rub98].

3.3.8 Druckfestigkeitsprüfung

Die Druckfestigkeit eines Düngerpellets ist der Widerstand gegen eine diametrisch wirkende Kraft [Rit02]. Angegeben wird die Kraft pro Pellet, bei der die Probe gerade zerbricht [Jas05]. Für die Druckfestigkeitsmessungen werden Pellets mit einem Durchmesser von 4 mm verwendet. Die Untersuchungen erfolgen mit dem Universalprüfgerät UPM 1446 der Firma Zwick. Als Prüfvorrichtung wird eine Platte-Platte-Geometrie verwendet. Die Vorkraft beträgt 0,5 N bei einer Lastaufgabe von 5 mm/min. Die Empfindlichkeit der Messapparatur liegt bei 0,01 mm. Als Bruchabschaltsschwelle werden 10 % der maximalen Kraft definiert. Die Untersuchungen erfolgen bei Raumbedingungen. Für eine Erhöhung der Genauigkeit der erhaltenen Daten wird der Mittelwert eines jeden Messpunkts aus 3 Chargen à 20 Messungen bestimmt.

3.3.9 Mikrohärteprüfung

Die Härte eines Körpers ist der Widerstand gegen eine lokale plastische Verformung, wie sie z.B. durch das Eindringen einer Vickerspyramide hervorgerufen wird [Gah97]. Die gemessene Vickershärte dient als Maß für die Abriebfestigkeit der Düngerpellets [Ulr93]. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Vickershärtebestimmung mit einem Mikrohärtetester MHT-4 der Firma Anton Paar, der mit einem Mikroskop und einer Videokamera zur Auswertung der Eindrücke verbunden ist. Bei der Vickershärtemessung dient eine vierseitige, regelmäßige Diamantpyramide mit einem Flächenwinkel von 136° , die sogenannte Vickerspyramide, als Eindringkörper in die glatten, ebenen Pelletoberflächen. Dafür werden anstelle von runden Pellets, halbrunde Pellets untersucht (Abbildung 3.3-1 (a)).

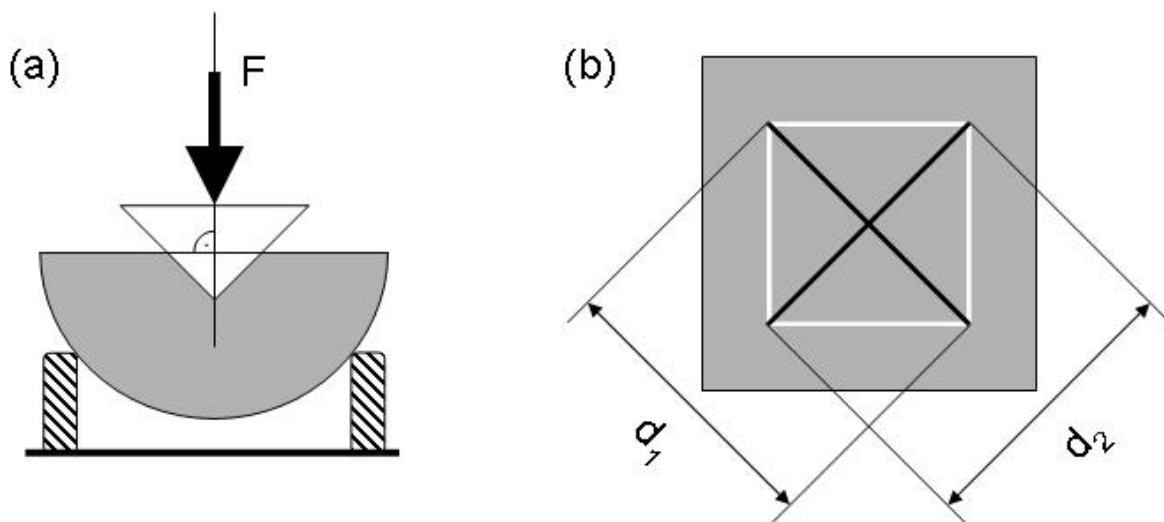


Abbildung 3.3-1: Bestimmung der Mikrohärte (a) Eindruck der Vickerspyramide mit der Prüfkraft F auf die Pelletoberfläche, (b) Eindruckfläche der Vickerspyramide mit den Diagonalen d_1 und d_2

Der Wert der Mikrohärte H_v ergibt sich nach folgender Definitionsgleichung [Zei]:

$$H_v = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

Gl. 3.3-1

Wobei F die Prüfkraft in N und der mittlere Diagonaldurchmesser d in mm einzusetzen sind. Der zur Berechnung der Mikrohärte erforderliche mittlere Diagonaldurchmesser des Eindruckes wird nach Gl. 3.3-2 aus den gemessenen Diagonalen d_1 und d_2 des entstandenen Abdruckes (Abbildung 3.3-1 (b)) berechnet.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

GI. 3.3-2

Die Prüfkraft beträgt nach Vorversuchen für alle Untersuchungen 0,2 N bei einer Haltezeit von 10 s. Die Lastaufgabe erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 0,025 N/s. Für jeden Messpunkt wird der Mittelwert aus 3 Chargen à 20 Messungen bestimmt, um die Genauigkeit der Daten zu erhöhen. Die Untersuchungen erfolgen bei Raumbedingungen.

Weiterführende Informationen zu den Besonderheiten der Messmethode Vickers-Härteprüfung liefert u.a. Domke [Dom94].

3.3.10 Oberflächencharakterisierung

Die Oberfläche ist eine der entscheidenden Größen bei der Beeinflussung der Hydrationskinetik, der Wasseradsorption und der Hydrophobierung. Genauer gesagt, wird die auf die Masse bzw. Volumen der Proben bezogene spezifische Oberfläche betrachtet [Gra82]. Sie umfasst die äußere sichtbare Oberfläche sowie die innere, durch Poren hervorgerufene, nicht sichtbare Oberfläche. Die spezifische Oberfläche wird in der vorliegenden Arbeit mit der Quecksilber- porosimetrie bestimmt [Wei08].

Das Verfahren der Quecksilberintrusion beruht darauf, dass sich Quecksilber gegenüber den meisten Feststoffen wie eine nichtbenetzende Flüssigkeit verhält. Dadurch dringt das Quecksilber erst unter einem äußeren Druck in die Poren der Granalien ein. Der aufgewendete Druck zur Intrusion des Quecksilbers ist umgekehrt proportional zum Porenradius [Por]. Dieser Zusammenhang kann durch die Beziehung von Washburn [Was21], wie folgt ausgedrückt werden.

$$p \cdot r = 2 \cdot \gamma \cdot \cos(\theta)$$

GI. 3.3-3

Dabei ist p der angewandte Absolutdruck, r der Porenradius, γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers und θ der Kontaktwinkel des Quecksilbers. Mit Hilfe des eingedrungenen Quecksilbers und des Porenradius lässt sich die spezifische Oberfläche für einen bestimmten Druck ermitteln. Die Summe aller Teildrücke ergibt die gesamte spezifische Oberfläche der Probe [Por].

Für die Untersuchungen werden Durchschnittswerte für den Benetzungswinkel und die Oberflächenspannung angenommen, da die Parameter von der Natur der Probe abhängen und somit aufwendig in Vorversuchen bestimmt werden müssten. Für den Benetzungswinkel wird ein Durchschnittswert von $141,3^\circ$ und für die Oberflächenspannung von $0,480 \text{ N/m}$ verwendet. Des Weiteren wird angenommen, dass die Na-

tur des porösen Stoffes (Granalien) und die Porenform über den gesamten Bereich des angewandten Druckes konstant bleiben [Por].

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit den Quecksilberporosimetern PASCAL 140 (Niederdruck bis 400 kPa) und PASCAL 440 (Hochdruck bis 400 MPa) der Firma Porotec (Thermo Finnigan). Für die Untersuchungen wird immer die gleiche Anzahl von 5 Granalien der Fraktion 3,15-4 mm verwendet. Der Mittelwert einer Probe wird aus mindestens 3 Messungen ermittelt, um eine hohe Genauigkeit der Daten zu erhalten.

Detailliertere Informationen zur Quecksilber-Porosimetrie liefert u.a. Giesche [Gie06].

3.3.11 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) wird im Rahmen dieser Arbeit angewandt, um eine qualitative Phasenanalyse von Proben durchzuführen.

Das Messprinzip basiert auf einem monochromatischen Röntgenprimärstrahl, der auf die Probe trifft. Dadurch werden die in den Atomen befindlichen Elektronen der Probe zu harmonischen Schwingungen angeregt und es entsteht ein Sekundärstrahl, auch gebeugter Strahl genannt, mit gleicher Frequenz. Zwischen den Sekundärstrahlen der einzelnen Atome tritt Interferenz auf. So kommt es auf der einen Seite zur Verstärkung der Strahlen bei einem Interferenzmaximum und auf der anderen Seite zur völligen Auslöschung der Strahlen bei einem Interferenzminimum. Dadurch entsteht für jeden kristallinen Feststoff aufgrund des unterschiedlichen Atomaufbaus ein charakteristisches Beugungsspektrum, das mit einem Fingerabdruck wie beim Menschen gleichzusetzen ist. Dieser „Fingerabdruck“ beinhaltet eine stoffspezifische Peaklage und -intensität in den Beugungsspektren, was zur Identifizierung der Probe herangezogen wird [Lif99, Wes92].

Die Beugungsspektren der Proben werden in der vorliegenden Arbeit mit einem D4 Endeavor Diffraktometer (CuK α 1 Strahlung, Wellenlänge $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) der Firma Bruker AXS bei Raumtemperatur (25 °C) aufgenommen. Dabei beträgt die Schrittweite für die Analysen 0,01 ° bei einer Abtastzeit von 2 s pro Schritt. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt mit Bauxit (Al₂O₃).

Weiterführende Erklärungen zu der Messmethode Röntgendiffraktometrie liefern u.a. Lifshin [Lif99] und Westermarck et al. [Wes92].

4. Darstellung der Ergebnisse

Im vorliegenden Kapitel wird ein umfassender Überblick zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen gegeben. Der erste Teil des Kapitels beschäftigt sich mit dem Einfluss des AS auf die Produktions- und Produkteigenschaften. Im darauffolgenden Abschnitt wird auf die Ergebnisse zu den Effekten des Additivs Al eingegangen, bevor im letzten Teil des Kapitels ein Vergleich der Einflüsse der technischen Rohstoffe auf die Produktions- und Produkteigenschaften mit denen der Reinstoffe erfolgt.

Wenn in diesem Kapitel 4 keine weiteren Angaben zur Zusammensetzung der Proben gegeben werden, wurden Düngergemische bestehend aus jeweils 50 Ma% Harnstoff und AS sowie 0,9 Ma% Al untersucht.

4.1 Einfluss des Ammoniumsulfates

4.1.1 Phasendiagramm

Das Ziel der Untersuchung war es, den Kristallisationsprozess bei der Düngerherstellung im Wirbelschicht-Sprühgranulator anhand des Harnstoff/AS Phasendiagramms zu verstehen. Die DSC-Messungen ergaben nur für die Heizphase verwertbare Informationen. Allerdings beweist die TGA, dass die Proben während der Heizphasen einem stetigen Massenverlust mit zunehmender Temperatur unterliegen (Abbildung 4.1-1).

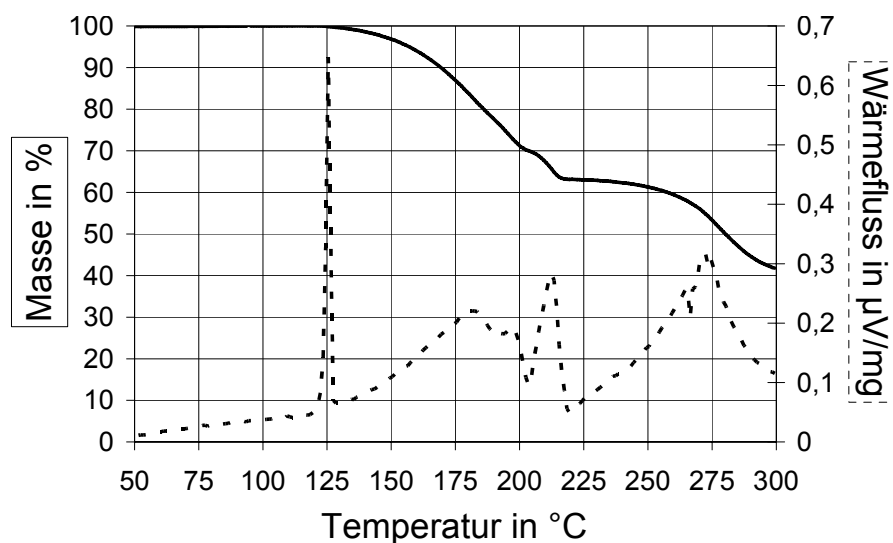


Abbildung 4.1-1: Masse und Wärmefluss (gestrichelt) einer Probe mit $x_{\text{H}}=50 \text{ Ma}\%$ und $x_{\text{AS}}=50 \text{ Ma}\%$ in Abhängigkeit der Temperatur während der Heizphase

Der Beginn des Massenverlustes korreliert in Abbildung 4.1-1 mit dem eutektischen Peak des Stoffsystems bei ca. 125 °C (gestrichelt). Am Ende der Heizphase haben sich ca. 60 % der Probe zersetzt. Aufgrund des hohen Zersetzungsgrades ist es nicht möglich die Liquiduslinie des Stoffsystems Harnstoff/AS zu bestimmen bzw. es ist nicht sinnvoll. Die Problematik der Zersetzung wird in Kapitel 5.1.1 genauer diskutiert.

Auf Grundlage der Ergebnisse in Abbildung 4.1-1 wurde mit Hilfe der Schmelzenthalpie und -temperatur der reinen Stoffe die theoretische Liquiduslinie des Stoffsystems ermittelt [Höh03]. Schröder und van Laar stellten dafür nahezu zeitgleich eine Gleichung vor, welche die Zusammensetzung eines Stoffgemisches mit dessen Schmelztemperatur in Beziehung setzt. Die sogenannte Schröder-van-Laar-Gleichung zur Berechnung der Liquiduslinie für eutektische Systeme lautet [Kön03]:

$$\ln x = -\frac{\Delta h_s}{R \cdot T} \left(1 - \frac{T}{T_s} \right) \quad \text{Gl. 4.1-1}$$

Dabei ist x der Molanteil, Δh_s die Schmelzenthalpie, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur bei der Zusammensetzung x und T_s die Schmelztemperatur. Für die Berechnung der Liquiduslinie wird Gl. 4.1-1 entsprechend Gl. 4.1-2 nach T umgestellt und x vorgegeben.

$$T = \frac{1}{\frac{1}{T_s} - \frac{R \cdot \ln x_2}{\Delta h_s}} \quad \text{Gl. 4.1-2}$$

In Abbildung 4.1-2 ist das Phasendiagramm mit dem theoretischen Verlauf der Liquiduslinie (gestrichelt) dargestellt.

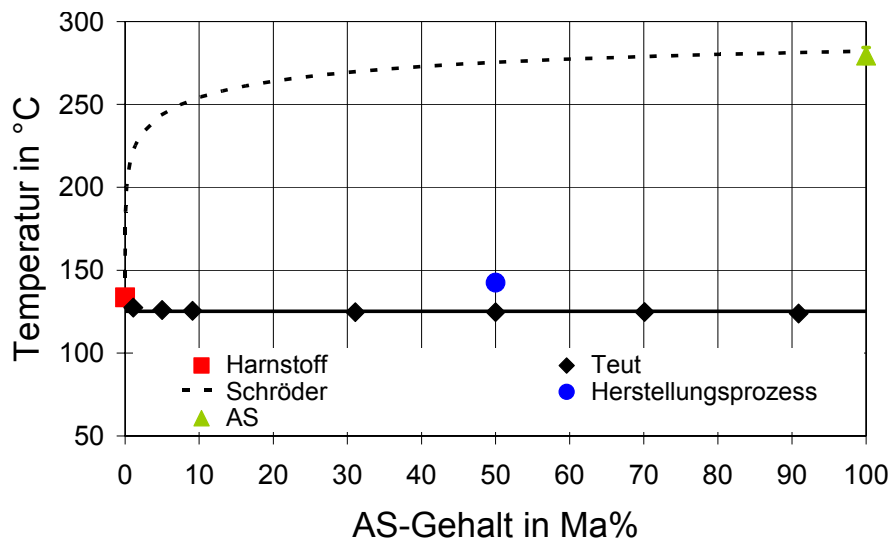


Abbildung 4.1-2: Harnstoff/AS Phasendiagramm

Dem Phasendiagramm in Abbildung 4.1-2 sind die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten Harnstoff mit $T_s=133,6$ °C (Viereck) und AS mit $T_s=279,5$ °C (Dreieck) zu entnehmen. Aus Abbildung 4.1-2 geht weiterhin hervor, dass das Stoffsystem ein eutektisches Phasendiagramm mit einer eutektischen Temperatur (T_{eut}) von 125,3 °C bildet.

Mit Hilfe der theoretischen Betrachtung der Liquiduslinien konnte ein eutektischer Punkt von 0,03 Ma% berechnet werden, bei einer eutektischen Temperatur von 126 °C. Dieser deckt sich mit dem experimentellen Wert von 125,3 °C. Allerdings konnte der eutektische Punkt mit Hilfe des DSC nicht überprüft werden [Din00].

Daraufhin wurde mittels experimenteller Daten versucht den eutektischen Punkt des Stoffsystems durch Auftragen der Schmelzenthalpien der eutektischen Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Massenanteile des AS grafisch zu ermitteln (Abbildung 4.1-3) [Din00, Höh03].

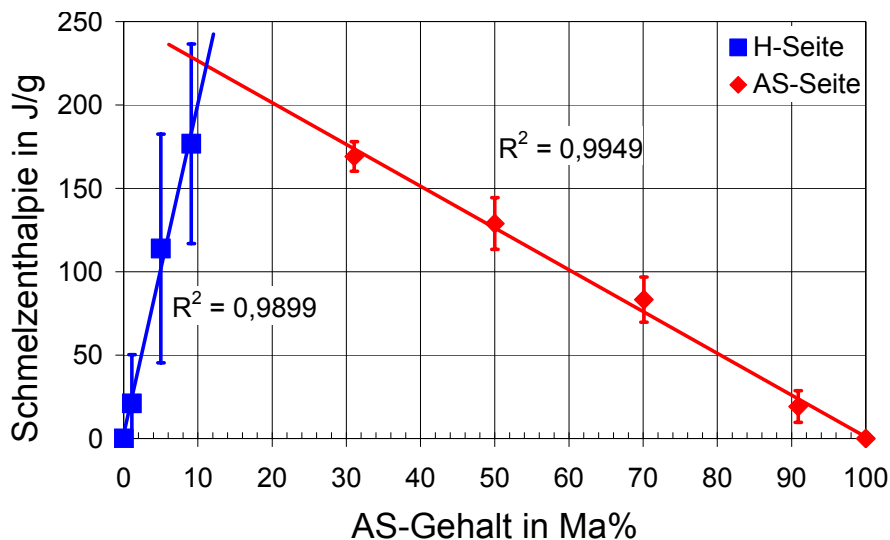


Abbildung 4.1-3: Schmelzenthalpie der eutektischen Zusammensetzung des Stoffsystems Harnstoff/AS in Abhängigkeit des AS-Gehaltes

Für die reinen Komponenten Harnstoff und AS existiert kein eutektischer Peak im DSC-Signal. Daher sind die Schmelzenthalpien in Abbildung 4.1-3 gleich null. Aus Abbildung 4.1-3 ist ein Anstieg der Schmelzenthalpie mit zunehmenden AS-Gehalt bis zu einem Maximum ersichtlich. Nach Überschreiten des Maximums sinkt die Schmelzenthalpie zum AS hin ab.

Der eutektische Punkt errechnet sich aus dem Schnittpunkt der beiden linearen Trendlinien [Din00].

$$\Delta h_{s,H} = 19,826 \cdot x + 2,5838 \quad \text{Gl. 4.1-3}$$

$$\Delta h_{s,AS} = -2,5056 \cdot x + 251,53 \quad \text{Gl. 4.1-4}$$

Die Schnittpunktberechnung von Gl. 4.1-3 und Gl. 4.1-4 ergibt einen eutektischen Punkt für das Stoffsystem von 11,1 Ma% AS. Allerdings entspricht dieser Punkt nicht der Zusammensetzung des eutektischen Punktes, der mit der Schröder-van-Laar-Gleichung berechnet wurde (Abbildung 4.1-2).

Weiterhin ist in Abbildung 4.1-2 der maximale Temperaturbereich der Schmelze von 140-145 °C während der Düngerherstellung in der Technikumsanlage bei einer Zusammensetzung von jeweils 50 Ma% Harnstoff und AS zu entnehmen (Punkt). Die genauen Temperaturwerte für die Produktionsanlage liegen nicht vor. Es ist aber zu erwarten, dass sie eine ähnliche Größenordnung aufweisen. Der Produktionsprozess des Düngers beginnt nach Abbildung 4.1-2 im Zweiphasengebiet des Phasendiagramms. Folglich liegt eine Schmelzsuspension bestehend aus der flüssigen Phase

Harnstoff und der festen Phase AS vor. Begrenzt wird das Zweiphasengebiet von der eutektischen Temperatur von 125,3 °C und von der theoretischen Liquiduslinie.

4.1.2 Viskositätsuntersuchungen

Das Ziel der Untersuchungen war es, mit Hilfe der Viskosität Rückschlüsse auf das Spreitungsverhalten der Schmelze auf den Partikeln im Wirbelschicht- Sprühgranulator zu erhalten.

In Abbildung 4.1-4 sind die Viskositätskurven in Abhängigkeit des AS-Gehaltes mit einem konstanten Anteil an Al von 0,9 Ma% aufgetragen. Dieser Anteil entspricht dem maximal in der derzeitigen Produktion zugegebenen Al. Die Messungen wurden mit einer AS-Teilchengröße $<90 \mu\text{m}$ durchgeführt.

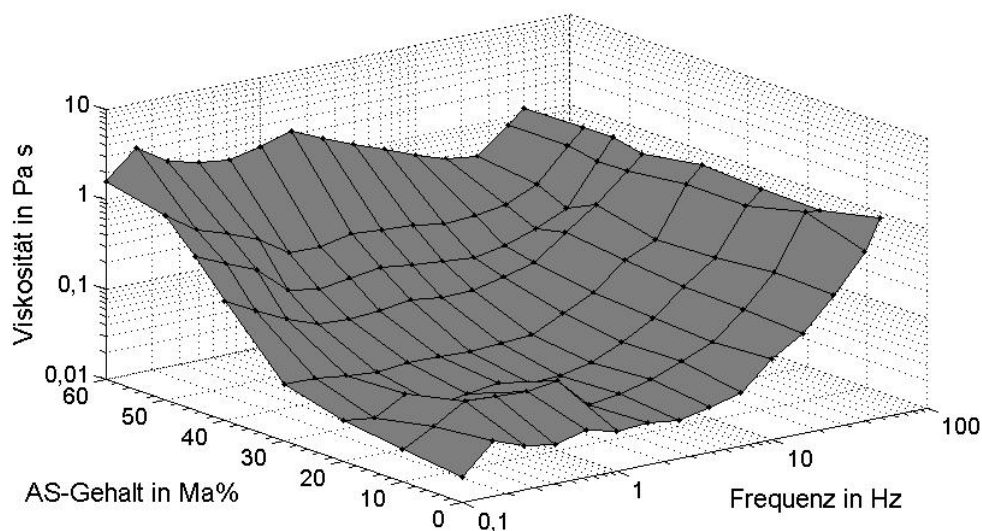


Abbildung 4.1-4: Abhängigkeit der Viskositätskurven vom AS-Gehalt mit $x_{\text{Al}}=0,9 \text{ Ma}\%$ und $d_{\text{AS}}<90 \mu\text{m}$

Durch Abbildung 4.1-4 wird ein signifikanter Einfluss des AS-Gehaltes auf die Viskosität bei niedrigen Beanspruchungen veranschaulicht. Im höheren Beanspruchungsbereich ist der Einfluss des AS-Gehaltes vernachlässigbar. So sind die Endviskositätswerte für alle Kurven bei einer Frequenz von 50 Hz mit einem Wert von ca. 1 Pa s. nahezu identisch.

Weiterhin besitzen die Viskositätskurven mit einem AS-Gehalt $\leq 30 \text{ Ma}\%$ in Abbildung 4.1-4 ausschließlich dilatantes (scherverdickendes) Viskositätsverhalten. Für die Versuche mit einem AS-Gehalt $>30 \text{ Ma}\%$ tritt neben dem dilatanten Viskositätsverhalten auch pseudoplastisches (scherverdünnendes) Viskositätsverhalten auf. Das heißt die Viskosität sinkt mit zunehmender Beanspruchung, um nach Durchschreiten des Minimums mit Erhöhung der Frequenz anzusteigen.

Darüber hinaus verdeutlicht Abbildung 4.1-5 für die Kurven mit einem AS-Gehalt ≤ 30 M% ein vom AS unabhängiges Viskositätsverhalten. Dafür wurde in Abbildung 4.1-5 für jede Viskositätskurve ein Mittelwert über den gesamten Frequenzbereich gebildet und in Abhängigkeit des AS-Gehaltes aufgetragen [Sch06].

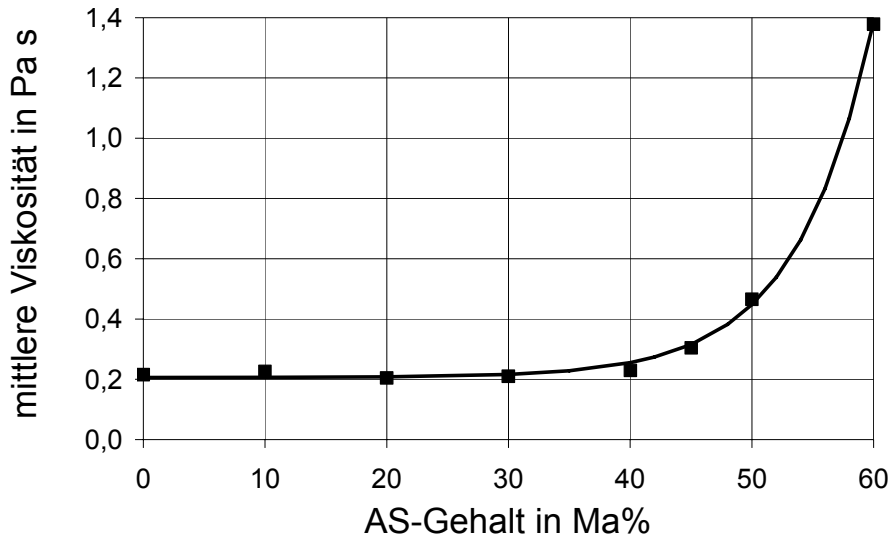


Abbildung 4.1-5: Abhängigkeit der mittleren Viskosität vom AS-Gehalt mit $x_{Al}=0,9$ Ma% und $d_{AS}<90$ μ m

Aus Abbildung 4.1-5 ist erst bei einem AS-Gehalt >30 Ma% ein signifikanter Einfluss des AS auf die Viskosität zu entnehmen. Die Viskosität steigt ab AS-Gehalte >30 Ma% mit zunehmendem AS-Gehalt an und erreicht bei 60 Ma% AS ca. das 7fache des Ausgangswertes. Dieser Zusammenhang kann mit nachstehender Beziehung sehr gut beschrieben werden ($R^2=0,99$).

$$\eta = \eta_0 + A \cdot e^{\left(\frac{x-x_0}{t}\right)}$$

Gl. 4.1-5

Dabei ist η die mittlere Viskosität bei entsprechendem AS-Gehalt x . In Tabelle 4.1-1 sind die Koeffizienten A , t , x_0 und η_0 der Gl. 4.1-5 aufgelistet.

Tabelle 4.1-1: Koeffizienten der mathematischen Beziehung zur Beschreibung des Einflusses des AS-Gehaltes auf die mittlere Viskosität der Schmelzsuspension

A	T	x_0	η_0
0,00066	6,31625	12,69954	0,20578

Neben dem AS-Gehalt wurde der Einfluss der AS-Teilchengröße auf das Viskositätsverhalten der Schmelzsuspension untersucht, da in der Granalienproduktion pro-

zessbedingt (schwankende Mahlgüte) unterschiedliche Korngrößenverteilungen des AS vorkommen. Es soll an dieser Stelle untersucht werden, inwieweit die AS-Teilchengröße die Viskosität beeinflusst, um Rückschlüsse auf das Spreitungsverhalten der Schmelze auf den Partikeln im Wirbelschicht-Sprühgranulator zu bekommen. Die Viskositätsergebnisse sind in [Abbildung 4.1-6](#) für vier verschiedene Partikelgrößenfraktionen in Abhängigkeit der mittleren AS-Teilchengröße dargestellt.

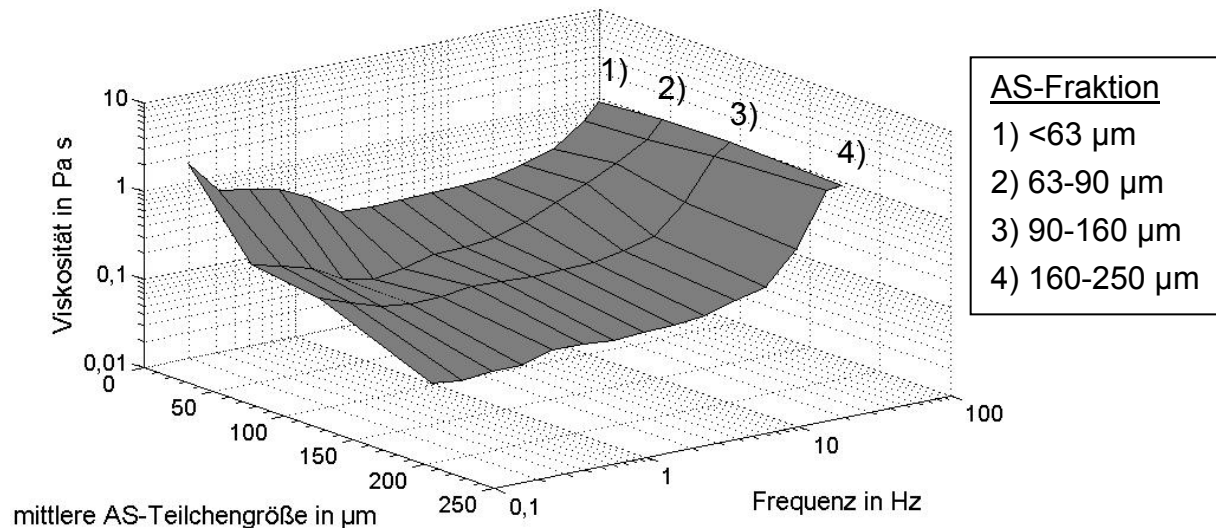


Abbildung 4.1-6: Abhängigkeit der Viskositätskurven von der mittleren AS-Teilchengröße 1) <63 μm , 2) 63-90 μm , 3) 90-160 μm , 4) 160-250 μm

Durch [Abbildung 4.1-6](#) wird ein ausgeprägter Einfluss der AS-Teilchengröße auf die Suspensionsviskosität bei kleinen Frequenzen verdeutlicht. Im größeren Beanspruchungsbereich ist die Abhängigkeit der Viskosität von der AS-Teilchengröße vernachlässigbar. Das heißt die Endviskositätswerte sind für alle Kurven bei einer Frequenz von 50 Hz mit einem Wert von ca. 1 Pa s fast gleich. Des Weiteren ist in [Abbildung 4.1-6](#) ein zunehmender Einfluss des pseudoplastischen Verhaltens mit Verringerung der AS-Teilchengröße zu erkennen. Für eine AS-Teilchengröße von 160-250 μm besitzt die Schmelzsuspension ausschließlich scherverdickendes Viskositätsverhalten. Allerdings steigt der Anteil an scherverdünnendem Verhalten durch Verkleinerung der AS-Teilchengröße an.

Zur besseren Verdeutlichung des Einflusses der AS-Teilchengröße auf die Viskosität sind in [Abbildung 4.1-7](#) die Mittelwerte der Viskositätskurven für den gesamten vermessenen Frequenzbereich über die mittlere AS-Teilchengröße der jeweiligen Fraktionen aufgetragen [Sch06].

