

Mit freundlichen Empfehlungen  
Technisches Büro Ruzicka

Ammoniumnitrat  
Chemie und Praxis

Kurzdarstellung :

Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenstellung wichtiger physikalischer und chemischer Eigenschaften für die großtechnische Herstellung und Verarbeitung sowie ein Überblick über Herstellung, Formgebung, Lagerung und Sicherheit von Ammoniumnitrat und ammoniumnitrat-haltigen Düngemitteln.

Verfasser:

Dipl.-HTL-Ing. Siegfried Ruzicka  
1996

#### Inhaltsverzeichnis

1.	Physikalische und chemische Eigenschaften
1.1.	Physikalische Eigenschaften
1.2.	Chemische Eigenschaften
2	Industrielle Herstellung
2.1	Neutralisation
2.2	Konversion
3	Herstellung verkaufsfähiger Produkte
3.1	Handelsformen
3.2	Granulation
3.3	Prill - Verfahren
4	Lagerung und Transport
4.1	Lagerung von AN - Düngemitteln
4.2	Lagerung von reinem AN
4.3	Lagerung von AN - Lösungen und Schmelzen
5	Gefahren im Umgang mit AN
5.1	Physikalische Gefahren

5.2	Chemische Gefahren
5.3	Sicherheitsempfehlungen
	Abkürzungen
	Literaturverzeichnis

## 1. Eigenschaften

### 1.1. Physikalische Eigenschaften:

#### 1.1.1. Kristallformen

Bei normalem Druck kommt AN in fünf Modifikationen vor .

Tabelle 1: Umwandlungspunkte von AN [2]				
Modifikation	Temperaturbereich [°C]			Kristallform
I	169,6	-	125,2	regulär
II	125,2	-	84,2	tetragonal
III	84,2	-	32,3	rhombisch
IV	32,3	-	-16,9	rhombisch
V	-16,9	-		tetragonal

Tabelle 2: Volumsänderung von AN bei Kristallumwandlungen [26]		
Modifikation	Volumsänderung [%]	Volumsänderung [cm <sup>3</sup> /g]
I nach II	-2,2	ca. - 1,4 x 10 <sup>-2</sup>
II nach III	+1,3	ca. 0,8 x 10 <sup>-2</sup>
III nach IV	-3,6	ca. - 2,2 x 10 <sup>-2</sup>
IV nach V	+2,4	ca. 1,7 x 10 <sup>-2</sup>
II nach IV	-2,3	ca. -1,4 x 10 <sup>-2</sup>

Bei der Lagerung von großer praktischer Bedeutung ist die Umwandlung von Modifikation III nach IV. Diese Umwandlung mehrmals wechselnd durchschritten führt, unabhängig vom Ausgangsprodukt, zu einem pulverförmigen Endprodukt.

Tabelle 3: Umwandlungswärmen [2]	
Modifikation	Umwandlungswärme [kJ/kg]
I nach II	51,2 (49,9)
III nach III	" 16,3 (22,2)
III nach IV	20,9 (20,9)
IV nach V	6,8 (6,7)

## 2. Löslichkeit

AN ist außerordentlich gut in Wasser löslich. Dies führt dazu, daß technischen Produkte immer einen Restwassergehalt enthalten und bei Lagerung und Transport eine Wasseraufnahme aus der Luft stattfindet .

## 3.

Tabelle 4: Löslichkeit von AN in Wasser [2]					
Temperatur °C	Löslichkeit Gew. %	Bodenkörper Modifikation	Temperatur °C	Löslichkeit Gew. %	Bodenkörper Modifikation
170	100,0	I	71	84,0	III
157	99,0	I	58	80,2	III
146	98,0	I	52	78,0	III
136	97,1	I	44	75,7	III
133	96,8	I	38	73,8	III
130	95,6	II	34	71,8	III
122	95,6	II	32	70,8	IV
121	95,2	II	30	69,9	IV
112	93,8	II	25	67,6	IV
100	91,1	II	20	65,2	IV
95	90,0	II	15	62,8	IV
94	89,7	II	10	60,1	IV
90	89,0	II	5	57,2	IV
86	87,8	II	0	54,2	IV
84	87,1	III	-10	47,2	IV
81	86,6	III	-17	42,3	IV

### 1.1.3. Dampfdruck

Tabelle 5 : Dampfdruck von ungesättigten AN - Lösungen [2]												
Konz. [%]	50	50	50	50	76	76	76	76	90	90	90	90
Temp. [°C]	66	81	95	103	81	101	113	117	118	125	135	144
Druck [mbar]	199	361	621	851	241	505	747	855	453	" 556	751	955

Tabelle 6: Dampfdruck von Wasser über gesättigter AN - Lösungen [2]					
Temperatur [°C]	0	10	20	30	40
Sättigungskonzentration von AN [%]	54,2	60,1	65,2	69,9	74,5

Gesättigte AN Lösung [mbar]	5,33	8,93	14,93	24,40	42,00
im Vergleich Wasser [mbar]	6,11	12,28	23,37	42,45	73,76

Tabelle 7.  
Dissoziationsdruck von AN [32]

Temperatur [°C]	188,2	205,1	215,9	223,1	236,7	249,1
Dampfdruck [mbar]	4,3	9,9	15,4	21,1	36	55

Tabelle 8:  
Kritische Feuchte der Luft für AN [60]

Temperatur [°C]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
relative Feuchte [%]	75	70	67	63	59	56	53	51	48	
82										

#### 1.1.4. Dichte von AN und AN-Lösungen

Tabelle 9:  
Dichte von Schmelze und festen Modifikationen [2]

Modifikation	Temperatur [°C]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Schmelze 100% AN	175	1,42
I	130	1,594
II	93	1,666
III	40	1,661
III	32	1,652
IV	32	1,716
IV	20	1,725
V	-25	1,710

Tabelle 10 :  
Dichte von gesättigten Lösungen [3]

Tabelle 11:  
Dichte von Lösungen am Siedepunkt [3]

Konzentration [%]	Temperatur [°C]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Konzentration [%]	Temperatur [°C]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
66,1	20	1,312	51,9	110	1,177
73,3	40	1,342	71,3	120	1,276
80,2	60	1,352	81,4	130	1,328
85,9	80	1,394	87,0	140	1,358
91,0	100	1,415	90,75	150	1,375
94,7	120	1,426	93,4	160	1,390
97,4	140	1,432	95,9	180	1,398

99,4	160	1,436	97,6	200	1,401
100	170	1,437	98,9	220	1,403

### 1.1.5 Spezifische Wärmen

Tabelle 12 : Spezifische Wärme von festen Modifikationen [2]	
Temperaturbereich [°C]	Mittlere spez. Wärme [kJ/kg K]
0 - 31	1,703
31 - 82,5	1,485
82,5 - 124	1,782

### 1.2. Chemische Eigenschaften

#### 1.2.1. pH - Wert

Das Ammonium - Ion ist im Gegensatz zum Nitrat - Ion in der Lösung nicht vollständig dissoziiert. Der pH - Wert einer Lösung aus gleichen molaren Anteilen an  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  ist daher im sauren Bereich. Der pH - Wert einer 10% AN - Lösung beträgt bei  $25^\circ\text{C}$  » 4,5. Insbesondere bei höherer Temperatur entweicht langsam  $\text{NH}_3$  infolge seiner höheren Diffusionsgeschwindigkeit aus den Schmelzen bzw. Lösungen. Im AN findet eine Anreicherung an  $\text{HNO}_3$  statt.

#### 1.2.2 Reaktion mit Metallen

Neutrale AN - Schmelzen und Lösungen greifen Cu, Zn, Cd, Ni, Pb unter Bildung der entsprechenden Nitrate an. Metalle wie Al, Cr, Fe werden wenig angegriffen. Jedoch führt AN bei Eisen (Stahl) zu interkristallinen Korrosion; die zu einem plötzlichen Bruch oder Riß im belasteten Material führen (Spannungsrisse).

#### 1.2.3. Reaktion mit organischen Stoffen

AN ist wie alle Nitrate ein starkes Oxidationsmittel und reagiert bei höherer Temperatur mit organischen Stoffen. Besonders zu beachten ist der, durch die Oxidation hervorgerufene Wärmeeintrag in das AN.

#### 1.2.4. Zersetzung von AN

##### 1.2.4.1. Zersetzungreaktionen

AN ist bei Umgebungsbedingungen eine chemisch stabile Verbindung. Bei Erhöhung der Temperatur finden eine Vielzahl von Zersetzungreaktionen statt.

Tabelle 13: Zersetzungreaktionen und Reaktionswärmen [18,7]				
Nr.	Reaktion	d H bei konst. Druck $25^\circ\text{C}$ (kJ / mol )	Wärme bei konst. Volumen $27^\circ\text{C}$ (kJ / mol)	[7] bei konst. Druck $250^\circ\text{C}$ (kJ/mol)
R1	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	+186,6	-174,5	-
R2	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-36,8	55,2	-59
R3	$2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	-118,0	127,6	-
R4	$2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$	-27,6	37,7	-

R5	$3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{ N}_2\text{O}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$	-	87,0	-
R6	$4 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 3 \text{ N}_2 + 2 \text{ NO}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$	-92,9	124,7	-
R7	$5 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 2 \text{ HNO}_3 + 9 \text{ H}_2\text{O}$	-123,0	146,9	-

Alle folgenden Angaben gelten für trockenes AN. Da absolut wasserfreies AN nur mit äußerst aufwendigen Methoden zu erzielen ist, muß angenommen werden, daß es sich dabei um die Gleichgewichtskonzentration AN / H<sub>2</sub>O bei den angegebenen Temperaturen und bei Normaldruck (Umgebungsdruck) handelt. Dafür spricht auch die Tatsache, daß bei nahezu allen Zersetzungsreaktionen (R2-R7) H<sub>2</sub>O frei wird und sich daher in der Schmelze ein Gleichgewicht einstellt.

Die Zersetzung beginnt zwischen 170 - 220°C, bis zu ca. 250°C verläuft bevorzugt R2 ab. Im Bereich 220 -260°C bildet sich ein Reaktionsgas mit ca. 98% Lachgas (N<sub>2</sub>O) und ca. 2% N<sub>2</sub>. Die Anteile an NO / NO<sub>2</sub> sind sehr gering (< 0,002 %). Über 250°C gewinnt R1 an Bedeutung. Bis 250°C verläuft die Zersetzung gleichmäßig, über 260°C treten bereits kleinere Explosionen auf. Durch die Freisetzung von NH<sub>3</sub> und anschließende Oxidation, kann es über 260°C zu Explosionen oder Flammenbildung in der Gasphase kommen. Über 300°C und meist im Zusammenhang mit Explosionen laufen R3 - R6 ab. R3 dürfte die wichtigste Reaktion bei der detonativen Zersetzung sein. Die Reaktion R7 wurde nur in Gegenwart von Platinschwamm gefunden.

