

Aus der Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Wissenschaftsbereich Technische Chemie
(Leiter des Wissenschaftsbereiches: Prof. Dr. F. Wolf)

Zur Beeinflussung des Gefüges von Harnstoffprills durch Abkühlung von Schmelztropfen unter definierten Ausströmbedingungen

Teil 1

Von Rudolf Gaedeke, Friedrich Wolf und Rita Otto

Mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 15. Mai 1983)

1. Einleitung

Ein wesentliches Kriterium für die Beurteilung der Lagerfähigkeit eines Düngemittels stellt die Erhaltung der Freifließbarkeit dar, die über einen Lagerungszeitraum von neun Monaten gewährleistet sein muß. Als bedeutsame Faktoren, die den Grad der Verhärtung beeinflussen können, müssen der Wassergehalt des Produktes, die Wasseraufnahme durch Hygroskopizität, Klimaschwankungen, Kornspektrum und Kornform sowie die mechanische Stabilität der Prills angeführt werden. Zur Verminderung der Hygroskopizität der Prills dient die in der Praxis angewandte Methode zur Konditionierung des Harnstoffs, wobei durch Oberflächenbehandlung eine Abschirmung der Oberfläche gegen die Feuchtigkeit erreicht wird. Dies gilt auch für andere Düngemittel.

Das Zerschneiden von Harnstoffprills bei mechanischen Beanspruchungen während der Lagerung und des Transportes kann jedoch durch eine Oberflächenbehandlung nicht vermieden werden, weil es sich bei den Prills um polykristalline Aggregate handelt, deren Festigkeit in erster Linie vom Gefüge, also von der Zahl und Größe der Kristallite und ihrer Anordnung im Prill handelt. Will man Harnstoffprills mit hoher Stabilität erzeugen, müssen Kristallisationsbedingungen gewählt werden, die entsprechende Gefüge im Prill bewirken.

Für die Untersuchung der Kristallisationsvorgänge wurden hängende Harnstoffschmelztropfen herangezogen. Ziel war es, diese Schmelztropfen einem Luftstrom mit definierter Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit auszusetzen, das Abkühlverhalten zu analysieren und aus den resultierenden Prillgefügen möglicherweise optimale Parameter für die industrielle Harnstoffproduktion abzuleiten.

2. Methodik

2.1. Aufbau der Apparatur und Versuchsablauf

Da nach Berechnung von Kucerjavyj und Lebedev (1970) zur Abkühlung eines Harnstoffprills von 2 mm Durchmesser mit einer Anfangstemperatur von 140 °C auf 50 °C Endtemperatur bei einer Lufttemperatur von 20 °C eine Fallhöhe von 37,4 m im Gegenluftstrom notwendig ist, mußte nach einer anderen Lösung der Gestaltung des Abkühlvorganges gesucht werden. Der Harnstoffschmelztropfen wurde deshalb ähnlich Ranz und Marshall jr. (1952) an der Lötstelle eines 0,2 mm starken NiCr-Ni-Thermo-

elementes aufgehängt, wodurch seine Temperatur-Zeit-Abkühlungskurve erfasst werden konnte. Zur Erzeugung des Schmelztropfens diente eine speziell hierfür entwickelte Heizvorrichtung (Abb. 1).