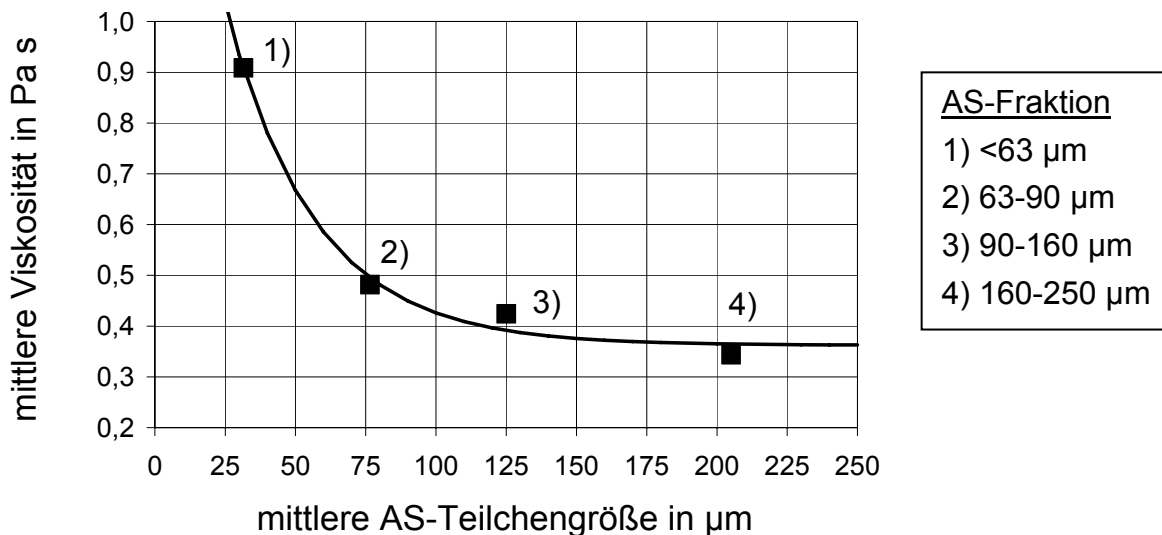


Abbildung 4.1-7: Abhängigkeit der mittleren Viskosität von der mittleren AS-Teilchengröße
1) <63 µm, 2) 63-90 µm, 3) 90-160 µm, 4) 160-250 µm

In Abbildung 4.1-7 ist ein Anstieg der Viskosität mit Abnahme der AS-Teilchengröße zu erkennen. Die mittlere Viskosität der Versuchsreihe mit einer AS-Teilchengröße <63 µm ist ca. 2,5mal größer als die mittlere Viskosität der Versuchsreihe mit einer AS-Teilchengröße von 160-250 µm. Diese Abhängigkeit der Viskosität von der mittleren AS-Teilchengröße kann mit folgender mathematischer Beziehung sehr gut wiedergegeben werden ($R^2=0,99$).

$$\eta = \eta_0 + A \cdot e^{\left(\frac{-\bar{d}_p}{t}\right)}$$

Gl. 4.1-6

Dabei ist η die mittlere Viskosität bei entsprechender mittlerer AS-Teilchengröße \bar{d}_p .

In Tabelle 4.1-2 sind die Koeffizienten A, t und η_0 der Gl. 4.1-6 aufgeführt.

Tabelle 4.1-2: Koeffizienten der mathematischen Beziehung zur Beschreibung des Einflusses der mittleren AS-Teilchengröße auf die mittlere Viskosität der Schmelzsuspension

A	t	η_0
1,46325	31,89229	0,36243

4.1.3 Festigkeitsuntersuchungen

Die Festigkeit von Düngergranalien ist ein wichtiger Einflussparameter auf die Lagerstabilität des Produktes (Kapitel 2.3.2). Das Ziel des Untersuchungsabschnitts war

es, den Einfluss des AS auf die Festigkeit des Düngers zu analysieren. Im ersten Teil des vorliegenden Abschnitts wird auf die Druckfestigkeit eingegangen. Anschließend folgt eine Darstellung der Ergebnisse zur Abriebfestigkeit.

In Abbildung 4.1-8 ist der Einfluss des AS-Gehaltes auf die Druckfestigkeit der Pellets zu sehen.

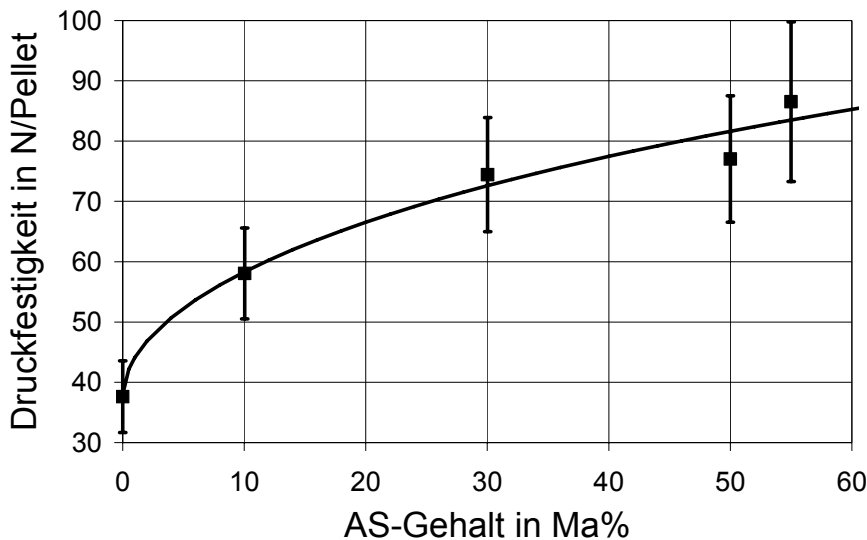


Abbildung 4.1-8: Druckfestigkeit von Düngerpellets in Abhängigkeit des AS-Gehaltes mit $x_{Al}=0,9$ Ma% und $d_{AS}<90$ μ m

In Abbildung 4.1-8 wird ein signifikanter Einfluss des AS-Gehaltes auf die Druckfestigkeit der Düngerpellets aufgezeigt. Die Druckfestigkeit steigt von 38 N/Pellet für Proben ohne AS auf das 2,3fache für Düngerpellets mit einem AS-Gehalt von 55 Ma% an. Die Abhängigkeit der Druckfestigkeit F_D von dem AS-Gehalt x kann mit nachstehender Gl. 4.1-7 gut beschrieben werden ($R^2=0,98$).

$$F_D = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p}$$

Gl. 4.1-7

In Tabelle 4.1-3 sind die Koeffizienten A_1 , A_2 , p und x_0 der Gl. 4.1-7 aufgelistet.

Tabelle 4.1-3: Koeffizienten der mathematischen Beziehung zur Beschreibung des Einflusses des AS-Gehaltes auf die Druckfestigkeit von Düngerpellets

A_1	A_2	p	x_0
37,98065	257,35788	0,55245	622,12629

In Abbildung 4.1-9 ist der Einfluss der mittleren AS-Teilchengröße der untersuchten Fraktionen auf die Druckfestigkeit der Düngerpellets dargestellt.

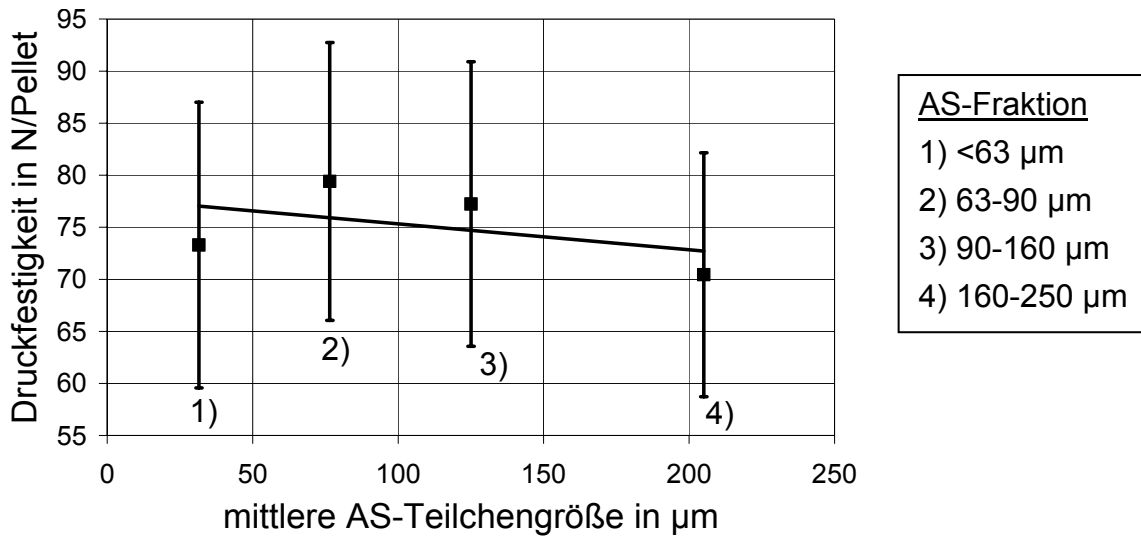


Abbildung 4.1-9: Druckfestigkeit von Düngerpellets in Abhängigkeit der mittleren AS-Teilchengröße
1) $<63 \mu\text{m}$, 2) $63-90 \mu\text{m}$, 3) $90-160 \mu\text{m}$, 4) $160-250 \mu\text{m}$

Aus Abbildung 4.1-9 ist eine geringe Abhängigkeit der Druckfestigkeit der Düngerpellets von der AS-Teilchengröße zu entnehmen. Jedoch sind in Abbildung 4.1-9 für alle Mittelwerte große Fehlerbereiche mit durchschnittlichen Standardabweichungen von 17,5 % festzustellen.

Der Einfluss des AS-Gehaltes auf die Mikrohärtigkeit der Düngerpellets als Maß für die Abriebfestigkeit (Kapitel 3.3.9) ist in Abbildung 4.1-10 veranschaulicht.

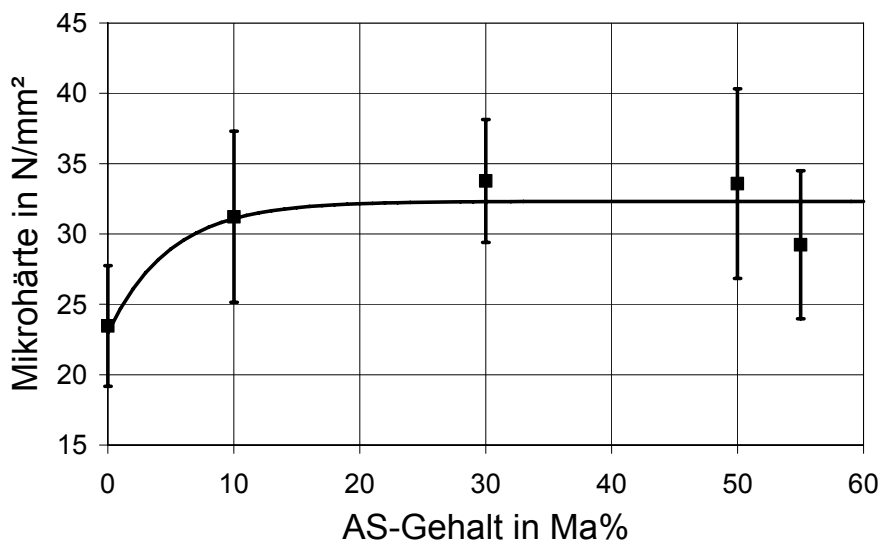


Abbildung 4.1-10: Mikrohärtigkeit von Düngerpellets in Abhängigkeit des AS-Gehaltes mit $x_{\text{Al}}=0,9 \text{ Ma}\%$ und $d_{\text{AS}}<90 \mu\text{m}$

In Abbildung 4.1-10 ist ein geringer Einfluss des AS-Gehaltes auf die Mikrohärtigkeit der Düngerpellets zu erkennen. Die Mikrohärtigkeit nimmt bis 10 Ma% AS um ca. das 1,4fache zu. Danach ist ein konstanter Wert von ca. 32 N/mm² sichtbar.

Des Weiteren besitzen alle Mittelwerte in Abbildung 4.1-10 große Standardabweichungen (Fehlerbereiche) mit einem Durchschnitt von 17,7 %.

Durch Abbildung 4.1-11 wird die Mikrohärtigkeit von Düngerpellets in Abhängigkeit der mittleren AS-Teilchengröße für die untersuchten Fraktionen verbildlicht.

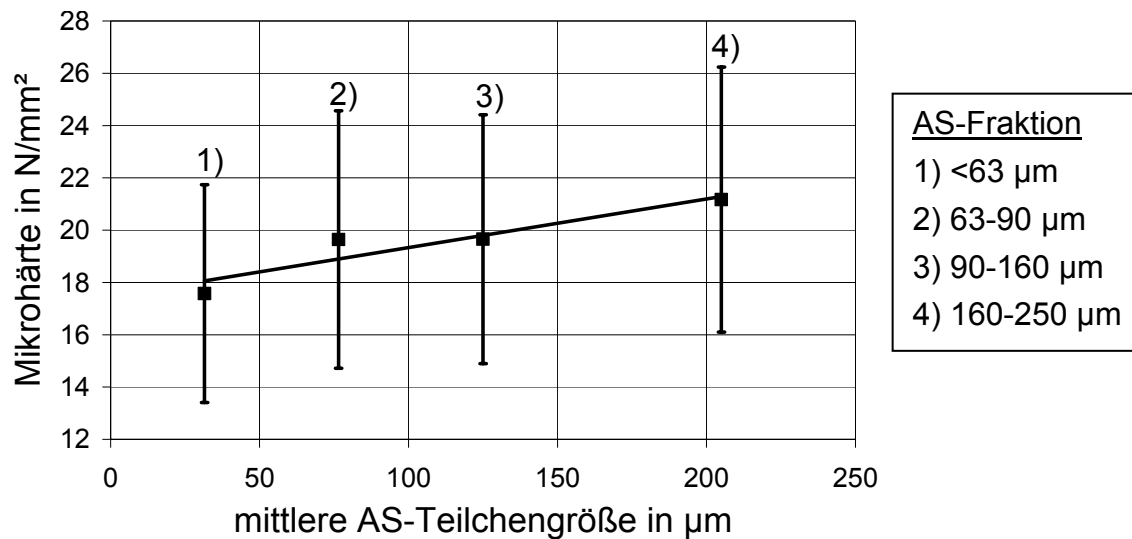


Abbildung 4.1-11: Mikrohärtigkeit von Düngerpellets in Abhängigkeit der mittleren AS-Teilchengröße
1) <63 µm, 2) 63-90 µm, 3) 90-160 µm, 4) 160-250 µm

Die Ergebnisse in Abbildung 4.1-11 verdeutlichen einen Einfluss der mittleren AS-Teilchengröße auf die Mikrohärtigkeit und damit Abriebfestigkeit von Düngerpellets. Die Mikrohärtigkeit steigt mit Zunahme der mittleren AS-Teilchengröße um ca. das 1,2fache an. Allerdings besitzen die Mittelwerte in Abbildung 4.1-11 große Standardabweichungen mit einem Durchschnittswert von 24,2 % und damit große Fehlerbereiche.

4.1.4 optische und morphologische Untersuchungen

Die Granalienmorphologie ist ein wichtiges Qualitätskriterium für einen Dünger, denn sie bestimmt zum einen die Lagerstabilität direkt, z.B. über die Kontaktstellen der Granalien untereinander und zum anderen indirekt durch die Beeinflussung des Hydrophobierungsprozesses, welcher im Anschluss an die Granalienherstellung folgt (Kapitel 2.3.2). Das heißt je mehr Rauheiten die Granalien aufweisen und je größer ihre Abweichung von einer idealrunden Form ist, umso schlechter ist die Lagerstabilität [Jas05, Rut91]. Ein Ziel dieser Untersuchungen war es, den direkten Einfluss des AS auf die Granalienmorphologie im Produktionsprozess zu untersuchen, denn es

wurde vermutet, dass die AS-Teilchengröße neben der Viskosität (Spreitungseigenschaften) auch die Morphologie der produzierten Düngergranalien unmittelbar beeinflusst. Dafür erfolgten REM- und LM-Analysen von Produktionsgranalien.

In Abbildung 4.1-12 sind die REM-Aufnahmen einer repräsentativen Granalie der Fraktion 3,15-4 mm zu sehen.

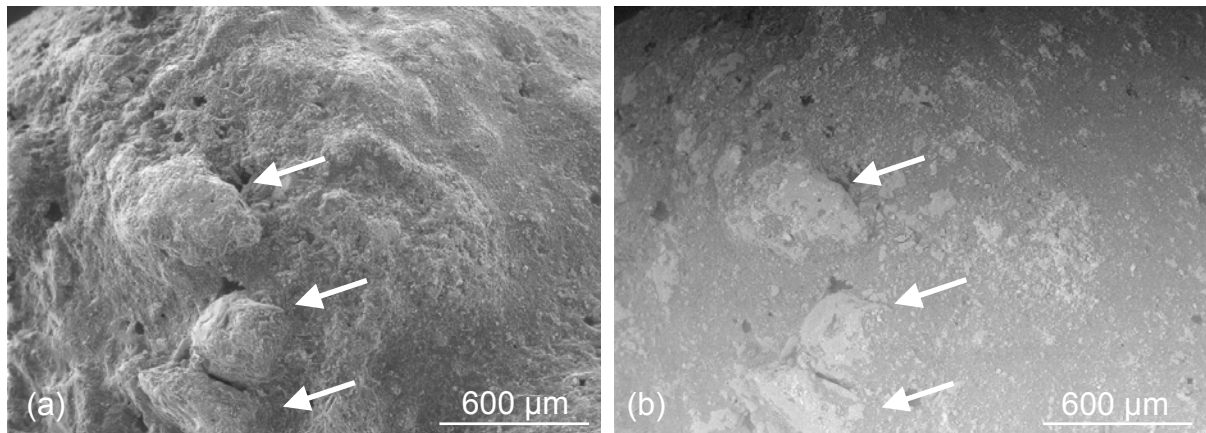


Abbildung 4.1-12: REM-Aufnahmen einer repräsentativen Produktionsgranalie der Fraktion 3,15-4 mm (a) Sekundärelektronenbild, (b) Rückstrahlbild

Im Sekundärelektronenbild (Abbildung 4.1-12 (a)) sind auf der Oberfläche der Granalie drei Rauheiten zu erkennen (Pfeile). Bei Betrachtung des gleichen Bildausschnitts als Rückstrahlbild (Abbildung 4.1-12 (b)) erscheinen die Rauheiten heller als die umgebenden, dunkleren Flächen.

Neben den REM-Untersuchungen wurden LM-Analysen an Querschnitten von Granalien durchgeführt, um einen Blick in das „Innere“ der Granalien zu bekommen. Repräsentative Aufnahmen einer Granalie der Fraktion 3,15-4 mm sind in Abbildung 4.1-13 dargestellt.

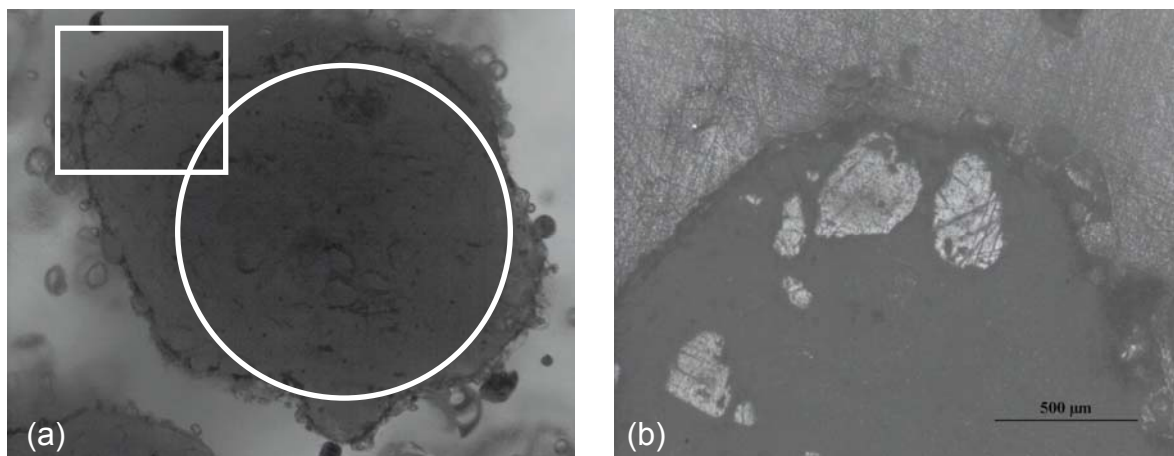


Abbildung 4.1-13: LM-Aufnahmen einer repräsentativen Produktionsgranalie der Fraktion 3,15-4 mm im Querschnitt (a) gesamte Granalie, (b) vergrößerte Teilansicht

Die Gesamtansicht (Abbildung 4.1-13 (a)) verdeutlicht eine Abweichung (Rechteck) der Granalienmorphologie von einer idealen, runden Form (Kreis). Eine Vergrößerung der eingerahmten Abweichung (Abbildung 4.1-13 (b)) offenbart, dass sich „hinter“ der Abweichung bzw. Rauheit große AS-Teilchen befinden, hier mit einem mittleren äquivalenten Durchmesser von 399 μm . Das Ergebnis ist charakteristisch für alle in diesem Zusammenhang untersuchten Granalien (Abbildung 4.1-14).

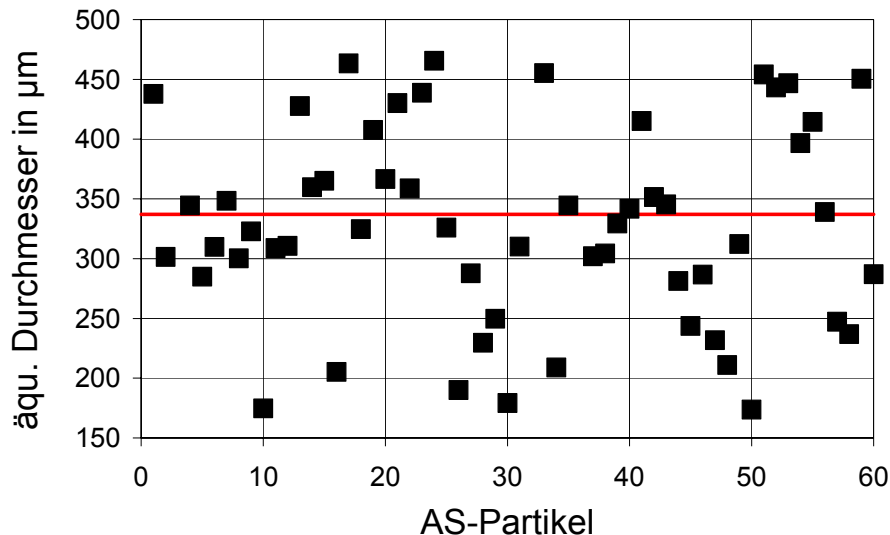


Abbildung 4.1-14: Äquivalenter Durchmesser von AS-Partikeln aus LM-Aufnahmen von Produktionsgranalien im Querschnitt (Linie = Mittelwert)

Die Ergebnisse in Abbildung 4.1-12 bis Abbildung 4.1-14 dienen als Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen zum Einfluss der AS-Teilchengröße auf die Granalienmorphologie in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator (Technikumsmaßstab).

4.1.5 Technikumsversuche

Auf Grundlage des im vorangegangenen Kapitel 4.1.4 gezeigten Einflusses der AS-Teilchengröße auf die Morphologie der Produktionsgranalien wurden Technikumsversuche mit den AS-Teilchenfraktionen $<63 \mu\text{m}$ und $160\text{-}250 \mu\text{m}$ durchgeführt. Das Ziel der Untersuchungen bestand in dem Nachweis der Morphologieverbesserung (Steuerung) von Düngergranalien durch die AS-Teilchengröße.

In Abbildung 4.1-15 sind zwei repräsentative Technikumsgranalien beider AS-Teilchengrößen für die analysierte Granalienfraktion 3,15-4 mm abgebildet.

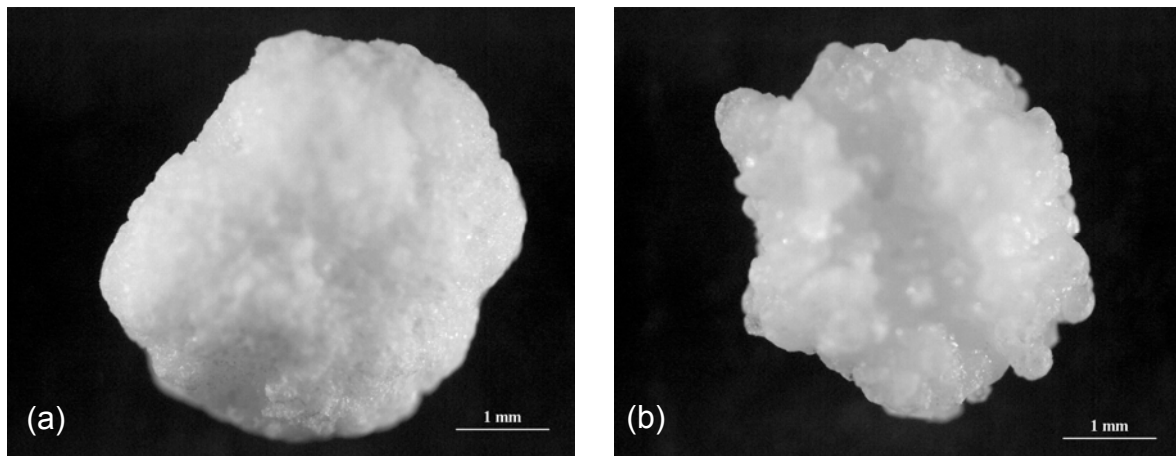


Abbildung 4.1-15: LM-Aufnahmen repräsentativer Technikumsgranalien der Fraktion 3,15-4 mm (a) AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$, b) AS-Teilchengröße $160\text{-}250 \mu\text{m}$

Bei visueller Betrachtung beider LM-Aufnahmen ist die Granalie mit einer AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ (Abbildung 4.1-15 (a)) makroskopisch glatter und runder als die Granalie mit einer AS-Teilchengröße von $160\text{-}250 \mu\text{m}$ (Abbildung 4.1-15 (b)). Den qualitativen Nachweis des subjektiven Eindruckes aus Abbildung 4.1-15 liefern die nachfolgenden fraktalen Dimensionen.

In [Abbildung 4.1-16](#) ist der Einfluss der AS-Teilchengröße auf die strukturelle fraktale Dimension, also der Rundheit der Granalien (Kapitel 3.3.5) für die Fraktion 3,15-4 mm dargestellt.

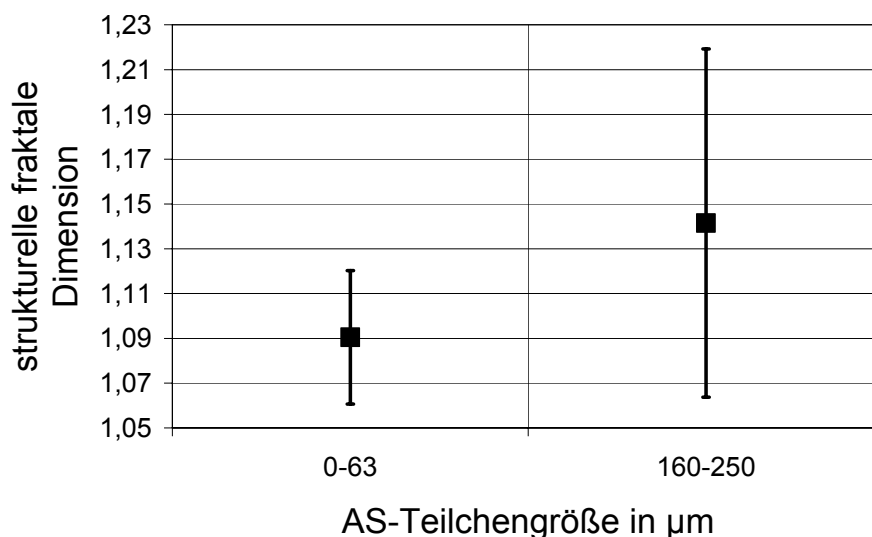


Abbildung 4.1-16: Abhängigkeit der strukturellen fraktalen Dimension der Technikumsgranalien der Fraktion 3,15-4 mm von der AS-Teilchengröße

In Abbildung 4.1-16 sind für die Granalien mit der AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ eine kleinere strukturelle fraktale Dimension zu erkennen als für die Granalien mit der AS-Teilchengröße $160\text{-}250 \mu\text{m}$. Besonders auffällig ist die wesentlich ausgeprägtere

Standardabweichung für den Mittelwert der Granalien mit einer AS-Teilchengröße von 160-250 μm im Vergleich zu der Standardabweichung des Mittelwerts der Granalien mit einer AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$.

In [Abbildung 4.1-17](#) ist der Zusammenhang zwischen der Rauheit (textural fraktale Dimension der Granalien (Kapitel 3.3.5)) und der AS-Teilchengröße für die Fraktion 3,15-4 mm abgebildet.

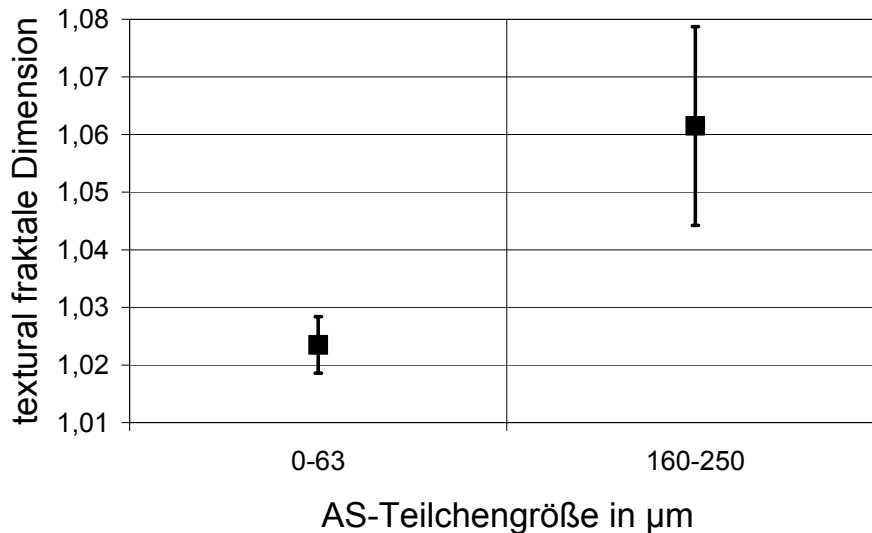


Abbildung 4.1-17: Abhängigkeit der texturalen fraktalen Dimension der Technikumsgranalien der Fraktion 3,15-4 mm von der AS-Teilchengröße

Die Ergebnisse in [Abbildung 4.1-17](#) verdeutlichen für die Granalien mit einer AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ eine kleinere texturale fraktale Dimension als für die Granalien mit einer AS-Teilchengröße von 160-250 μm . Der Unterschied beider Versuchsserien in der Granalienrauheit beträgt 4 %.

4.1.6 Lagerstabilitätsuntersuchungen

Einer der wichtigsten Faktoren für das Verbacken der Düngergranalien ist neben der Granalienmorphologie die Hydratationskinetik und die Wasseradsorption [Rut91]. Aus diesem Grund wurden mit den im vorangegangenen Kapitel 4.1.5 vorgestellten Technikumsgranalien Wasseraufnahmetests durchgeführt.

Zunächst erfolgten Untersuchungen unbeschichteter Granalien nach den in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Methoden. Diese Analysen ergaben jedoch keinen signifikanten Einfluss der AS-Teilchengröße (Rauheit) für unbeschichtete Granalien, wie die zeitlichen Verläufe der Luftfeuchtigkeit innerhalb eines verschlossenen Exsikkators ([Abbildung 4.1-18](#)) und die zeitliche Abhängigkeit des adsorbierten Wassergehaltes der Granalien über 24 h ([Abbildung 4.1-19](#)) veranschaulichen.