Aus der Überlagerung von hauptsächlich R1 und R2 wird eine Selbstbegrenzungstemperatur von 292°C angegeben.

Tabelle 14: Selbstbegrenzungstemperaturen unter vollständiger Abführung der Reaktionsgase [33]		
	Temperatur [°C]	
Druck [bar]	Berechnet	Gemessen
0,5	266	271
1,0	289	292
1,5	304	306
2,0	314	315

#### 1.2.4.2. Einfluß von Säure [33, 34]

Ein Zusatz von Säure zeigt keine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wird jedoch deutlich erhöht. Es bildet sich auch ein höherer Anteil an NO / NO<sub>2</sub>.

Grundsätzlich laufen die Zersetzungsreaktionen nur in Gegenwart von Säure ab. Durch die Zugabe von NH<sub>3</sub> kann die Zersetzungstemperatur deutlich angehoben (um bis zu 50°C) und eine bereits begonnen Zersetzung zum Stillstand gebracht werden.

#### 1.2.1.3. Einfluß von Chlorid [21],[35],[36]

Der Zusatz von Cl<sup>-</sup> (ca. 0,1%) zeigte bei 175°C noch keine Zersetzung solange die Schmelze neutral oder alkalisch gehalten wurde. Bei einer Zersetzung unter Anwesenheit von Cl<sup>-</sup> wird der N<sub>2</sub> - Anteil auf Kosten des N<sub>2</sub>O erhöht. Im Gas sind auch immer kleine Mengen Cl<sub>2</sub> enthalten. Bei einer Kombination von Cl<sup>-</sup> (ca.0,1%) und freier Säure (ca.0,1%) tritt bereits bei 145°C eine Gasentwicklung und selbständige Temperaturerhöhung auf.

#### 1.2.4.3. Einfluß von Metall - Ionen und sonstigen Verunreinigungen [36]

Positiv auf die Zersetzung wirken sich besonders Ionen von Cu und Cr aus. Auch bei Fe, Ni,

Co, Cr, Pd, Au, Ag konnte eine zersetzungsfördernde Wirkung nachgewiesen werden. Verstärkt wirken sich die katalytischen Eigenschaften bei der Gegenwart von Cl<sup>-</sup> aus. Bei Alkali- und Erdalkalimetallen, Zr, Mn, Bi, Pb, Zn, Cd, Ti, V, Mo, Al, Pt, W konnte kein nachweisbarer Einfluß auf die Zersetzung gefunden werden. Auch inerte Stoffe mit großer Oberfläche wie Bimsstein, BaSO<sub>4</sub> oder Pt - Schwamm sind imstande die Zersetzungsgeschwindigkeit zu erhöhen.

#### 1.2.4.4. Zersetzung von AN - Lösungen

AN - Lösungen neigen durch den Gehalt an Wasser wesentlich weniger zur Zersetzung. Eventuelle ablaufende exotherme Reaktionen führen durch die Wasserverdampfung zu keinen dramatischen Temperaturerhöhungen (solange Wasser vorhanden ist).

Bei Zusatz von Cl<sup>-</sup> zu AN mit einem Wassergehalt von 12% (88% AN) konnte bei Zusatz von 20 ppm Cl<sup>-</sup> und einer Temperatur von 140°C eine geringfügige Zersetzung beobachtet werden. Der Zeitraum des Versuches betrug 16 Wochen. Der Ausgangs pH - Wert fiel in dieser Zeit von 5 auf 2 ab [4]. Deutlicher fiel das Ergebnis bei einem Zusatz von 0,5% Cl<sup>-</sup> und 1,15% Cu<sup>2+</sup> aus. Bei diesem Versuch wurde bei einer Temperatur von 130 °C innerhalb von 10 Tagen 75% des ursprünglich vorhanden AN zersetzt (Ausgangslösung ebenfalls 88% AN).

#### 1.2.5. Detonation von AN und AN Lösungen (Schmelzen)

Die Detonation ist im Prinzip eine sehr rasch ablaufende Zersetzung und Reaktion der verschiedenen Zersetzungsprodukte miteinander. Die Detonationen von kaltem oder mäßig warmen AN ist nur mittels einer starken Initielladung unter entsprechender Verdämmung zu erreichen. Mit dem Ansteigen der Temperatur erhöht sich die Detonationsneigung. Unter entsprechenden Rahmenbedingungen (insbesondere Druckaufbau und schlechte Wärmeabführung) kann eine Zersetzung in einer Detonation enden.

##### 1.2.5.1. Einfluß des Wassergehaltes

Der Wassergehalt reduziert die Empfindlichkeit. AN mit einem Wassergehalt von >5% ist bei Umgebungstemperatur nicht mehr detonationsfähig. Bei einer Temperatur von 180°C ist erst über 35% Wassergehalt keine Detonation mehr möglich [39].

Bei Untersuchungen mit 96% AN nach dem BAM - Test konnte bereits bei 150°C keine Detonation des AN mehr festgestellt werden [29].

##### 1.2.5.2. Einfluß der Oberfläche

Bei festem AN kann ein deutlicher Zusammenhang von Oberfläche zu Detonationsfähigkeit gefunden werden. Hier wirkt sich besonders die Erhöhung der Oberfläche durch mehrmalige Temperaturwechsel (Phasenumwandlung) aus. Nicht detonationsfähige Produkte zeigen nach mehrmaligen Umwandlungen eine eindeutige Detonationsfähigkeit [17,30]. Als Ursache für diesen Effekt wird eine an der Oberfläche einsetzende Verbrennungsreaktion (Reaktion der Zersetzungsprodukte) angenommen [3].

##### 1.2.5.3. Einfluß von Verunreinigungen und Zusätzen

Grundsätzlich verringern Fremdstoffe die Detonationsempfindlichkeit (Verdünnung). Dies gilt jedoch nur dann, wenn dieser Fremdstoff in keiner Weise an der Reaktion beteiligt ist oder selbst unter diesen Bedingungen reagiert.

Zusätze wie Karbonate reagieren mit sauren Zersetzungsprodukten. Durch den Entzug der sauren Reaktionsprodukte wird die Zersetzung (Detonation) gebremst. Oxidierbare Stoffe erhöhen durch den zusätzlichen Wärmeeintrag die Detonationsfähigkeit deutlich.

Bei Untersuchungen zeigte sich, daß ein nicht detonationsfähiges Produkt (dichtes AN - Prill) bei Behandlung mit einem handelsüblichen Konditionierungsmittel (0,15% Ölämin) bereits detonationsfähig wird [30].

Nicht nur organische Stoffe, sondern auch oxidierbare Salze und alle anderen oxidierbaren Stoffe (Schwefel, Metallpulver etc.) erhöhen die Detonationsfähigkeit.

In Düngemittel häufig zugesetzt werden Ammoniumsalze. Das Kation (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) wirkt als oxidierbarer Bestandteil. Bis zu einem bestimmten Anteil steigern diese Salze die Detonationsfähigkeit, darüber hinaus wirkten sie abschwächend.

Tabelle 15: Explosionstests der Gemische von AN mit anderen Ammoniumsalzen [19]				
	Bleibblockausbauchung		Explosionswärme	
Zusatz von:	Maximum	weniger als reines AN	Maximum	weniger als reines AN
	Gew %	ab Gew %	Gew %	ab Gew %
Ammoniumsulfat	7	17	46	49
Ammoniumchlorid	20	33	32	43
Diammoniumphosphat	8	17	35	48

## 2. Industrielle Herstellung

AN wird überwiegend durch Neutralisation von Salpetersäure mit Ammoniak hergestellt. In geringerem Umfang wird AN auch aus der Umsetzung aus Nitraten erzeugt.

### 2.1. Neutralisation

Die heute angewendeten Verfahren gehen von gasförmigen NH<sub>3</sub> und Salpetersäure mit einer Konzentration von 45 - 60% aus. Die Reaktion von NH<sub>3</sub> mit HNO<sub>3</sub> ist eine stark exotherme Reaktion.

Reaktion 8:



Eine Reaktion von NH<sub>3</sub> - Gas mit Salpetersäure ohne Wasserverdampfung und ohne Wärmeabgabe hätte theoretisch eine Endtemperatur von 400 -500°C zur Folge. In der Praxis werden diese Temperaturen unbedingt vermieden. In den Reaktionszonen der Neutralisatoren entstehen lokal auch höhere Temperaturen als im Reaktordurchschnitt. (schlechte Durchmischung). Sehr hohe Temperaturen (über 200°C) führen bereits wieder zu einer merklichen Zersetzung des gebildeten AN zu Lachgas (N<sub>2</sub>O) und Wasser. Es wird in allen Verfahren versucht die Rohstoffe mit AN - Lösung zu verdünnen, um die Heftigkeit der Reaktion zu verringern und die entstehende Wärme auf eine größere Masse zu verteilen.

#### 2.1.1. Prozeß - Schritte

Die Neutralisation kann grundsätzlich in vier Schritte gegliedert werden. Alle gängigen Verfahren sind nach diesem Schema aufgebaut. In vielen Fällen erfolgen mehrere Schritte in einem Apparat.

### Bild 6. Prozeß - Schritte der Neutralisation

#### 2.1.1.1. Mischung (Verdünnung) der NA mit AN - Lösung

Die NA sollte in der Reaktionszone in einer möglichst niedrigen Konzentration vorliegen. Die Verringerung der lokalen Neutralisationstemperatur reduziert die Korrosion und die N - Verluste durch Lachgas und AN - Aerosole. Eine lokale Verdampfung der NA führt zu einer Neutralisation in der Gasphase. Die Folge ist hoher Gehalte an AN - Aerosol im Brügendampf. Der NA - Verteiler ist meist als gelochtes Rohr ausgeführt. Als Material wird überwiegend Titan eingesetzt. Die Mischung erfolgt unmittelbar vor der Neutralisationszone. Die NA - Konzentration nach der Mischung beträgt üblicherweise 2 - 5% .

#### 2.1.1.2. Neutralisationszone

In diesem Bereich findet die Mischung von NH<sub>3</sub> und der NA / AN Lösung statt. Das NH<sub>3</sub> Gas wird über einen großen Querschnitt möglichst gleichmäßig verteilt eingeblasen. Die



Strömungsgeschwindigkeit sollte nur so groß sein, daß das  $\text{NH}_3$  - Gas vollständig von der Lösung absorbiert ist, bevor die Trennung Gas / Flüssigkeit stattfindet. Die Strömungsgeschwindigkeiten der AN - Lösung im Bereich des  $\text{NH}_3$ -Verteilers liegen üblicherweise unter 0,5 m/s.