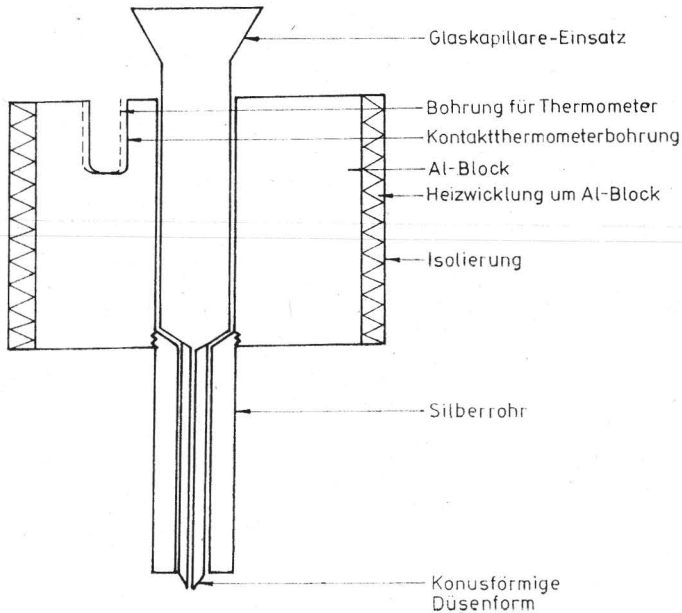


Abb. 1. Schematische Darstellung der Schmelzapparatur

Bei jedem Versuch wurden etwa 50 mg „Harnstoff reinst“ im Glaskapillare-Einsatz aufgeschmolzen. Beim Verlassen der konusförmigen Düse (lichte Weite 1,336 mm) besaß die abtropfende Schmelze eine Temperatur von 135 bis 145 °C. Ähnlich wie bei Ranz und Marshall (1952) wurden die Schmelztropfen an der Lötstelle eines unmittelbar unter der Kapillaren befindlichen 0,2 mm starken NiCr-Ni-Thermoelementes aufgehängt und die zeitliche Änderung der Tropfentemperatur über einen Einfachlinienschreiber aufgezeichnet. Thermoelement und Tropfen befanden sich in einem Anströmröhr, in dem ein Luftstrom mit verschiedenen Geschwindigkeiten, Temperaturen und relativen Luftfeuchten erzielt werden konnte. Eine schematische Übersicht der gesamten Versuchsanordnung vermittelt Abb. 2.

Einige Versuche wurden unter Zusatz von 0,1 Gew.-% Polyvinylalkohol bzw. Ammoniumsulfat zur Harnstoffprobe wiederholt (modifizierte Schmelzen). Die am Thermoelement erstarrten Tropfen wurden vom Thermoelement abgelöst, ihre Masse bestimmt und dann den mikroskopischen Untersuchungen zugeführt.

2.2. Mikroskopische Untersuchungen

Zunächst wurde die Tropfenform mit Hilfe eines Cytoplast SM XX im Auflicht untersucht. Für jeden Tropfen wurden Länge und Breite des sich der Luftströmung bietenden Querschnittes gemessen. Das „Dünnschleifen“ der Tropfen bis zu einer Stärke von 20 μm erlaubt bei mikroskopischer Betrachtung einen genauen Einblick in den inneren Aufbau und die Verwachsungsverhältnisse. Zu diesem Zweck wurden die Tropfen orientiert in Polyester 66/Schkopau eingebettet und bis auf 2/10 bis 3/10 mm