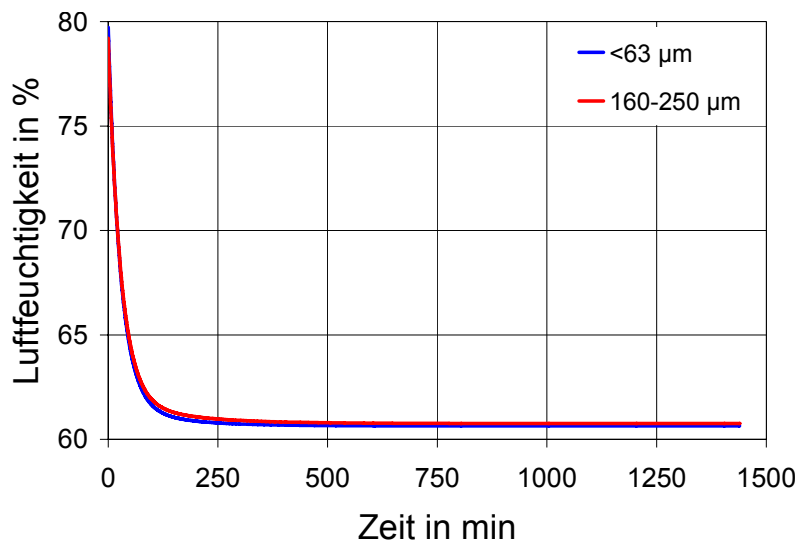


Abbildung 4.1-18: Abnahme der Luftfeuchtigkeit in einem verschlossenen Exsikkator mit fünf unbeschichteten Düngergranalien der Fraktion 3,15-4 mm (ca. 0,25 g) über eine Versuchszeit von 24 h in Abhängigkeit der AS-Teilchengröße

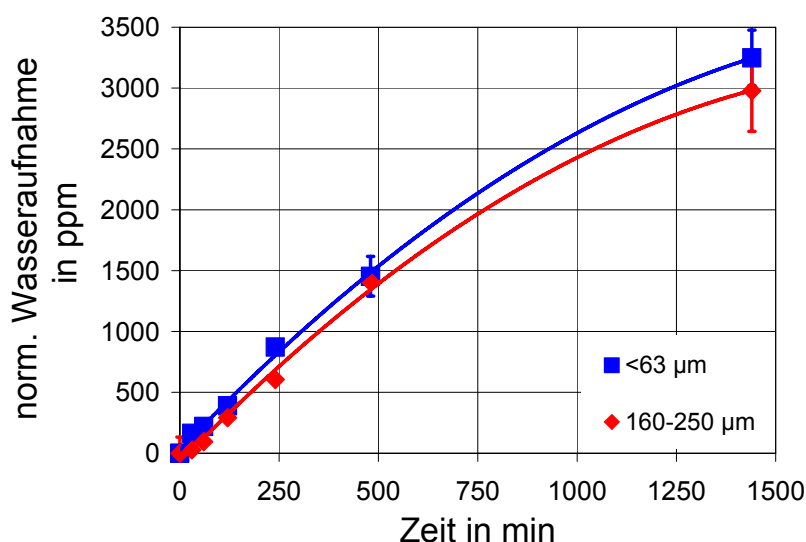


Abbildung 4.1-19: Normierter Wassergehalt von unbeschichteten Düngergranalien der Fraktion 3,15-4 mm über eine Versuchszeit von 24 h in Abhängigkeit der AS- Teilchengröße

In beiden Fällen sind übereinstimmende Verläufe zu erkennen (Abbildung 4.1-18) bzw. befinden sich die Mittelwerte innerhalb der Fehlerbalken der jeweils anderen Versuchsreihe (Abbildung 4.1-19).

Darüber hinaus erfolgten Wasseraufnahmetests mit beschichteten (hydrophobierten) Technikumsgranalien der gleichen Chargen, um den nachgewiesenen Einfluss der AS-Teilchengröße bei der Granalienrauheit auf die Hydrophobierung zu untersuchen. Die Wasseraufnahmetests für hydrophobierte Granalien unterscheiden sich von den Bestimmungsmethoden für unbeschichtete Granalien, weil die Beschichtungen und die anschließenden Wasseraufnahmetests nicht im Haus durchgeführt wurden, son-

dern durch den Industriepartner. Diese Hydratationsuntersuchungen basieren auf der gravimetrischen Bestimmung des Wassergehaltes. Es wurden zwei Standardtests in einer Klimakammer angewandt, den 24 h-Test bei 25 °C mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % und den 2 Wochentest bei 25 °C mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 %.

In Abbildung 4.1-20 sind diese Ergebnisse zusammengefasst dargestellt.

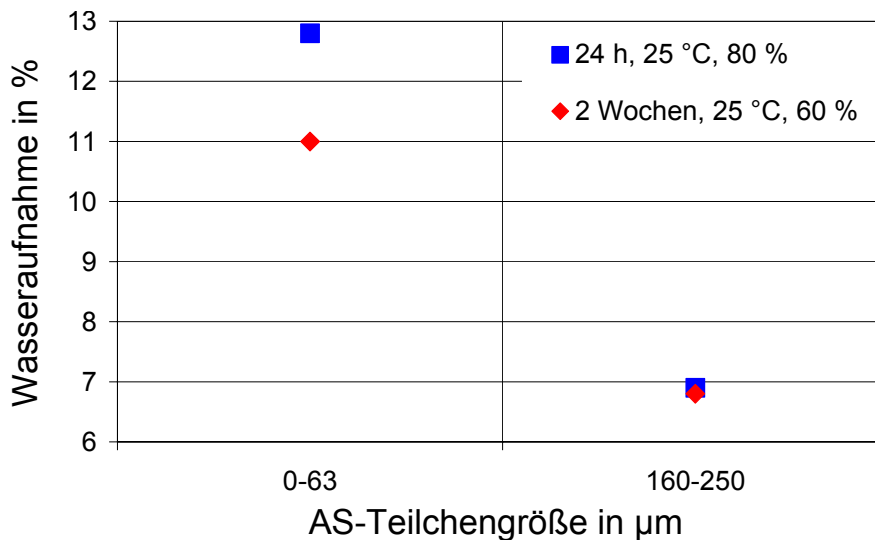


Abbildung 4.1-20: Prozentuale Wasseraufnahme von hydrophobierten Düngergranalien der Fraktion 3,15-4 mm in Abhängigkeit der AS-Teilchengröße

Durch Abbildung 4.1-20 wird für die Granalien mit einer AS-Teilchengröße <63 µm sowohl im 24 h-Test als auch im 2 Wochentest eine höhere Wasseraufnahme von ca. 4-6 % gegenüber den Granalien mit der AS-Teilchengröße von 160-250 µm offenbart.

4.2 Einfluss des Aluminiumsulfathydrates

4.2.1 Schmelz- und Kristallisationsverhalten

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Einfluss des Al auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten des eutektischen Stoffgemisches. Dadurch soll die Beeinflussung des Al auf die Herstellung der Düngergranalien im Wirbelschicht-Sprühgranulator verstanden werden. Die Untersuchungen werden aufgrund der Zersetzung der Komponenten beim Schmelzen mit steigender Temperatur (Abbildung 4.1-1) nur bis ca. 5 K oberhalb der eutektischen Temperatur von 125,3 °C durchgeführt. Das heißt bis in den Bereich, in dem der Harnstoff schmilzt und in dem der Produktionsprozess stattfindet (Abbildung 4.1-2). Im Folgenden wird neben dem Begriff der eutektischen Temperatur auch der Begriff Schmelztemperatur verwendet. Denn das eutektische

System beginnt bei dieser Temperatur zu schmelzen und wird auch in der Produktion des Düngers als solche bezeichnet.

In Abbildung 4.2-1 sind die Ergebnisse zum Einfluss des Al-Gehaltes auf die eutektische Temperatur und die Kristallisationstemperatur für das untersuchte Stoffsystem mit einer Zusammensetzung von jeweils 50 Ma% Harnstoff und AS dargestellt.

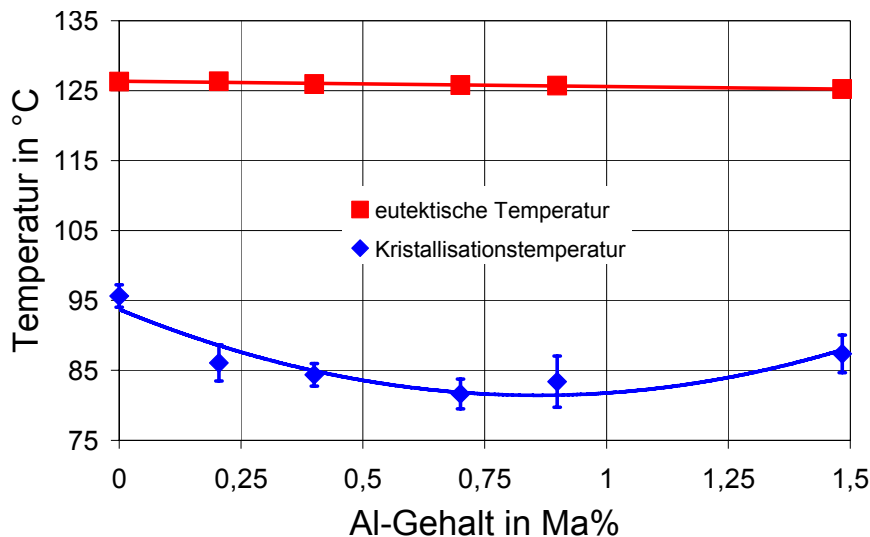


Abbildung 4.2-1: Einfluss des Al-Gehaltes auf die eutektische Temperatur und die Kristallisationstemperatur mit $x_H=50$ Ma%, $x_{AS}=50$ Ma% und $d_{AS}<90$ μm

In Abbildung 4.2-1 wird eine geringfügige Abnahme der eutektischen Temperatur des Stoffsystems von 1 K mit Zunahme des Al-Gehaltes verdeutlicht. Wesentlich signifikanter ist der Einfluss des Al auf die Kristallisationstemperatur. Die Zugabe von Al führt zu einer zunehmenden Unterkühlung bevor die Schmelzsuspension kristallisiert. Nach Durchschreiten des Minimums bei ca. 0,8 Ma% (Trendlinie) steigt die Kristallisationstemperatur an. Die Ursache für den in Abbildung 4.2-1 dargestellten Verlauf der Kristallisationstemperatur ist durch das Al erklärbar. In Kapitel 5.2.1 werden die Gründe dafür diskutiert.

Des Weiteren sind in Abbildung 4.2-1 für die Kristallisationstemperaturen größere Standardabweichungen von durchschnittlich 2,8 % als für die Schmelztemperaturen mit einem Mittelwert von nur 0,2 % zu erkennen.

4.2.2 Viskositätsuntersuchungen

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse zum Einfluss des Additivs Al auf die Viskosität vorgestellt. Das Ziel der Untersuchungen war es, mit Hilfe der Viskosität Rückschlüsse auf das Spreitungsverhalten der Schmelze auf den Partikeln im Wirbelschicht-Sprühgranulator zu erhalten.

In [Abbildung 4.2-2](#) ist die Abhängigkeit der Viskositätskurven vom Al-Gehalt für eine Zusammensetzung von jeweils 50 Ma% Harnstoff und AS sowie einer AS-Teilchengröße $<90 \mu\text{m}$ dargestellt.

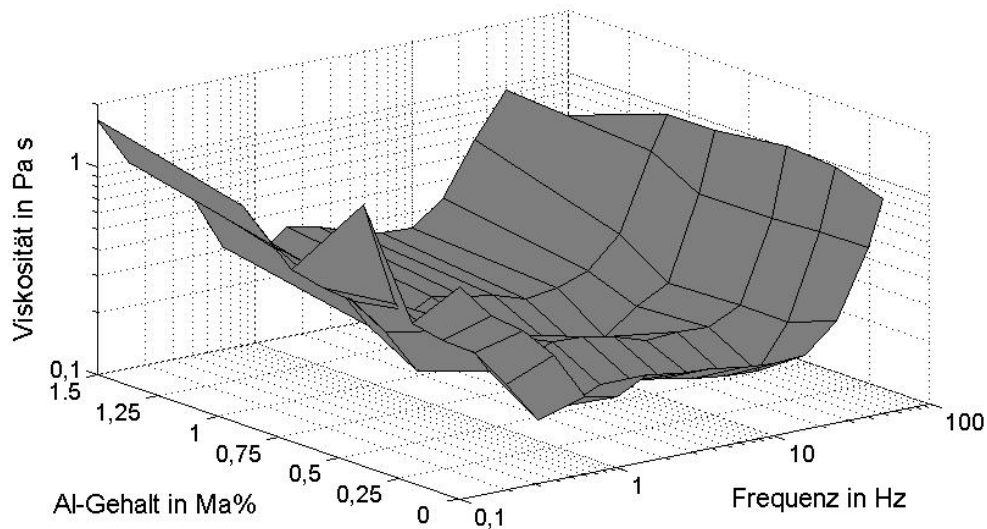


Abbildung 4.2-2: Abhängigkeit der Viskositätskurven vom Al-Gehalt mit $x_{\text{H}}=50 \text{ Ma}\%$, $x_{\text{AS}}=50 \text{ Ma}\%$ und $d_{\text{AS}}<90 \mu\text{m}$

Aus [Abbildung 4.2-2](#) wird deutlich, dass Al keinen Einfluss auf das Viskositätsverhalten der Schmelzsuspension hat. Alle Viskositätskurven besitzen ein pseudoplastisches und ein dilatantes Verhalten. Des Weiteren sind die Endviskositätswerte für alle untersuchten Al-Gehalte bei einer Frequenz von 50 Hz mit einem Wert von ca. 1 Pa s nahezu gleich. Allerdings unterscheiden sich die Viskositätswerte der einzelnen Kurven in Abhängigkeit des Al. Für eine bessere Veranschaulichung des Sachverhalts wird für jede Viskositätskurve über den vermessenen Frequenzbereich ein Mittelwert gebildet und über den Al-Gehalt aufgetragen ([Abbildung 4.2-3](#)) [Sch06].

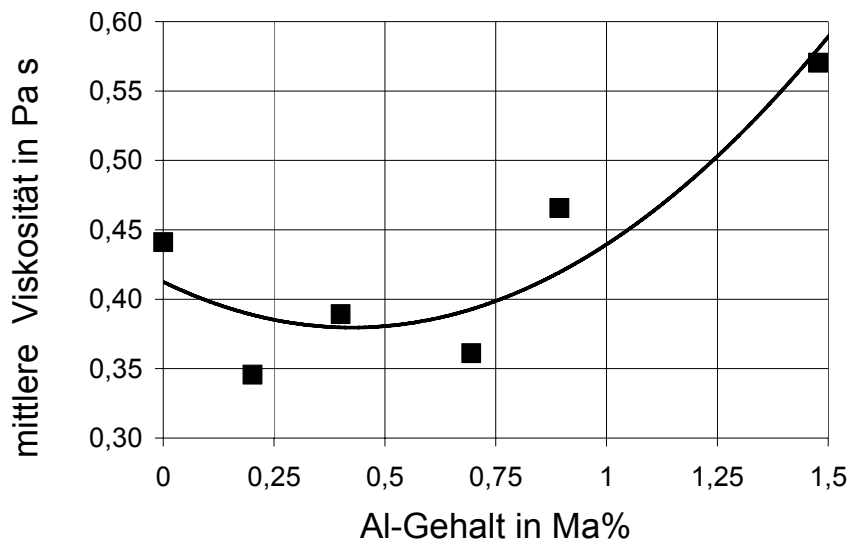


Abbildung 4.2-3: Abhängigkeit der mittleren Viskosität vom Al-Gehalt mit $x_H=50$ Ma%, $x_{AS}=50$ Ma% und $d_{AS}<90$ μm

Aus Abbildung 4.2-3 geht hervor, dass die Viskosität zunächst mit Zugabe von Al abnimmt und nach einem Minimum mit Erhöhung des Al-Gehaltes ansteigt. Das Minimum der Trendkurve liegt bei ca. 0,4 Ma% Al. Die Gründe für den in Abbildung 4.2-3 dargestellten Viskositätsverlauf müssen in der Überlagerung zweier Effekte liegen, die in Kapitel 5.2.2 näher erläutert werden.

4.2.3 Festigkeitsuntersuchungen

Das Ziel der Untersuchungen war es, den Einfluss des Al auf die Festigkeit von Düngerpellets zu bestimmen, um Rückschlüsse auf die Lagerstabilität des Düngers zu erhalten. In diesem Abschnitt werden zunächst die Resultate zur Druckfestigkeit von Düngerpellets vorgestellt. Anschließend erfolgt eine Ergebnisdarstellung zum Einfluss des Al auf die Mikrohärt.

In Abbildung 4.2-4 wird die Druckfestigkeit von Düngerpellets mit einer Zusammensetzung von jeweils 50 Ma% Harnstoff und AS sowie einer AS-Teilchengröße <90 μm in Abhängigkeit des Al-Gehaltes veranschaulicht.

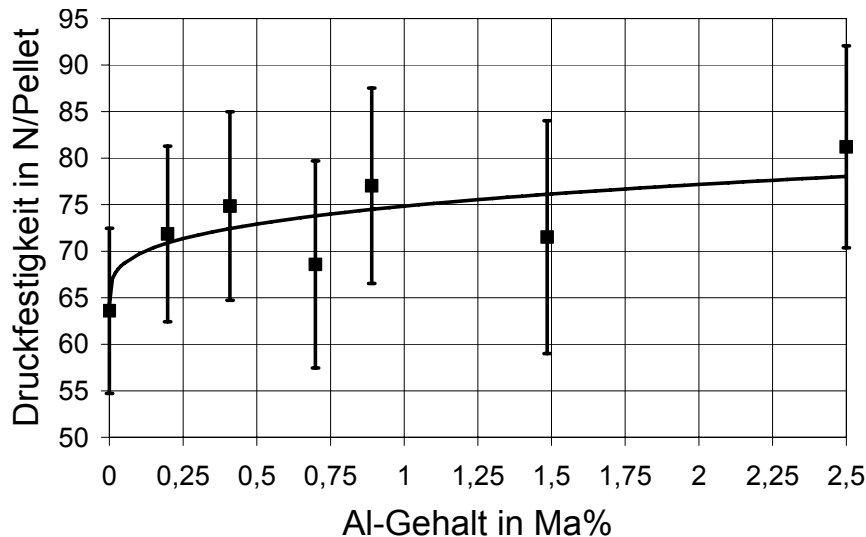


Abbildung 4.2-4: Druckfestigkeit von Düngerpellets in Abhängigkeit des Al-Gehaltes mit $x_H=50$ Ma%, $x_{AS}=50$ Ma% und $d_{AS}<90$ μm

In Abbildung 4.2-4 ist ein Anstieg der Druckfestigkeit von 64 N/Pellet für Proben ohne Al auf ca. das 1,3fache für Düngerpellets mit einem Al-Gehalt von 2,5 Ma% dargestellt. Darüber hinaus sind in Abbildung 4.2-4 für alle Mittelwerte große Standardabweichungen mit einem Durchschnitt von 14,5 % zu erkennen.

In Abbildung 4.2-5 wird der Einfluss des Al-Gehaltes auf die Mikrohärtigkeit von Düngerpellets mit jeweils 50 Ma% Harnstoff und AS sowie einer AS-Teilchengröße <90 μm veranschaulicht.

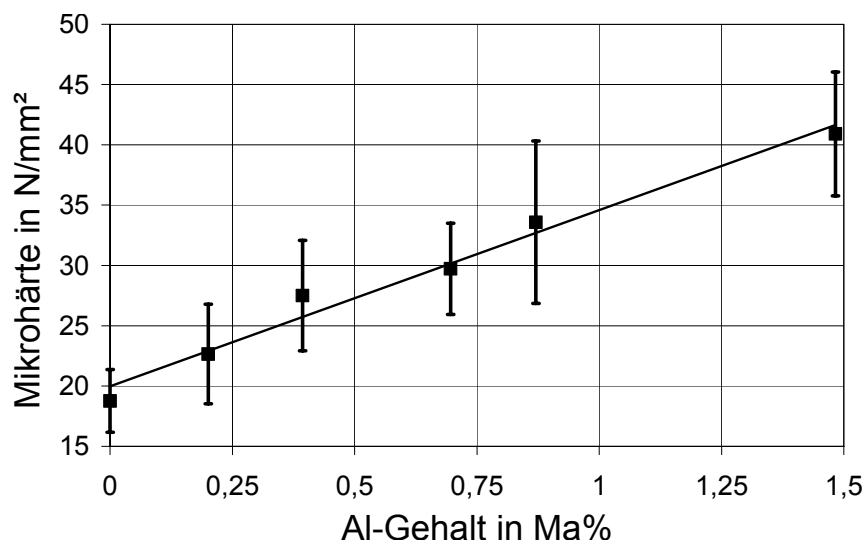


Abbildung 4.2-5: Mikrohärtigkeit von Düngerpellets in Abhängigkeit des Al-Gehaltes mit $x_H=50$ Ma%, $x_{AS}=50$ Ma% und $d_{AS}<90$ μm

In Abbildung 4.2-5 ist ein linearer Anstieg der Mikrohärte von Düngerpellets mit der Zunahme des Al-Gehaltes zu erkennen. Im untersuchten Konzentrationsbereich wird ca. eine 2,2fache Erhöhung der Mikrohärte erzielt. Dieser Zusammenhang zwischen der Mikrohärte H_V und dem Al-Gehalt x kann mit nachstehender Beziehung gut beschrieben werden ($R^2=0,98$).

$$H_V = 14,623 \cdot x + 19,975$$

Gl. 4.2-1

4.2.4 Einfluss der Al-Zugabeart auf die Lagerstabilität

Das Ziel des Untersuchungsabschnitts bestand darin, zu verstehen wie die Zugabeart des Al die Lagerstabilität der Düngergranalien beeinflusst (Kapitel 2.4). Eine Ursache hierfür könnte nach Urmann [Urm81] der unterschiedliche Aluminiumhydroxid-gehalt ($\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt) in den Düngerproben sein. Dieser beeinflusst die Hydratationskinetik und somit nach Rutland [Rut91] die Lagerstabilität.

In Abbildung 4.2-6 ist der gemessene relative $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt in den Düngerproben über die Zugabeart des Al aufgetragen. Die in Abbildung 4.2-6 dargestellten rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalte beziehen sich auf die gesamte Menge an Aluminium in der jeweiligen Düngerprobe.

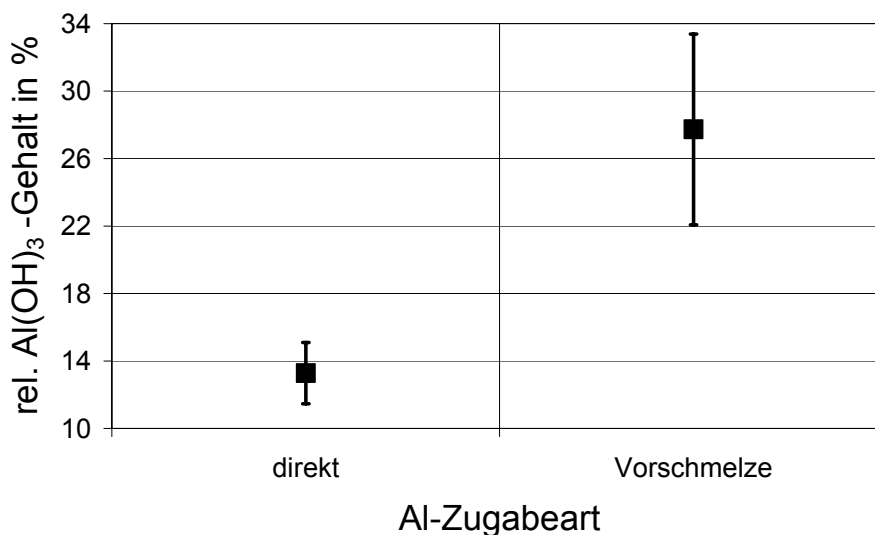


Abbildung 4.2-6: Relativer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger in Abhängigkeit der Al-Zugabeart

Durch Abbildung 4.2-6 wird ein signifikanter Anstieg des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes im Dünger durch Veränderung der Zugabeart des Al von der direkten Methode zur Vorschmelzevariante verdeutlicht. Der rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt ist bei der direkten Zugabe

des Al zur Hauptschmelze um ca. das 2,1fache geringer als bei der Vorschmelzezugabe des Al. Die Gründe dafür werden in Kapitel 5.2.4 erläutert.

Nach dem Beweis des Einflusses der Zugabeart auf den rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger wurden Untersuchungen zum Einfluss des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes auf die Hydratationskinetik und die Wasseradsorption von Düngerpellets durchgeführt. Das Ziel der Hydratationsuntersuchungen bestand in dem Nachweis der unterschiedlichen Wasseraufnahme der Pellets in Abhängigkeit vom rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger, um Rückschlüsse auf die Lagerstabilität von Düngergranalien in Bezug auf den rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt zu erhalten.

In Abbildung 4.2-7 sind die zeitlichen Verläufe der Luftfeuchtigkeit innerhalb eines verschlossenen Exsikkators für zwei Versuchsreihen mit unterschiedlichen rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalten dargestellt.

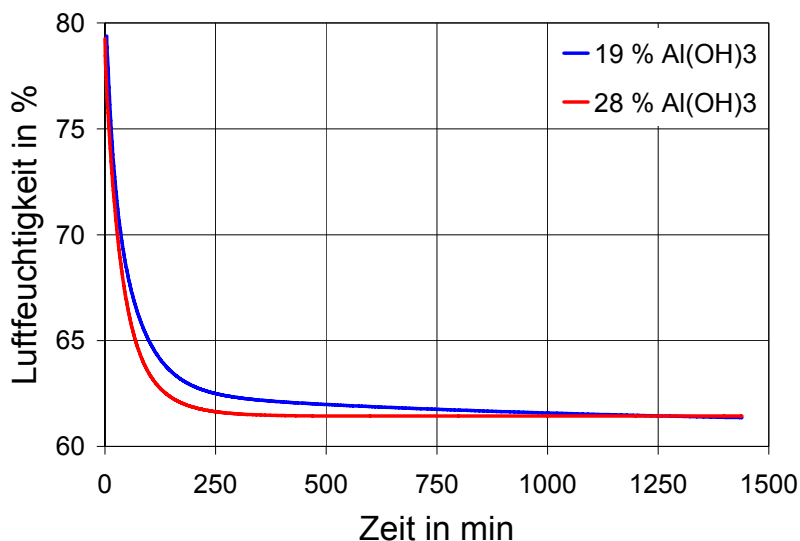


Abbildung 4.2-7: Abnahme der Luftfeuchtigkeit in einem verschlossenen Exsikkator mit fünf Düngerpellets (ca. 0,25 g) über eine Versuchszeit von 24 h in Abhängigkeit des relativen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes

Beide in Abbildung 4.2-7 dargestellten Testserien weisen nach 24 h eine nahezu einheitliche Gleichgewichtsfeuchte von 61,4 % auf, die jedoch zu unterschiedlichen Zeiten erreicht wurde. Für den Versuch mit einem rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt von 28 % stellt sich die Gleichgewichtsfeuchte nach 445 min ein, während sich bei der Versuchsreihe mit einem rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt von 19 % das Gleichgewicht erst nach 1240 min einstellt. Das entspricht einem Unterschied von 178 %.

Allerdings liefert Abbildung 4.2-7 keine Aussage über die adsorbierte Wassermenge der Düngerpellets. Dafür wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.2-8 zu sehen.

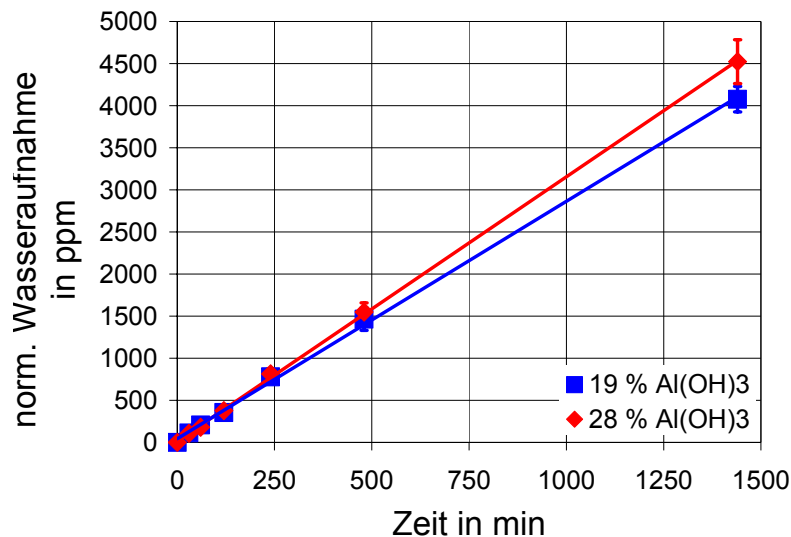


Abbildung 4.2-8: Normierter Wassergehalt von Düngerpellets über die Versuchszeit von 24 h in Abhängigkeit des relativen Al(OH)_3 -Gehaltes

Durch Abbildung 4.2-8 wird für Versuchszeiten <500 min kein ausgeprägter Unterschied zwischen den Versuchsreihen veranschaulicht. Nach 24 h haben allerdings die Düngerpellets mit einem rel. Al(OH)_3 -Gehalt von 28 % ca. 11 % mehr Wasser adsorbiert als die Pellets mit einem rel. Al(OH)_3 -Gehalt von 19 %.

4.2.5 Al(OH)_3 -Optimierung bei der Al-Zugabe als Vorschmelze

Das Ziel der Untersuchungen bestand in der Verringerung des rel. Al(OH)_3 -Gehaltes im Dünger bei der Al-Zugabe als Vorschmelze, um die Lagerstabilität des Düngers zu verbessern. Die Zugabe des Al als Vorschmelze wird trotz des in Kapitel 4.2.4 nachgewiesenen Nachteils gegenüber der direkten Zugabe bei der Al(OH)_3 -Bildung und folglich der Lagerstabilität weiterhin in der Produktion bevorzugt, da durch diese Variante das starke Schäumen der Schmelze wie bei der direkten Al-Zugabe während des Herstellungsprozesses verhindert werden kann (Kapitel 2.4). Allerdings wird eine Al(OH)_3 -Optimierung zur Verbesserung der Lagerstabilität angestrebt. Die Einflussfaktoren für die Al(OH)_3 -Optimierung ergaben sich aus den Herstellungsparametern der Vorschmelze (Kapitel 3.2.2).

In Abbildung 4.2-9 ist der Einfluss der Vorschmelztemperatur auf den rel. Al(OH)_3 -Gehalt im Dünger dargestellt.

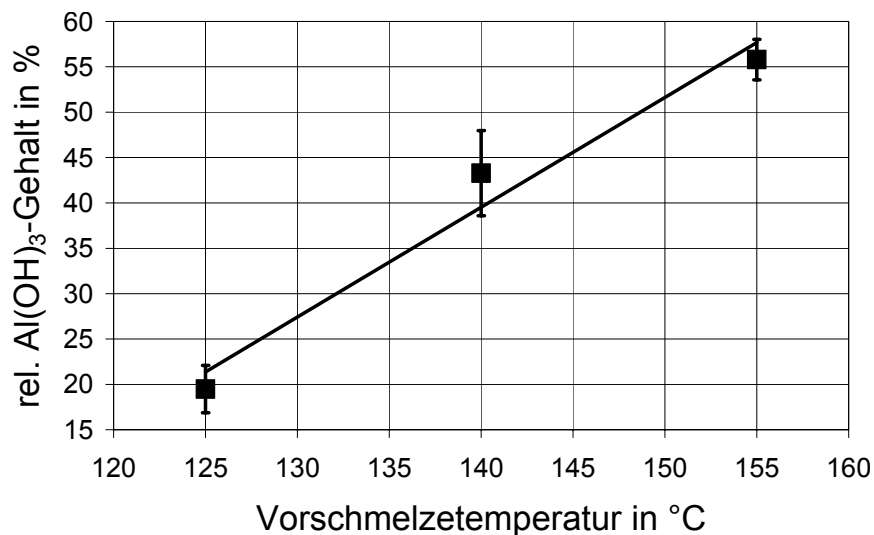


Abbildung 4.2-9: Relativer Al(OH)₃-Gehalt im Dünger in Abhängigkeit der Vorschmelztemperatur

Aus der Abbildung 4.2-9 ist ein signifikanter Anstieg des rel. Al(OH)₃-Gehaltes im Dünger mit ansteigender Vorschmelztemperatur zu ersehen. Der rel. Al(OH)₃-Gehalt reduziert sich bei einer Vorschmelztemperatur von 125 °C ca. um das 2,8fache gegenüber der Vorschmelzevariante mit einer Temperatur von 155 °C. Die Temperungszeit ist ein weiterer Einflussfaktor auf den rel. Al(OH)₃-Gehalt im Dünger, da die Zersetzung des Harnstoffs nach Khattab et al. [Kha84] bereits bei einer Temperatur von 120 °C beginnt. Damit der Einfluss der Harnstoffzersetzung auf die Al(OH)₃-Bildung bereits bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts untersucht werden konnte, wurde die Temperungszeit der Ausgangsstoffe variiert (Abbildung 4.2-10).