#### 2.1.1.3. Abführung der Reaktionswärme

Durch direkte Wasserverdampfung

Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur der Reaktionslösung und es verdampft entsprechend dem eingestelltem Druck, Wasser aus der Lösung. Gute Wirkungsgrade werden erreicht, wenn die AN - Lösung auf Unterdruck entspannt wird. Der entstehende Dampf ist immer (entsprechend der AN - Konzentration) überhitzt. Die Regelung der Temperatur im Neutralisator erfolgt durch die zugeführte Wassermenge.

Durch indirekte Wasserverdampfung

Bei den Druckneutralisierungsverfahren liegt die Temperatur der AN - Lösung nach der Reaktionszone deutlich über  $100^\circ\text{C}$  (  $140 - 180^\circ\text{C}$ ). Es ist daher möglich über einen Wärmetauscher Niederdruck - Satttdampf zu produzieren (  $3-6 \text{ bar}$ ). Es wird nur die Überschußwärme der Anlage als Dampf abgegeben. Der Hauptanteil der Reaktionswärme wird zur internen Aufkonzentrierung der AN - Lösung eingesetzt.

#### 2.1.1.4. Trennung des Flüssigkeit / Dampfgemisches

In Druckneutralisationen wird meist ein Zyklonabscheider mit tangentialem Gemischeingang verwendet. Nachgeschaltet ist meist ein Tröpfchenabscheider in Form eines Demisters oder Aerosolabscheiders. Vor den Abscheidern wird Wasser (Prozeß- oder Brüdenkondensat) eingespritzt um den Dampf zu sättigen und die Abscheider vor Verkrustungen zu schützen. Bei drucklosen Anlagen erfolgt die Trennung zumeist im Gasraum über der Neutralisationszone. Zur besseren Trennung sind Prallabscheider und Demister eingebaut.

#### 2.1.2. Verfahren

Im folgendem werden Grundverfahren beschrieben. Das es darüber hinaus noch andere Verfahren gibt (Neutralisation von flsg. $\text{NH}_3$  im Pipe - Reaktor), sei nur am Rande erwähnt. Diese Verfahren haben bei den z.Z. in Europa üblichen Sicherheits- und Umweltvorschriften keine Bedeutung. Bei den folgenden Neutralisationsverfahren wurden die Wärmetauscher zur Vorwärmung der Rohstoffe und die Apparate zur Abwasserreinigung nicht eingezeichnet.

##### 2.1.2.1. Drucklose Neutralisation mit Zwangsumlauf - alkalisch

Dieses Verfahren ist ein einfaches, aber energetisch ungünstiges Verfahren. Die NA , AN - Lösung und das  $\text{NH}_3$ -Gas werden im Gleichstrom am Kopf einer Füllkörperkolonne aufgegeben. Das gebildete AN wird von einem Zwischenbehälter in einen Vakuumverdampfer gesaugt und zum Teil eingedampft. Die AN - Lösung mit  $65 - 80\%$  (je nach NA Konz.) muß mit frischdampfbeheizten Verdampfern auf die geforderte Endkonzentration gebracht werden. Je nach geforderten Emmissionswerten werden die Brüden direkt kondensiert oder mit Brüdenwäschern gereinigt und danach kondensiert.

#### Bild 7. Drucklose Neutralisation mit Zwangsumlauf - alkalisch

1 Neutralisator, 2 Inerten - Wäscher, 3 Entspannungsverdampfervorlage,  
4 Entspannungsverdampfer, 5 Behälter für konz. AN - Lösung, 6 Kondensator.  
7 Vakuumpumpe, 8 Brüdenkondensatbehälter

##### 2.1.2.2. Drucklose Neutralisation alkalisch

Ebenfalls sehr einfach ist ein Verfahren bei dem die Neutralisation und Verdampfung in einem einzigem Apparat stattfindet. Innerhalb des Behälters befinden sich Leitbleche oder ein zentrales Strömungsrohr. Durch die Wärme- und Dampfungwicklung wird die AN - Lösung im Inneren in Zirkulation versetzt . NA und  $\text{NH}_3$  werden über spezielle Verteiler in die Lösung eingetragen und reagieren miteinander. Der Gasraum ist unter leichtem Über-

oder Unterdruck. Die Brüden werden in einen Wäscher von überschüssigem  $\text{NH}_3$  befreit. Der Dampf kann kondensiert oder direkt über Dach abgeblasen werden.

Bild 8: Drucklose Neutralisation - alkalisch

1 Neutralisator, 2 Behälter für AN-Lösung, 3 Brüdensampfwäscher, 4 Kondensator, 5 Brüdenkondensatbehälter

2.1.2.3. Druck / Vakuumneutralisation

Bei diesem Verfahren ist die Misch- und Reaktionszone von der Verdampfungszone durch eine Druckregelung / Entspannungseinrichtung getrennt. In die, mit einer Pumpe im Umlauf gehaltene AN - Lösung wird nacheinander NA und  $\text{NH}_3$  unter Druck eingebracht. Die Reaktionszone wird unter Druck gehalten, um eine Verdampfung zu vermeiden. Über eine Entspannungseinrichtung wird die heiße Lösung in den Verdampfer entspannt und dabei ein Großteil des Wassers verdampft. Die Brüden werden von  $\text{NH}_3$  und Tröpfchen befreit und anschließend kondensiert. Dieser Typ von Neutralisator wird auch als saure Neutralisation ohne Brüdenwäscher mit Nachneutralisierung der AN - Lösung betrieben.

Bild 9: Druck / Vakuumneutralisation

1 Neutralisator, 2 Behälter für konz. AN-Lösung, 3 Kondensator, 4 Vakuumpumpe, 5 Brüdenkondensatbehälter

2.1.2.4. Druckneutralisation alkalisch

Die Neutralisation findet unter Druck statt und im Neutralisator wird durch die Verdampfung direkt Prozeßdampf erzeugt. Dieser  $\text{NH}_3$  hältige Dampf wird als Heizdampf für die weitere Aufkonzentrierung des AN verwendet. Das Kondensat des Brüdensampfes und die Brüden aus der AN - Eindampfung werden durch eine Brüdenwäsche oder Abstreifen vom  $\text{NH}_3$  befreit. Die Waschlösungen werden, wie auch bei allen anderen Verfahren, wieder in den Neutralisator zurückgeführt.

Bild 10: Druckneutralisation - alkalisch

1 Neutralisator, 2 Tröpfchenabscheider, 3 Zwischenbehälter für AN - Lösung, 4 Verdampfer, 5 Abscheider, 6 Behälter für konz. AN-Lösung, 7 Kondensator, 8 Vakuumpumpe, 9 Kondensator für Überschußdampf, 10 Brüdenkondensatbehälter

2.1.2.5. Druckneutralisation sauer

Diesem Verfahren 2.1.3.4 ähnlich ist die saure Druckneutralisierung. Hierbei wird der Neutralisator mit Säureüberschuß betrieben. Der Prozeßdampf wird ebenfalls in eine weitere Endampfstufe mit Heizdampf versorgt.

2.1.3. Abwasseraufbereitung

Das Hauptproblem bei allen Neutralisations- und Eindampfanlagen sind die Emissionen an Stickstoff. Durch die Verwendung von wässriger NA und geringen Wassergehalten im produzierten AN entsteht immer ein Überschuß an Wasser. Dieses Wasser kann nur zu einem Teil wieder in der NA - Herstellung wiederverwendet werden. Der Rest muß gereinigt werden und wird anschließend verregnet oder in den Vorfluter abgegeben. Aus Kostengründen haben sich Reinigungsverfahren, wie Ionentausch und Umkehrosmose noch nicht durchsetzen können.

2.1.3.1. Alkalische Verfahren

Bei diesen Typen enthält der Brüdensampf neben Tröpfchen auch immer gasförmiges  $\text{NH}_3$ .

Je nach Verfahren wird die gesamte Dampfmenge gewaschen oder der Dampf kondensiert und danach das freie  $\text{NH}_3$  abgestrippt. Als Heizdampf wird üblicherweise der Prozessdampf aus der Anlage verwendet. Grundsätzlich wird getrachtet bereits an der Entstehungstelle Bedingungen zu schaffen, die einen weitgehend sauberen Brüdenampf ergeben. Das sind ein gleichmäßiger pH - Wert im Neutralisator und möglichst geringe Lastwechsel in der Gesamtanlage. Schwankungen des pH - Wertes in den sauren Bereich führen zu AN - Aerosolen im Dampf. Die Aerosole lassen sich durch einen Brüdenwäscher (Füllkörperkolonne) nicht vollständig entfernen.

#### 2.1.3.2 Saure Verfahren

Bei der sauren Neutralisierung ist die Reinigung des Abdampfes einfacher. Der Brüdenampfhält durch den geringen Dampfdruck der NA im pH-Bereich 2 - 3 nur geringe Mengen freier NA. Es werden nur die AN - Tröpfchen entfernt. Dies erfolgt schon durch einen Demister unmittelbar im Neutralisator oder Entspannungsbehälter. Der leicht saure Dampf wird anschließend kondensiert. Als Aufgabewasser für die Salpersäureerzeugung stören größere Konzentrationen an Ammonium. Ammonium bildet in der Absorption der Säureanlage  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , das sich anschließend wieder zersetzt. [38].

#### 2.1.4. pH - Messungen in AN - Lösungen

AN hat als 10% Lösung bei 20 °C einen Neutralpunkt von ca. 4,5. Dieser ändert sich z.B. bei 87%, 134°C auf 3,7 [18]. In der Praxis ist es unmöglich, Neutralisationsanlagen kontinuierlich genau am Neutralpunkt zu betreiben. Bereits durch sehr kleine Änderungen in den Drücken oder in Regeleinrichtungen haben einen großen Einfluß auf den pH - Wert. Erst außerhalb des pH - Wert Bereiches von 3,5 - 5,5 ist eine gleichmäßige Fahrweise möglich. Die Mengenänderungen sind dann bereits wieder so groß, das sie regelbar sind. Obwohl eine große Anzahl von Geräten und Elektroden für kontinuierliche pH - Messung am Markt ist, gibt es noch immer keine zuverlässige Meßmethode bei höheren Temperaturen und AN - Konzentrationen. Bis 70% AN und 80°C ist es meist problemlos den pH - Wert kontinuierlich zu messen. Darüber hinaus führten kurze Standzeiten der Elektroden zu einer Unsicherheit in der Messung. Um zu verlässlichen Daten zu kommen muß die heiße konzentrierte AN - Schmelze verdünnt werden. Dies erfolgt meist mit Dampfkondensat. Die geringen  $\text{NH}_3$ -Gehalte im Kondensat verfälscht den pH - Wert geringfügig nach oben. Ein Einsatz von VE - Wasser oder Deionat scheitert meist an den Verfügbarkeit und den Kosten. Je nach Einsatzzweck unterscheidet sich die Bauart der Verdünnungseinrichtungen. Bei Neutralisatoren sind vor allem kurze Reaktionszeiten und hohe Betriebssicherheit notwendig. Dies erreicht man durch kurze Wege zur Messung und eine hohe Verdünnung mit kaltem Verdünnungswasser. Eine Zusatzkühlung durch Oberflächenkühler ist nicht notwendig.