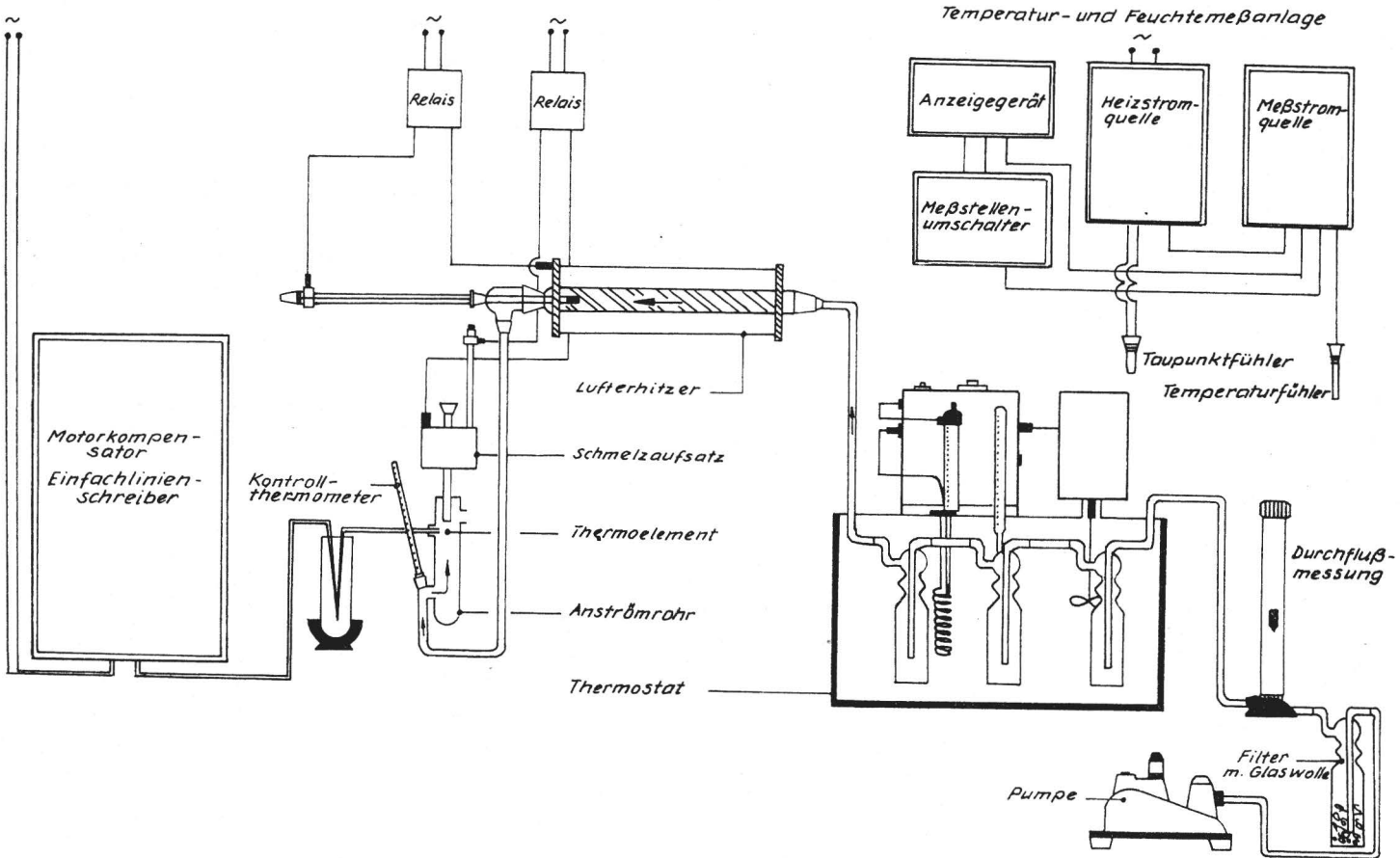


Abb. 2. Schema der Versuchsanparatur

Stärke dünn geschliffen. Die Dünnschliffe wurden der Betrachtung im Durchlicht mit dem Polarisationsmikroskop Polmi A unterzogen, die mit linear polarisiertem Licht im orthoskopischen und im konoskopischen Strahlengang erfolgte. Zur Charakterisierung der Struktur der erzeugten polykristallinen Aggregate wurden solche Eigenschaften wie absolute Korngröße, Kornverteilung, Kornform und Kornbindung untersucht. Im Hinblick auf die Textur wurden die Raumerfüllung der Körner im Aggregat und deren räumliche Orientierung bestimmt. Bei der mikroskopischen Durchsicht der Dünnschliffpräparate wurde jeder einzelne Tropfen einer Versuchsserie nach den genannten Eigenschaften beurteilt und diese mit den Ergebnissen aus der Aufzeichnung der Abkühlkurve im Zusammenhang betrachtet.

3. Ergebnisse

Es wurde für jeden Tropfen eine Abkühlkurve erhalten, wie sie in Abb. 3 schematisch dargestellt ist. Der Tropfen wird bis zur Kristallisationsanfangstemperatur T_{KA} abgekühlt, die stets unter dem Schmelzpunkt liegt; er kristallisiert aus, wodurch die Temperatur nochmals bis zur maximalen Kristallisationstemperatur T_M ansteigt, und wird dann bis auf Umgebungstemperatur weiter abgekühlt. Die Differenz zwischen Schmelztemperatur und Kristallisationsanfangstemperatur wird allgemein als Unterkühlung, die Differenz zwischen T_M und T_{KA} wurde von uns als Peakhöhe T_P bezeichnet.