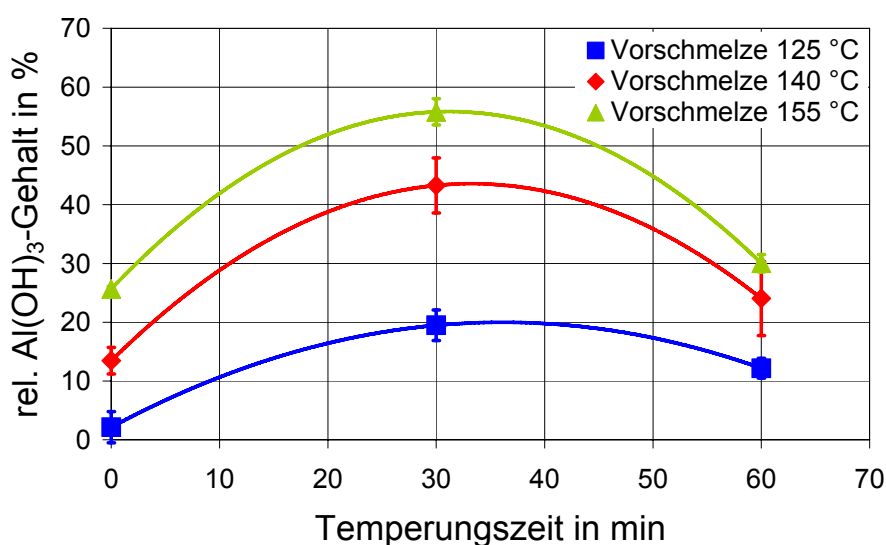


Abbildung 4.2-10: Relativer Al(OH)₃-Gehalt im Dünger in Abhängigkeit der Temperungszeit

Aus Abbildung 4.2-10 geht hervor, dass der rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger mit steigender Temperungszeit zu- und nach Überschreitung eines Maximums abnimmt. Die niedrigsten rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalte wurden für alle Vorschmelzen übereinstimmend bei einer Temperungszeit von 0 min erzielt. Für die Vorschmelzevariante mit einer Temperatur von 125 °C bedeutet die Verringerung der Temperungszeit von 30 min auf 0 min ca. eine 8fache Verringerung des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes im Dünger. Des Weiteren hat die Vorschmelztemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Kurvenverläufe. Das heißt je höher die Temperatur der Vorschmelze ist, desto stärker ist der Anstieg des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes bis zum Maximum und umso stärker ist aber auch der Abfall des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes im Dünger nach dem Maximum. Der Grund für die in Abbildung 4.2-10 dargestellte Abhängigkeit des rel. Al-Gehaltes von der Temperungszeit ist die Überlagerung zweier Effekte, die in Kapitel 5.2.5 genauer diskutiert werden.

In Abbildung 4.2-11 ist der Einfluss der Rührzeit der Vorschmelze nach dem Mischen der Komponenten (hier für 125 °C) auf den rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger dargestellt.

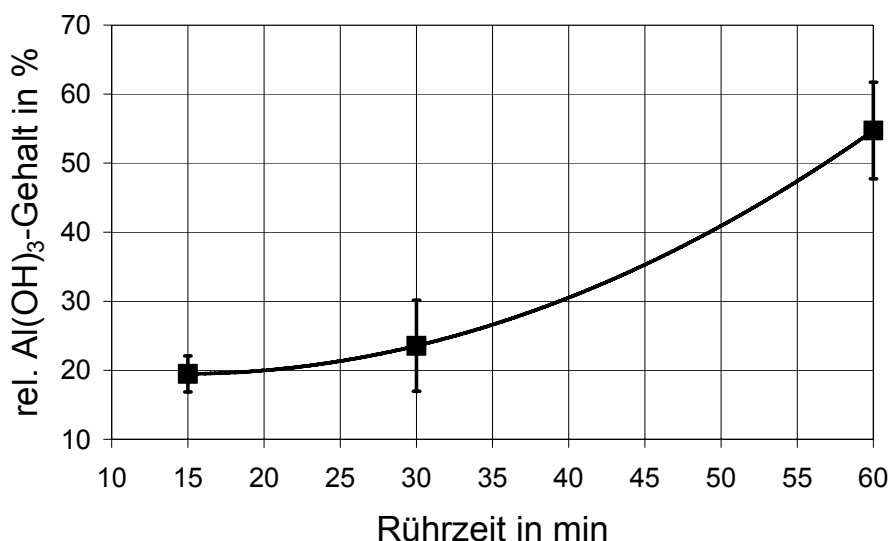


Abbildung 4.2-11: Relativer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger in Abhängigkeit der Rührzeit für eine Vorschmelztemperatur von 125 °C

Aus Abbildung 4.2-11 ist ein signifikanter Anstieg des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes im Dünger um ca. das 2,7fache mit Erhöhung der Rührzeit der Vorschmelze von 15 min auf 60 min zu entnehmen.

Der letzte in diesem Zusammenhang untersuchte Parameter zur Beeinflussung des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes im Dünger ist das Molverhältnis der Vorschmelzekomponenten Harnstoff und Al (Abbildung 4.2-12).

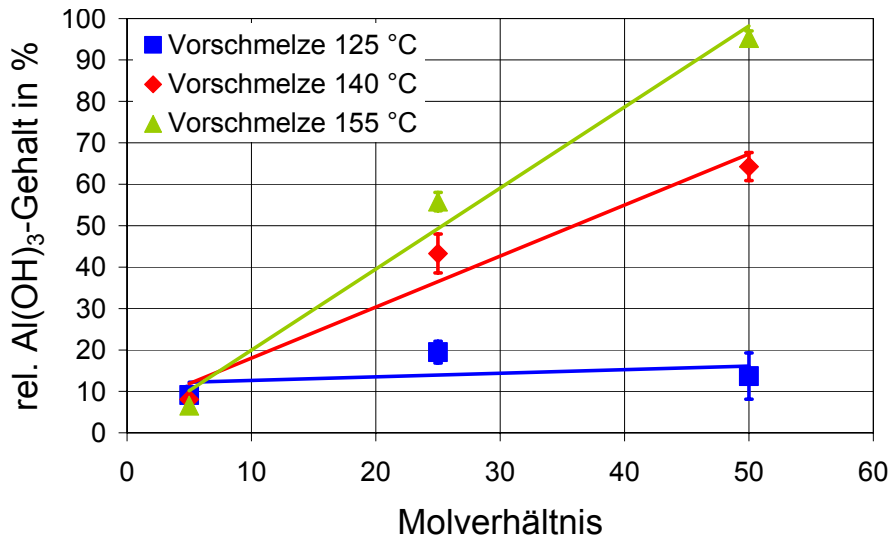


Abbildung 4.2-12: Relativer Al(OH)_3 -Gehalt im Dünger in Abhängigkeit des Molverhältnisses Harnstoff/Al

In Abbildung 4.2-12 ist zu sehen, dass der Einfluss des Molverhältnisses auf den rel. Al(OH)_3 -Gehalt in den Düngerproben mit steigender Vorschmelztemperatur zunimmt. Dies äußert sich in größer werdenden Anstiegen der Trendlinien bei Erhöhung der Temperatur. So bleibt der rel. Al(OH)_3 -Gehalt für eine Vorschmelztemperatur von 125 °C trotz verändertem Molverhältnisses konstant und weist keinen signifikanten Anstieg auf, wie für die beiden anderen Vorschmelztemperaturen zu erkennen ist. Des Weiteren ist bei einem Molverhältnis von 5/1 in Abbildung 4.2-12 der rel. Al(OH)_3 -Gehalt im Dünger unabhängig von der Temperatur der Vorschmelze, wie die ähnlichen Werte an Al(OH)_3 von ca. 8 % für alle drei Vorschmelztemperaturen beweisen.

4.3 Einfluss durch Verunreinigungen der technischen Rohstoffe

Die Rohstoffe für die Herstellung des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Düngers unterliegen produktions- und einkaufbedingt qualitativen Schwankungen (Verunreinigungen). In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Verunreinigungen durch die technischen Rohstoffe auf die Produktions- und Produkteigenschaften des Düngers untersucht werden. Dafür erfolgt ein Vergleich der Ergebnisse von technischen Rohstoffen mit denen von Reinstoffen. Als Reinstoffe wurden Ammoniumsulfat Suprapur von Merck (Charge: B867109) mit einer Reinheit von 99,9999 % und Aluminiumsulfat 14-18 Hydrat von Sigma-Aldrich (Charge: 09726DC) mit einer Reinheit von 98 % verwendet. Das technische AS hatte eine Reinheit von 99,9 %. Die Reinheit des technischen Al lag nicht vor.

4.3.1 Schmelz- und Kristallisationsverhalten

Bei den bisherigen Betrachtungen des Phasendiagramms für das Stoffsysteme Harnstoff/AS wurde nicht die mögliche Beeinflussung durch „ungewollte Additive“ (Verunreinigungen der Rohstoffe) berücksichtigt. Das Ziel der Untersuchungen bestand also darin, den Einfluss der „ungewollten Additive“ auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten des Stoffsystems zu untersuchen.

Aufgrund der zunehmenden Zersetzung der Komponenten mit steigender Temperatur (Abbildung 4.1-1) war eine sinnvolle Vermessung der Liquiduslinie des Phasendiagramms nicht möglich. Daher sind im Harnstoff/AS Phasendiagramm mit einem Al-Gehalt von 0,9 Ma% neben der eutektischen Linie die nach Gl. 4.1-2 kalkulierten Liquiduslinien dargestellt (Abbildung 4.3-1). Der für diese Untersuchungen verwendete konstante Al-Gehalt von 0,9 Ma% entspricht der oberen Grenze des derzeit in der Produktion eingesetzten Al und somit dem maximal über das Al dem Herstellungsprozess zugeführten Verunreinigungsanteiles.

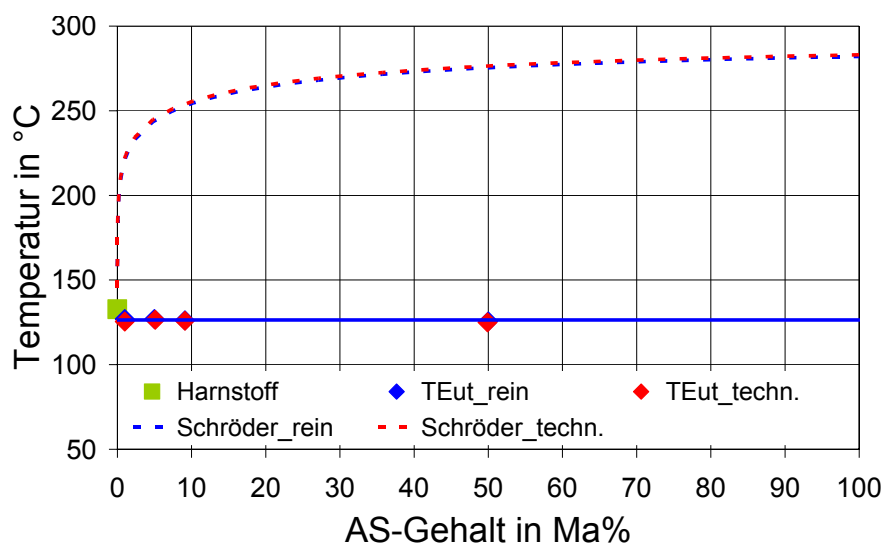


Abbildung 4.3-1: Harnstoff/AS Phasendiagramm mit $x_{Al}=0,9$ Ma% (rot = technische Rohstoffe, blau = Reinstoffe)

In Abbildung 4.3-1 ist eine sehr gute Übereinstimmung der eutektischen Temperaturen sowie der theoretischen Liquiduslinien zwischen den technischen Rohstoffen (rot) und den Reinstoffen (blau) verdeutlicht.

Außerdem wurden mit beiden Rohstoffarten Untersuchungen zur Unterkühlung der Schmelze durchgeführt. Allerdings nur im derzeitigen Operationsfenster des Al in der Produktionsanlage von 0,7-0,9 Ma%. Analog zu den Untersuchungen in Kapitel 4.2.1 erfolgten die Analysen bis ca. 5 K oberhalb der eutektischen Temperatur. Die Ergebnisse zum Unterkühlungsverhalten sind in [Abbildung 4.3-2](#) zu sehen.

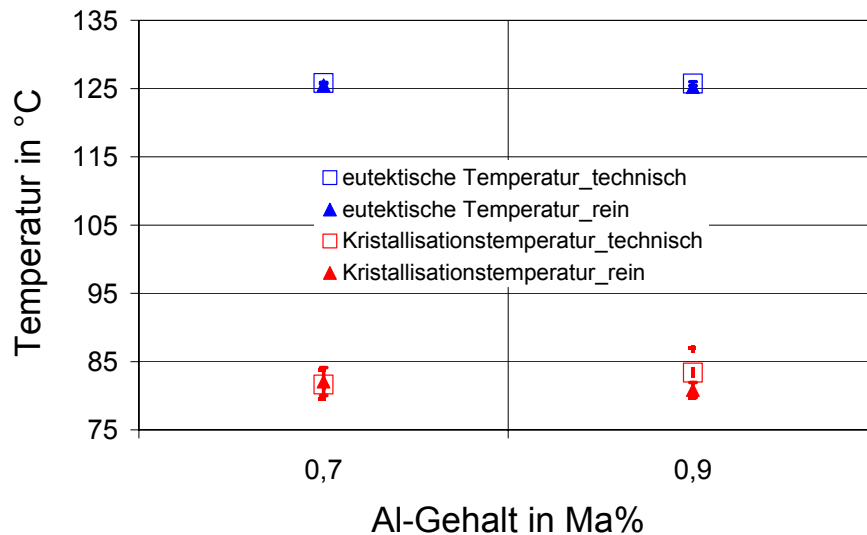


Abbildung 4.3-2: Einfluss der Rohstoffe auf die eutektische Temperatur und die Kristallisationstemperatur für das Operationsfenster des Al in der Produktionsanlage von 0,7-0,9 Ma% mit $x_H=50$ Ma%, $x_{AS}=50$ Ma% und $d_{AS}<90$ μm

Durch Abbildung 4.3-2 wird kein Einfluss des Reinheitsgrades der Rohstoffe auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten des untersuchten Stoffgemisches im betrachteten Operationsfenster des Al verdeutlicht. Vielmehr sind die Werte beider Versuchsreihen nahezu identisch.

4.3.2 Viskositätsuntersuchungen

Die Viskositätsuntersuchungen wurden analog zu den Zielen in Kapiteln 4.1.2 und 4.2.2 durchgeführt, um Rückschlüsse auf das Spreitungsverhalten der Schmelze auf den Partikeln im Wirbelschicht-Sprühgranulator zu erhalten (Abbildung 4.3-3).

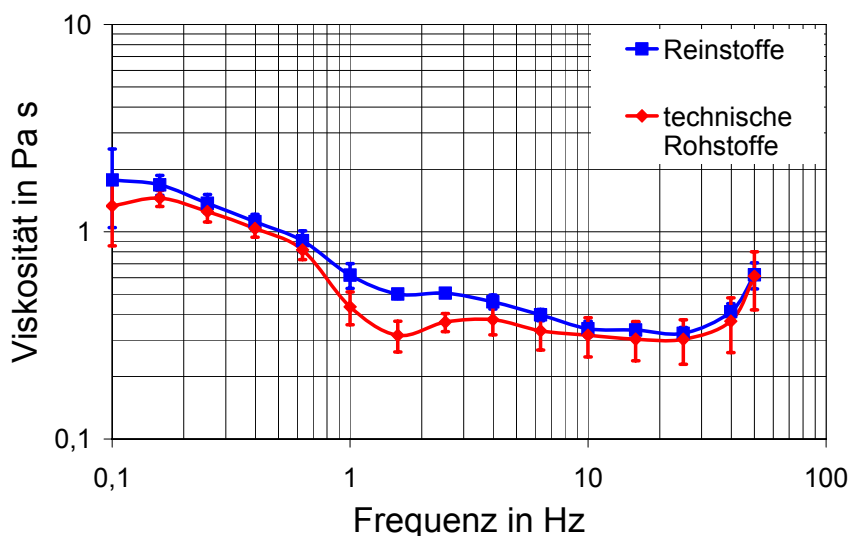


Abbildung 4.3-3: Abhängigkeit der Viskositätskurven von der Rohstoffreinheit mit $d_{AS}<90$ μm

Aus Abbildung 4.3-3 sind für beide Versuchsreihen ein pseudoplastisches und ein dilatantes Viskositätsverhalten zu entnehmen. Allerdings liegt die Viskositätskurve der Reinstoffe nahezu im gesamten untersuchten Frequenzbereich oberhalb der Viskositätskurve für technische Rohstoffe. Einzig die Endviskositätswerte bei einer Frequenz von 50 Hz sind für beide Kurven mit einem Wert von ca. 0,8 Pa s nahezu identisch. Im Mittel ist die Viskosität der Reinstoffe 0,15 Pa s höher als die der technischen Rohstoffe.

4.3.3 Festigkeitsuntersuchungen

In diesem Unterkapitel soll der Einfluss der Reinheit der Rohstoffe auf die Festigkeit von Düngerpellets untersucht werden, um Rückschlüsse auf die Lagerstabilität des Düngers zu erhalten. Zunächst wird die Druckfestigkeit betrachtet und im Anschluss die Mikrohärtigkeit von Düngerpellets.

In Abbildung 4.3-4 sind die Druckfestigkeiten von Düngerpellets in Abhängigkeit der Rohstoffe dargestellt.

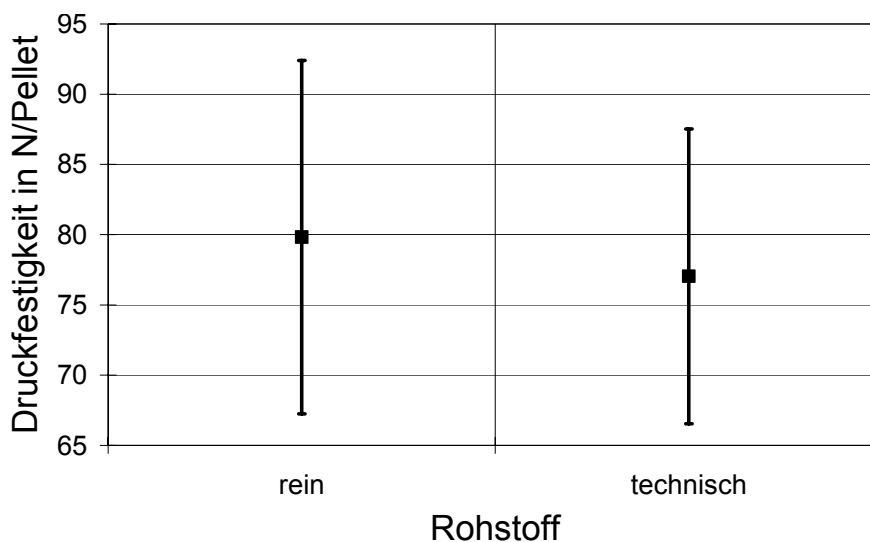


Abbildung 4.3-4: Druckfestigkeit von Düngerpellets in Abhängigkeit der Rohstoffe mit $d_{AS} < 90 \mu\text{m}$

In Abbildung 4.3-4 ist ein geringfügig höherer Druckfestigkeitswert für Proben aus Reinstoffen (80 N/Pellet) im Vergleich mit Düngerproben aus technischen Rohstoffen (77 N/Pellet) zu erkennen. Allerdings weisen beide Versuchsreihen große Standardabweichungen mit einem Durchschnittswert von 14,7 % auf.

Die Mikrohärtigkeit der Düngerpellets in Abhängigkeit der Rohstoffe ist in Abbildung 4.3-5 zu sehen.

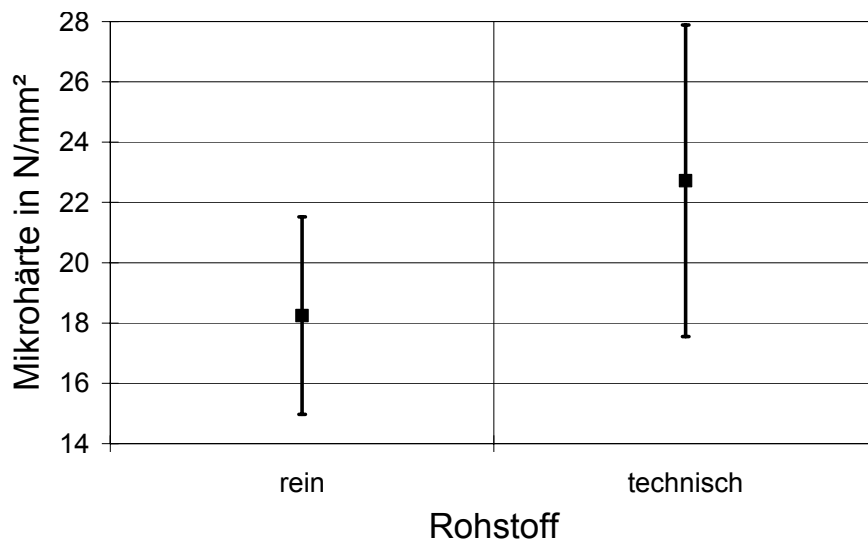


Abbildung 4.3-5: Mikrohärte von Düngerpellets in Abhängigkeit der Rohstoffe mit $d_{AS} < 90 \mu\text{m}$

In Abbildung 4.3-5 ist eine vernachlässigbare Erhöhung der Mikrohärte von Düngerpellets aus technischen Rohstoffen im Vergleich mit Pellets aus Reinstoffen veranschaulicht. Weiterhin sind für beide Versuchsreihen Standardabweichungen mit einem Mittelwert von ca. 20,3 % zu erkennen.

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1 Einfluss des Ammoniumsulfates

5.1.1 Phasendiagramm

In Abbildung 4.1-1 war eine starke Zersetzung der Düngerkomponenten während des Aufheizvorgangs zur Bestimmung des Phasendiagramms zu erkennen. Weiterhin war in Abbildung 4.1-1 zu erkennen, dass der Beginn des Zersetzungsprozesses mit dem Schmelzpeak des untersuchten Stoffgemisches korreliert. Vor allem der Harnstoff zersetzt sich beim Schmelzen [Cor86, Kaa63, Mee96, Red58]. So kann der breite Peak beginnend bei ca. 130 °C als der Schmelzpeak des Harnstoffzersetzungserzeugnisses Biuret bei ca. 193 °C identifiziert werden [Mee96, Röm08].

Für den Nachweis der Harnstoffzersetzung wurden Düngergemische auf verschiedene Temperaturen (130, 190, 215 und 275 °C) im DSC erhitzt und so schnell wie möglich wieder abgekühlt. Anschließend erfolgte eine XRPD-Untersuchung der Proben (Abbildung 5.1-1).

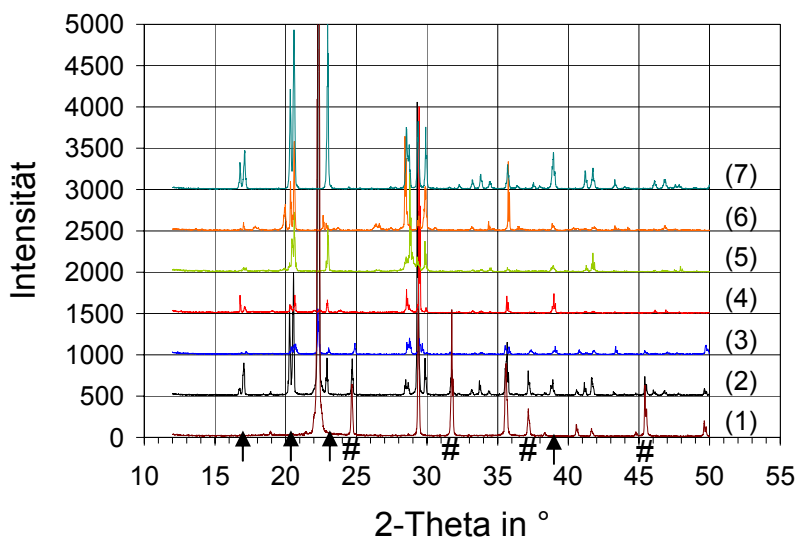


Abbildung 5.1-1: Röntgenbeugungsspektrum in Abhängigkeit der Temperatur innerhalb der Heizphase (1) Harnstoff und (7) AS bei $T=25\text{ °C}$, ((2)-(6)) Düngergemisch mit $x_H=50\text{ Ma\%}$, $x_{AS}=50\text{ Ma\%}$, (2) $T=25\text{ °C}$, (3) $T=130\text{ °C}$, (4) $T=190\text{ °C}$, (5) $T=215\text{ °C}$ und (6) $T=275\text{ °C}$

In Abbildung 5.1-1 ist eine temperaturabhängige Zersetzung des Harnstoffs während des Aufheizvorgangs im DSC veranschaulicht. In Abbildung 5.1-1 verschwinden die durch # gekennzeichneten, charakteristischen Peaks des Harnstoffs (24,5; 31,5; 37,2 und 45,5 °) bei den Proben, die über die eutektische Temperatur des Stoffgemisches erhitzt wurden. Hingegen bleiben die signifikanten Peaks des AS (Pfeile) bei 17; 20,5; 23 und 39 ° erhalten. Dies deckt sich mit der Literatur, in der beschrieben ist,

dass sich AS erst beim Schmelzen (hier $T_s=279,5\text{ °C}$) zersetzt [Dom98, The74]. Das heißt die einzige relevante Information die dem Phasendiagramm in Abbildung 4.1-2 entnommen werden kann, ist die eutektische Temperatur des Stoffsystems von ca. 125 °C und die Schmelztemperatur der Reinstoffe. Außerdem wurde ersichtlich, dass der Produktionsprozess des Düngers im Zweiphasengebiet des Phasendiagramms beginnt.

Durch Kapitel 4.1.4 und den darauffolgenden Abschnitt wurden die Nachteile der Schmelzsuspension auf die Morphologie der Düngergranalien verdeutlicht. In Kapitel 5.1.4 wird näher auf diese Problematik eingegangen und soll an dieser Stelle nur kurz erwähnt bleiben.

Weiterhin liefern die Ergebnisse zur Bestimmung des Phasendiagramms die Erkenntnis, dass die für die Granalienmorphologie ungünstige Schmelzsuspension nicht durch eine Erhöhung der Prozesstemperaturen beseitigt werden kann. Aufgrund der Harnstoffzersetzung kann die Temperatur nicht gesteigert werden, um in das Einphasengebiet zu gelangen. Darüber hinaus sollte das Temperaturniveau des Produktionsprozesses so niedrig wie möglich bzw. so nah wie möglich an der eutektischen Temperatur des Stoffgemisches von ca. 125 °C gehalten werden, um den Zersetzungsgrad des Harnstoffs zu minimieren. Der Zersetzungsprozess ist temperaturabhängig und wird durch eine Temperaturerhöhung begünstigt [Cor86]. Eines der Zersetzungsprodukte ist, wie bereits erwähnt, Biuret [Cor86, Kaa63, Mee96, Red58]. Allerdings wirkt Biuret in unterschiedlichen Konzentrationen (abhängig von der Kulturpflanze) als Pflanzengift. Kommerzielle Harnstoffdünger dürfen daher in einer allgemeingültigen Regel einen Biuretgehalt von max. $0,9\%$ nicht überschreiten [Mik90].

Mit Hilfe der Schröder-van-Laar-Gleichung (Gl. 4.1-1) konnte die experimentell ermittelte eutektische Temperatur bestätigt werden. Darüber hinaus wurde versucht, den mit Gl. 4.1-1 kalkulierten eutektischen Punkt von $0,03\text{ Ma}\%$ mit der Methode von Ding et al. [Din00] zu überprüfen (Abbildung 4.1-3). Der aus der Schnittpunktberechnung erhaltene Wert von $11,1\text{ Ma}\%$ AS weicht stark von dem theoretisch berechneten Wert ab. Dies kann mit vereinfachenden Annahmen bei idealisierten Betrachtungen der Schröder-van-Laar-Gleichung erklärt werden [Höh03]. Es ist aber auffällig, dass die $11,1\text{ Ma}\%$ AS der maximalen Löslichkeit des AS in der Harnstoffschmelze entsprechen. Bisher ist dafür in der Literatur ein allgemeiner Wert von $10\text{-}15\text{ Ma}\%$ angegeben [Man72]. Die Methode von Ding et al. [Din00] kann demnach zur Bestimmung der Löslichkeit verwendet werden, wenn angenommen wird, dass sich die eutektische Schmelzenthalpie bis zur maximalen Löslichkeit des AS aufgrund der Wechselwirkungen der Einzelkomponenten erhöht und jegliche weitere AS-Zugabe zu keiner zusätzlichen Enthalpieerhöhung führt. Theoretisch müsste die Schmelzenthalpie dann konstant bleiben. Dies ist in Abbildung 4.1-2 jedoch nicht der Fall. Der Grund für die sinkenden Enthalpiewerte ist die abnehmende AS-Löslichkeit in

der Harnstoffschmelze mit steigendem AS-Gehalt nach dem Überschreiten des Maximums. So sind bei einem AS-Gehalt von 90 Ma% nur noch ca. 6,3 % des zugeetzten AS in der Schmelze des Harnstoffs gelöst [Man72]. Die ermittelte maximale AS-Löslichkeit in der Harnstoffschmelze konnte demnach von einer allgemeinen Aussage zwischen 10-15 Ma% von Mann [Man72] auf 11,1 Ma% AS konkretisiert werden.

5.1.2 Viskositätsuntersuchungen

Grundsätzlich besitzen alle in Kapitel 4 untersuchten Suspensionen unabhängig von der betrachteten Einflussgröße ein nicht-Newton'sches Viskositätsverhalten. Nicht-Newton'sches Verhalten ist typisch für Suspensionen und Schmelzen [Len71, Wei93, Zog93].

In Kapitel 4.1.2 wurde deutlich, dass die Variation des AS-Gehaltes und der AS-Teilchengröße zu Veränderungen des Viskositätsverhaltens der Schmelzsuspension führen. In Abbildung 4.1-4 war im kleinen Beanspruchungsbereich ein ausgeprägter Einfluss des AS-Gehaltes auf die Suspensionsviskosität zu erkennen als bei größeren Beanspruchungen. Das zunehmende pseudoplastische Verhalten kann durch den steigenden AS-Gehalt erklärt werden, denn je größer der AS-Gehalt ist, umso stärker sind die gegenseitigen Beeinflussungen der AS-Teilchen untereinander. Bei anfänglicher Belastung sind die AS-Teilchen in der Schmelze ungeordnet und behindern sich gegenseitig. Sie richten sich erst mit steigender Beanspruchung in Strömungsrichtung aus, wodurch die Viskosität abnimmt. Dieses zunehmende pseudoplastische Verhalten einer Suspension mit steigendem Feststoffgehalt ist ein in der Literatur bekannter Effekt [Böh00, Mul04, Pah95, Zog93].