Bei Lagertanks ist meist eine Zusatzüberwachung zu Handmessungen gefordert. Die Verdünnung erfolgt nur auf das unbedingt notwendige Maß. Die verdünnte AN - Lösung muß in den meisten Anlage wieder eingedampft werden. Es empfiehlt sich in diesem Fall zuerst eine Verdünnung auf 70 - 80% und anschließende Kühlung der Lösung.

## 2.2 Konversion

### 2.2.1. Allgemeines

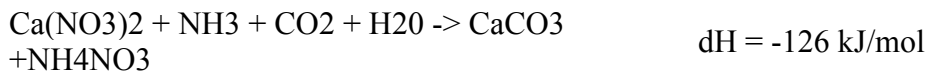
Im Odda - Verfahren zur Herstellung von Phosphordüngemitteln fallen große Mengen an  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  an. Das Ca stammt aus dem Rohphosphat und das Nitrat aus der NA, die zum Aufschluß verwendet wird.

#### Bild 11: Kalksalpeter Umwandlung

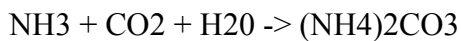
1 ACB - Kolonne, 2 Kreislaufkühler, 3 Reaktor, 4 Absetzbehälter, 5 Bandfilter, 6 Zwischenbehälter, 7 Druckfilter, 9 Ansäuerungstank

## 2.2.2. Reaktionen

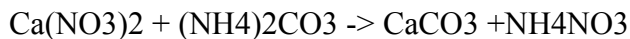
### Reaktion 9



### Reaktion 10:



### Reaktion 11



## 2.2.3 Kalziumnitrat Herstellung

Das Kalziumnitrat wird als Tetrahydrat kristallisiert und filtriert. Es enthält noch geringe Mengen an Mg, Phosphat, Salpetersäure und Sand. Die Kristalle werden in ca. 60% AN Lösung aufgelöst. Die entstehende Lösung enthält ca. 40 % Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

## 2.2.4. Ammoniumkarbonat Herstellung

In einer Füllkörperkolonne wird NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> Gas in ca. 60% AN Lösung absorbiert. Die entstehende Wärme der stark exothermen Reaktion muß abgeführt werden um eine vernünftige Ausbeute an ACB zu erhalten.

## 2.2.5. Umsetzung

In drucklosen Rührbehältern werden die Kalziumnitrat und ACB Lösungen in einem bestimmtem Verhältnis gemischt. Es bildet sich ein Niederschlag aus CaCO<sub>3</sub> - Kristallen. Die Umsetzung erfolgt bei ca. 50°C ohne nennenswerte Temperaturerhöhung. Das Reaktionsgemisch aus CaCO<sub>3</sub>, AN und einem geringen Überschuß an ACB wird in einem Absetzbehälter in AN - Lösung und Kalkschlamm getrennt. Der Kalkschlamm wird zumeist auf Bandfiltern entwässert und gewaschen. Der Kalk mit einer Feuchte von ca. 10% wird getrocknet oder auch direkt in dieser Form für die Herstellung von KAS verwendet. Die noch leicht trübe AN - Lösung wird durch einen weiteren Filtrationsschritt von den Kalkresten befreit. Durch dosierte Zugabe von NA wird anschließend der Überschuß an ACB zersetzt.

## 3. Herstellung verkaufsfähiger Produkte

### 4.

#### 3.1. Handelsformen

Bezeichnung	Zustand	Zusammensetzung	Form
AN rein	fest	AN (ca.99,5 %) Rest H <sub>2</sub> O	Kristalle, Schuppen, Prill
AN rein	flüssig	AN (60 - 95%) Rest H <sub>2</sub> O	Lösung (Schmelzen)
Dünge - AN,	fest	AN (94 - 97%) Rest Füllstoffe,	Granulat, Prill
KAS	fest	AN (60 -80%) Rest Ca/Mg Karbonate	Granulat, Prill
ASS	fest	AN (50%) Rest Ammoniumsulfat	Granulat, Prill
NPK, NP	fest	AN (0 - 60%) Rest Phosphate, Chloride, Sulfate von NH <sub>4</sub> , K, Ca, Mg,	Granulat, Prill

Daneben sind unzählige Düngelösungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen im Handel. Mögliche Inhaltstoffe sind AN, Harnstoff, NH<sub>3</sub>, Wasser, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KCl, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Aus diesen Möglichkeiten wurden nur die industriell angewendeten Verfahren zur Herstellung leicht handhabbarer und lagerbarer Feststoffe ausgewählt.

### 3.2. Granulation

#### 3.2.1. Allgemeines

Die Granulation ist ein Aufbau eines erstarrenden flüssigen Stoffes auf einem bereits vorhanden festen Kern. Die endgültige Form soll möglichst kugelförmig sein. Anwendung finden diese Verfahren hauptsächlich zur Herstellung von Düngemitteln - AN, KAS, NPK und Harnstoff. Reines AN ohne Füllmittel und Zusatzstoffe ist bei dem heutigen Stand der Technik nicht granulierbar. Die Obergrenze der Granulierbarkeit bei AN liegt bei ca. 33,8 % N (96,5% AN).

Es werden im wesentlichen folgende Granulator - Typen verwendet:

Doppelwellengranulator

Trommelgranulator

Fließbettgranulator

Tellergranulator

Diese Grundformen werden je nach Lizenz in abgewandelter oder auch vermischter Form gebaut. Das letztgenannte Verfahren wird nicht weiter behandelt, da das Tellergranulations - Verfahren nur relativ kleine Tagesleistungen erlaubt und kaum mehr gebaut und für Düngemittel wenig eingesetzt wird.

#### 3.2.2. Gemeinsame Grundlagen aller Verfahren

Alle Granulationsverfahren unabhängig vom Produkt, haben einige wesentliche Gemeinsamkeiten:

##### Notwendigkeit von Rückgut

Eine Kornbildung ist nur möglich, wenn eine entsprechende Menge Feststoff (Granulat, gebrochenes Granulat) dem Granulator zugeführt wird. Auf diese Feststoffe wird die Maische (Gemisch aus Schmelze mit Füll- bzw. Zuschlagstoffen) aufgebracht und danach in den festen Zustand übergeführt. Ein bestimmtes Verhältnis von flüssigem zu festem Material ist für die verschiedenen Verfahren typisch und für die Granulation von entscheidender Bedeutung.

Kreislaufverhältnis = Masse Rückgut zu Granulator (fest) / Masse Maische zum Granulator (flüssig)

##### Aufbau eines bewegten Bettes

In allen Verfahren wird das Rückgut während der Vermischung mit der Maische in einem Zustand rascher Bewegung gehalten. Beim Doppelwellengranulator wird es durch das regelmäßige Hochwerfen mit den rotierenden Paddeln erreicht, beim Trommelgranulator durch Hochheben und Abwerfen mit Hubschaufeln und durch ein rasch bewegtes Rollbett, beim Fließbettgranulator durch den Schwebezustand in der Luftströmung. In allen Verfahren wird getrachtet einen Kontakt der flüssigen Maische mit der Wand und Einbauten des Granulators zu vermeiden.

##### Maischetrocknung

In allen Granulation gibt es eine (meist sehr kurze) Zeit in denen noch vor der Berührung mit dem Feststoff eine Wasserabgabe an die umgebende Luft stattfindet. Dies wird bei einigen Verfahren sogar besonders forciert. Bei Einsatz von Verdüsungsluft zum Verspritzen der Maische wird dieser Effekt ausgenützt. Hierbei wird die Verdüsungsluft erhitzt oder die Maischetropfen durch einen heißen Luftstrom gespritzt. Der Wassergehalt der Maische ist beim Auftreffen auf den Feststoff bereits auf einen Wert verringert, der ein Fördern der Maische mit Pumpen und in Rohren ausschließen würde. Bewußt wird dieser Effekt beim Fließbett-, Sphärodizer- und Trommelgranulator eingesetzt. In einem wesentlich geringeren Maß tritt dieser Effekt beim Doppelwellengranulator auf.

Trocknung in der "Plastischen Phase"

Nachdem die flüssige Maische mit dem Feststoff in Berührung gekommen ist, beginnt ein sehr langer Prozeß der Trocknung. Sie findet in nahezu allen Teilen der Anlage statt und ist noch in der Kühlzone des Fertigproduktes von Bedeutung. Durch die noch hohen Oberflächentemperaturen des gebildeten Granulates und der Kristallisationswärme des AN, verdampft der größte Wasseranteil bereits im Granulator. Für die Formgebung ist die Trocknung in der unmittelbaren Granulationszone sehr wichtig. Eine zu rasche Trocknung und damit Verlust der Fähigkeit weitere Feststoffteilchen an der Oberfläche zu fixieren, führt zu einem langsamen Aufbau (kleines Granulat) und zu Staub im Ausgang des Granulators. Das Gegenteil, eine geringe Trocknung führt zu raschem Aufbau und zu teigigem Produkt, das in den nachfolgenden Apparaten zu Schwierigkeiten führt. In Zonen mit zu hohem Wassergehalten (Flüssigkeitsanteilen) finden verstärkt Anbackungen statt, die zu gravierenden Produktionsverlusten führen können.

#### Formgebung in der "Plastischen Phase"

Diese Forderung wird je nach Verfahren durch eine Rollzone in Trommeln ohne Einbauten oder durch das Verweilen im Fließbett vor der endgültigen Trocknung erreicht. Einige Verfahren verwenden eine eigene Trommel zwischen Granulator und Trockentrommel um dem Granulat eine möglichst kugelige Form zu geben.