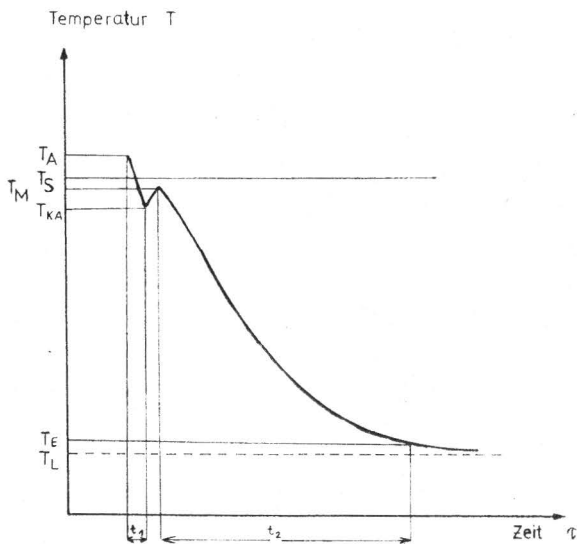


Abb. 3. Darstellung einer Abkühlkurve (mit Kristallisation)

Für den Abschnitt der Kühlung des flüssigen Tropfens von T_A bis T_{KA} sowie für den Abschnitt der Kühlung des erstarrten Tropfens von T_M bis T_E wurden jeweils die Wärmeübergangszahlen α_1 und α_2 für den Tropfen berechnet. Sie liegen in dem nach Hoek (1962) zu erwartenden Bereich $< 100 \text{ J/K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}$.

Die Untersuchung des Einflusses von Unterkühlung der Schmelze sowie Reynoldszahl, Temperatur und relative Feuchtigkeit der Strömungsluft auf die Wärmeübergangszahlen erbrachte folgende Resultate:

Bei Auswertung der jeweils 15 Einzelversuche unter konstanten Versuchsbedingungen ergab sich meistens eine Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl α_1 von der

Unterkühlung ΔT_U , wobei α_1 mit Zunahme von ΔT_U steigt. Für die Wärmeübergangszahl des 2. Abschnitts (α_2) zeigte sich keine Abhängigkeit von der Unterkühlung, so daß es durch die solitäre Beeinflussung der α_1 -Zahlen durch die Unterkühlung zu einer Veränderung der Beziehung $\alpha_1 > \alpha_2$ kommen kann, wie sie in der Literatur beschrieben wird (1957, 1972, 1965, 1962, 1923).

Bei Unterkühlungen kleiner 18 K ist das Verhältnis $\alpha_1 / \alpha_2 < 1$. Für modifizierte Schmelzen gilt das Verhältnis $\alpha_1 / \alpha_2 < 1$, wenn $\Delta T_U < 20$ K (bei Zusatz von PVA) und wenn $\Delta T_U < 26$ K (bei Zusatz von Ammoniumsulfat). Abb. 4 gibt eine Darstellung. Somit scheinen niedrige Unterkühlungen verzögernd auf den Abkühlungsvorgang des flüssigen Tropfens zu wirken, was möglicherweise praktische Konsequenzen für die Fallhöhe des Harnstoffprills hat.

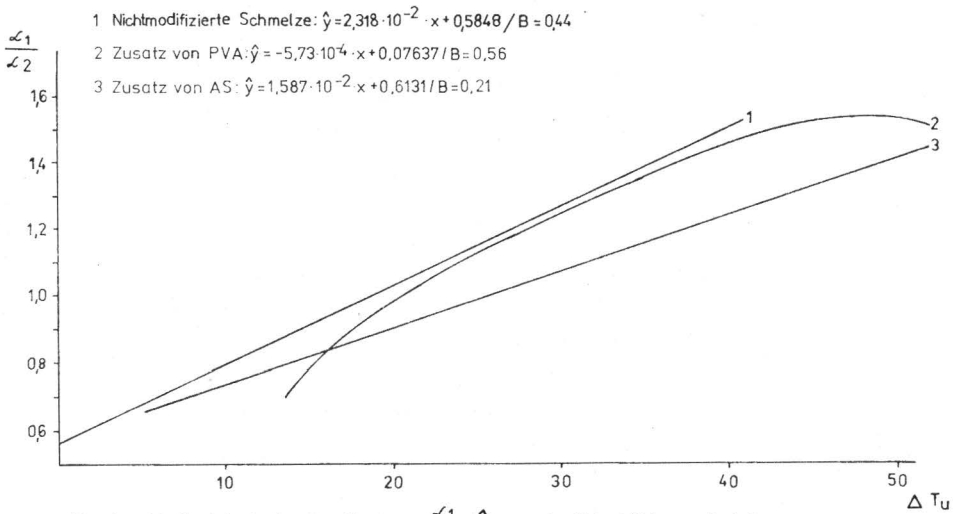


Abb. 4 Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ (\hat{y}) von der Unterkühlung ΔT_U (x) nach Modell $\hat{y} = ax^2 + bx + c$