Die Gründe für das dilatante Viskositätsverhalten sind dem gesteigerten Platzbedarf der asymmetrischen AS-Teilchen geschuldet (Abbildung 4.1-13 (b)). Diese beginnen unter größerer Beanspruchung zu rotieren. Dadurch verringert sich das für die Flüssigkeit zur Verfügung stehende Volumen und es treten fließbehindernde Wechselwirkungen der AS-Teilchen untereinander auf. Außerdem kommt es zu einem Verlust der Flüssigkeitshüllen um die AS-Teilchen. Die Flüssigkeitshüllen wirken als Gleitfilm ähnlich wie das Fett im Kugellager. Ein Gleitfilmverlust führt zu einer erhöhten Reibung der AS-Teilchen untereinander und damit zu einem Viskositätsanstieg [Böh00, Voi06, Zog93].

Weiterhin verdeutlichte Abbildung 4.1-5 für AS-Gehalt ≤ 30 Ma% keinen Einfluss des AS auf die Suspensionsviskosität. Erst bei AS-Gehalten > 30 Ma% steigt die Viskosität mit Zugabe von AS signifikant an. Diese Erkenntnis ist in der Literatur bekannt [Gop06, Sal03]. Die Ursache für den Effekt ist der vernachlässigbare Widerstand der Feststoffteilchen für AS-Gehalte ≤ 30 Ma% gegenüber der Strömungsrichtung. Das

heißt die AS-Teilchen können sich schnell genug und ohne gegenseitige Beeinflussung sofort in Strömungsrichtung ausrichten, da die Anzahl der AS-Teilchen in der Schmelze gering ist [Voi06]. Für Suspensionen mit geringen AS-Gehalten äußert sich das in einem konstanten, beanspruchungsunabhängigen (Newton'schen) Viskositätsverhalten [Bay93]. Dies ist in Abbildung 4.1-4 für AS-Gehalte ≤ 30 Ma% bis ca. 3 kHz erkennbar. Erst mit AS-Gehalten > 30 Ma% findet eine verstärkte wechselseitige Beeinflussung der AS-Teilchen statt, wie anhand des zunehmenden pseudoplastischen Viskositätsverhaltens ersichtlich wird. Der Grund ist die gesteigerte Anzahl an AS-Teilchen, wodurch die Abstände zwischen den Teilchen geringer werden. Demzufolge kommt es zu einer höheren Wahrscheinlichkeit von Partikelwechselwirkungen, weil die AS-Teilchen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind [Sch77]. Das führt mit zunehmenden AS-Gehalten zu einer Erhöhung der Suspensionsviskosität (Abbildung 4.1-5). Dieser Zusammenhang konnte sehr gut mit Gl. 4.1-5 beschrieben werden ($R^2=0,99$).

Darüber hinaus verdeutlicht Abbildung 4.1-5, dass keine Unterschiede im Spreitungsverhalten der Schmelzen für AS-Gehalte ≤ 30 Ma% zu erwarten sind, weil die Viskositäten konstant sind [Bül99]. Deshalb sollte der AS-Gehalt ≤ 30 Ma% keinen signifikanten Einfluss auf die Morphologie der Düngergranalien haben.

Die AS-Teilchengröße besitzt einen ähnlichen Einfluss auf das Viskositätsverhalten wie der AS-Gehalt (Abbildung 4.1-6). Das heißt eine Verkleinerung der AS-Teilchengröße beeinflusst die Suspensionsviskosität vor allem bei kleinen Beanspruchungen stärker als im großen Beanspruchungsbereich. Die Erklärung für das zunehmende pseudoplastische Verhalten sind die sich erhöhenden Partikelwechselwirkungen mit abnehmender AS-Teilchengröße [Pah95]. Das heißt mit Verringerung der Teilchengröße des AS erhöht sich bei gleichem AS-Gehalt die Anzahl der Partikel. Dies führt zu einer gesteigerten Wechselwirkung der AS-Teilchen untereinander, da die Wahrscheinlichkeit der gegenseitigen Partikelberührung größer ist [Sch77]. Die eingeschränkte Teilchenbeweglichkeit nimmt mit zunehmender AS-Teilchengröße und der damit verbundenen abnehmenden Partikelanzahl ab. Dadurch sinkt das pseudoplastische Viskositätsverhalten [Mul04, Pah95].

Ein weiterer wichtiger, im Rahmen dieser Arbeit aber nicht untersuchter Parameter, ist die Partikelgrößenverteilung des suspendierten AS in der Schmelze. Es ist bekannt, dass die Suspensionsviskosität von der Art der modalen Korngrößenverteilung abhängig ist [Far68, Hen83, Sad91]. Farris [Far68] präsentierte für eine Modellsubstanz mit einem vergleichbaren Volumenanteil der Feststoffteilchen von 0,42 Vol%, wie für den untersuchten Dünger, eine Verringerung der Suspensionsviskosität um den Faktor 1,3 bei einer Veränderung der Partikelgrößenverteilung von unimodal zu bimodal. Der Grund ist, dass die großen Partikel Hohlräume bilden in denen sich die kleinen Partikel hindurch bewegen können [Pal99, Hen83, Sad91]. Dieser Effekt

kann mit der maximalen Packungsdichte von Schüttgütern verglichen werden [Hen83].

Sadler und Sim [Sad91] haben in ihrer Arbeit die Hypothese aufgestellt, dass für jedes fest/flüssig Gemisch eine Partikelgrößenverteilung existiert, die zu einem Minimum in der Suspensionsviskosität führt. Ein erster Ansatz für eine solche Untersuchung wäre die Berechnung der optimalen Korngrößenverteilung z.B. nach Farris [Far68] mit folgender Beziehung [Sad91]:

$$\frac{CPP}{100} = \frac{d^n - d_{kl}^n}{d_{gr}^n - d_{kl}^n} \quad \text{Gl. 5.1-1}$$

Dabei ist CPP die kumulative Partikelgrößenverteilung (engl. Cumulative Percent of Particles), d_{kl} der kleinste Partikeldurchmesser, d_{gr} der größte Partikeldurchmesser und einem Parameter n . Der Parameter n wird nach Gl. 5.1-2 berechnet [Sad91]:

$$n = \frac{\ln v_l}{\ln k} \quad \text{Gl. 5.1-2}$$

Hierbei ist v_l die Volumenfraktion der flüssigen Phase in dem Gemisch und k das Verhältnis vom kleinsten zum größten Partikeldurchmesser, wie Gl. 5.1-3 verdeutlicht [Sad91].

$$k = \frac{d_{kl}}{d_{gr}} \quad \text{Gl. 5.1-3}$$

Allerdings kann mit diesem Ansatz zur Berechnung der optimalen Korngrößenverteilung nicht die Suspensionsviskosität vorhergesagt werden, sondern lediglich die Korngrößenverteilung, welche theoretisch die minimale Viskosität der Suspension ergibt. Die Viskosität selbst kann nur experimentell nachgewiesen werden, da auch Faktoren wie Teilchenform oder -oberfläche die Viskosität beeinflussen [Hen83, Sad91]. Das heißt es sollten in dieser Richtung Untersuchungen durchgeführt werden, da durch eine optimierte Partikelgrößenverteilung die Kosten für die Pumpleistung minimiert werden. Außerdem hat eine optimierte Suspensionsviskosität einen positiven Einfluss auf die Zerstäubung und das Spreitungsverhalten der Schmelzsuspension auf den Partikeln im Wirbelschicht-Sprühgranulator [Bül99, Sad91].

Das Problem des Zerstäubens von Schmelzsuspension wurde in dieser Arbeit nicht näher analysiert. Allerdings sollten zur vollständigen Klärung des Morphologiebil-

dungsprozesses der Düngergranalien Untersuchungen zum Zerstäubungsverhalten der Schmelzsuspension durchgeführt werden, denn die Sprüheigenschaften bestimmen u.a. die Tropfengröße und damit die Tropfenausbreitung auf den Partikel im Wirbelschicht-Sprühgranulator und folglich die Morphologie der Granalien. Einen Überblick zur Problematik von Sprühprozessen mit Suspensionen liefern z.B. Glaser [Gla89] und Mulhelm [Mul04]. Die Autoren heben hervor, dass die Suspensionszerstäubung eine sehr komplexe Problemstellung ist. Sie verweisen neben ihren Arbeiten auf weitere zahlreiche Forschungsarbeiten in denen Einflussgrößen, wie Feststoffteilchengröße, -verteilung, die Art der Verteilung oder der Feststoffgehalt untersucht wurden [Bay93, Gla89, Mul04, Shi87, Son98].

Es wird deutlich, dass diese Parameter analog zu den bereits beim Viskositätsverhalten untersuchten Einflussgrößen sind. Daher sollten zum Verständnis des Morphologiebildungsprozesses auch die Sprüheigenschaften des Produktes berücksichtigt werden. Das heißt wird ein Parameter zur Verbesserung der Viskositätseigenschaften verändert, werden automatisch die Sprüheigenschaften mit beeinflusst und umgekehrt. Für den Herstellungsprozess bedeutet dies eine Optimierung der Viskositäts- und Sprüheigenschaften hinsichtlich der Granalienmorphologie.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der in diesem Kapitel aufgezeigte Einfluss des AS-Gehaltes und der AS-Teilchengröße auf die Suspensionsviskosität in der Literatur der letzten Jahre bekannt ist.

5.1.3 Festigkeitsuntersuchungen

In Abbildung 4.1-8 war ein signifikanter Anstieg der Druckfestigkeit von Düngerpellets mit der Zunahme des AS-Gehaltes zu sehen. Ein solches Phänomen ist für Verbundmaterialien bekannt [Onl08]. Bei Verbundwerkstoffen ist der Feststoff (hier AS) in der Matrix (hier Harnstoff) eingebettet. Das führt zu einem Produkt mit kombinierten Eigenschaften beider Materialien [Onl08].

Der zunehmende Anteil des harten AS ($H_V=355 \text{ N/mm}^2$) [Gah97] in dem weichen Matrixmaterial Harnstoff ($H_V=9 \text{ N/mm}^2$) bewirkt eine signifikante Druckfestigkeitssteigerung der Pellets, wie er in Abbildung 4.1-8 zu sehen war. In der Literatur ist dieser Einfluss des AS-Gehaltes auf die Druckfestigkeit für Harnstoff/AS Prills bekannt [Man72].

Der Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit und dem AS-Gehalt konnte mit Gl. 4.1-7 mathematisch wiedergegeben werden. Dabei ist in Abbildung 4.1-8 ein auffälliger Druckfestigkeitsanstieg bis 10 Ma% AS zu erkennen. Danach verläuft die Zunahme der Druckfestigkeit nahezu linear. Die sprunghafte Erhöhung der Festigkeit kann durch den Einfluss des gelösten AS auf das Kristallgefüge der Granalien erklärt

werden. Das gelöste AS bewirkt als Additiv eine bessere Verzahnung des Kristallgefüges und führt somit zu einer Festigkeitssteigerung [Wolf80].

Die Untersuchungen zum Einfluss der AS-Teilchengröße ergaben aufgrund der großen Standardabweichungen mit einem Durchschnittswert von 17,5 % keine signifikante Aussage (Abbildung 4.1-9).

Ähnliches gilt für die Mikrohärteuntersuchungen in Abhängigkeit des AS-Gehaltes (Abbildung 4.1-10) und der AS-Teilchengröße (Abbildung 4.1-11). Die aufgezeigten Trends müssen aufgrund ihrer großen Fehlerbehaftung mit äußerster Skepsis betrachtet werden. Der Abbildung 4.1-10 und der Abbildung 4.1-11 sind durchschnittliche Standardabweichungen von 17,7 % bzw. 24,2 % zu entnehmen.

In Abbildung 4.1-10 kann lediglich ein sprunghafter Anstieg der Mikrohärte bis 10 Ma% AS festgestellt werden, der mit der bereits erwähnten besseren Verzahnung des Kristallgefüges durch das gelöste AS erklärt werden kann [Wolf80].

5.1.4 optische und morphologische Untersuchungen

In Abbildung 4.1-12 und Abbildung 4.1-13 waren repräsentative REM- und LM-Aufnahmen industriell gefertigter Düngergranalien dargestellt. Es konnte aufgezeigt werden, dass die AS-Teilchen einen Einfluss auf die Form und die Rauheit der produzierten Granalien haben. Dieser Morphologieeinfluss ist von der AS-Teilchengröße abhängig (Abbildung 4.1-14). Auf Grundlage der Ergebnisse aus Abbildung 4.1-14 wurde die These aufgestellt, dass die Granalien umso glatter und runder sein werden, je kleiner die AS-Teilchengröße in dem Schmelztropfen ist. Allerdings stand diese Hypothese im Widerspruch zu den Ergebnissen zum Einfluss der AS-Teilchengröße auf die Suspensionsviskosität (Kapitel 4.1.2). Das heißt durch eine Verringerung der AS-Teilchengröße nimmt die Suspensionsviskosität zu. Dies hat einen negativen Einfluss auf die Granalienmorphologie, da die Ausbreitung der Schmelzsuspension auf den Partikeln im Wirbelschicht-Sprühgranulator mit zunehmender Suspensionsviskosität behindert wird [Bül99]. Demzufolge unterliegt der Herstellungsprozess hinsichtlich der Granalienmorphologie einem Optimierungsproblem bezüglich der AS-Teilchengröße [Ste07].

Für die Überprüfung der Hypothese folgten in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator (Technikumsanlage) Versuche mit den AS-Teilchengrößen $<63 \mu\text{m}$ und $160\text{-}250 \mu\text{m}$.

5.1.5 Technikumsversuche

In Abbildung 4.1-15 waren LM-Aufnahmen repräsentativer Granalien der Fraktionen $<63 \mu\text{m}$ und $160\text{-}250 \mu\text{m}$ dargestellt. Sie bestätigen optisch die Annahme, dass die

Granalienmorphologie durch eine Verringerung der AS-Teilchengröße verbessert werden kann. Für eine genaue Charakterisierung der Granalien erfolgte eine Analyse mit Hilfe der fraktalen Dimension. Dabei wurde deutlich, dass die AS-Teilchengröße keinen signifikanten Einfluss auf die Rundheit der Granalien besitzt, denn der Mittelwert der Granalien mit der AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ liegt innerhalb der Standardabweichung der Granalien mit der AS-Teilchengröße $160\text{-}250 \mu\text{m}$ und somit in deren Fehlerbereich (Abbildung 4.1-16).

Das Ergebnis in Abbildung 4.1-16 scheint den zuvor vorgestellten Erkenntnissen über die Rundheit von Granalien zu widersprechen. Allerdings kann dies damit erklärt werden, dass Abweichungen von der Rundheit durch Rauheiten hervorgerufen werden. Bei einem Vergleich der Granalien aus Abbildung 4.1-15 mit einer idealrunden Kreisform besitzen beide Granalien mehr oder weniger eine runde Form (Abbildung 5.1-2) [Ste07].

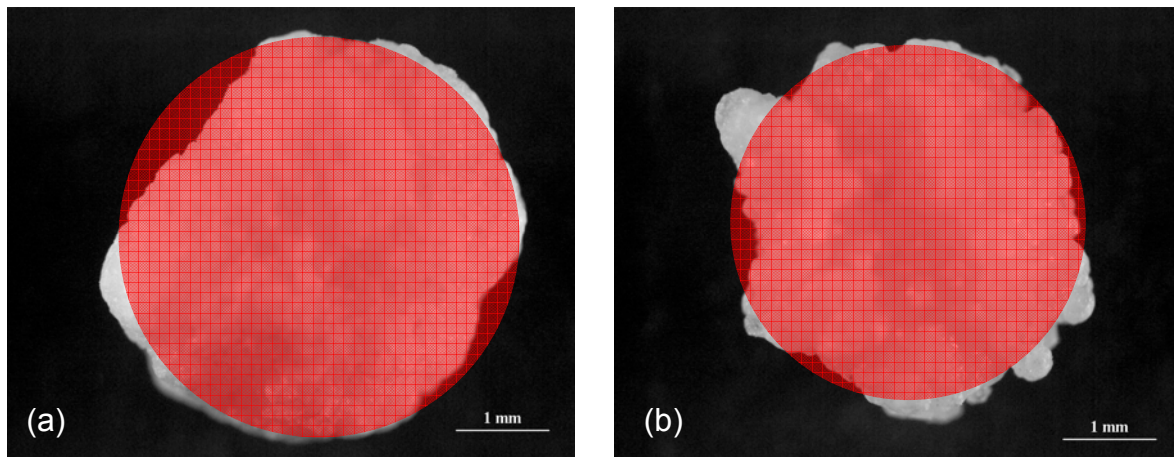


Abbildung 5.1-2: LM-Aufnahmen repräsentativer Technikumsgranalien im Vergleich mit der idealrunden Form (rote Kreise), (a) AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$, (b) AS-Teilchengröße $160\text{-}250 \mu\text{m}$

In Abbildung 5.1-2 wird verdeutlicht, dass die AS-Teilchengröße keinen signifikanten Einfluss auf die Rundheit der Granalien hat und untermauert damit die Ergebnisse aus Abbildung 4.1-16. Abweichungen in der Rundheit der Granalien von der idealrunden Form (Kreis) sind Rauheiten [Ste07]. Besonders deutlich wird das in Abbildung 5.1-2 (b) für die Granalie mit der AS-Teilchengröße $160\text{-}250 \mu\text{m}$. In Abbildung 4.1-16 machte sich dies durch die wesentlich größere Standardabweichung von 7 % der Granalien mit der AS-Teilchengröße $160\text{-}250 \mu\text{m}$ bemerkbar, im Vergleich zu den Granalien mit der AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ und einer Standardabweichung von 2,8 %. Die ausgeprägteren Fehlerbalken deuten auf schwankende Rundheiten hin, die durch größere Rauheiten hervorgerufen werden (Abbildung 5.1-2). Die Ergebnisse zur texturalen fraktalen Dimension vermag diese Erkenntnis wiederzugeben (Abbildung 4.1-17).

Der Grund für die Entstehung von Rauheiten in Abhängigkeit der AS-Teilchengröße ist, dass sich die Schmelze beim Kontakt der Schmelzsuspensionstropfen mit der Partikeloberfläche im Wirbelschicht-Sprühgranulator um die AS-Teilchen abstreift. Dies führt mit steigender AS-Teilchengröße zur Entstehung von größeren Rauheiten (Abbildung 4.1-15). Des Weiteren belegen die Ergebnisse der Technikumsversuche, dass die Suspensionsviskosität bei der Morphologiebildung der Granalien eine untergeordnete Rolle gegenüber der AS-Teilchengröße spielt. Andernfalls müssten die Granalien mit einer AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ rauer sein als die Granalien mit einer AS-Teilchengröße von $160\text{-}250 \mu\text{m}$, da die Suspensionsviskosität größer ist (Abbildung 4.1-7) [Ste07]. Denn je größer die Viskosität, desto geringer ist das Spreitungsverhalten der Sprühtropfen auf der Oberfläche der Partikel im Wirbelschicht-Sprühgranulator [Bül99].

5.1.6 Lagerstabilitätsuntersuchungen

Das Ziel des Untersuchungsabschnitts, den negativen Einfluss der Rauheiten auf die Lagerstabilität (Hydratationskinetik und Wasseradsorption) zu beweisen, konnte für unbeschichtete Granalien nicht bestätigt werden (Abbildung 4.1-18 und Abbildung 4.1-19). Es wurden für die Hydratationskinetik und die Wasseradsorption keine signifikanten Unterschiede festgestellt. Das heißt eine Verschlechterung der Granalienmorphologie hat für unbeschichtete Granalien keinen Einfluss auf die Wasseraufnahme. In diesem Fall ist die Hygroskopizität des Düngers der dominierende Parameter. Diese Erkenntnis zum Einfluss der Granalienmorphologie steht im Widerspruch zu der von Rutland [Rut91] und Jasche [Jas05] beschriebenen Beeinflussung der Morphologie auf die Lagerstabilität.

Allerdings konnte der Sachverhalt für hydrophobierte Granalien nachgewiesen werden (Abbildung 4.1-20). Jedoch nehmen entgegen der Erwartung die eigentlich glatten Granalien mit der AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ ca. 2mal soviel Wasser auf, wie die Granalien mit der AS-Teilchengröße $160\text{-}250 \mu\text{m}$. Die Gründe für die unerwartet verstärkte Wasseraufnahme der glatten Granalien können in dieser Arbeit nicht bis ins Detail aufgeklärt werden. Es wird aber im Folgenden versucht Ansätze dafür zu liefern.

Eine mögliche Ursache für die Ergebnisse in Abbildung 4.1-20 ist die Beeinflussung der Granalienoberfläche (Adsorptionsfläche) durch die Rauheiten. Bisher wurden die Technikumsgranalien nur makroskopisch mit Hilfe eines LM auf ihre Rauheit untersucht (Abbildung 5.1-2). Auch die Bestimmung der fraktalen Dimension beruht auf der Analyse von makroskopischen Aufnahmen. Aus diesem Grund wurden REM-Aufnahmen (mikroskopisch) der Technikumsgranalien mit der Fraktion $3,15\text{-}4 \text{ mm}$

durchgeführt (Abbildung 5.1-3). Für einen Vergleich der makroskopischen und der mikroskopischen Oberflächen sind die LM- und REM-Aufnahmen der Technikumsgranalien in Abbildung 5.1-3 gegenübergestellt. Allerdings sind die Granalien in den LM- und REM-Aufnahmen nicht identisch. Sie dienen lediglich zum Vergleich der optischen Eindrücke, die aber repräsentativ für die Granalienfraktion 3,15-4 mm sind.

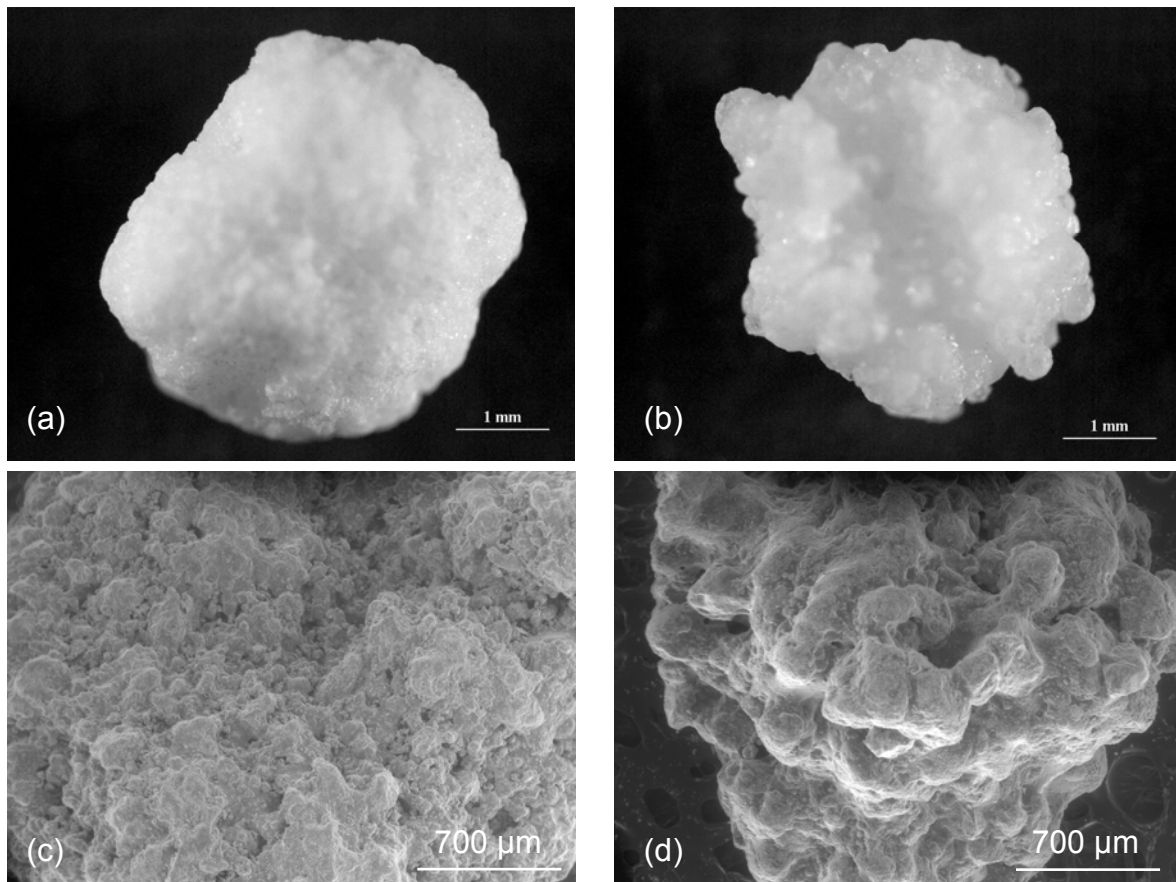


Abbildung 5.1-3: LM- und REM-Aufnahmen repräsentativer Technikumsgranalien der Fraktion 3,15-4 mm im Vergleich, (a) und (b) LM-Aufnahmen, (c) und (d) REM-Aufnahmen, (a) und (c) AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$, (b) und (d) AS-Teilchengröße 160-250 μm

Die Granalie mit der AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ erscheint in der REM-Aufnahme (Abbildung 5.1-3 (c)) rauer als in der LM-Aufnahmen (Abbildung 5.1-3 (a)). Im Gegensatz dazu sind auf der Granalienoberfläche mit der AS-Teilchengröße 160-250 μm in den LM- und REM-Aufnahmen große Rauheiten auf der Oberfläche zu erkennen (Abbildung 5.1-3 (b) und (d)). Allerdings ist die Oberfläche insgesamt mikroskopisch betrachtet (Abbildung 5.1-3 (d)) glatter und nicht so zerklüftet, wie bei der Granalie mit der AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.1-3 (c)). Demzufolge muss für alle weiteren Betrachtungen zwischen makroskopischer und mikroskopischer Rauheit unterschieden werden. Die aufgezeigte mikroskopische Rauheit würde zu

einer Vergrößerung der Adsorptionsfläche der Granalien mit der AS-Teilchengröße <63 μm gegenüber der anderen Granalienversuchsreihe führen.

Aus diesem Grund wurde versucht mittels der Quecksilber- porosimetrie die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der AS-Teilchengröße zu bestimmen (Abbildung 5.1-4). Die Untersuchungen erfolgten mit Technikums- und Produktionsgranalien.

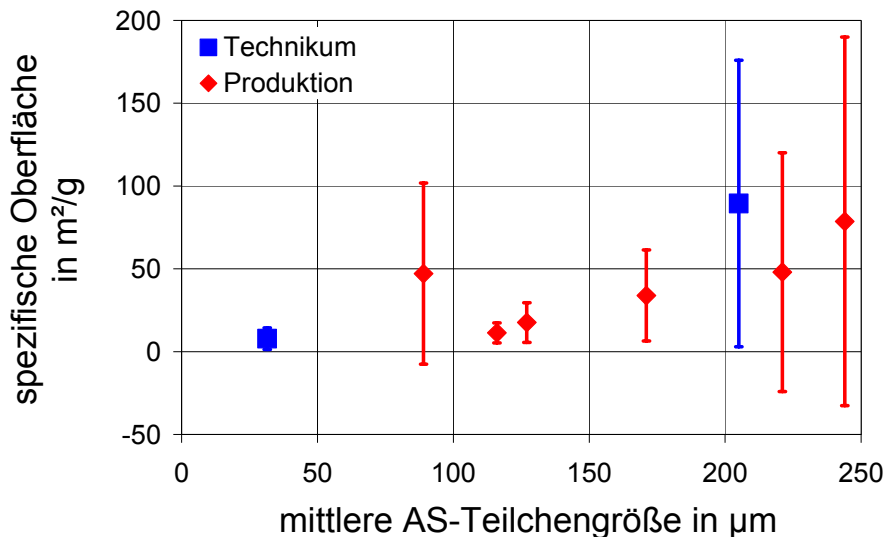


Abbildung 5.1-4: Spezifische Oberfläche von Düngergranalien der Fraktion 3,15-4 mm in Abhängigkeit der mittleren AS-Teilchengröße

Es konnte kein signifikanter Einfluss für die Technikumsgranalien (Viereck) festgestellt werden, weil die Streuung der Messergebnisse zu groß ist. Die gleichen Untersuchungen wurden auch für Produktionsgranalien (Rhombus) durchgeführt, um durch eine Erhöhung des Datensatzes die sehr starken Streuungen in den Ergebnissen der Technikumsgranalien zu verringern. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der mittlere prozentuale Fehler aller Messwerte beträgt 99 %. Das bedeutet, dass keine Rückschlüsse auf die Beeinflussung der Granalienoberfläche durch die AS-Teilchengröße getroffen werden können. Fehler in der Probenpräparation als mögliche Fehlerquelle werden als vernachlässigbar angenommen. Gründe für die streuenden Ergebnisse sind eher der Messmethode selbst und den nicht reproduzierbaren Proben (schwankende Produktqualität) geschuldet [Pac07]. Die nachweislichen schwankenden Produktqualitäten hinsichtlich der Morphologie (Abbildung 4.1-17) beeinflussen die Messgenauigkeit und überlagern sich mit den Defiziten des Messgerätes.

Im Gegensatz zu der Quecksilber- porosimetrie liefert die Gasadsorptionsmethode, kurz BET-Methode genannt, genauere Ergebnisse, da sie weitestgehend auch die Rauheit der Granalien mit erfasst [Sch77, Wes98, Zog93]. Allerdings zeigten Vorversuche, dass die Proben ausgasen und sich kein, für die Messung erforderliches, konstantes Vakuum einstellen ließ, weshalb die Quecksilber- porosimetrie angewandt werden musste [Wei08].

Eine vermeintliche Steigerung der Porosität der Düngergranalien mit abnehmender AS-Teilchengröße als eine weitere Beeinflussungsmöglichkeit der Hydratationskinetik konnte ebenfalls nicht festgestellt werden (Abbildung 5.1-5).

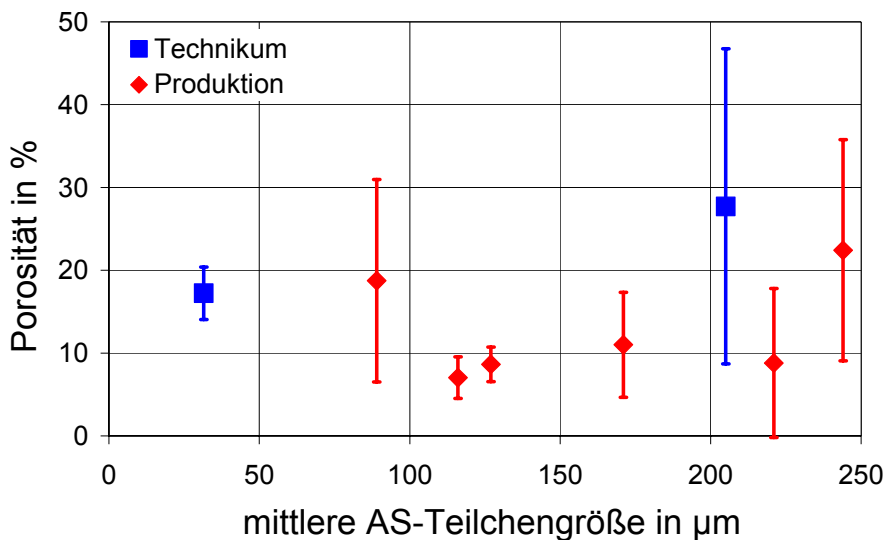


Abbildung 5.1-5: Porosität von Düngergranalien der Fraktion 3,15-4 mm in Abhängigkeit der mittleren AS-Teilchengröße

Die Porositätswerte in Abbildung 5.1-5 unterliegen, wie die Ergebnisse der spezifischen Oberfläche, sehr starken Streuungen und lassen keine exakte Aussage zur Beeinflussung der Porosität der Granalien durch die AS-Teilchengröße zu. Der mittlere prozentuale Fehler aller durchgeführten Messungen zur Porosität beträgt 54 %. Die möglichen Gründe dafür wurden bereits genannt. Das heißt eine anzunehmende Oberflächenvergrößerung der Düngergranalien durch eine zunehmende Zerklüftung der Granalienoberfläche mit Verkleinerung der AS-Teilchengröße muss aufgrund der ungenauen Ergebnisse ausgeschlossen bzw. kann nicht nachgewiesen werden.