Bei Produkten bei denen praktisch keine "Plastische Phase" stattfindet (NP u. NPK mit geringem N - Gehalt) wird versucht durch einen möglichst hohen Rückgutkanal und damit sehr langsamen Kornaufbau ein verhältnismäßig rundes Produkt zu erhalten

### 3.2.3. Aufbau einer Granulationsanlage

Bild 13: Grundsätzlicher Aufbau einer Granulationsanlage

#### 3.2.4. Granulator

Er ist das Herzstück jeder Anlage. Nach seiner Bauform ist zumeist auch das Verfahren benannt. In diesem Apparat findet die Zusammenführung von Rückgut und Maische statt.

##### 3.2.4.1. Doppelwellengranulator

Er besteht aus einem Gehäuse und zwei mit Paddeln (Flügel) besetzten horizontal liegenden Wellen. Die Wellen werden über ein gemeinsames Getriebe synchron angetrieben. Je nach Anordnung der Paddeln auf der Welle können sie fördern, stauen und selbstreinigend oder nicht selbstreinigend sein. Der Einlauf des Kreislaufgutes ist immer von oben am Beginn des Granulators. Unmittelbar danach erfolgt der Eintrag der Maische oder der AN - Schmelze. Die Verteilung erfolgt drucklos über ein einfaches Lochblech oder Überlaufrinne. Der Auslauf erfolgt immer nach unten am Ende des Granulators. Zur Steuerung der Granulation sind je nach Verfahren Dampfverteiler oder Möglichkeiten zum Zusatz von Wasser angebracht.

##### 3.2.4.2. Trommelgranulator (Granuliertrommel)

Besteht aus einer rotierenden Trommel mit oder ohne Einbauten. Das Kreislaufgut wird immer an Beginn der Trommel aufgegeben. Die Maische kann unter Druck über eine Einstoff- oder Zweistoffdüse oder weitgehend drucklos über eine Verteilereinrichtung (gelochtes Rohr oder Verteilerrinne) aufgegeben werden. Einen bedeutenden Einfluß hat bei diesem Verfahren die Luftführung. Es sind sowohl Gleichstrom als auch Gegenstrom möglich, in speziellen Fällen ist auch eine Granulation ohne wesentlichen Luftdurchsatz möglich (nur Absaugung). Aus mehreren Gründen hat sich die Luftführung im Gleichstrom durchgesetzt. Der austretende Luftstrom beim Gegenstrom enthält einen hohen Prozentsatz an Feinanteil, der dem Granulator mit dem Kreislaufgut zugesetzt wird. Dies belastet die Staubabscheidung und führt zu einer großen Staubmenge, die meist nicht mehr zur Gänze dem Granulator zugeführt werden kann, sondern aufgelöst oder geschmolzen werden muß. Weiters werden bei Verfahren mit Maischeindüsung auch je nach Strömungsgeschwindigkeit Maischetröpfchen abgesaugt. Diese Nachteile wiegen den

Vorteil des niedrigeren Wassergehalts am Austritt der Trommel jedoch meist nicht auf.

#### 3.2.4.3. Fließbettgranulator

Besteht aus rechteckigen Kammer mit gelochtem Boden. Über dieses Lochblech wird Luft eingeblasen (Fluidisierungsluft). Die Luftströmung hält das Kreislaufgut und das produzierte Granulat in Schwebelage. Das Kreislaufgut wird am Beginn des Granulators aufgegeben. Die Maische wird über spezielle Düsen am Boden aufgegeben. Die Düsen sind gleichmäßig über die ganze Grundfläche des Granulators verteilt. Ihre Anzahl ist bewegt sich je nach Größe der Anlage zwischen 100 - 200. Im Anschluß an die Granulationszone folgt unmittelbar die Trockenzone. Dieser Granulator benötigt eine relativ hohe Luftmenge zur Verdüsung der Maische und Gebläse zur Erhaltung des Fließbettes.

#### 3.2.5. Trockeneinrichtung

Das Produkt aus dem Granulator ist meist noch von plastische Konsistenz und hat einen Wassergehalt von 0,5 - 2%. Der für Transport und Lagerung akzeptable Wassergehalt von 0,1 bis 0,5%, wird durch eine Trocknung erreicht. In einigen Verfahren wird versucht die Granulation gemeinsam mit der Trocknung in einem Apparat durchzuführen (z.B. Sphärodizer - Verfahren ). Die Probleme sind ein meist höherer Wassergehalt und / oder schwierige Granulation, da die Steuerungsparameter der Granulation die Trockenleistung stark beeinflussen. Die Trocknung erfolgt durch Zuführung von Luft. Diese Luft kann Abluft aus dem Kühlteil oder mit Heizanlagen (Gas/Ölbrenner, Wärmetauscher ) vorgewärmt sein. Der Trockner kann als Fließbetttrockner (direkt im Anschluß) an den Granulator oder als Trommel ausgeführt sein. Bei Trommeln haben sich einfache Hubschaufel besser bewährt als z.B. Kreuzeinbauten. Die Beläge, speziell im Einlaufbereich sind nicht zu vernachlässigen und führen bei komplizierten Einbautenformen zu gravierenden Problemen.

#### 3.2.6 Klassierung

Die Klassierung des im Granulator erzeugten Produktes findet in mehreren Stufen statt.

##### 3.2.6.1. Entfernung des Staubes (< 0,5 mm)

Noch im Granulator und hauptsächlich in der Trockeneinrichtung wird durch die Luftströmung der Staubanteil abgesaugt. Dieser Staub wird als Feststoff oder als Maische wieder in den Granulator zurückgeführt.

##### 3.2.6.2. Entfernung der Brocken (> 20 mm)

Für diese Aufgabe gibt es viele unterschiedliche Lösungsmöglichkeiten. Grundsätzlich ist es besser die Brocken so früh als möglich zu entfernen, um Verstopfungen der Fördereinrichtungen vorzubeugen

a. Die Brocken können bereits am Ausgang der jeweiligen Trommel (Granulier-, Trockentrommel) durch einen Gitterkorb abgetrennt werden und durch das permanente Rollen in Gitterkorb selbst oder in einem separaten Brecher zerkleinert werden. Im Auslauf des Fließbetttrockners kann die Trennung durch einen fixen oder vibrierenden Rost erfolgen.

b. Vor den eigentlichen Sieben ist ein Rost vorgeschaltet der die Brocken abtrennt  
Diese Variante wird auch gemeinsam mit der Aufteileinrichtung auf die Siebe ausgeführt.

c. Nach dem Grobsieb ist ein Rost oder Brockensieb montiert. Diese Variante ist meist am einfachsten zu realisieren. Den Nachteil ist eine hohe mechanische Belastung an der Einlaufstelle der Grobsiebes und damit die kurze Standzeit.

##### 3.2.6.3. Entfernung des Überkornanteiles (Grobgut) (> 4 - 6 mm)

Hierzu werden Metallnetze (Siebe) eingesetzt, die mit unterschiedlichen Methoden in Schwingung versetzt werden. Die Maschenweite ist dem geforderten größtem Korndurchmesser im Endprodukt angepaßt. Je nach Siebbelastung und Qualität des Siebgutes können Quadrat- oder Langmaschensiebe eingesetzt werden. Mit Quadratmaschen erhält man ein Fertigprodukt mit wenig unrundern Anteilen, aber mit einer hohen Neigung zu Stechkorn und damit zu einer geringeren möglichen Siebbelastung.

#### 3.2.6.4. Entfernung des Unterkornanteiles (Feingut) (< 2 - 3 mm)

Von der Bauart unterscheiden sich Feinsiebe meist nicht wesentlich von den Grobsieben. Für diesen Zweck werden nahezu immer Siebgewebe mit Langmaschen eingesetzt. Grob- und Feinsiebe können in getrennten Siebkästen oder gemeinsam als sog. Doppeldecker angeordnet sein. In allen Fällen ist eine leichte Zugänglichkeit zu den Siebgeweben von Bedeutung.

### 3.2.7. Zerkleinerungseinrichtungen

#### 3.2.7.1. Brockenbrecher

Um die groben Brocken zu Zerkleinern wird bei einigen Verfahren ein separater Brecher eingesetzt. Es sind verschiedenste Bauarten im Einsatz. Diese einfache Aufgabe erweist sich in der Praxis als recht schwierig. Der Wassergehalt in den groben Anteilen ist immer deutlich höher, als im normalen Granulat. Dies führt während des Zerkleinerns zu deutlichem Feuchteaustritt und zu Verschmierungen durch feuchtes Produkt. Zerkleinerungseinrichtungen, die selbstreinigend sind, werden bevorzugt. Das gebrochene Gut kann je nach Verfahren in den Granulator, in die Klassierung oder in den Grobgutbrecher aufgegeben werden.

#### 3.2.7.2. Grobgutbrecher

Die Aufgabe dieses Apparates soll es sein, das Grobgut in einen Zerkleinerungszustand zu bringen, damit es im Granulator wieder ohne Probleme eingesetzt werden kann. Abhängig vom Granulatortyp ist möglichst kein oder ein bestimmter Staubanteil erwünscht. Eingesetzt werden meist Walzenbrecher oder Kettenmühlen. Es gilt gleiches in bezug auf Feuchte und Verschmutzungen wie beim Brockenbrecher. Durch die meist hohen Umfangsgeschwindigkeiten wird auch Luft gefördert. Dieser Effekt gemeinsam mit dem Staub und der Feuchte macht den Ablauf der Becher immer zu einer Problemzone.

### 3.2.8. Kühlung

Das gesiebte Gutkorn hat noch eine Temperatur von 80 - 100 °C und muß vor der Einlagerung oder Verpackung gekühlt werden. Übliche Endtemperaturen sind 30 -40 °C. Es werden praktisch alle Typen von Kühleinrichtungen eingesetzt. Fließbettkühler, Kühlröhrchen und Oberflächenkühler werden verwendet. Wie schon oben erwähnt tritt während der Kühlung ein Wasserverlust auf. Bei Oberflächenkühlern kann es bei mangelhaft getrocknetem Granulat zu Wasserkondensation an der Oberfläche und zu Anbackungen und Verblockungen führen. Hohe Luftfeuchten und tiefe Produktausgangstemperaturen führen oft zu einer unerwünschten Rückbefeuchtung und machen eine Konditionierung für die Kühlluft notwendig.

### 3.2.9. Konditionierung

Um eine zumindest beschränkte Lagerfähigkeit zu erreichen, muß das Granulat eine Oberflächenbehandlung erfahren. Üblich ist eine Konditionierung mit flüssigen Mitteln und / oder mit Feststoff (Puderung). Die flüssigen Konditionierungsmittel setzen sich meist aus einem oberflächenaktivem Stoff (Amine, Sulfonate) und einem wasserunlöslichen Stoff (Paraffine, Wachse, Öle) zusammen. Auch Verfahren mit zweistufigem Auftrag (wässrige Lösung von oberflächenaktivem Stoff - Trocknung - wasserunlöslicher Stoff) sind in Verwendung. Durchgeführt wird der Vorgang nahezu immer in einer Trommel ohne wesentliche Einbauten. Auf das kalte Produkt wird das warme flüssige Konditionierungsmittel mittels einer Düse aufgesprüht und durch die folgende Rollzone verteilt sich das Mittel gleichmäßig auf der Oberfläche.