Die Untersuchung, in welcher Weise die Unterkühlung von den Parametern der Strömungsluft abhängt, ergab, daß bei höheren Reynoldszahlen ($Re \sim 140$) die Unterkühlung relativ gering ist (ΔT_U zwischen 14 und 24 K), aber keinerlei Abhängigkeit von Temperatur und Feuchtigkeit vorliegt. Die Anwendung von PVA als Zusatzstoff zur Harnstoffschmelze führte zu deutlichen Erhöhungen der Unterkühlung.

Die Wärmeübergangszahlen der Versuche bei Luftströmungsgeschwindigkeiten $Re \sim 140$ steigen mit zunehmender Temperatur und abnehmender relativer Feuchte der Luft an. Bei niedrigeren Re -Zahlen (Re etwa 90 bzw. 40) wirkten sich unterschiedliche Unterkühlungen störend auf die Untersuchung der Abhängigkeit von Temperatur und Feuchtigkeit aus.

Wie erwartet, steigen die Wärmeübergangszahlen beider Abschnitte mit Erhöhung der Reynoldszahl an. Dies trifft auch für die Wärmeübergangszahlen der Versuche mit modifizierten Schmelzen zu. Aus den Wärmeübergangszahlen α_1 und α_2 wurden entsprechende Nusseltzahlen Nu_1 und Nu_2 berechnet und in bezug auf die Größenordnung mit theoretisch berechneten Nusseltzahlen nach

- Williams (1942): $Nu = 0,33 \cdot Re^{0,6}$
- Ranz und Marshall jr. (1952): $Nu = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{0,33}$

$$\text{--- Brauer und Sucker (1976):} \quad \text{Nu} = 2 + f_K \cdot \frac{(\text{Re} \cdot \text{Pr})^{1,7}}{1 + (\text{Re} \cdot \text{Pr})^{1,2}}$$

$$\text{mit } f_K = \frac{0,66}{[1 + (0,84 \cdot \text{Pr}^{1/6})^3]^{1/3}}$$

$$\text{--- Gorbis (1964):} \quad \text{Nu} = 0,37 \cdot \text{Re}^{0,6} \cdot \text{Pr}^{0,5}$$

$$\text{--- Ivanov et al. (1974):} \quad \text{Nu} = 0,65 \cdot \text{Pe}^{0,5} \cdot (1 + \mu'/\mu'')^{-0,5}$$

verglichen. Die Abschätzung ergab, daß möglicherweise die von Gorbis und Williams aufgestellten Kriteriengleichungen geeignet wären, den Wärmeübergang vom erstarrten Harnstofftropfen an die Luftströmung zu beschreiben. Hinsichtlich des Einflusses von Temperatur und relativer Luftfeuchte müßten sie eine Erweiterung erfahren, was allerdings weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muß. Der Wärmübergang vom flüssigen Harnstofftropfen an die Luftströmung kann möglicherweise durch die Gleichung von Ivanov beschrieben werden.

Die mikroskopischen Untersuchungen der Gefüge der erstarrten Tropfen ergaben, daß ein Teil der Versuche zu mittel- bis grobkörnig ausgebildeten Gefügen geführt hatte, die als Voraussetzung zur Erzielung guter mechanischer Eigenschaften der Prills erachtet werden.

Es zeigte sich, daß relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur der Luft keinen Einfluß auf die Gefügeausbildung ausüben. Der Einfluß der Unterkühlung auf die Gefügeausbildung erwies sich als dominierend; sie beeinflusst bei Schmelzkristallisation wesentlich die Keimbildungs- als auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit, die in der Abkühlkurve indirekt durch die Peakhöhe angezeigt wird. Ein Schwellwert für positiv zu bewertende Gefüge (mittel- bis grobkörnig, verzahnt) bei Versuchen aus nichtmodifizierten Schmelzen liegt bei einer Unterkühlung von 20 K.