Damit wäre ebenfalls die Grundlage genommen, dass die verwendete Menge des Hydrophobierungsmittels der entsprechenden zu beschichtenden Granalienoberfläche angepasst werden muss [Tho72]. Dies könnte aber durch experimentelle Arbeit auf einem anderen Wege herausgefunden werden, indem die Menge des Beschichtungsmaterials für die Granalien mit der AS-Teilchengröße $<63 \mu\text{m}$ variiert wird. Anschließende Wasseraufnahmetests sollten Unterschiede bei einer Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der Granalien von der Menge des Hydrophobierungsmittels aufweisen. Andernfalls kann dieser Einfluss vernachlässigt werden.

Definitiv bestätigt werden, kann die These von Jasche und Niclas [Jas], dass Rauheiten für Fehlstellen in der Beschichtung verantwortlich sind, wie ein Vergleich der untersuchten beschichteten Technikumsgranalien im Sekundärelektronen- und Rückstrahlbild verdeutlicht (Abbildung 5.1-6).

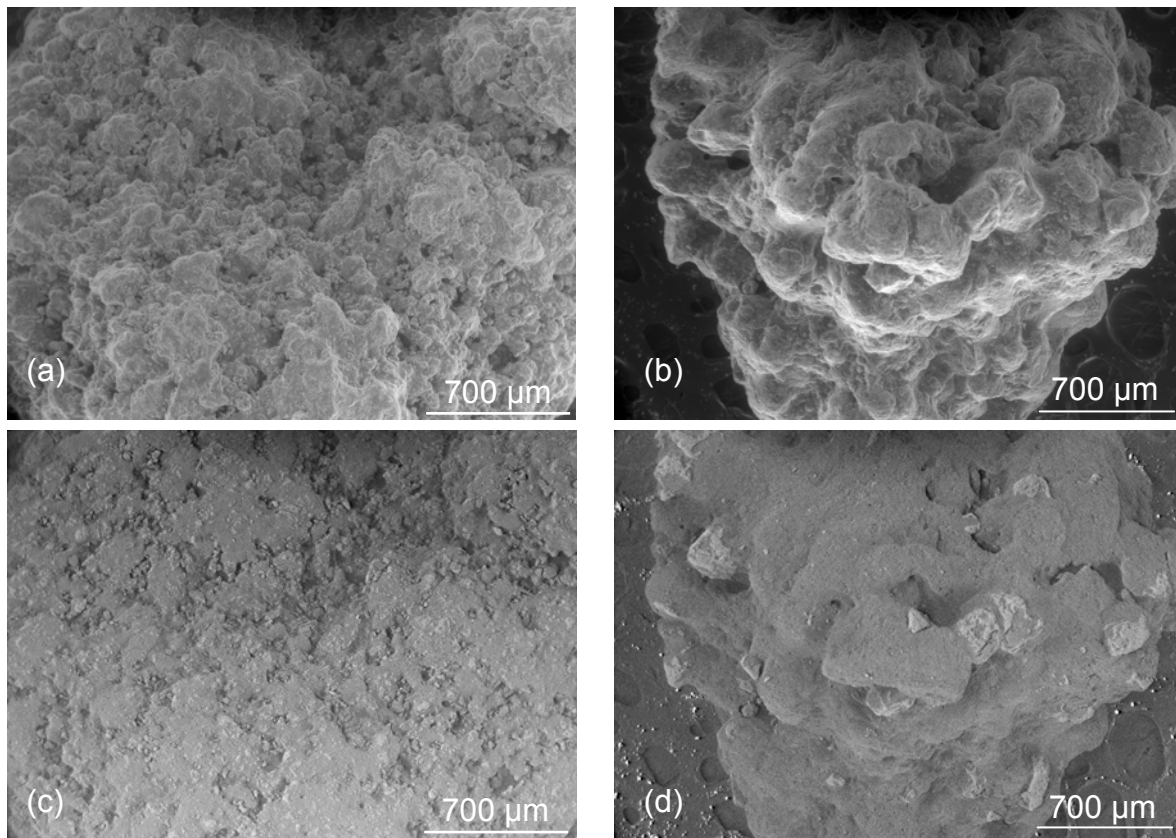


Abbildung 5.1-6: REM-Aufnahmen repräsentativer beschichteter Produktionsgranalie der Fraktion 3,15-4 mm, (a) und (b) Sekundärelektronenbild, (c) und (d) Rückstrahlbild, (a) und (c) AS-Teilchengröße <63 μm, (b) und (d) AS-Teilchengröße 160-250 μm

Die hellen Stellen in der Abbildung 5.1-6 (c) und (d) sind unbeschichtete Bereiche in der Umhüllung der Granalien mit dem Hydrophobierungsmittel, da die mittlere Ordnungszahl des Konditionierungsmittels, bestehend aus Paraffin und Triglycerid, niedriger ist als die des Harnstoffs, AS und Al. Die Fehlstellen korrelieren mit den Rauheiten der Granalien. Besonders gut ist dies für die Granalie mit der AS-Teilchengröße 160-250 μm bei einer vergleichenden Betrachtung des Sekundärelektronen- und Rückstrahlbilds zu erkennen (Abbildung 5.1-6 (b) und (d)). Des Weiteren verdeutlicht Abbildung 5.1-6 (d), dass die Fehlstellen der Granalien mit der AS-Teilchengröße 160-250 μm auf einzelne Regionen der Granalienoberfläche begrenzt sind, wohingegen sich die lückenhaften Stellen für die Granalie mit der AS-Teilchengröße <63 μm über die gesamte Granalienoberfläche verteilen (Abbildung 5.1-6 (c)). Interessant wäre nun eine Analyse der unbeschichteten Flächen im Vergleich. Dies würde Rückschlüsse auf das unterschiedliche Wasseradsorptionsverhalten beider Versuchsreihen liefern. Es ist zu vermuten, dass die unbeschichtete Fläche der Granalie mit der AS-Teilchengröße <63 μm größer ist als die Fläche der Granalie mit der AS-Teilchengröße 160-250 μm. Ein endgültiger Beweis steht allerdings noch aus. Nichtsdestotrotz deuten die aufgeführten Ergebnisse auf ein Optimierungsproblem hinsichtlich der AS-Korngrößenverteilung hin, wie es bereits in Kapitel 5.1.2 für die

Viskosität erwähnt wurde. Das bedeutet für die Granalienmorphologie eine Optimierung hinsichtlich des Verhältnisses der makroskopischen zur mikroskopischen Rauheit. In diesem Zusammenhang müsste auch die bisherige Annahme des schichtweisen Aufbaus der Düngergranalien (Abbildung 2.1-2) überdacht werden. Wesentlich wahrscheinlicher ist ein himbeerartiges (punktuelles) Granalienwachstum.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Aussagen von Rutland [Rut91] sowie Jasche und Niclas [Jas05] zum Einfluss der Granalienmorphologie (Rauheit) auf die Lagerstabilität spezifiziert werden müssen. Die vorliegenden Ergebnisse beweisen, dass die Hydratationskinetik und die Menge an adsorbiertem Wasser für unbeschichtete Granalien keine Abhängigkeit von der Granalienmorphologie aufweisen. Damit widersprechen die Resultate der Aussage von Rutland [Rut91], wonach die beiden wesentlichen lagerstabilitätsbestimmenden Parameter die Hydratationskinetik und die Menge an adsorbiertem Wasser sind. Einzig ein Zusammenhang zwischen der Rauheit und dem Bedeckungsgrad des Hydrophobierungsmittels konnte in ersten Ansätzen aufgezeigt werden.

Hinsichtlich der Lagerstabilität wäre es interessant, den Einfluss der Kontaktstellen von Düngergranalien untereinander in Abhängigkeit von der Rauheit zu untersuchen. Je rauer die Granalien sind, desto mehr Kontaktstellen besitzt sie im Haufwerk und umso eher neigen sie zum Verbacken [Rut91]. Des Weiteren ist der Zusammenhang zwischen der Rauheit und der Entstehung von Staub zu analysieren, denn die Staubbildung beruht vor allem auf dem Abrieb von Rauheiten und beeinflusst demnach die Lagerstabilität [Ste07]. Diese beiden erwähnten Faktoren beeinflussen im Zusammenspiel mit der angedeuteten Abhängigkeit des Bedeckungsgrades des Konditionierungsmittels von der Granalienmorphologie das Verbackungsverhalten der Düngergranalien.

5.2 Einfluss des Aluminiumsulfhydrates

5.2.1 Schmelz- und Kristallisationsverhalten

In Abbildung 4.2-1 war ein geringfügiger Einfluss des Al auf die eutektische Temperatur des Stoffgemisches von $\Delta T_{\max}=1$ K verdeutlicht. Wesentlich signifikanter war indes der Einfluss des Al auf die Kristallisationstemperatur. Für eine bessere Veranschaulichung des Al-Einflusses ist in [Abbildung 5.2-1](#) die Unterkühlung bezogen auf die eutektische Temperatur dargestellt.

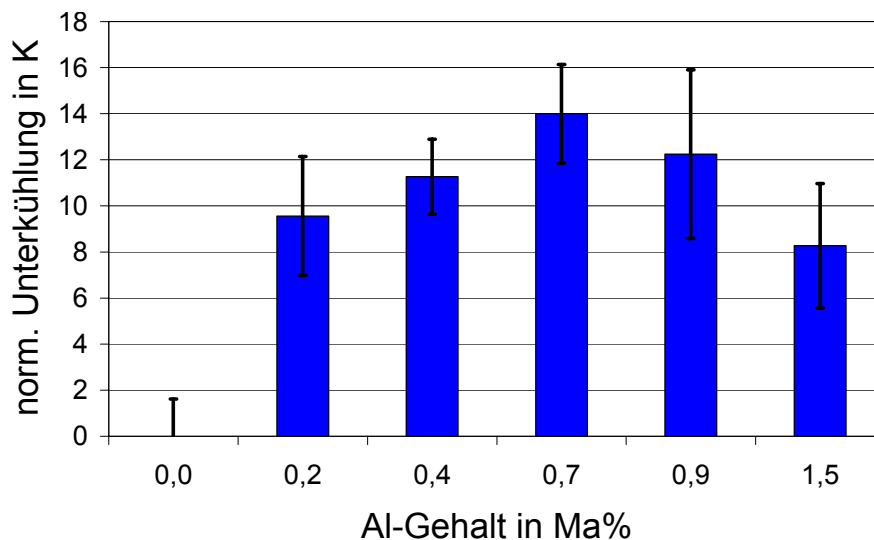


Abbildung 5.2-1: Einfluss des Al-Gehaltes auf die Unterkühlung der Schmelze bezogen auf die eutektische Temperatur mit $x_H=50$ Ma% und $x_{AS}=50$ Ma%

Normalerweise wird sich bei den Betrachtungen zur Unterkühlung auf die Liquiduslinie bezogen. Dies ist auch als metastabiler Bereich bekannt. Wie aber aus Kapitel 5.1.1 hervorging, ist die einzig relevante Temperatur des Phasendiagramms die des eutektischen Gemisches. Aus diesem Grund wird sich zur Beurteilung des Grades der Unterkühlung auf die eutektische Temperatur des Stoffsystems bezogen.

Die in Abbildung 5.2-1 abgebildete Unterkühlung ist auf den Al-Gehalt von 0 Ma% normiert. Abbildung 5.2-1 verdeutlicht einen Anstieg der Schmelzunterkühlung durch die Zugabe von Al bis zu einem Maximalwert von 14 K. Nach überschreiten des Maximums bei ca. 0,7 Ma% Al sinkt die Unterkühlung mit Erhöhung des Al-Gehaltes ab. Die Zunahme der Unterkühlung zu Beginn der Al-Zugabe in Abbildung 5.2-1 kann durch die Unterdrückung der Bildung von kritischen Keimen durch das Al erklärt werden [San07, Say01a, Tit02]. Es ist bekannt, dass Keime eine bestimmte kritische Größe erreichen müssen, um überlebensfähig zu sein und wachsen zu können [Mul01]. Wenn aber die Bildung des kritischen Keimradius durch die Anwesenheit des Additivs Al unterdrückt wird, erfährt die Schmelze eine höhere Unterkühlung bevor die Kristallisation beginnt. Dadurch wird der metastabile Bereich breiter.

Auch der Effekt der Abnahme der Unterkühlung nach dem Maximum in Abbildung 5.2-1 kann durch das Al erklärt werden. Nach Überschreitung des maximalen Al-Gehaltes von ca. 0,7 Ma% fördert Al die Clusterbildung kleinerer, nicht wachstumsfähiger Keime. Das heißt Keime die noch nicht die kritische Größe erreicht haben, agglomerieren zu einem Cluster mit dem erforderlichen kritischen Radius und bilden einen wachstumsfähigen Keim [Say01a, Tit02].

Auf Grundlage der Ergebnisse sollte das Operationsfenster des Al-Gehaltes im Produktionsprozess am Maximum der Unterkühlung gewählt werden. Dadurch hat die Schmelzsuspension im Herstellungsprozess die größtmögliche Zeit sich auf den Par-

tikeln im Wirbelschicht-Sprühgranulator auszubreiten. Dies führt zu einer Morphologieverbesserung der Granalien, da sich die Schmelze bestmöglich auf der Oberfläche der Partikel ausbreiten kann, bevor die Kristallisation einsetzt. Das derzeitige, iterativ bestimmte Operationsfenster des AI von 0,7-0,9 Ma% ist demnach im optimalen Bereich bezogen auf Abbildung 4.2-1.

5.2.2 Viskositätsuntersuchungen

Mit den Untersuchungen zum Einfluss des AI auf die Suspensionsviskosität (Abbildung 4.2-3) sollte die Frage geklärt werden, ob das AI als Suspensionsstabilisator wirkt sowie die Suspensionsviskosität beeinflusst und wenn ja, wie?

Bevor die Ergebnisse im Detail analysiert werden, soll an dieser Stelle kurz die Frage nach dem, wofür benötigen wir eine hohe Suspensionsstabilität für den untersuchten Dünger, beantwortet werden. Im Wesentlichen gibt es drei Gründe:

- höhere Homogenität der Schmelzsuspension
- weniger Rauheiten und größere Rundheit der Granalien
- gleichmäßigere Zusammensetzung der Granalien.

Das heißt durch eine höhere Homogenität der Schmelzsuspension während der Herstellung im Wirbelschicht-Sprühgranulator können Granalien mit weniger Rauheiten und größerer Rundheit produziert werden. Außerdem besitzen die Granalien eine gleichmäßigere Zusammensetzung hinsichtlich der Pflanzennährstoffe, sodass die gesamte bedüngte Agrarfläche einen einheitlichen, optimalen „Nährstoffcocktail“ erhält und es nicht zu partiellen Über- bzw. Unterdüngung kommt.

Die Resultate in Abbildung 4.2-3 verdeutlichen den Einfluss des AI auf die Suspensionsviskosität. Der in Abbildung 4.2-3 aufgezeigte AI-Einfluss kann mit der Wirkung des AI als Suspensionsstabilisator erklärt werden.

Als Kriterium für die Beurteilung der Suspensionsstabilität wird die Stokes-Sinkgeschwindigkeit für Einzelteilchen verwendet (Gl. 5.2-1) [Gra82, Voi06]:

$$v_{st} = \frac{(\rho_s - \rho_l) g d_s^2}{18\eta} \quad \text{Gl. 5.2-1}$$

Dabei entspricht ρ_s der Feststoffdichte, ρ_l der Flüssigkeitsdichte (hier Schmelze), g der Fallbeschleunigung, d_s dem Durchmesser der Feststoffteilchen und η der dynamischen Viskosität (hier Schmelze).

An dieser Stelle soll zunächst der Einfluss der Viskosität näher betrachtet werden, denn ein Suspensionsstabilisator erhöht per Definition u.a. die Viskosität der Träger-

flüssigkeit, hier die der Schmelze, um die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen zu verringern und damit die Suspension zu stabilisieren [Voi06]. Aus Gl. 5.2-1 wird ein reziprokproportionaler Zusammenhang zwischen der Sinkgeschwindigkeit eines AS-Teilchens und der Schmelzviskosität sichtbar. Das heißt je höher die Schmelzviskosität, desto langsamer ist die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen in der Trägerflüssigkeit und umso stabiler ist die Suspension. Die Frage ist nun, wie erhöht das Al die Schmelzviskosität? Der Grund ist das während des Schmelzvorgangs entstehende $\text{Al}(\text{OH})_3$ [Rad05, Ste08b]. In [Abbildung 5.2-2](#) ist ein exponentieller Anstieg des absoluten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes im Dünger mit der Zugabe des Al zu sehen.

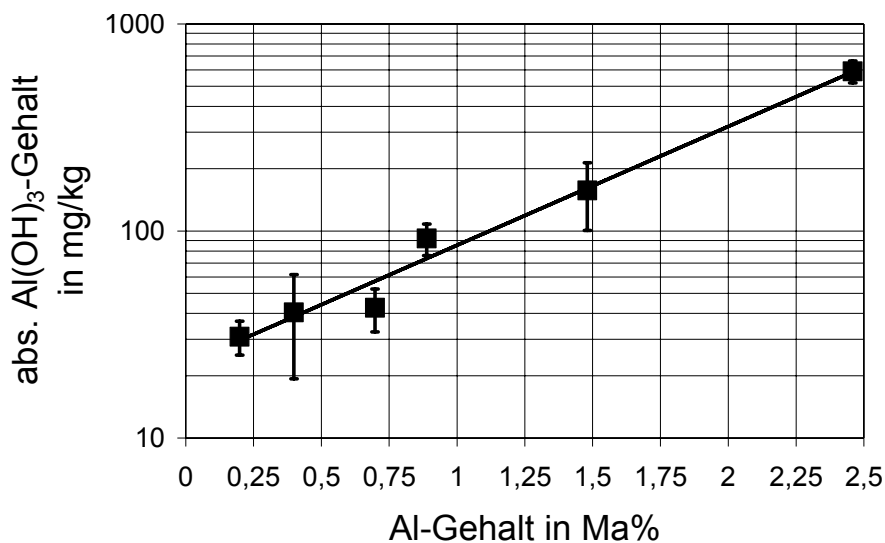


Abbildung 5.2-2: Absoluter $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger in Abhängigkeit des Al-Gehaltes

Auf den Bildungsmechanismus des $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird in Kapitel 5.2.4 näher eingegangen. In der Literatur ist bekannt, dass $\text{Al}(\text{OH})_3$ die Flüssigkeitsviskosität (hier Schmelze) erhöht [Urm81]. Als Beweis für die gute lineare Korrelation der Suspensionsviskosität mit dem abs. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt ist in [Abbildung 5.2-3](#) die mittlere Viskosität der Suspension über dem abs. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger bei entsprechenden Al-Gehalten aufgetragen.

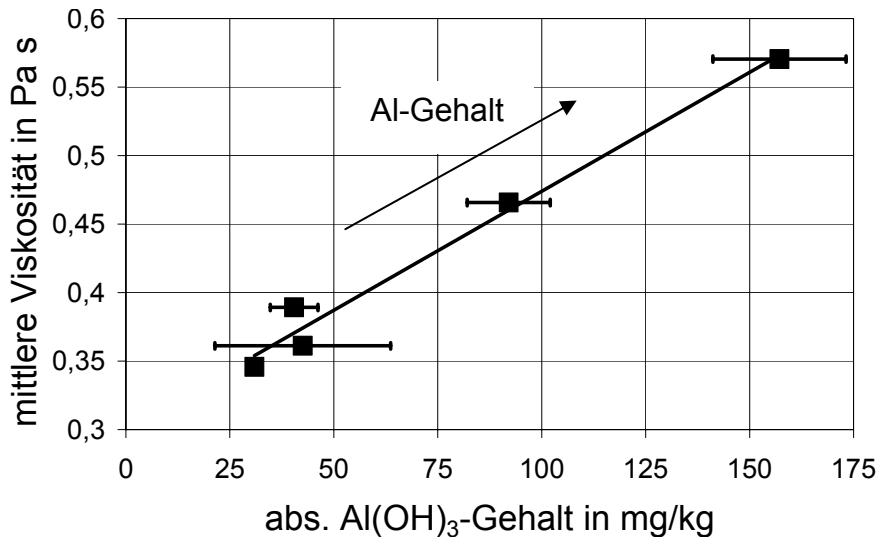


Abbildung 5.2-3: Abhängigkeit der mittleren Viskosität vom absoluten Al(OH)₃-Gehalt mit $x_H=50$ Ma%, $x_{AS}=50$ Ma% und $d_{AS}<90$ μm

Für eine endgültige Erklärung, wie der abs. Al(OH)₃-Gehalt die Suspensionsviskosität und damit die Suspensionsstabilität beeinflusst, sind in [Abbildung 5.2-4](#) die Ergebnisse aus [Abbildung 4.2-3](#) zusammen mit verschiedenen Suspendierzuständen dargestellt. Außerdem ist zur besseren Veranschaulichung im rechten Teil der [Abbildung 5.2-4](#) die verwendete Messeinrichtung (Parallelplatten-System) zu sehen.

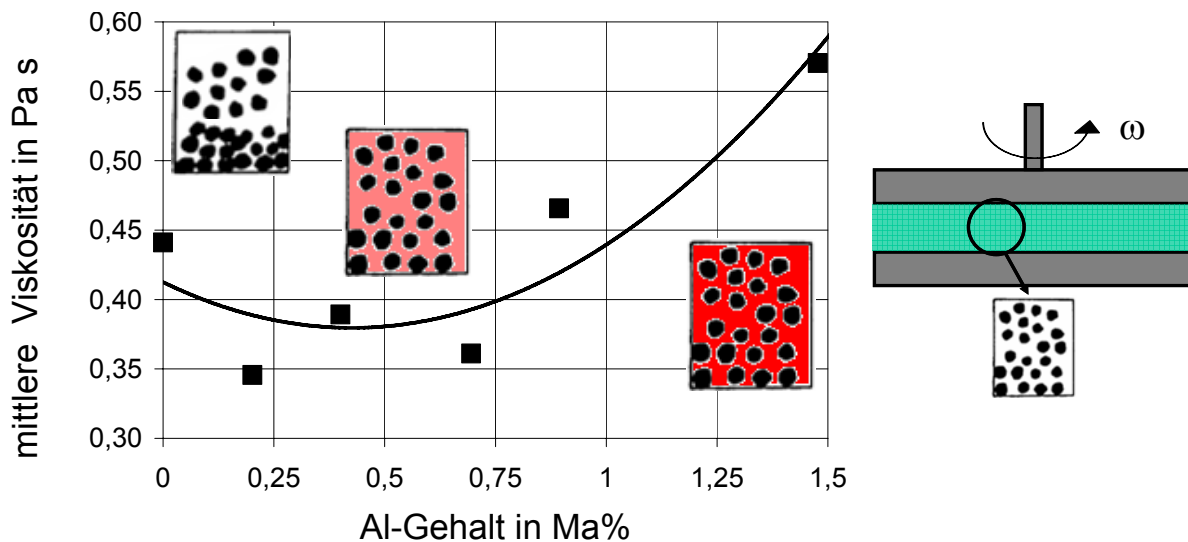


Abbildung 5.2-4: Abhängigkeit der mittleren Viskosität vom Al-Gehalt mit $x_H=50$ Ma%, $x_{AS}=50$ Ma% und $d_{AS}<90$ μm (links), verwendete Messapparatur (rechts)

In [Abbildung 5.2-4](#) ist für $x_{Al}=0$ eine instabile Schmelzsuspension (hohe Viskosität) zu erkennen. Das heißt nicht alle Partikel sind im Messspalt suspendiert, wie der entsprechende Suspendierzustand verbildlicht. Einige der Teilchen befinden sich mehr oder weniger unsuspendiert am Boden, da die Sinkgeschwindigkeit der AS-Teilchen

aufgrund der geringen Schmelzviskosität zu groß ist. Deswegen kommt es zu gesteigerten Partikelwechselwirkungen, die den Widerstand gegen das Fließen und somit die Suspensionsviskosität erhöhen [Sch77]. Im Idealfall sollten alle AS-Teilchen über dem gesamten Messspalt suspendiert sein, wie die im rechten Teil von Abbildung 5.2-4 dargestellte Messeinrichtung veranschaulicht.

Am Minimum der Viskositätskurve mit einem Al-Gehalt von ca. 0,4 Ma% liegt eine stabilisierte Suspension vor. Das heißt durch die Zugabe des Al zur Schmelze und der damit verbundenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Bildung wird die Schmelzviskosität erhöht. In Abbildung 5.2-4 ist dies durch eine leicht rötliche Farbe des betrachteten Suspendierzustandes dargestellt. Durch die Viskositätssteigerung der Schmelze nimmt die Sinkgeschwindigkeit der AS-Teilchen ab, wodurch alle Partikel sehr gut im Messspalt suspendiert sind. Infolgedessen ist die Wahrscheinlichkeit von Partikelwechselwirkungen der AS-Teilchen untereinander am Geringsten, da das maximal zur Verfügung stehende Volumen größer ist als wenn sich die meisten Partikel in einem kleineren Volumen im Bodenbereich des Messspalts bewegen [Sch77]. Diese optimale Partikelverteilung im Messspalt durch eine Suspensionsstabilisierung führt zu der Verringerung der Suspensionsviskosität.

Steigt jedoch die Schmelzviskosität durch eine weitere Zufuhr von Al und damit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ an, wird die freie Bewegung der Partikel behindert. In Abbildung 5.2-4 ist die erhöhte Schmelzviskosität durch die dunkelrote Farbe des betrachteten Suspendierzustandes veranschaulicht. Die gesteigerte Schmelzviskosität setzt den Partikeln eine Kraft entgegen, wodurch die Suspensionsviskosität ansteigt. Dieser Effekt kann mit dem Versuch eines Menschen an Land oder im Wasser zu laufen, verglichen werden kann.

Das Operationsfenster des Al liegt im derzeitigen Produktionsprozess bei 0,7-0,9 Ma%, sodass hier auf Grundlage der vorgestellten Ergebnisse durchaus Verbesserungen in der Produktion und somit dem Produkt zu erwarten sind. Denn je viskoser die Schmelze ist, umso schlechter breitet sie sich auf den Partikeln im Wirbelschicht-Sprühgranulator aus und es entstehen raue und wenig runde Granalien. Dies wäre nachteilig für den anschließenden Beschichtungsprozess und für die Lagerstabilität [Jas, Rut91]. In Abbildung 5.2-5 ist eine modellhafte Annahme zur Abhängigkeit der Viskosität und der Ausbreitung der Schmelzetropfen auf einem Feststoffpartikel in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator dargestellt [Ste08a].

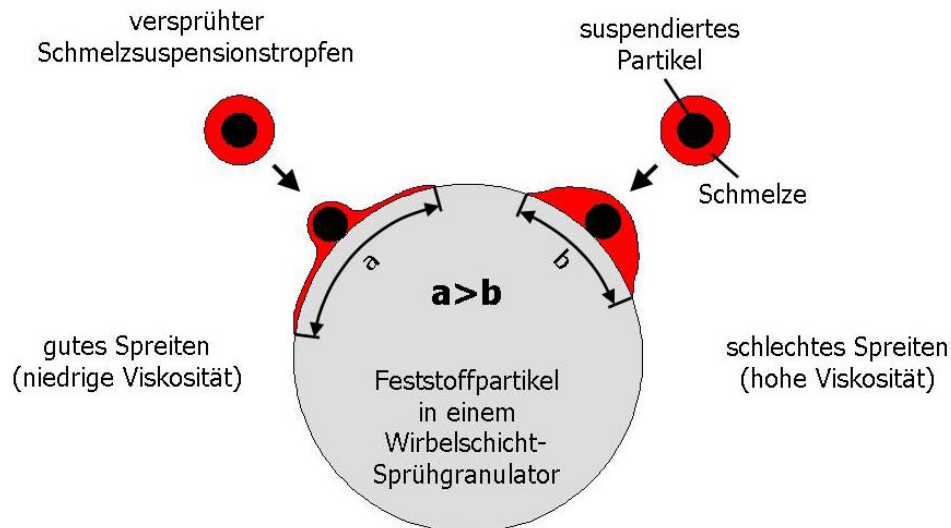


Abbildung 5.2-5: Abhängigkeit zwischen der Viskosität und der Spreitung von versprühten Schmelzsuspensionstropfen auf einem Feststoffpartikel in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator (nach [Ste08a])

Der Schmelzsuspensionstropfen mit einer geringen Viskosität (links) spreitet wesentlich besser auf der Oberfläche des Feststoffpartikels als der Tropfen mit hoher Viskosität (rechts). Das heißt bei geringer Viskosität verteilt sich die Schmelze über eine größere Fläche und hinterlässt eine geringere Rauheit als bei einer höheren Viskosität. Dies führt schließlich zu einer Morphologieverbesserung der Granalien. Der endgültige Beweis für diese Annahme ist allerdings noch durch Experimente in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator zu führen.

Des Weiteren müssen bei den Überlegungen zur Festlegung der optimalen Al-Zugabemenge die Erkenntnisse zum Al-Einfluss auf das Kristallisationsverhalten (Kapitel 5.2.1) berücksichtigt werden. Die größtmögliche Kristallisationsverzögerung wird bei einem Al-Gehalt von 0,7-0,9 Ma% erzielt. Für eine endgültige Festlegung des Al-Operationsfensters müssten Untersuchungen zur Dominanz beider Größen durchgeführt werden. Wenn einer der Parameter, Viskosität oder Unterkühlung, die Granalienmorphologie dominiert, dann sollte der Al-Gehalt auf diese Größe eingestellt werden. In Kapitel 5.1.5 wurde so ein Zusammenhang zwischen der Granalienmorphologie und der Suspensionsviskosität in Abhängigkeit der AS-Teilchengröße aufgezeigt. Andernfalls muss eine Optimierung beider Größen erfolgen, um die bestmögliche Morphologie und damit Lagerstabilität der Granalien zu garantieren.

5.2.3 Festigkeitsuntersuchungen

In Abbildung 4.2-4 war ein Anstieg der Druckfestigkeit mit der Zugabe von Al um das 1,3fache veranschaulicht. Nach Wolf et al. [Wolf80] ist die Festigkeitserhöhung durch

das während des Herstellungsprozesses gebildete Al(OH)_3 (Abbildung 5.2-2) und der damit verbunden verbesserten Verzahnung des Kristallgefüges erklärbar. Abbildung 5.2-2 verdeutlichte eine Zunahme des abs. Al(OH)_3 -Gehaltes mit Erhöhung der Al-Zugabemenge. In Abbildung 5.2-6 ist der Zusammenhang zwischen dem abs. Al(OH)_3 -Gehalt im Dünger und der Druckfestigkeit der Pellets dargestellt.

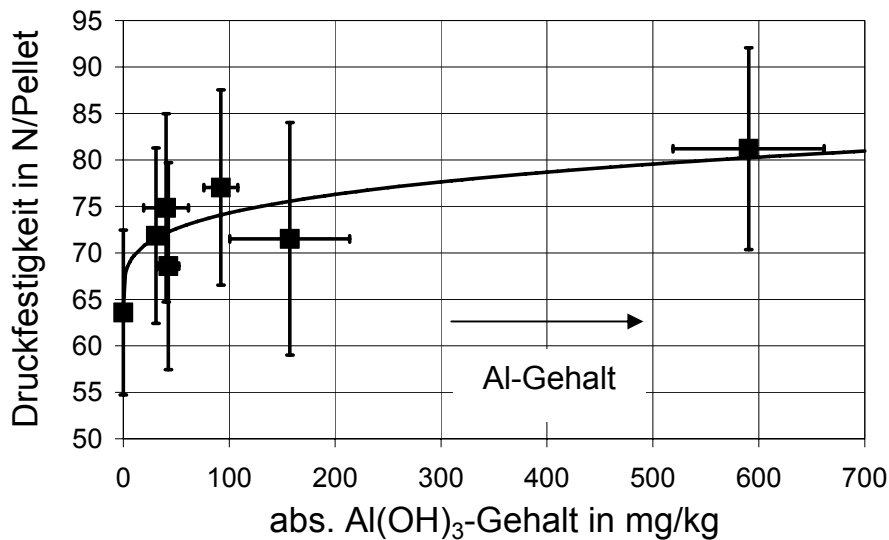


Abbildung 5.2-6: Druckfestigkeit von Düngerpellets in Abhängigkeit des absoluten Al(OH)_3 -Gehaltes

In Abbildung 5.2-6 ist ein ähnlicher Trend der Druckfestigkeit in Abhängigkeit des abs. Al(OH)_3 -Gehaltes zu erkennen, wie für den Al-Gehalt in Abbildung 4.2-4. Allerdings ist in Abbildung 5.2-6 analog zu Abbildung 4.2-4 eine große Streuung der Datenpunkte mit durchschnittlichen Standardabweichungen von 14,5 % erkennbar. Der maximale Druckfestigkeitsunterschied der Pellets beträgt jedoch nur 28 %. Das heißt der in Abbildung 4.2-4 und Abbildung 5.2-6 veranschaulichte Zusammenhang ist mit einer Fehlerquote von ca. 50 % stark fehlerbehaftet, wie die überschneidenden Fehlerbalken erkennen lassen.