Der Zusatz puderförmigen Feststoffe (z.B. Talkum, Kieselgur, Kaolin, Kalk) erfolgt in der gleichen Trommel nach der Zugabe des flüssigen Konditionierungsmittel. Eine Behandlung nur mit Feststoffen ist auf Grund der schlechten Haftung des Puders an der Oberfläche, nicht mehr gebräuchlich. Die starke Staubentwicklung beim Handling ist unerwünscht.

### 3.2.10. Steuerung der Granulation

Bei nahezu jeder Granulationsanlage tauchen während der Inbetriebnahme oder auch später bei Änderungen in der Anlage Probleme mit der Steuerung der Granulation.

Folgende Parameter haben einen Einfluß auf die Granulation

Tabelle 16. Wirkung auf Korngröße nach dem Granulator bei konstanten Restparametern					
	Menge	Temperatur	Wassergehalt	Zeit	mittlere Korngröße
Maische	++	+	++		
Rückgut	--	+	+		+
Luft durch Granulator	--	-	+		
Verdüsungsluft für Maische	--	-	+		
Aufenthalt im Granulator				++	

++ starke Erhöhung der Korngröße

+ Erhöhung der Korngröße

- Verringerung der Korngröße

--starke Verringerung der Korngröße

Um eine Aussage über die Wirkung eines Parameters auf die Granulation machen zu können muß zuerst der Ist - Zustand erfaßt werden. Dies erfolgt zumeist durch Messung der Kornverteilung nach dem Granulator (kürzeste Reaktionszeit). Für grundlegende Arbeiten muß jeweils eine komplette Kornverteilung gravimetrisch gemessen. Vereinfacht wird die Messung als volumetrischer Rückstand auf einem oder zwei bestimmten Sieben ausgeführt. In einigen Anlagen sind auch bereits automatische Analysatoren für die Korngröße eingesetzt worden. Die Kosten und der Wartungsaufwand einer solchen Messung sind allerdings sehr hoch. In der Praxis kann auf die rein optische Beurteilung durch geschultes Personal nicht verzichtet werden. Dies hat den Vorteil, daß Besonderheiten im Granulationsbild rasch erkannt werden können. Die Granulation kann auch an einer anderen Stelle in der Anlage beurteilt werden, jedoch muß die Veränderung durch Nachgranulation oder Staubabtrennung durch die Trocknungsluft berücksichtigt werden.

Erscheinungen im Granulationsbild und Korrekturmaßnahmen:

Staub:

mit freiem Auge nicht mehr als kugelförmiges Minigranulat erkennbar, besteht meist aus AN-Kristallen, seltener aus nicht eingranuliertem Füllstoff. Nach Granulatoren mit hohem Luftdurchsatz sind nur mehr geringe Mengen vorhanden, hier muß der Staubanfall in den Staubabscheideeinrichtungen zur Beurteilung herangezogen werden.

Ein hoher Staubanteil zeigt immer eine sehr schlechte Granulation an. Die Ursache kann eine zu hoher Staubanteil in Rückgut (zu viel Grobgut zum Brecher oder zu starke Vermahlung), zu geringer Wassergehalt in der Maische, zu geringe Maischemenge, zu hoher N(AN) - Gehalt im Produkt, zu starke Verdüsung der Maische, zu hohe Temperaturen im Trockner (Kornzerfall) oder auch der Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen (Entschäumer, Konditionierungsmittel) zum Granulationskreislauf sein. Abhilfe kann meist nur mehr durch drastische Maßnahmen geschaffen werden. Bei sehr hohen Staubanteilen (kaum Granulat vorhanden) oder bei einer "Vergiftung" ist

der Austausch des gesamten Granulationskreislaufes ratsam. Ansonsten ist notwendig die Granulationswirkung durch Erhöhen des Wassergehaltes im Granulator zu verbessern. In keinem Fall sollten jedoch weiche Kugeln oder breiartiges Produkt entstehen. Ist als Ursache ein zu hoher N - Gehalt erkannt worden, muß der Anteil oder die Art des Füllstoffes geändert werden. Wenn dies möglich ist, sollte auch ein möglichst hoher Anteil von Staub wieder aufgelöst oder angemaischt werden. Bei sehr viel Staub in der Anlage müssen die Staubabscheideeinrichtungen (Zyklone, Filter) und die Siebmaschinen häufiger kontrolliert werden.

#### Feines Granulat:

Eindeutig als kugelförmige Gebilde erkennbare Teilchen in einem Bereich von ca. 0,1 bis 2 mm. Sehr viel feines Granulat kann als Folge der Granulation von Staub (siehe oben) oder meist durch zu ein zu hohes Kreislaufverhältnis auftreten. Wenn die Kreislaufmenge im Granulationskreislauf dies noch erlaubt (Apparateüberlastung) ist die Maischemenge zu erhöhen. Bei bereits hohen Kreislaufmengen muß die Kreislaufmenge reduziert werden. Dies kann durch Auflösen (z.B. Maischebehälter), Abwurf auf einen bestimmten Lagerplatz oder wenn die Spezifikation dies noch erlaubt, durch Änderung der Siebung erfolgen. Auch ein leichtes Erhöhen der Wassergehaltes oder der Granulator - Temperatur kann von Nutzen sein. In allen Fällen in denen Wasser oder Dampf zugesetzt wird, hat dies mit äußerster Umsicht zu erfolgen. Der erhöhte Wassergehalt reduziert meist auch die Temperatur im Trockner und führt zu Anbackungen in den Apparaten und Luftleitungen.

#### Grobes Granulat

Granulat in einem Bereich von 1 - 3 mm über dem Gutkornbereich

Die Ursache kann eine zu grobe Granulation durch ein zu niedriges Kreislaufverhältnis sein oder eine schlechte Einstellung des Brechers. Sollte der Brecher die Ursache sein so muß der Brecher optimiert werden. Bei einigen Typen kann dies während des Betriebes erfolgen. Es ist jedoch immer darauf zu achten, daß die Änderung nicht zu rasch erfolgt. Eine Überlastung des Brechers oder ein plötzlicher hoher Staubanfall wären die Folge.

#### Mehrfach - Granulat

Durch Zusammenkleben zweier oder einiger weniger Granalien entstanden sind.

Diese Form tritt bei einer geringfügig zu feuchten Fahrweise der Granulation auf. Es ist ein positives Zeichen beim Greifen der Maßnahmen nach sehr feinem Granulat oder hohem Kreislauf. Im Endprodukt sollte nur ein geringer Anteil vorhanden sein, da dieses Mehrfach - Granulat mechanisch deutlich weniger stabil ist, als normales Granulat.

#### Kugeln

Kugelförmige Gebilde von ca. 10 - 100 mm, bestehen aus sehr vielen verklebten Granalien

Ein Zeichen von deutlich zu feuchter Fahrweise oder inhomogener Verteilung der Maische. Sie entstehen an Stellen mit defekten Düsen oder bei stark pulsierendem (schwappendem)

Maischezulauf zum Granulator. Da diese Kugeln im Inneren nur schlecht trocknen, können sie in den Brechern bedeutende Probleme verursachen.

#### Brocken

Unregelmäßig geformte Gebilde, ohne bestimmten erkennbaren inneren Aufbau, z.B.

plattenförmige Abplatzungen von Wänden der Apparate

Diese Gebilde treten bevorzugt bei Änderungen der Last in der Anlage auf. Nach Abstellungen oder bei Temperaturänderungen im Granulator lösen sich vermehrt Beläge von den Wänden und Einbauten. In einem geringem Umfang ist dieser Selbstreinigungseffekt sogar erwünscht. Es sollte jedoch nicht zu Verlegungen der Produktwege oder Einläufe mit diesen Brocken kommen.

#### Bruch

### Gebrochene eckige Granalien

Dieser Bruch tritt meist gemeinsam mit Staub auf. Die Ursache kann eine verhergehende zu grobe Granulation und in Folge eine hohe Menge aus dem Brecher sein. Auch eine wesentlich zu geringe Maischemenge durch Ausfall oder Abstellung sind möglich.

### Plastisches Produkt

Produkt läßt sich mit der Hand noch mehr oder weniger gut verformen ("Schneeball")

Nach Granulatoren ohne wesentliche Luftzuführung (Doppelwellengranulator) ist das Produkt deutlich plastisch. es sollte jedoch nicht zu weich sein, um in den nachfolgenden Apparaten nicht zu kleben. Bei Granulatoren mit Luftdurchsatz oder nach den Trocknungseinrichtungen darf das Produkt nicht mehr plastisch sein. Ein rasches Verstopfen der Siebe und Beläge an den Fördereinrichtungen sind die Folge.

## 3.3. Prill-Verfahren

### 3.3.1. Allgemeines

Das Prillen ("Spritzen") ist im wesentlichen ein historisches Verfahren, mit dem man in großen Mengen Düngemittel produzierte. Der Vorteil ist seine Einfachheit. Mit diesem Verfahren ist auch reines AN in eine kugelige Form (Prill) zu bringen, die durch Granulation nicht möglich ist. Der Nachteil des Verfahrens sind seine oft mangelhaften Produktqualitäten, die hohen Emission in die Luft und der hohe Investitionsaufwand durch den Prillturm. Da auf eine Klassierung manchmal verzichtet wird, enthält geprilltes Produkt einen hohen Anteil an Feingut. Dies führt zu schlechten Lagereigenschaften und starker Staubentwicklung beim Handling. Auch die Kornform bereitet zumeist Probleme. Bei ungünstig betriebenen Anlagen finden sich hohle oder geplatze Prills, die eine sehr schlechte mechanische Festigkeit haben.

In Verwendung ist das Prillverfahren noch in einzelnen Anlagen für Harnstoff, KAS und reinem AN.