Bei Versuchen mit Modifizierung der Schmelze konnten für Tropfen mit positiv zu bewertendem Gefüge in Einzelfällen auch Unterkühlungen mit Werten über 20 K gemessen werden. Dies deutet auf eine Erhöhung des Schwellwertes von Unterkühlungen bei gleichzeitig vorteilhaften Gefügen durch modifizierte Schmelzen, zumal die Zusatzstoffe unter den ohnehin günstigen Bedingungen (hohe Re-Zahl) durch Kornzahlverminderung verstärkt positiv wirken.

4. Diskussion

Betrachtet man die Ergebnisse im Zusammenhang, so wird der bedeutende Einfluß der Unterkühlung der Schmelze sowohl auf den Wärmeübergang von schmelzflüssigen Harnstofftropfen an die Luftströmung als auch auf die Gefügeausbildung im Tropfen sichtbar. Zur Erzielung mittel- bis grobkörnig ausgebildeter Gefüge im erstarrten Tropfen ist eine Unterkühlung bis maximal 20 K anzustreben. Im Interesse der Herstellung von Prills mit guten Lager- und Transporteigenschaften wäre durch Einhalten dieses Unterkühlungsbereiches mit einem verminderten Wärmeübergang zu rechnen, da die Wärmeübergangszahl α_1 des schmelzflüssigen Tropfens bei geringer Unterkühlung ($\Delta T_U < 18$ K) gegenüber der des festen Tropfens vermindert ist. Die Modifizierung der Schmelze durch Zusatz von Polyvinylalkohol oder Ammoniumsulfat bietet die Möglichkeit, höhere Unterkühlungen zuzulassen bei gleichzeitig noch vorteilhaften Gefügeausbildungen.

Ein ähnliches Ergebnis bezüglich des Einflusses der Unterkühlung auf die Gefügeausbildung im Prill ist in der Literatur (1975) beschrieben worden. Es wurde ebenfalls der Einfluß der Eigenschaften der Luft auf Abkühlung und Gefügeausbildung von Harnstoffschmelztropfen untersucht, wobei sich herausstellte, daß bei feuchter Luft große Unterkühlungen auftreten, während in trockener Luft der durch die Arbeit des

Schrappers im Prillturm entstehende Harnstoffstaub voll wirksam wird und zu geringen Unterkühlungen führt, die in den Prills Gefüge mit großen länglichen, willkürlich angeordneten Kristallen hervorrufen. Es werden allerdings keine Zahlenangaben zur Unterkühlung, die aus der Zeit bis zur Kristallisation berechnet worden ist, gegeben, so daß ein Vergleich nicht möglich ist.

Unsere Untersuchungen zeigten jedoch keine derartige Abhängigkeit der Unterkühlung von Temperatur und Feuchtigkeit der Luft, weil stets gleichbleibend staubfrei gearbeitet wurde, so daß unsere Ergebnisse der These von der Wirksamkeit von Harnstoffstaub als Keimbildner im Prillturm bei Luft nicht widersprechen.

So bleibt zusammenfassend festzustellen, daß es sich zur Erzielung eines mittel- bis grobkörnig verzahnt ausgebildeten Gefüges im Harnstofftropfen bei Anwendung einer nichtmodifizierten Schmelze als notwendig erweist, eine Unterkühlung bis maximal 20 K einzuhalten.

Als eine Möglichkeit zur Erreichung dieses Zieles würde sich möglicherweise die Anreicherung der Strömungsluft mit Harnstoffstaub in jenem Abschnitt des Prillturms anbieten, wo die Harnstofftropfen im schmelzflüssigen Zustand vorliegen. Zur Diskussion und weiteren Ausprüfung bezüglich der Beeinflussung der Unterkühlung und des Gefüges steht außerdem die Modifizierung der Schmelze durch verschiedene Zusätze, z. B. PVA oder Ammoniumsulfat.