Auf Grundlage der streuenden Messergebnisse ist kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit von Düngerpellets und dem Al-Gehalt oder dem abs. Al(OH)_3 -Gehalt vorhanden. Daher muss der aufgezeigte Trend zur Druckfestigkeitserhöhung mit Vorsicht betrachtet werden. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den Erkenntnissen von Wolf et al. [Wol80]. Jedoch bezogen sich Wolf et al. [Wol80] Untersuchungen ausschließlich auf Harnstoffprills. Des Weiteren fehlen in den zitierten Arbeiten Angaben zur Reproduzierbarkeit der Resultate, so dass ein Vergleich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht sinnvoll ist.

Für die Mikrohärtigkeit konnte im Gegensatz zur Druckfestigkeit eine signifikante, lineare Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von dem Al-Gehalt nachgewiesen werden (Abbildung

4.2-5). Dieser Effekt korreliert mit dem zunehmenden abs. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger (Abbildung 5.2-7).

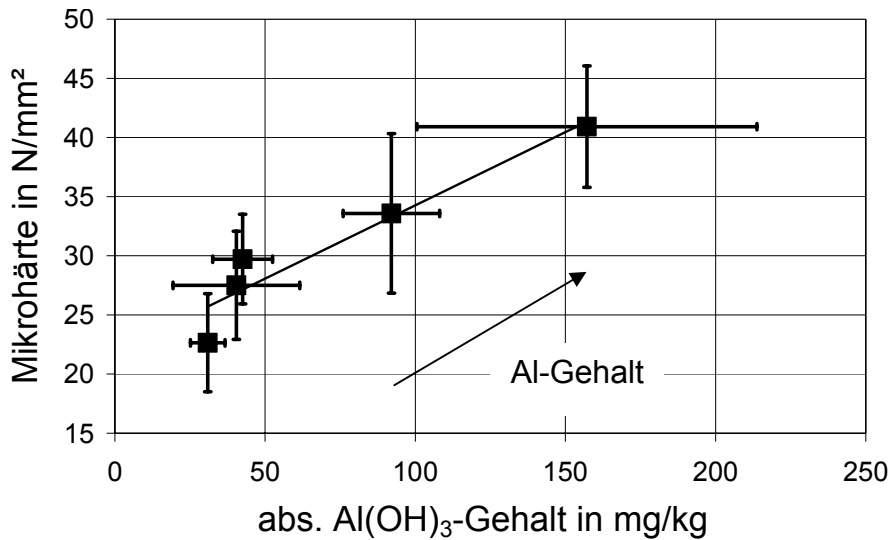


Abbildung 5.2-7: Mikrohärte von Düngerpellets in Abhängigkeit des absoluten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes

In Abbildung 5.2-7 ist ein ähnlicher linearer Anstieg der Mikrohärte in Abhängigkeit des abs. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes zu erkennen wie für den Al-Gehalt in Abbildung 4.2-5. Die Erklärung für die Mikrohärteerhöhung ist die bereits von Wolf et al. [Wolf80] beschriebene verbesserte Verzahnung des Kristallgefüges durch die Steigerung des abs. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes im Dünger mit zunehmendem Al-Gehalt.

5.2.4 Einfluss der Al-Zugabeart auf die Lagerstabilität

Durch die in Abbildung 4.2-6 dargestellte Abhängigkeit des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes in den Düngergranalien von der Zugabeart des Al kann die verschlechterte Lagerstabilität der Vorschmelzegranalien verglichen mit den Granalien der direkten Zugabe des Al erklärt werden. Die Steigerung des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes in dem Dünger erhöht die Hydratationskinetik (Abbildung 4.2-7) und die Menge an adsorbiertem Wasser (Abbildung 4.2-8) der Düngergranalien. Nach Rutland [Rut91] verschlechtert sich folglich die Lagerstabilität des Produktes.

Zum Verständnis der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Bildung während des Produktionsprozesses soll an dieser Stelle ein Modell zur Entstehung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ vorgestellt werden [Jas, Ste08b]. Anhand des Modells erfolgt die Erklärung für die Unterschiede bei der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Bildung mit Veränderung der Zugabeart des Al. Darüber hinaus werden mit Hilfe des Modells die in Kapitel 4.2.4 vorgestellten Einflussgrößen bei der Vorschmelzeherstellung und deren Effekte im darauffolgenden Kapitel 5.2.5 diskutiert.

In der Harnstoffschmelze läuft die vereinfachte Biuretreaktion entsprechend Gl. 5.2-2 ab [Kaa63].



Diese Biuretreaktion fördert die Bildung von Ammoniak (NH_3). Allerdings entstehen bei der Harnstoffzersetzung noch weitere Stoffe, wie z.B. die Cyansäure oder die Isocyansäure. Diese Stoffe haben ebenso Einfluss auf das Modell zur Bildung von Biuret und NH_3 [Bey91, Kaa63, Red58]. Für alle folgenden Überlegungen wird sich zur Vereinfachung nur auf die Biuretreaktion entsprechend Gl. 5.2-2 bezogen. Das entstandene NH_3 fördert die Bildung von Aluminiumpolyoxo-Ionen, die bei ausreichendem NH_3 als Protonenakzeptor zum unlöslichen $[\text{Al}(\text{OH})_3]_\infty$ über die Stufe der schwerlöslichen höher molekularen Isopolyverbindungen führt [Jas].

Der unterschiedliche rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt in den Proben in Abhängigkeit der Zugabeart des Al (Abbildung 4.2-6) kann unter Beachtung des vorgestellten Modells mit der Verweilzeit des Al in der Harnstoffschmelze und dem damit verbundenen Grad der Harnstoffzersetzung erklärt werden. Bei der direkten Zugabe des Al ist die Verweilzeit des Al in der Hauptschmelze (Harnstoff/AS) wesentlich geringer als bei der Vorschmelzevariante, da bei der direkten Methode das Stoffgemisch nur aufgeschmolzen und danach gleich verarbeitet wird. Bei der Vorschmelzevariante werden die Komponenten des Stoffgemisches zunächst separat für 30 min bei 120°C getempert, um danach vermischt, aufgeschmolzen und 15 min nachgerührt zu werden. Erst nach diesen Schritten erfolgt die Zugabe zur Hauptschmelze mit einer erneuten Verweilzeit von 10 min (Kapitel 3.2.2). Durch das relativ kurze Schmelzen des Harnstoffs bei der direkten Zugabe ist der Grad der Harnstoffzersetzung geringer als bei der Vorschmelzermethode. Nach der Modellvorstellung führen die geringere Zersetzung des Harnstoffs und die damit verbundene verminderte NH_3 -Bildung zu einer reduzierten Entstehung von $\text{Al}(\text{OH})_3$.

5.2.5 $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Optimierung bei der Vorschmelzezugabe

Nachfolgend werden für die Vorschmelzevariante Einflussgrößen auf den rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger analysiert. Ein möglicher Optimierungsparameter war die Vorschmelztemperatur (Abbildung 4.2-9). Nach Corominas et al. [Cor86] wird die Zersetzung des Harnstoffs entsprechend Gl. 5.2-2 durch eine Wärmeerhöhung begünstigt. Das heißt der Zersetzungsgrad des Harnstoffs nimmt mit Erhöhung der Vorschmelztemperatur zu und führt zu einem temperaturabhängigen Anstieg des

rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes in den Düngerproben. Der Grund ist, dass bei einem erhöhten Grad der Zersetzung mehr NH_3 und nach dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Bildungsmodell (Kapitel 5.2.4) mehr $\text{Al}(\text{OH})_3$ entsteht. Durch eine Verringerung der Vorschmelztemperatur auf $125\text{ }^\circ\text{C}$ kann der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt auf ein annähernd, vergleichbares Niveau wie bei der direkten Zugabevariante des Al abgesenkt werden. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts ist in Abbildung 5.2-8 neben dem temperaturabhängigen Verlauf des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes bei der Vorschmelzevariante der Messpunkt für die direkte Al-Zugabe bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ (Punkt) bei gleichem Al-Gehalt in den Düngerproben von 0,9 Ma% dargestellt.

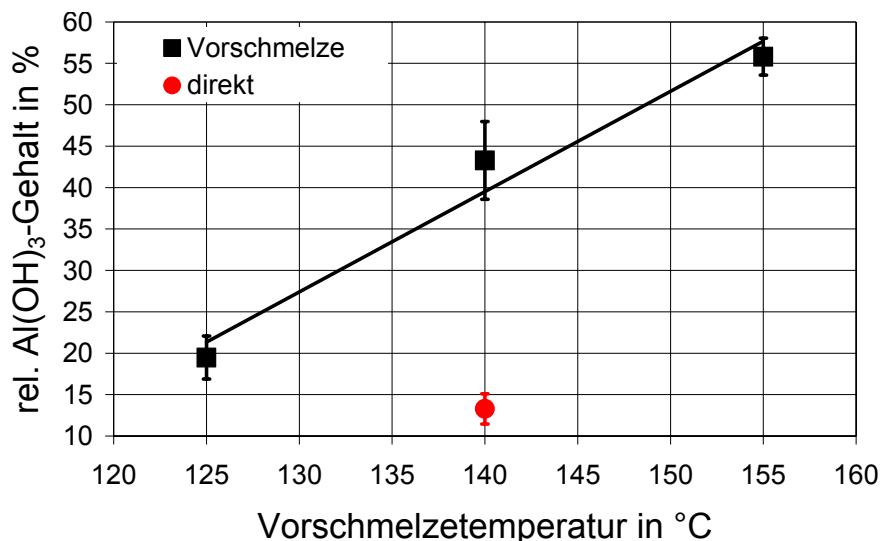


Abbildung 5.2-8: Relativer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger in Abhängigkeit der Vorschmelztemperatur im Vergleich mit dem relativen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt bei der direkten Al-Zugabe mit $x_{\text{Al}}=0,9\text{ Ma}\%$

Der in Abbildung 5.2-8 demonstrierte Zusammenhang zwischen der Vorschmelztemperatur und dem rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt beweist zusammen mit den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2.4, dass Düngergranalien aus der Vorschmelzevariante durch die Reduzierung der Vorschmelztemperatur eine vergleichbare Lagerstabilität wie die Granalien mit der direkten Methode erzielen können, weil der lagerstabilitätsbestimmende Parameter $\text{Al}(\text{OH})_3$ vergleichbar ist.

Ein weiterer Faktor zur Verringerung der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Bildung war die Temperungszeit der Ausgangsstoffe (Abbildung 4.2-10). Die Erklärung für die in Abbildung 4.2-10 dargestellten Kurvenverläufe liefern die Arbeiten von Kaasenbrood et al. [Kaa63] und Redemann et al. [Red58]. Die Autoren wiesen einen Einfluss der Temperatur und der Verweilzeit auf die Harnstoffzersetzung nach. Sie verdeutlichten, dass die Harnstoffzersetzungsrates entsprechend Gl. 5.2-2 umso größer ist, je höher die Vorschmelztemperatur ist und je länger die Temperungszeit der Komponenten ist. Gleichzeitig

hemmt allerdings das bei der Harnstoffzersetzung entstehende Biuret die Zersetzungsrates des Harnstoffs und somit die Bildung von NH_3 , welches für die $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Bildung notwendig ist [Kaa63]. Das heißt je mehr Biuret durch Temperatur- und Temperungszeiterhöhung entsteht, desto stärker wird die Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ gehemmt. Einen endgültigen Beweis für diese These würden nur Untersuchungen zur Bildungsrate von NH_3 liefern [Ste08b].

Auf Grundlage der Erkenntnisse zur Verweilzeit (Temperungszeit) wurden Untersuchungen zum Einfluss der Rührzeit auf die Harnstoffzersetzung und der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Bildung durchgeführt (Abbildung 4.2-11). Die Erklärung für den Einfluss der Rührzeit auf den rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt ist dieselbe wie für die Temperungszeit. Eine Verweilzeiterhöhung (hier Rührzeit) fördert die Zersetzung des Harnstoffs und folglich die Bildung von NH_3 .

In einem letzten Untersuchungsabschnitt wurde der Einfluss des Molverhältnisses von Harnstoff und Al auf den rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt in den Düngerproben überprüft (Abbildung 4.2-12). Der dargestellte Einfluss scheint auf den ersten Blick überraschend zu sein. Er kann aber mit dem veränderten Wasseranteil in der Vorschmelze, durch die Veränderung des Al-Gehaltes, erklärt werden. Bereits Redemann et al. [Red58] stellten eine Abnahme der Harnstoffzersetzung bei Zugabe von Wasser zur Schmelze bei einer Temperatur von 140 °C fest. Für die durchgeführten Untersuchungen beträgt der Unterschied an zugeführtem Wasser max. 21 Ma% bei einem Vergleich der Molverhältnisse von 5/1 und 50/1. In Abbildung 5.2-9 ist auf der unteren Abszisse anstelle des Molverhältnisses der theoretisch durch das Al in die Vorschmelze eingetragene Wasseranteil aufgetragen.

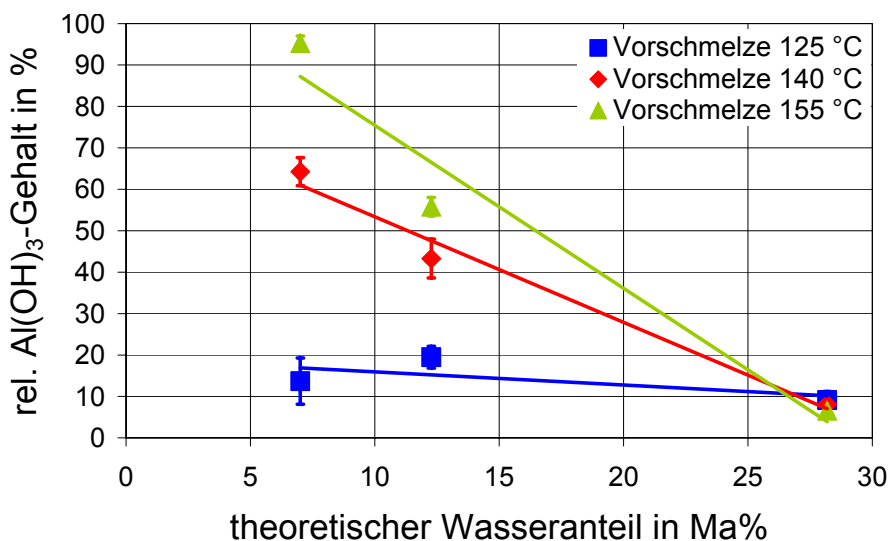


Abbildung 5.2-9: Relativer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger in Abhängigkeit des theoretisch in die Vorschmelze eingetragenen Wasseranteiles (Vorschmelzebedingung: $t_T=30\text{ min}$, $T_T=125\text{ °C}$, $t_R=15\text{ min}$)

In Abbildung 5.2-9 ist zu erkennen, dass der Wasseranteil der Vorschmelze ebenso mit dem rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt der Düngerproben korreliert, wie das Molverhältnis (Abbildung 4.2-12), nur mit einem negativen Anstieg der Trendlinien. Der Einfluss des Wassers auf den rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt ist auf die in der Vorschmelze ablaufenden Nebenreaktionen zurückzuführen [Red58]. Des Weiteren wird in Abbildung 5.2-9 eine temperaturabhängige Beeinflussung des Wassers auf die Harnstoffzerersetzung verdeutlicht. Dabei nimmt der Einfluss der Temperatur mit der Erhöhung des Wasseranteiles ab. Das heißt je niedriger die Vorschmelztemperatur ist, desto geringer ist der Temperatureinfluss mit steigendem Wassergehalt. Dies führt bei einem Molverhältnis von 5/1 zu einem temperaturunabhängigen rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt in den Düngerproben. Weitere Steuergrößen zur Beeinflussung des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes könnten in Zusatzstoffen, wie z.B. NH_3 liegen, und sollten näher untersucht werden [Ste08b].

Auf Grundlage der vorgestellten Ergebnisse wird deutlich, dass die Lagerstabilität des untersuchten Düngers über den rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt durch die Al-Zugabe in Verbindung mit den kontrollierbaren Prozessparametern der Vorschmelzherstellung, wie chemische Zusammensetzung, Temperatur und Verweilzeit, steuerbar ist.

5.3 Einfluss durch Verunreinigung der technischen Ausgangsstoffe

5.3.1 Schmelz- und Kristallisationsverhalten

Aus Abbildung 4.3-1 ging hervor, dass der Verunreinigungsgrad der Ausgangsstoffe das Phasendiagramm des Stoffsystems nicht signifikant beeinflusst. Eine ähnliche Tendenz lieferten die Untersuchungen zum Einfluss des Verunreinigungsgrades auf das Unterkühlungsverhalten der Schmelze in Abhängigkeit des Al-Operationsfensters. Es konnten in Abbildung 4.3-2 keine Unterschiede zwischen den technischen und den reinen Rohstoffen festgestellt werden. Der Grund ist der zu geringe Grad der Verunreinigung [Ste06]. AS hat bei einem Vergleich der technischen und der reinen Substanzen einen Verunreinigungsanteil von weniger als 999 ppm. Außerdem sind nur max. 11,1 Ma% des gesamten AS in der Schmelze gelöst, wodurch sich der zugeführte Verunreinigungsanteil auf max. 90 ppm reduziert.

Darüber hinaus ist der Anteil an Al mit 0,9 Ma% sehr gering. Das heißt der Anteil an Verunreinigungen, die über das Al dem Stoffsystem zugegeben werden, ist wie beim AS gering. Bei einer theoretischen Annahme der Reinheit des technischen Al von 97 % und einem Al-Gehalt von 0,9 Ma% würden dem Produktionsprozess verglichen mit reinem Al lediglich 90 ppm „ungewollte Additive“ zugeführt werden.

Mit anderen Worten heißt das, die Zufuhr von Verunreinigungen über die technischen Rohstoffe ist zu gering, um einen Einfluss auf das Phasendiagramm und das Unterkühlungsverhalten des Stoffsystems zu haben. Dies bestätigen die kongruenten

eutektischen Temperaturen und die Kristallisationstemperaturen im untersuchten Operationsfenster des Al von 0,7-0,9 Ma% (Abbildung 4.3-2).

5.3.2 Viskositätsuntersuchungen

Die Ergebnisse zur Suspensionsviskosität in Abbildung 4.3-3 lassen den Schluss zu, dass die „ungewollten Additive“ durch Verunreinigungen der Rohstoffe keinen Einfluss auf das Viskositätsverhalten der Suspension haben. Allerdings verringern die zugeführten Verunreinigungen die Viskositätswerte im Durchschnitt um 0,15 Pa s. Außerdem besitzen die technischen Rohstoffe größere Fluktuationen in den Messergebnissen. Dies könnten Einflüsse durch schwankende Produktqualitäten der Rohstoffe sein [Ste06].

Auf Grundlage der Ergebnisse in Abbildung 4.3-3 wird angenommen, dass die Schmelze mit technischen Rohstoffen eine bessere Schmelzausbreitung auf den Feststoffpartikeln in der Wirbelschicht-Sprühgranulation haben wird als die Schmelze mit Reinstoffen, da die Viskosität geringer als die der Reinstoffe ist [Ste06]. Es ist bekannt, dass hohe Viskositäten die Schmelzausbreitung behindern (Abbildung 5.2-5) [Bül99]. Die produzierten Granalien werden somit glattere Oberflächen und rundere Formen haben [Ste06].

5.3.3 Festigkeitsuntersuchungen

Die Ergebnisse in Kapitel 4.3.3 verdeutlichen keinen Einfluss der Rohstoffqualität und damit Verunreinigungen auf die Festigkeit von Düngerpellets. Die in der Abbildung 4.3-4 und der Abbildung 4.3-5 dargestellten Abhängigkeiten sind ohne jegliche Aussagekraft, da keine signifikanten Differenzen zwischen den Mittelwerten vorliegen und sich die Mittelwerte der Versuchsreihen innerhalb der Standardabweichungen der jeweils anderen Versuchsreihe befinden und damit in deren Fehlerbereichen. Das heißt die verwendeten Rohstoffe beeinflussen aufgrund zu geringer Verunreinigungen (Kapitel 5.3.1) nicht die Druck- und Abriebfestigkeit der Düngerpellets.

5.4 Fehleranalyse

In der Fehleranalyse werden die Bereiche näher betrachtet, die bei der Diskussion der Ergebnisse nicht berücksichtigt wurden. Dies sind:

- Pelletherstellung

- Festigkeitsmessung
- Viskositätsmessung
- Volumetrische Titration

Bei der Pelletherstellung kam es trotz gleicher Volumenpipettierung zu Formschwankungen der resultierenden Pellets. Daher wurde versucht für die anstehenden Untersuchungen ausschließlich Pellets mit einer runden Form, wie sie in Abbildung 3.2-1 (b) zu sehen war, zu verwenden. Die Auswahl erfolgte subjektiv und ist daher immer noch Schwankungen unterworfen. Allerdings trat dieses Problem bei allen Pelletherstellungen auf. Aufgrund dessen sollte der subjektive Einfluss bei allen Versuchsreihen vergleichbar sein.

Eine weitere Fehlerquelle speziell für die anschließenden Festigkeitsmessungen war die nicht kontrollierbare Luftfeuchte über der Kühlplatte. In Kapitel 3.2.1 wurde bereits auf das Problem hingewiesen und eine Lösung präsentiert. Allerdings konnte mit dieser Methode die Luftfeuchte nicht auf einen konstanten Wert eingestellt werden. Es war lediglich möglich, die Raumfeuchte Kondensation zu vermeiden.

Die im vorherigen Absatz beschriebenen Probleme bei der Reproduzierbarkeit der idealen, runden Pelletmorphologie, sind eine Ursache für die schwankenden Resultate bei den Druckfestigkeitsmessungen. Wie groß der Einfluss war, kann nicht gesagt werden.

Eine weitere Fehlerquelle für die Resultate der Druck- und Abriebfestigkeitsuntersuchungen waren die unklimateisierten Analyselabore, in denen die Untersuchungen stattfanden. Das untersuchte Düngemittel besitzt eine kritische Luftfeuchte von 56,4 % bei einer Temperatur von 30 °C [Kun70]. Es ist bekannt, dass die Feuchtigkeit die Festigkeit der Granalien bzw. der Pellets beeinflusst [The55, Tho72]. Unter dem Mikroskop konnten im Detail die hygroskopischen Eigenschaften bei hohen äußeren Luftfeuchtigkeiten mit fortschreitender Zeit bei der Mikrohärtmessung beobachtet werden. Daher wurde versucht, alle Messungen so schnell wie möglich in einem konstanten Zeitmuster durchzuführen, um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit zu minimieren. Dieses Problem trat bei allen Versuchsreihen auf. Inwieweit der nicht bekannte Fehler die Ergebnisse beeinflusste, kann nicht gesagt werden.

Für die Viskositätsmessungen wurde versucht, die Experimentierzeit der einzelnen Versuche durch schnelles und sorgfältiges Arbeiten so kurz und konstant wie möglich zu halten, um den Einfluss der Harnstoffzersetzung (Kapitel 4.1.1) auf die Viskositätsergebnisse zu minimieren.

Bei den Untersuchungen zur Bestimmung des gesamten und des löslichen Aluminiumgehaltes der Düngerproben mittels der volumetrischen Titration traten Fehler

durch nicht klimatisierte Labore auf. Aufgrund stark differierender Außentemperaturen kam es zu Schwankungen der Raumtemperaturen, was Auswirkungen auf die Genauigkeit der verwendeten Messkolben, Pipetten und Bürette haben könnte. Denn das angegebene Volumen der Geräte gilt nur für eine Temperatur von 20 °C. Allerdings ist der Fehler in der Volumenänderung bei einer als maximal angenommenen Temperaturdifferenz von 15 K mit <0,5 % als vernachlässigbar anzusehen.

Viel größer wiegen die Fehler durch die subjektive Entscheidung des Versuchsdurchführenden, wann der Farbumschlag von gelb zu blau/violett stattgefunden hat. Auf die aufgezeigten Trends des abs. und des rel. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes sollte dies aber keinen Einfluss haben. Allerdings ist dies eine Erklärung für die streuenden Ergebnisse.

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse der einzelnen Teilzielstellungen (1-4c) zusammengefasst. Welchen Einfluss die gewonnenen Erkenntnisse auf das Lagerstabilitätsverhalten des diskutierten Mischdüngers hat (primäres Ziel der Arbeit), ist in der Spalte Bemerkung aufgeführt.

	Ergebnis/Erkenntnis	Bemerkung
1.	Die schwankende AS-Teilchengröße in der Produktion ist für die variierenden Morphologien der Granalien verantwortlich. Durch die Steuerung der AS-Teilchengröße im Prozess kann die Rauheit der Granalien kontrollierbar eingestellt werden. (genauerer siehe 4a)	positiv/ weitere Versuche nötig
2.	Durch die Zugabeart des Al als Vorschmelze steigt der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger gegenüber der direkten Al-Zugabe. Dadurch nehmen die Hydratationskinetik und die Wasseraufnahmemenge zu und verschlechtern folglich die Lagerstabilität. Mithilfe der steuerbaren Prozessgrößen Vorschmelztemperatur, Verweilzeit und Molverhältnis der Vorschmelzkomponenten Harnstoff und Al kann der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger kontrollierbar reduziert werden. (genauerer siehe 4b)	positiv
3.	Die Verunreinigung der technischen Ausgangsstoffe hat keinen Einfluss auf die Produktions- und Produkteigenschaften des untersuchten Düngers. (genauerer siehe 4c)	positiv

4a. Einfluss des Ammoniumsulfates (Kapitel 4.1 und 5.1):

Ergebnis/Erkenntnis	Bemerkung
Harnstoff und AS bilden ein eutektisches Phasendiagramm. Die TGA und die XRPD-Untersuchung beweisen eine starke Harnstoffzersetzung beim Schmelzen, weshalb die Liquiduslinie des Phasendiagramms nur theoretisch bestimmt werden kann.	negativ
Der Produktionsprozess beginnt im Zweiphasengebiet des Phasendiagramms. In diesem Gebiet sind max. 11 Ma% des AS in der Harnstoffschmelze löslich. Der Rest liegt als Feststoff (Kristalle) vor.	negativ
Die AS-Teilchengröße beeinflusst die Granalienmorphologie signifikant. Aufgrund schwankender AS-Teilchengrößen im Prozess variieren die Granalienmorphologien. Erstrebenswert sind reproduzierbare AS-Teilchengrößen.	positiv
Der Einfluss der Viskositätsveränderung durch die AS-Teilchengröße auf die Granalienmorphologie ist vernachlässigbar.	positiv
Durch die Steuerung der AS-Teilchengröße im Prozess kann die Rauheit der Granalien kontrollierbar eingestellt werden. Die makroskopische Rauheit der Granalien nimmt mit Verkleinerung der AS-Teilchengröße ab und die mikroskopische Rauheit zu.	positiv/ weitere Versuche nötig
Die Hydratationskinetik des Düngers steigt mit der Zunahme der mikroskopischen Rauheit der Granalien an. Die Ursache ist wahrscheinlich die gestiegene Anzahl an Fehlstellen in der Hydrophobierung.	negativ/ weitere Versuche nötig
Die Morphologie der Granalien unterliegt einem Optimierungsproblem hinsichtlich der makroskopischen und der mikroskopischen Rauheit. Die zu optimierenden Parameter sind die AS-Teilchengröße und die Korngrößenverteilung des AS.	positiv/ weitere Versuche nötig
Mit Erhöhung des AS-Gehaltes nimmt die Druckfestigkeit zu. Der AS-Gehalt hat auf die Abriebsfestigkeit nur einen geringen Einfluss.	positiv
Die AS-Teilchengröße hat keinen Einfluss auf die Druck- und Abriebsfestigkeit.	-

4b. Einfluss des Aluminiumsulfathydrates (Kapitel 4.2 und 5.2):

Ergebnis/Erkenntnis	Bemerkung
Der Al-Gehalt beeinflusst die eutektische Temperatur und die Kristallisationstemperatur. Die größtmögliche Unterkühlung der Schmelze von $\Delta T_{\max} = 14 \text{ K}$ wird für 0,7 Ma% Al erzielt.	positiv

Durch Erhöhung des Al-Gehaltes nimmt die Druckfestigkeit geringfügig zu.	positiv
Die Mikrohärtigkeit steigt linear mit der Zunahme des Al-Gehaltes an.	positiv
Al beeinflusst durch eine suspensionsstabilisierende Wirkung die Viskosität der Suspension. Die Suspensionsstabilisierung beruht auf der Erhöhung der Schmelzviskosität durch das in der Harnstoffschmelze gebildete $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die minimale Suspensionsviskosität wird für 0,4 Ma% Al erzielt.	positiv/ weitere Versuche nötig
Zur Erklärung der partiellen Umwandlung des Al zu $\text{Al}(\text{OH})_3$ in der Harnstoffschmelze wurde ein Modell aufgestellt.	positiv
Die Zugabeart des Al als Vorschmelze erhöht den $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger um das 2,1fache gegenüber der direkten Zugabe des Al zum Produktionsprozess. Dadurch nehmen die Hydratationskinetik und die Wasseraufnahmemenge des Düngers zu.	negativ
Der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger kann durch die Verringerung der kontrollierbaren Prozessgrößen Vorschmelztemperatur, Verweilzeit und Molverhältnis der Vorschmelzkomponenten Harnstoff und Al reduziert werden.	positiv
Anhand der bisher vorliegenden Ergebnisse ist das optimale Al-Operationsfenster zwischen 0,7 und 0,9 Ma%.	weitere Versuche nötig

4c. Einfluss durch Verunreinigung der technischen Ausgangsstoffe (Kapitel 4.3 und 5.3):

Ergebnis/Erkenntnis	Bemerkung
Der Reinheitsgrad der Rohstoffe hat keinen Einfluss auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten.	-
Die Verunreinigungen der Rohstoffe verringern die Viskosität verglichen mit Reinstoffen. Dadurch sollten die mit technischen Rohstoffen produzierten Granalien glatter sein als die der Reinstoffe.	positiv
Die Rohstoffverunreinigungen beeinflussen nicht die Druck- und Abriebfestigkeit.	-

5.6 Wertung/Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Optimierungspotentiale des untersuchten Düngemittels hinsichtlich der Granalienmorphologie, der Beschichtbarkeit, der Hydratationskinetik und bei der Vorschmelzeherstellung aufgezeigt werden. Diese

gilt es durch weitere Technikumsversuche zu verifizieren, um sie bei erfolgreicher Umsetzung in die Produktion dieses Düngemitteltyps einfließen zu lassen.

Die vorgelegten Ergebnisse speziell zur Problematik der Rauheit, der Beschichtbarkeit und der letztendlich damit verbundenen Lagerstabilität der Düngergranalien lassen aber starke Zweifel an der Zweckmäßigkeit der Methode der Wirbelschicht-Sprühgranulation zur Herstellung von möglichst runden und glatten Düngergranalien zu.

So wäre es aus heutiger Sicht und aufgrund der vorliegenden Ergebnisse überlegenwert anstelle der Wirbelschicht-Sprühgranulation, das Verfahren des Pastillierens anzuwenden. Es existieren bereits Veröffentlichungen, die das Pastillieren als eine zukünftige Alternative zum Granulieren ansehen. In der Arbeit von van de Poel und Baeder [Poe08] wird sogar speziell auf die Möglichkeit des Pastillierens eines Harnstoff/AS Düngemittels eingegangen.