### Bild 13: Fließbild einer Prillanlage

1 Verdampfer, 2 Gebläse, 3 Luftvorwärmer, 4 Mischbehälter,  
5 Spritzeinrichtung, 6 Prillturm, 7 Prillturmgebläse

### 3.3.2. Anlagenteile

#### 3.3.2. 1. Eindampfung

Um einen praktikablen Wassergehalt und ein dichtes Endprodukt ( AN, KAS) zu erhalten muß die AN - Schmelze auf einen Wassergehalt von min. 99% eingedampft werden. Dies wird nur mehr mit Verdampfern erreicht, bei denen das Wasser mit heißer Luft gestrippt wird. Bei der angewendeten hohen Temperatur (180 -190 °C) Zersetzt sich bereits ein Teil des AN zu NH<sub>3</sub> / HNO<sub>3</sub> und zu Lachgas. Das aus NH<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> rückgebildete AN liegt als sehr feines Aerosol in der Abluft vor und ist bereits aus weiter Ferne am typischen blauen Rauch zu erkennen. Ohne entsprechende Abgasreinigung sind diese Anlagen in Europa kaum mehr zu betreiben.

Bei Anlagen, die poröses Produkt produzieren, wird mit einem deutlich höheren Wassergehalt geprillt. Es ist jedoch eine entsprechend aufwendige Nachtrocknung des Prills notwendig um zu einer guten Lagerfähigkeit zu kommen.

#### 3.3.2.2. Mischeinrichtung

Bei der Herstellung von KAS und AN - Dünger müssen zur Schmelze noch Füllstoffe zugesetzt werden. Dies erfolgt in einem möglichst kleinem Mischbehälter mit Rührwerk. Große Mischbehälter führen bei Herstellung von KAS zu langen Verweilzeiten und damit zu einer unerwünschten Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Bildung. Um ein Pumpen der hochkonzentrierten Schmelze zu vermeiden sind die Endeindampfung und die Mischbehälter zumeist auf dem Prillturm angeordnet

### 3.3.2.3. Spritzeinrichtung

Um die flüssige Material möglichst gleichmäßig über den Querschnitt des Prillturms zu verteilen sind spezielle Verteiler notwendig. Üblich sind zentral im Prillturm angebrachte rotierende Lochkörbe, mit denen die Schmelze verteilt wird. Zur Steuerung der Korngröße wird die Zulaufmenge und/oder die Drehzahl des Korbes gesteuert. In einigen Fällen erfolgt die Verteilung durch mehrere über den Querschnitt verteilte drucklose Lochbleche (Brausen). Eine Berührung der Seitenwände, bevor das Prill vollständig erstarrt ist, führt zum Aufbau von oft tonnenschweren Gebilden an den Wänden. Das Entfernen dieser Krusten ist riskant und zeitaufwendig. Der Absturz einer größeren Masse führt meist zur Zerstörung oder zumindest Blockierung der Räumeeinrichtung im Prillturmfuß.

### 3.3.2.4. Prillturm

Innerhalb des Prillturmes soll das flüssige Produkt (Tropfen) erstarren bevor es den Boden berührt. Die Höhe des Turmes ergibt sich aus der Temperatur des flüssigen Produktes und der jeweiligen Erstarrungstemperatur. Der Durchmesser wird im wesentlichen durch den Massenstrom des Produktes bestimmt. Die Höhen können 30 - 70 m und der Durchmesser 3 - 30 m betragen. Hohe Prilltürme können ohne zusätzliche Ventilatoren arbeiten. Bei niedrigeren Bauhöhen ist eine Zwangsentlüftung am Kopf der Prillturmes mit Ventilatoren notwendig. Die benötigten Luftmengen betragen 100.000 -500.000 Bm<sup>3</sup>/h.

### 3.3.2.5. Austragseinrichtung

Um das erstarrte heiße Produkt aus dem Prillturm zu transportieren, haben sich temperaturbeständige Förderbänder durchgesetzt. Fördereinrichtungen wie Reedler, Schnecken oder Vibrationsförderer werden kaum noch eingesetzt. Um das Produkt vom ganzen Prillturmquerschnitt an der Aufgabestelle der Förderbänder zu konzentrieren, wird zumeist ein Trichter aus dachziegelartig versetzten Kunststoffplatten verwendet. Rotierende Räumeeinrichtungen werden auf Grund der hohen Störanfälligkeit nur noch wenig verwendet.

### 3.3.2.6. Nachbehandlung

Das Produkt aus dem Prillturm wird meist noch gekühlt und konditioniert. In kombinierten Anlagen (meist nachträgliche Erweiterung durch Granulation) wird das Produkt aus dem Prillturm zum Teil als Rückgut in der Granulationskreislauf eingesetzt.

Zur Herstellung von AN-Prills für die Strengstoffherstellung wird von 96-98% AN - Schmelze ausgegangen und die erstarrten Prills in einer Trockentrommel getrocknet. Die bei der Trocknung entstehenden feinen Poren ermöglichen eine spätere Ölaufnahme. Mit diesen Verfahren können Ölaufnahmen bis über 12% erreicht werden.

Zur Verbesserung des Prillvorganges (Erhöhung der Leistung) werden auch spezielle Prillhilfsmittel zugesetzt. (z.B. Naphtysulfonate)

## 4. Lagerung und Transport

### 4.1. Lagerung von AN - Düngemitteln

Ein altes Probleme ist die Lagerung. Die größten Unfälle in der Geschichte der industriellen Düngemittelherstellung ergaben sich indirekt aus der schlechten Lagerfähigkeit von AN. In Oppau, Tessernderloo, Stollberg und Kriewald kam es zu schweren Explosionen als stark verhärtete Dünger mittels Sprengen aufgelockert wurden. In Brest und Texas City explodierten insgesamt 3 Schiffsladungen, da das AN zur Verhinderung des Zusammenbackens stark mit Mineralöl behandelt wurde.

Diese großen Risiken wurden in vielen Ländern durch gesetzliche Auflagen nahezu ausgeschaltet.

Die kleinen und häufigen Probleme mit der Lagerung gibt es noch immer.

Düngemittel haben bekanntlich eine jahreszeitlich stark schwankende Anwendungs- und

Verkaufshäufigkeit. Dies führt durch die nahezu konstanten Produktionsmengen zur Notwendigkeit, große Mengen zu lagern. Die Lagerung erfolgt meist in loser Form. Das Hauptärgernis ist das Hartwerden des Düngers in der Halde oder im Sack. Nicht alle Ursachen von Lagerproblemen sind in der schlechten Produktqualität aus der Produktion begründet. Einige der Probleme werden auch direkt während der Lagerung verursacht.

#### 4.1.1. Lagerprobleme lose

##### Verhärtung an der Oberfläche

Dieser Effekt ist in einer nachträglichen Wasseraufnahme an der Oberfläche begründet. Es wirken sich besonders Schwankungen der relativen Luftfeuchte und der Temperatur im Lager ungünstig aus. Eine Wechsel zwischen Wasseraufnahme und anschließender Trocknung führt zu Ausbildung von AN - Kristallen an der Kornoberfläche und in Folge zu einer Brückenbildung zwischen den einzelnen Granalien.

Eine weitere Ursache kann eine oberflächliche Verunreinigung sein. Stäube von anderen wasserlöslichen Düngemitteln (z.B. ASU, KCl, Harnstoff) erhöhen die Hygroskopizität deutlich. Hohe und wechselnde Temperaturen im Lager führen zu einem Kornzerfall durch Änderungen der Kristallmodifikation. Die Folge ist ein sehr hoher Staubanteil. Die große Oberfläche fördert die Wasseraufnahme aus der Luft.

##### Durchgehende Verhärtung

Die Ursache ist meist ein zu hoher Wassergehalt im Granulat. Die Feuchte kann durch die unmittelbare Produktion oder auch während des Transportes verursacht worden sein.

Im Zuge der Produktion ist die häufigste Ursache ein Problem in der Temperaturregelung der Trocknung oder Kühlung. Eine zu tiefe Temperatur in der Granulation / Trocknung bewirkt zu geringe Wasserverdampfung. Eine zu tiefe Temperatur am Ausgang der Kühlung führt bei unkonditionierter Kühlluft zu einer nachträglichen Wasseraufnahme.

Ungleichmäßige Wassergehalte und Temperaturen des eingespeicherten Gutes bewirken eine Wasserwanderung innerhalb des Haufens und führen zu Brückenbildungen zwischen den Granalien. Es sollte daher möglichst vermieden werden, das Produkt mehrerer Granulationslinien auf einem Haufen zu mischen.

Nicht immer zeigt der analytisch bestimmte Gesamtwassergehalt das wahre Problem. Es ist zwischen Kristallwasser und freiem Wasser zu unterscheiden. Zusätze (z.B.  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ ) bewirken, daß ein Teil des Wassers sehr fest als Kristallwasser gebunden ist und trotz eines u.U. hohen Gesamtwassergehaltes, nur eine geringe Backneigung festzustellen ist.

In vielen Fällen sind auch Fehler während des Transportes Ursache von späteren Lagerproblemen.

Im Zuge von Waggontransporten sind Vermischungen mit Vorladungen, Temperaturschäden im Sommer und undichte Dächer die häufigsten Ursachen. Bei Schifftransporten bringen feuchte Laderäume und Beladen / Entladen während ungünstigen Witterungsbedingungen die Hauptprobleme.

Eine weitere Ursache kann ein Mangel in der Konditionierung sein. Durch Verstopfungen der Düsen oder durch Meßprobleme hervorgerufene Störungen können Ursachen sein. Auch führen zu hohe Temperaturen während der Konditionierung oder der anschließenden Lagerung zu einer Diffusion des noch teilweise flüssigen Mittels in das Granulat. An der Oberfläche liegt dann kein ausreichender Schutz vor.

Ein hoher Feinanteil im Haufen führt zu sehr vielen Berührungspunkten zwischen den Granalien. Die Backneigung wird dadurch ebenfalls erhöht. Dies kann eine Folge von mechanischer Zerstörung des Kornes durch hohe Abwurfhöhen oder pneumatischer Förderung sein. Auch eine schlechte Siebung im Granulationskreislauf kann die Ursache sein.

#### 4.1.2 Lagerprobleme gesackt

Als Hauptproblem tritt hierbei der Kornzerfall durch Temperaturwechsel auf. Die Folge ist ein Aufplatzen des Sackes (besonders in der obersten Lage) und sehr viel Staub bei der Anwendung. Für die Verhärtung im Sack gelten im wesentlichen die gleichen Ursachen wie in loser Form.

Verschärfend kommt hinzu, daß Sackware meist deutlich länger lagert als lose Ware.

#### 4.2. Lagerung von reinem AN

Reines AN wird meist für die Herstellung von Lachgas, Vorprodukt für Sprengstoffe und als Chemikalie in der Industrie eingesetzt. In Europa wird es nur verpackt in Säcken oder Big bag gehandelt. Für die Herstellung von Lachgas ist ein sehr niedriger org. C - Gehalt und hohe Reinheit gefordert. Eine Konditionierung schließt sich daher aus. Die Folge ist bereits nach wenigen Tagen, ein Verblocken des Sackinhaltes. Die Lagerfähigkeit ist nur durch einen sehr niedrigen Wassergehalt (<0,1 %) zu verbessern.