Nu_1 — Nusseltzahl des schmelzflüssigen Tropfens

$$Nu_1 = \frac{\alpha_1 \cdot d}{\lambda}$$

mit d = Tropfendurchmesser
 λ = Wärmeleitfähigkeit der Luft

Nu_2 — Nusseltzahl für den erstarrten Tropfen

Pe — Peclet-Zahl

$$Pe = \frac{v \cdot 2d}{a}$$

mit v = Relativgeschwindigkeit des Tropfens
 a = Temperaturleitzahl der Tropfensubstanz

Pr — Prandtl-Zahl

$$Pr = \frac{c_p \cdot \eta}{\lambda}$$

mit c_p = spezifische Wärme der Luft
 η = dynamische Viskosität der Luft

Re — Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{w \cdot d}{\nu}$$

mit w = Luftgeschwindigkeit
 ν = kinematische Viskosität der Luft

T_A — Tropfenanfangstemperatur

T_E — Endtemperatur des Tropfens

T_{KA} — Kristallisationsanfangstemperatur

T_L — Temperatur der Luft

T_M — maximale Kristallisationstemperatur

T_P — Peakhöhe, $T_P = T_M - T_{KA}$

T_S — Schmelztemperatur

T_U — Unterkühlung ($= T_S - T_{KA}$)

- α_1 — Wärmeübergangszahl der Kühlung des schmelzflüssigen Tropfens
in der Luftströmung
- α_2 — Wärmeübergangszahl der Kühlung des erstarrten Tropfens
in der Luftströmung
- μ — Zähigkeit
' — der Tropfensubstanz
" — der Luft
- τ — Zeit der Abkühlung des Tropfens
1 — der Abkühlung von T_A auf T_{K1}
2 — der Abkühlung von T_M auf T_E

Schrifttum

- Bond, W. M., und D. A. Newton: Zitiert in Garner, F. H. (1957). *Phil. Mag. J. Sci.*, Ser. 7,5 (1923) 794.
- Brauer, H., und D. Sucker: Stoff- und Wärmeübergang an umströmten Platten, Zylindern und Kugeln. *Chem.-Ing.-Techn.*, **48** (1976) 9, 737–826.
- Garner, F. H.: Der Zusammenhang des Stoffübergangs mit der Dynamik der Gasblasen und Flüssigkeitstropfen. *Chem.-Ing.-Techn.* **29** (1957) 1, 28–32.
- Corbis, Z. R.: *Teploobmen dispersnych skvoznich Potokov*. Moskva: Energija 1964.
- Hoek, K. H.: Über die Herstellung und Untersuchung von Harnstoffgranulaten. Diss. T. H. Zürich 1962.
- Horton, T. J., T. R. Fritsch und R. C. Kintner: Experimental determination of circulation velocities inside drops. *Can. J. Chem. Engng.* **43** (1965) 143–146.
- Ivanov, M. E., A. M. Vajnberg, V. M. Lindin und K. M. Zacharova: Nonsteady – state heat transfer complicated by phase transformations for granules ejected into a cooled medium. *Teoret. Osn. Khim. Tekhnol.* **8**, 6 (1974) 880–888.
- Kucerjavyj, V. I., und V. V. Lebedev: *Sintez i Priminenie Karbamida*. Izdatel'stvo „Chimija“. Leningradskoe Otdelenie 1970, 34–42.
- Nitsch, J.: Der Wärmeübergang in Wassertropfen und seine Berücksichtigung bei der Berechnung hoch belasteter Einspritzkühler. *Chem.-Ing.-Techn.* **44** (1972) 5, 301–306.
- Ranz, W. E., und W. R. Marshall jr.: Evaporation from drops. Part. 1. *Chem. Engng. Progress* **48** (1952) 3, 141–146. Part. 2. **48** (1952) 4, 173–180.
- Übersetzung aus dem Niederländischen: Das Feststellen der Umschau und das Finden von Möglichkeiten zur Abhilfe des völligen Zerfalls, der zuweilen bei gepulvertem Harnstoff auftritt. Rapport Nr. GLAB RP 74 920, Piesteritz 1975.
- Ward, D. M., O. Trass und A. J. Johnson: Mass transport from fluid and solid spheres at low Reynolds numbers. Part. 2. *Can. J. Chem. Engng.* **40** (1962) 164.
- Williams, R. J. L.: Diss. Mass. Inst. Techn. 1942. Zitiert in Ranz, W. E., und W. R. Marshall (1952).

Prof. Dr. Friedrich Wolf
Dr. Rudolf Gaedeke
Dr. Rita Otto
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Sektion Chemie
WB Technische Chemie
DDR - 4020 Halle (Saale)
Schloßberg 2