Im dieser Arbeit wurde das Verfahren zur Herstellung der Düngerpellets in einer Laborapparatur angewandt, um reproduzierbar runde Pellets herzustellen. Die Vorteile des Pastillierens hinsichtlich der Oberflächenrauheit gegenüber der Granulierung war in Abbildung 3.2-1 in einem Morphologievergleich ersichtlich. Durch das Vertropfen der Schmelzsuspension können, im Gegensatz zur Wirbelschicht-Sprühgranulation, nahezu idealrunde, glatte und einheitlich große Düngerpellets erzeugt werden, die sich bestens zum Hydrophobieren eignen [Jas]. Außerdem können im Idealfall (Düngerkugeln) die Kontaktstellen im Schüttgut auf ein Minimum reduziert werden, was die Verbackungsneigung verringert und letztendlich die Lagerstabilität des Düngers erhöht [Rut91]. Weiterhin wird die Staubbildung durch Rauheitsabrieb vermindert. Einen Überblick auf dem Gebiet des Pastillierens liefern u.a. Bülau [Bül99], Kaiser und Kaiser [Kai70] sowie Kallies [Kal95].

Freilich müssen bei der Überlegung nach dem geeigneten Verfahren zur Herstellung des Düngers, neben den offensichtlichen Vorteilen des Pastillierens bei der Produktverbesserung (Lagerstabilität) auch die wirtschaftlichen Aspekte berücksichtigt werden. Dafür sollten in einer Wirtschaftlichkeitsanalyse die Kosten (z.B. Investition) mit dem Nutzen (Lagerstabilitätsverbesserung) abgewogen werden.

Van de Poel und Baeder [Poe08] geben auch in diesem Fall dem Pastillieren den Vorzug vor der Granulation, da in einem Vergleich beider Technologien durch die Autoren die Investitions- und Betriebskosten sowie der Energieverbrauch geringer sind.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Mischdünger bestehend aus Harnstoff und AS untersucht. Der Absatzmarkt für diesen Düngertyp wächst und damit auch die Forderung nach qualitativ hochwertigen Produkten. Dabei ist neben der gewünschten Düngewirkung die Lagerstabilität ein wichtiges Kriterium. Jedoch erreichen derzeitige Dünger oft nicht die optimale Lagerstabilität von mindestens 9 Monaten.

Das primäre Ziel der Arbeit bestand darin, einen solchen Mischdünger hinsichtlich seiner Lagerstabilität zu verbessern bzw. Optimierungspotentiale aufzuzeigen. Weiterhin sollten bereits aus der Industrie bekannte Probleme hinsichtlich der Morphologie der Düngergranalien, der Zugabe des Additivs Al und der Reinheit der Rohstoffe auf die Herstellung und am Dünger selbst untersucht werden (sekundäre Ziele). In der Arbeit wurden das Schmelz-, Kristallisations-, Viskositäts- und das Hydratationsverhalten, die Druck- und Abriebfestigkeit sowie die Morphologie der Düngergranalien näher analysiert.

Die Granalienmorphologie wird durch die AS-Teilchengröße beeinflusst. Durch die Steuerung der AS-Teilchengröße im Prozess kann die Rauheit der Granalien kontrollierbar eingestellt werden. Dabei nimmt mit Verkleinerung der AS-Teilchengröße die makroskopische Rauheit der Granalien ab und die mikroskopische Rauheit zu. Der Einfluss der Viskositätsveränderung durch die AS-Teilchengröße auf die Granalienmorphologie ist vernachlässigbar. Der Anstieg der mikroskopischen Rauheit führt zu einer Erhöhung der Hydratationskinetik und der Wasseraufnahmemenge und folglich zur Verschlechterung der Lagerstabilität des Düngers. Denn je schneller und umso mehr Wasser die Düngergranalien aufnehmen desto eher neigen sie zum Verbacken. Der Grund für die Lagerstabilitätsverschlechterung liegt in der gestiegenen Anzahl an Fehlstellen in der Hydrophobierungsschicht. Dieser Einfluss konnte aber noch nicht bis ins Detail aufgeklärt werden. In weiteren Technikumsversuchen sollte das Optimierungspotential der Granalienmorphologie hinsichtlich der makroskopischen und der mikroskopischen Rauheit verifiziert werden, um die Lagerstabilität des Düngers zu verbessern. Die zu optimierenden Parameter sind die AS-Teilchengröße und die Korngrößenverteilung des AS.

Die Zugabeart des Al als Vorschmelze erhöht den Al(OH)_3 -Gehalt im Dünger um das 2,1fache gegenüber der direkten Zugabe des Al zum Produktionsprozess. Durch den gestiegenen Al(OH)_3 -Gehalt nimmt die Hydratationskinetik und die Wasseraufnahmemenge des Düngers zu und führt damit zu einer Verschlechterung der Lagerstabilität des Produktes. Es wurde ein Modell aufgestellt, um die Bildung des Al(OH)_3 während des Herstellungsprozesses erklären zu können. Aus dem Modell geht her-

vor, dass das beim Harnstoffschmelzen entstehende Ammoniak in Verbindung mit dem Al die $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Bildung fördert. Des Weiteren wurde gezeigt, dass durch die Verringerung der steuerbaren Prozessgrößen Vorschmelzetemperatur, Verweilzeit und Molverhältnis der Vorschmelzekomponenten Harnstoff und Al der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt im Dünger kontrollierbar reduziert werden kann.

Die Verunreinigung der technischen Ausgangsstoffe hat keinen Einfluss auf die Produktions- und Produkteigenschaften des untersuchten Düngers. Der Verunreinigungsanteil, der über das AS und das Al der Schmelze zugeführt wird, beträgt jeweils nur max. 90 ppm und ist damit zu gering, um einen Einfluss zu haben.

Die Untersuchungen zur Bestimmung des Phasendiagramms beweisen, dass es aufgrund der starken Harnstoffersetzung nicht möglich ist, anstelle einer Schmelzsuspension, eine Schmelze durch überschreiten der Liquiduslinie zur Herstellung der Düngergranalien im Wirbelschicht-Sprühgranulator zu verwenden. Das bedeutet, dass der Produktionsprozess im Zweiphasengebiet des Phasendiagramms beginnt. In diesem Gebiet sind max. 11 Ma% des AS in der Harnstoffschmelze löslich. Der Rest liegt als Feststoff (Kristalle) vor. Durch die Zugabe des Al wird die Kristallisationstemperatur um $\Delta T_{\text{max}}=14 \text{ K}$ herabgesetzt. Anhand der bisher vorliegenden Ergebnisse ist das optimale Al-Operationsfenster zwischen 0,7 und 0,9 Ma%.

Die Druck- und Abriebfestigkeit des Düngers wird durch den AS-Gehalt erhöht. Die AS-Teilchengröße hat keinen Einfluss. Weiterhin wurde deutlich, dass die Druck- und Abriebfestigkeit des Düngers durch das Al bzw. das gebildete $\text{Al}(\text{OH})_3$ gesteigert wird.

Die Viskositätsuntersuchungen zum Einfluss des Al beweisen eine suspensionsstabilisierende Wirkung des Al, wodurch die Suspensionsviskosität verringert wird. Dafür verantwortlich ist das während des Schmelzvorgangs gebildete $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die minimale Viskosität wird für 0,4 Ma% erzielt.

Als Fazit der Arbeit bleibt festzuhalten, dass aus heutiger Sicht und aufgrund der vorliegenden Ergebnisse speziell zur Problematik der Rauheit, der Beschichtbarkeit und der letztendlich damit verbundenen Lagerstabilität der Düngergranalien die Zweckmäßigkeit der Methode der Wirbelschicht-Sprühgranulation zur Herstellung von Düngergranalien in Frage zu stellen ist. Eine Alternative scheint das Verfahren des Pastillierens darzustellen, welches im Rahmen dieser Arbeit als Laborapparatur zur Herstellung von reproduzierbar runden Düngerpellets eingesetzt wurde. Dieses Verfahren gewinnt in der Industrie seit 1980 immer mehr an Bedeutung und etabliert sich zunehmend als ein Verfahren zur Granulation, um Produkte durch Verfestigung von Schmelzen in die gewünschte Handelsform (rund, monodispers, staubfrei) zu bringen.

7. Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben:

		Einheit
A	Koeffizient in Gl. 4.1-5 und Gl. 4.1-6	-
A_1	Koeffizient in Gl. 4.1-7	N
A_2	Koeffizient in Gl. 4.1-7	N
d	Diagonale, Durchmesser	mm
d_{gr}	größter Durchmesser	mm
d_{kl}	kleinster Durchmesser	mm
d_p	Partikeldurchmesser	mm
\bar{d}_p	mittlerer Partikeldurchmesser	μm
d_s	Durchmesser Feststoffteilchen	mm
d_1	Diagonale 1	mm
d_2	Diagonale 2	mm
F	Kraft	N
F_D	Druckfestigkeit	N/Pellet
g	Fallbeschleunigung	m/s^2
ΔG	Änderung der freien Energie	J
ΔG_{krit}	kritische Keimbildungsenergie	J
ΔG_O	Änderung der freien Oberflächenenergie	J
ΔG_V	Änderung der freien Volumenenergie	J
H_V	Vickershärte	N/mm^2
Δh_s	Schmelzenthalpie	J/g, J/mol
k	Durchmesserverhältnis	-
n	Koeffizient in Gl. 5.1-1	-
p	Druck	Pa
ρ	Koeffizient in Gl. 4.1-7	-
r	Radius	m
r_{krit}	kritischer Keimradius	μm
R	universelle Gaskonstante	J/K mol
R^2	Bestimmtheitsmaß	-
t	Koeffizient in Gl. 4.1-5 und Gl. 4.1-6	Ma%, μm
t_R	Rührzeit	min
t_T	Temperungszeit	min
T	Temperatur, Temperatur der unterkühlten Schmelze	$^{\circ}\text{C}$
T_{eut}	eutektische Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_i	Temperatur an der fest/flüssig Phasengrenzfläche	$^{\circ}\text{C}$
T_s	Schmelztemperatur	$^{\circ}\text{C}$

T_T	Temperungstemperatur	°C
ΔT_{\max}	maximale Temperaturdifferenz	K
ΔT_{\min}	minimale Temperaturdifferenz	K
x	Massenanteil, Molanteil	Ma%, Mol%
x_0	Koeffizient in Gl. 4.1-5	Ma%
y	Molverhältnis	-

griechische Buchstaben:

		Einheit
δ_S	strukturelle fraktale Dimension	-
δ_T	texturale fraktale Dimension	-
γ	Oberflächenspannung	N/m
η	dynamische Viskosität	Pa·s
η_0	Koeffizient in Gl. 4.1-5 und Gl. 4.1-6	Pa s
η^*	komplexe Viskosität	Pa·s
φ	relative Luftfeuchtigkeit	%
θ	Kontaktwinkel	°
ρ_l	Flüssigkeitsdichte	kg/m ³
ρ_s	Feststoffdichte	Kg/m ³
v_l	Volumenfraktion der flüssigen Phase	-

Abkürzungen

abs.	absolut
äqu.	äquivalent
Al	Aluminiumsulfathydrat ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$)
AS	Ammoniumsulfat
CPP	kumulative Partikelgrößenverteilung (engl. Cumulative Percent of Particles)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
H	Harnstoff
LM	Lichtmikroskop
norm.	normiert
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie

8. Literaturverzeichnis

- [Bal06] Ballmann, C.: *Entwicklung und Charakterisierung halbfester Zubereitungen auf der Basis von Triglyceriden*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Online-Veröffentlichung: <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?Idn=980882931>, Deutsche Nationalbibliothek, 2006.
- [Bay93] Bayvel, L., Orzechowski, Z.: *Liquid Atomization*, Taylor & Francis, Washington 1993.
- [Bey91] Beyer, H., Walter, W.: *Lehrbuch der organischen Chemie*, 22. Ed., S. Hirzel, Stuttgart 1991.
- [Böh00] Böhme, G.: *Strömungsmechanik nichtnewtonscher Fluide*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart 2000.
- [Bri16] Bridgman, P. W.: *Polymorphism at High Pressures*, Proc. Am. Aca. Sc., 52 (1916) 3, 106-110.
- [Bri65] Brice, J. C.: *Growth of Crystals from the Melt*, North-Holland, Amsterdam 1965.
- [Bri95] Brittain, H.G.: *Physical Characterization of Pharmaceutical Solids*, Marcel Dekker, New York 1995.
- [Brö04] Bröckel, U., Hahn, C.: *Product Design of Solid Fertilizers*, Chem. Eng. Res. Des., 82 (2004) A11, 1453-1457.
- [Brö06] Bröckel, U., Wahl, M., Kirsch, R., Feise, H. J.: *Formation and Growth of Crystal Bridges in Bulk Solids*, Chem. Eng. Technol., 29 (2006) 6, 691-695.
- [Buc75] Buchner, A.: *Düngemittel – Geschichtliches*, in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Band 10, eds. Bartholome, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., Weigert, W. M., 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975, 202-203.
- [Bun08] Bundesarbeitskreis Düngung im Industrieverband Agrar (IVA): *Mineraldünger – Baustein nachhaltiger Landwirtschaft*, <http://www.duengung.net/infomaterial.asp>, 01.12.08
- [Bül99] Bülau, H. C.: *Zum Aufreinigungspotential pastillierter Schmelzen*, Dissertation, Universität Bremen, Shaker Verlag, Aachen 1999.
- [Car08] Carl, H.: *Hightech ernten – vom Acker!*, Evonik-Magazin, 4 (2008), 18-23.
- [Chi03] Chianese, A., Parisi, M.: *Kinetics: Fundamentals of Nucleation and Crystal Growth*, in Melt Crystallization: Fundamentals, Equipment and Applications, eds. Ulrich, J., Glade, H., Shaker Verlag, Aachen 2003, 41-69.

- [Cor86] Corominas, L. F., Navarro, R. A., Rojas, P., Cruz, J. L.: *Determination of Biuret in Urea and Mixed Fertilizers by Cupric Ion Selective Electrode*, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 69 (1986) 1, 119-122.
- [Din00] Ding, M. S., Xu, K., Jow, T. R.: *Phase Diagram of EC-DMC Binary System and Enthalpic Determination of its Eutectic Composition*, J. Therm. Anal. Calorim., 62 (2000) 177-186.
- [Dom94] Domke, W.: *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, Cornelsen Verlag, Berlin 1994.
- [Dom98] Domo EG-Sicherheitsdatenblatt: *Ammoniumsulfat*, 1998.
- [Dut02] Dutzi, S.: *Measurement of Physical Characteristics of Fertilisers and their Influence on Handling and Application*, Proceedings No. 489, International Fertiliser Society, Brüssel 2002.
- [Eur08] European pharmacopoeia, Online-Version 6.2:
http://online6.edqm.eu/ep602/#doc_43_of_431, 06.06.2008.
- [Far68] Farris, R. J.: *Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data*, Trans. Soc. Rheology, 12 (1968) 2, 281-301.
- [Fuc01] Fuchs, M., Wozniak, H., Michel, H.-J., Niclas, H.-J.: *Results of the Use of a New Nitrogen/Sulphur Fertilizer in Agricultural Crops*, in Proc. of the 12th Int. World Fertil. Congress, Beijing, China 2001, 1212-1218.
- [Fun08] Funke, Z.: *Privatmitteilung*, 2008.
- [Gah97] Gahn, C., Mersmann, A.: *Theoretical Prediction and Experimental Determination of Attrition Rates*, Trans. IChemE., 75 (1997) A, 125-131.
- [Gie06] Giesche, H.: *Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview*, Part. Part. Syst. Charact., 23 (2006) 9-19.
- [Gir95] Giron, D.: *Thermal Analysis and Calorimetric Methods in the Characterisation of Polymorphs and Solvates*, Thermochimica Acta, 248 (1995) 1-59.
- [Gla89] Glaser, H.: *Das Zerstäuben von Suspensionen mit Ein- und Zweistoffdüsen*, Dissertation, Universität Essen, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 7 Nr. 166, VDI-Verlag, Düsseldorf 1989.
- [Gol03] Goldstein, J.: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, third edition, Kluwer Academic/Plenum, New York 2003.
- [Goo00] Goodwin, J. W., Hughes, R. W.: *Rheology for Chemists – An Introduction*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2000.
- [Gop06] Gopalakrishnan, V., Zukoski, C. F.: *Viscosity of Hard-Sphere Suspensions: Can We Go Lower?*, Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006) 6906-6914.
- [Gra82] Grassmann, P.: *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*, 3. Auflage, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main 1982.

- [Här99] Härdter, R., Maibaum, W., Ross, M.: *Time to Take Centre Stage*, Fertilizer International, 371 (1999) 43-45.
- [Hem89] Hemminger, W. F., Cammenga, H. K.: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin 1989.
- [Hen83] Henderson, C. B., Scheffee, R. S.: *The Optimum Particle-Size Distribution of Coal for Coal-Water Slurries*, Am. Chem. Soc., Fuel Chem., 28 (1983) 1-9.
- [Hol85] Holleman, A. F., Wiberg, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 33. Auflage, de Gruyter, Berlin 1985.
- [Höh03] Höhne, G. W. H., Hemminger, W. F., Flammersheim, H.-J.: *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin 2003.
- [Jas] Jasche, K., Niclas, H.-J.: *Privatmitteilung*, SKWP.
- [Jas05] Jasche, K., Niclas, H.-J.: *Düngemittel*, in Winnacker/Küchler Chemische Technik: Prozesse und Produkte Band 8, ed. Dittmeyer, R., 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2005, 119-211.
- [Kaa63] Kaasenbrood, P. J. C., van den Berg, P. J., Revallier, L. J.: *Biuret Formation in the Manufacture of Urea*, J. Agric. Food Chem., 11 (1963) 1, 39-43.
- [Kai70] Kaiser, G., Kaiser, H.: *Pastillieren*, Verfahrenstechnik, 4 (1970) 9, 390-394.
- [Kal95] Kallies, B.: *Zur gezielten Suspensionserzeugung für die Konfektionierung von Schmelzen*, Dissertation, Universität Bremen 1996.
- [Kay89] Kaye, B. H.: *A Random Walk through Fractal Dimensions*, 1st ed. VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989.
- [Kha84] Khattab, F. I., Al-Ragehy, N. A., Ahmad, A. K. S.: *Thermal Analysis of Urea, Fatty Acids, and their Adducts*, Thermochimica Acta, 73 (1984) 47-66.
- [Kin97] Kindratenko, V.: *Development and Application of Image Analysis Techniques for Identification and Classification of Microscopic Particles*, Dissertation, Universität von Antwerpen, Online-Veröffentlichung: <http://www.ncsa.uiuc.edu/~kindr/phd/index.html>, 1997.
- [Kön03] König, A.: *Phase Diagrams*, in Melt Crystallization: Fundamentals, Equipment and Applications, eds. Ulrich, J., Glade, H., Shaker Verlag, Aachen 2003, 7-40.
- [Kre75] Kremser, K.: *Düngemittel – Lagerung und Versand*, in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Band 10, eds. Bartholomé, E., Bieker, E., Hellmann, H., Ley, H., Weigert, W. M., 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975, 241-244.

- [Kru93] Kruse, M.: *Zur Modellierung der Wachstumskinetik in der Lösungskristallisation*, Dissertation, Universität Bremen, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 309, VDI-Verlag, Düsseldorf 1993.
- [Kun70] Kundler, P.: *Mineraldüngung*, Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin 1970.
- [Len71] Lenk, R. S.: *Rheologie der Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, München 1971.
- [Lif99] Lifshin, E.: *X-ray Characterization of Materials*, Wiley-VCH, Weinheim 1999.
- [Löf07] Löffler, R., Niclas, H.-J.: *Privatmitteilung*, SKWP 2007.
- [Lüc98] Lück, E., Kuhnert, P.: *Lexikon Lebensmittelzusatzstoffe*, 2. Auflage, Behr's Verlag, Hamburg 1998.
- [Man72] Mann, Jr., H. C.: *Production of Urea-Ammonium Sulfate*, US Patent 3 785 796, 1972.
- [Man77] Mandelbrot, B. B.: *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman and Company, New York 1977.
- [Mat69] Matz, G.: *Kristallisation – Grundlagen und Technik*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- [Mat77] Matsuoka, M.: *Solid Liquid Phase Equilibria of Binary Organic Mixtures*, Bunri Gijutsu, 7 (1977) 245-249.
- [Mee96] Meessen, J. H., Petersen, H.: *Urea*, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Band A27, eds. Elvers, B., Hawkins, S., 5. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996, 333-365.
- [Mik90] Mikkelsen, R. L.: *Biuret in Urea Fertilizer*, Fertil. Res., 26 (1990) 311-318.
- [Mul01] Mullin, J. W.: *Crystallization*, fourth edition, Butterworth-Heinemann, Oxford 2001.
- [Mul04] Mulhelm, B.: *Einfluss der Feststoffbeladung (Größe und Konzentration) auf die Zerstäubung von Suspensionen mittels einer extern mischenden Zweistoffdüse*, Dissertation, Universität Bremen, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 810, VDI-Verlag, Düsseldorf 2004.
- [Mye02] Myerson, A. S.: *Handbook of Industrial Crystallization*, second edition, Butterworth-Heinemann, Boston 2002.
- [Onl08] Online-Lexikon der Physik: *Kompositmaterialien*, <http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/physik/8237>, 08.01.2009.
- [Pac07] Pachulski, N.: *Herstellung von pharmazeutischen Tablettenkörpern mit einem Gefrierguss- / Sol-Gel-Prozess*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Shaker Verlag, Aachen 2007.

- [Pah95] Pahl, M., Gleißle, W., Laun, H.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, 4. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf 1995.
- [Pal99] Pal, R.: *Rheology of Blends of Suspensions and Emulsions*, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 5005-5010.
- [Poe08] van de Poel, J., Baeder, A.: *Rotoform Urea Pastilles: The Sustainable Premium Urea Product*, 11th Stamicarbon Urea Symposium, paper 15, http://www.stamicarbon.com/publi_presen/_media/symp08_paper15.pdf, Noordwijk 30.12.08.
- [Por] POROTEC GmbH: *Bedienungsanleitung PASCAL 140/240/440*.
- [Pot08] Potthoff, M.: *Innovative Ammonia Emission Reductions*, Nitrogen+Syngas, 294 (2008) July-August, 39-41.
- [Rad05] Radics, U., Niclas, H.-J., Reinhardt, P., Löffler, R., Niendorf, K., Wachsmuth, H.-J., Friedrich, H.-J., Lange, H.: *Verfahren zur Herstellung von Dicyandiamid und 1,2,4-Triazol als Nitrifikationshemmer enthaltenden Düngemittelgranulaten auf Harnstoffbasis*, DE Patent 103 42 551 A1, 2005.
- [Red58] Redemann, C. E., Riesenfeld, F. C., La Viola, F. S.: *Formation of Biuret from Urea*, Ind. Eng. Chem., 50 (1958) 4, 633-636.
- [Rit02] Ritschel, W. A.: *Die Tablette: Handbuch der Entwicklung, Herstellung und Qualitätssicherung*, ECV-Editio-Cantor-Verlag, Aulendorf 2002.
- [Röm08] Römpp-Lexikon Chemie: Online-Version 3.1: <http://www.roempp.com/prod/index1.html>, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 06.06.2008.
- [Rub98] Rubinson, J. F., Rubinson, K. A.: *Contemporary Chemical Analysis*, Prentice-Hall, London 1998.
- [Rut91] Rutland, D. W.: *Fertilizer Caking: Mechanisms, Influential Factors, and Methods of Prevention*, Fertil. Res., 30 (1991) 99-114.
- [Sad91] Sadler, L. Y., Sim, K. G.: *Minimize Solid-Liquid Mixture Viscosity by Optimizing Particle Size Distribution*, Chem. Eng. Prog., (1991) 68-71.
- [Sal03] Saltzman, E. J., Schweizer, K. S.: *Transport Coefficients in Glassy Colloidal Fluids*, J. Chem. Phys., 119 (2003) 2, 1197-1203.
- [San07] Sangwal, K.: *Additives and Crystallization Processes – From Fundamentals to Applications*, Wiley, Chichester 2007.
- [Say01a] Sayan, P., Ulrich, J.: *Effect of Various Impurities on the Metastable Zone Width of Boric Acid*, Cryst. Res. Technol., 36 (2001) 4-5, 411-417.
- [Say01b] Sayan, P., Ulrich, J.: *Effect of Various Impurities on the Hardness of NaCl Crystals*, Cryst. Res. Technol., 36 (2001) 11, 1253-1262.

- [Sch74] Schepers, B., Neuwinger, H.D., Sroka, R.: *Aluminiumoxid*, in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Band 7, eds. Bartholomé, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1974, 293-332.
- [Sch77] Schubert, H., Heidenreich, E., Liepe, F., Neeße, T.: *Mechanische Verfahrenstechnik*, 3. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977.
- [Sch00] Schwister, K.: *Taschenbuch der Verfahrenstechnik*, Carl Hanser Verlag, München 2000.
- [Sch06] Schnabel, R.: *Privatmitteilung*, 2006.
- [Sha06] Shaw, M. T., Liu, Z. Z.: *Single-Point Determination of Nonlinear Rheological Data from Parallel-Plate Torsional Flow*, Appl. Rheol., 16 (2006) 2, 70-79.
- [Shi87] Shirley, C. T., Truc, V.: *Atomization of Coal-Water Slurry using Twin-Fluid Jet Atomizer*, Fuel, 66 (1987) November, 1596-1602.
- [Son98] Son, S. Y., Kihm, K. D.: *Effect of Coal Particle Size on Coal-Water Slurry (CWS) Atomization*, Atomization Sprays, 8 (1998) 503-519.
- [Ste06] Stelzer, T., Ulrich, J.: *The Influence of Impurities in Feed Materials on Product Properties*, in Proc. of 13th BIWIC, eds. Jansens, P. J., ter Horst, J. H., Jiang, S., IOS Press, Amsterdam 2006, 43-50.
- [Ste07] Stelzer, T., Ulrich, J.: *Strategy to Improve the Shelf Life of Crystalline Fertilizers*, in Proc. of 14th BIWIC, eds. Lewis, A. E., Olson, C., IOS Press, Amsterdam 2007, 73-80.
- [Ste08a] Stelzer, T., Ulrich, J.: *Morphology and Shelf Life of a Crystalline Fertilizer – the Influence of Al(OH)₃*, in Proc. of 17th ISIC and 8th CGOM, eds. Jansens, P. J., Ulrich, J., 2008, Vol. 2, 1241-1248.
- [Ste08b] Stelzer, T., Ulrich, J.: *Steuerung der Lagerstabilität von Düngergranulien durch Additive?*, Chem. Ing. Tech., 80 (2008) 12, 1825-1830.
- [Tai] TA Instruments: *AR 2000 Bedienerhandbuch*.
- [Tam23] Tammann, G.: *Aggregatzustände*, 2. Auflage, Leopold Voss, Leipzig 1923.
- [The55] Theobald, H.: *Düngemittel – Lagerung, Verpackung* in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 6, ed. Foerst, W., 3. Auflage, Urban & Schwarzenberg, München 1955, 171-172.
- [The74] Theobald, H.: *Ammonium-Verbindungen*, in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Band 7, eds. Bartholomé, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1974, 514-530.
- [Tho72] Thompson, D. C.: *Fertiliser Caking and its Prevention*, Fertilizer Society, London (1972) 5-45.

- [Tit02] Titiz-Sargut, S., Ulrich, J.: *Influence of Additives on the Width of the Metastable Zone*, Cryst. Growth Des., 2 (2002) 5, 371-374.
- [Uhl90] Uhlemann, H.: *Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation*, Chem. Ing. Tech., 62 (1990) 10, 822-834.
- [Uhl97] Uhlemann, H.: *Die Wirbelschicht-Sprühgranulation: Eine neue Methode zur Aufarbeitung von Bio-Produkten*, VDI/GVC-Jahrbuch (1997), 316-333.
- [Uhl00] Uhlemann H., Mörl, L.: *Wirbelschicht-Sprühgranulation*, Springer, Berlin 2000.
- [Ulr88] Ulrich, J., Özüğuz, Y., Stepanski, M.: *Zur Begriffserklärung in der technischen Kristallisation*, Chem. Ing. Tech., 60 (1988) 6, 481-483.
- [Ulr90] Ulrich, J., Kruse, M.: *Hardness of Salts Used in the Industrial Crystallization*, in Crystallization as a Separations Process, eds. Myerson, A. S., Toyokura, K., American Chemical Society, Washington D. C. 1990, 43-54.
- [Ulr93] Ulrich, J., Kruse, M.: *Ultra-Micro-Hardness of Organic and Inorganic Crystals*, J. Phys. D: Appl. Phys., 26 (1993) 168-171.
- [Ulr94] Ulrich, J., Kallies, B.: *Konfektionierung durch Erstarrung von Tropfen*, Chem. Techn., 46 (1994) 4, 229-234.
- [Ulr02a] Ulrich, J., Bülau, H. C.: *Melt Crystallization*, in Handbook of Industrial Crystallization, eds. Myerson, A. S., second edition, Butterworth-Heinemann, Boston 2002, 161-179.
- [Ulr02b] Ulrich, J.: *Crystallization*, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 8, eds. Kirk, R. E., Othmer, D. F., Wiley-VHC, Weinheim 2002, 95-147.
- [Ulr03] Ulrich, J.: *Introduction*, in Melt Crystallization: Fundamentals, Equipment and Applications, eds. Ulrich, J., Glade, H., Shaker Verlag, Aachen 2003, 1-6.
- [Urm81] Urmann, E.: *Zusatzmittel zur Verbesserung der Eigenschaften von Leichtbeton sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Leichtbetons*, DE 29 38 338 A1, 1981.
- [Vog80] Vogel, L., Schuberth, H.: *Einige physikalisch-chemische Stoffdaten des Harnstoffs in der Nähe seines Schmelzpunktes*, Chem. Techn., 32 (1980) 3, 143-144.
- [Voi06] Voigt, R., Fahr, A.: *Pharmazeutische Technologie – Für Studium und Beruf*, 10. Auflage, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart 2006.
- [Wah06] Wahl, M.: *Caking of Urea Prills*, Chem. Eng. Technol., 26 (2006) 6, 674-678.

- [Was21] Washburn, E. W.: *Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 7 (1921) 4, 115-116.
- [Wei93] Weipert, D., Tscheuschner, H.-D., Escher, F., Windhab, E.: *Rheologie der Lebensmittel*, Behr's Verlag, Hamburg 1993.
- [Wei08] Weißgüttel, U.: *Privatmitteilung*, 2008.
- [Wel75] Welte, E., Timmermann, F.: *Düngemittel – Pflanzenernährung*, in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Band 10, eds. Bartholomé, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., Weigert, W. M., 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975, 203-219.
- [Wer03] Wernecke, R.: *Industrielle Feuchtemessung*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [Wes92] West, A. R.: *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim 1992.
- [Wes98] Westermarck, S., Juppo, A. M., Kervinen, L., Yliruusi, J.: *Pore Structure and Surface Area of Mannitol Powder, Granules and Tablets Determined with Mercury Porosimetry and Nitrogen Adsorption*, Eur. J. Pharm. Biopharm., 46 (1998) 61-68.
- [Wol80] Wolf, F., Gaedeke, R., Jasche, K., Oertel, M.: *Verfahren zur Herstellung von granuliertem Harnstoff*, DD 145 367 – DD 145 369, 1980.
- [Zei] Carl Zeiss AG: *Gebrauchsanleitung: Mikrohärteprüfer mit Videomeßeinrichtung MHT-4*.
- [Zog93] Zogg, M.: *Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik*, 3 Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart 1993.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Dipl.-Ing. Torsten Stelzer
Geburtsdatum: 19.08.1979
Geburtsort: Halle (Saale)

09/86 – 07/98	Schule, Halle (Saale)
10/98 – 07/05	Studium der Verfahrenstechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
11/99 – 09/00	Zivildienst im Physiologisch Chemischen Institut der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
08/05 – 08/08	Promotionsstudent an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Verfahrenstechnik/Thermische Verfahrenstechnik
10/05 – 08/08	Stipendiat des Agrochemischen Instituts Piesteritz e.V.
seit 09/08	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Verfahrenstechnik/Thermische Verfahrenstechnik

Torsten Stelzer