Oberflächenbehandeltes trockenes AN (< 0,2% $H_2O$ ) mit ca. 0,15 % Konditionierungsmittel (z.B. Ölämin) hat sehr gute Lagereigenschaften. Es ist auch nach Jahren noch frei fließend. Das Problem bei diesem behandeltem AN ist, daß dieses Produkt eindeutig detonationsfähig ist. Ebenfalls detonationsfähig wird AN nach einigen Temperaturwechsel, wie sie z.B. bei Containertransporten in tropische Zonen nahezu immer auftreten. Die Lagerung sollte auf diese Eigenschaft ausgerichtet sein.

#### 4.3. Lagerung von AN - Lösungen und Schmelzen

Aus Gründen der Rationalisierung nimmt der Transport und die Lagerung beim Kunden von AN - Lösungen mit hoher Konzentration stetig zu. Die Probleme ergeben sich durch den bereits hohen Kristallisationspunkt (z.B. 95 °C bei 90% AN) und die damit verbundene hohe Transporttemperatur. Es ist konsequent darauf zu achten, daß nur gut isolierte heizbare Behälter und Rohrleitungen für Lagerung und Transport verwendet werden. Die häufigsten Probleme und auch Unfälle ergeben sich durch erstarrtes AN. Die Reinigung eines teilweise festen Tankinhaltes oder einer Rohrleitung bei Temperaturen bis 150°C führt regelmäßig zu schweren Unfällen.

Eine Zersetzung oder Explosion ist sehr unwahrscheinlich solange die Lösungen nicht unnötig erhitzt werden, nicht mit brennbaren Stoffen verunreinigt und vor allem der pH - Wert > 5 gehalten wird.

#### 5. Gefahren im Umgang mit AN

Obwohl AN weder als Gift, noch als chemisch aggressive Substanz bezeichnet werden kann, ist der Umgang mit AN nicht völlig risikolos. An Hand einiger Beispiele wurde versucht, die Gefahren darzustellen.

##### 5.1. Physikalische Gefahren

Obwohl kaum in den Schlagzeilen, ist das Handling von AN - Schmelzen die häufigste Unfallursache. In jedem Produktionsbetrieb finden sich Personen mit schweren Verbrennungen. Nahezu immer sind solche Unfälle im Zusammenhang mit Verstopfungen durch auskristallisiertes AN zu finden. Bei der Erstarrung einer Schmelze werden beträchtliche Wärmemengen frei (77 kJ/kg). Dies führt zu hartnäckigen Nestern von Schmelze in erstarrtem AN und zu einem hohen Wärmeeintrag bei der Erstarrung auf der Haut.

##### 5.1.1. Beispiel 1

Durch einen mechanischen Schaden kam es in einer Granulationsanlage zu einem Ausfall aller Maschinen im Bereich der Granulierung. Auch die Granuliertrommel und das Förderband am Auslauf der Trommel stoppten. Die Zuführung der AN - Schmelze war so verriegelt, daß ein Schnellschlußventil die Zuführung der Schmelze abspernte und kurz danach ein Ventil öffnete, um die Leitung vom Schnellschlußventil zur Trommel mit Dampf durchzublasen. Der Inhalt der Leitung floß durch die stehende Trommel in den Einlauftrichter des Förderbandes. Die Granuliertrommel wurde im Laufe der nächsten Stunden mehrmals kurz gedreht, um eine Blockbildung im Inneren zu vermeiden. Die AN -Schmelze im Einlauftrichter wurde dabei vollkommen mit Granulat zugeschüttet. Ca. 3 Stunden nach dem Ausfall der Anlage war der Schaden behoben, und die Anlage sollte wieder startbereit gemacht werden. Um das Förderband wieder zu starten, mußte das Produkt aus dem Einlauftrichter entfernt werden. Dies erfolgte durch

Entfernen einer seitlichen Abdeckung des Förderbandes. Nach dem ein Teil des festen Produktes entfernt worden war, spritzte das noch immer flüssige AN aus der Öffnung und traf zwei Personen. Beide Personen erlitten schwere Verbrennungen.

#### 5.1.2. Beispiel 2

Eine Rohrleitung für 97% AN kristallisierte in Folge schlechter Isolierung und Heizung zu. Zu erst wurde versucht die Rohrleitung mit Dampf freizuspülen. Als dies keinen Erfolg zeigte, wurde die Begleitheizung abgestellt und die Rohrleitung unter Verwendung von Schutzkleidung demontiert. An den geöffneten Stellen wurde nur erstarrtes AN gefunden. Das AN wurde mit mäßig warmen Wasser herausgewaschen. Nachdem offensichtlich keine Gefahr mehr vorhanden war, wurden die Reinigungsarbeiten ohne Schutzanzüge fortgesetzt. In der Folge traf das Wasser auf noch immer nicht erstarrte AN Schmelze. Aus dem offenen Ende der Rohrleitung trat heißes AN und Dampf aus und fügte einem Mann schwere Verbrennungen zu.

#### 4.1.3. Beispiel 3

Ein Waggon mit AN - Schmelze sollte entladen werden. Die Entleerung erfolgte über ein Tauchrohr. Nach dem Öffnen der Tauchrohrdeckels wurde festgestellt, daß das AN im Rohr bereits auskristallisiert war. Es wurde, wie öfters praktiziert, das Rohr mit Wasser gefüllt. Das Wasser löste die Verstopfung meist innerhalb weniger Minuten. Der Behälter hatte an der höchsten Stelle ein Ventil, mit dem der Behälter zum Entleeren unter Druck gesetzt werden konnte. Während des Transportes und auch während der Manipulationen am Tauchrohr war das Ventil immer offen. Da der Mann nicht auf dem Waggon warten wollte, ging er in das benachbarte Gebäude. Kurz darauf schoß plötzlich ein Strahl flüssigen AN aus dem Tauchrohr. Bei der folgenden Untersuchung wurde festgestellt, daß auch das Entlüftungsrohr mit AN verstopft war. Durch das Rangieren war offensichtlich Schmelze bis zu diesem Rohr gespritzt und erstarrt. Personenschäden waren nur aus einem glücklichen Zufall nicht zu verzeichnen.

### 5.2. Chemische Gefahren

Trotz einer unüberschaubaren Literatur über die explosive und zersetzliche Eigenschaft von AN, kommen Unfälle noch immer vor.

#### 5.2.1. Beispiel 4

Während der Inbetriebnahmephase einer Düngemittelanlage kam es unzählige Male zu Abststellungen der Granulationsanlage. Dem Granulator vorgeschaltet befand sich ein ca. 1 m<sup>3</sup> fassender Rührbehälter. In diesem Behälter wurde AN - Schmelze mit dem Füllstoff (Kaolin) gemischt. Die Heizung erfolgte geregelt durch eine Mantelheizung mit 5 bar Satttdampf (152°C). Dieser Behälter wurde bei Abststellungen soweit entleert, daß ein Überschwappen (durch den laufenden Rührer) unterbunden war. Es kam nachweislich zwei Mal zu Zersetzungen des verbliebenen Inhaltes. Dies war durch einen starken Austritt von Nitrosen - Gasen aus dem Behälter und einem raschen Temperaturanstieg von ca. 160 °C auf ca. 190 °C (Schreiberstreifen) gekennzeichnet. Die feuchten Nitrose - Gase führten zu einer Zerstörung der Oberfläche und der Nähte eines höhergelegenen Förderbandes.

Die Anlage war zum Zeitpunkt des Ereignisses schon ca. 6 h angestellt. Die Kontrolle des Schreiberstreifens für die Satttdampf Temperatur zeigte in den Stunden vorher und während der Zersetzung keine erhöhten Werte.

Es kann angenommen werden, daß es sich um eine durch Absinken des pH - Wertes ausgelöste Reaktion handelte. In Proben des vorher produzierten Granulates wurden 50 ppm Cl<sup>-</sup> gefunden. Die Hauptmenge Cl<sup>-</sup> kam aus dem Füllstoff. Die NA wurde bereits regelmäßig auf Cl<sup>-</sup> untersucht. Da Kaolin ein chemisch weitgehend inertes Material ist, ist eine Pufferwirkung wie bei Einsatz von Kalk oder Dolomit nicht möglich.

#### 5.5.2. Beispiel 5

Im Dezember 1994 kam es in den USA zu einem folgenschweren Unfall mit AN.

Am. 13. 12.94 explodierte ein AN - Neutralisator bei Terra Industries, Port Neal, Iowa. Dabei wurden vier Menschen getötet und 18 mit Verletzungen in Krankenhäuser eingeliefert. Von der 7 stöckigen AN - Anlage blieb nur mehr ein Krater. Durch die herumfliegenden Trümmer wurden ein flüssig-NH<sub>3</sub> Tank und ein NA - Behälter beschädigt. Es kam zu einem massivem NH<sub>3</sub> Austritt. Es mußten 2500 Menschen im Umkreis von 30 km evakuiert werden.

Der Ablauf wurde wie folgt beschrieben.

Am 12.12.94 04.45 wurde die Salpetersäureanlage wegen Reparaturarbeiten abgestellt. Um 08.00 wurde ein Teil der Harnstoffanlage II abgestellt und damit der NH<sub>3</sub>-Gasstrom zum Neutralisator reduziert. Eine um 12.30 gezogene Probe aus der Leitung vom Neutralisator zum sog. Rundown Tank zeigte, daß der pH - Wert abfiel. Als klar wurde, daß die Reparatur in der Säureanlage nicht beendet sein würde, bevor der gesamte Säurelagerstand aufgebraucht ist, wurde der Rest der Harnstoffanlage II abgestellt und der NH<sub>3</sub> - Strom von Harnstoffanlage I zum Neutralisator abgestellt. Um 14.00 Uhr waren alle NH<sub>3</sub> - Ströme zum Neutralisator geschlossen. Um 14.16, die Abstellung der AN - Anlage war eingeleitet, wurde als Teil des Abstellprogrammes die NA - Leitung mit Druckluft über den NA - Verteiler in den Neutralisator freigeblasen. Von 14.43 bis 20.30 war die Druckluftzuführung in Betrieb. Danach wurde die Leitung mit 200 psig (14 barü) Dampf mit einer Temperatur von 381 - 431°F (190 - 220°C) beaufschlagt. Dies diente zur Vorbeugung von Verstopfungen der Löcher im NA - Verteiler und zum Warmhalten der Neutralisators.

Um ca. 14.45 wurde wieder ein geringer NH<sub>3</sub> - Gasstrom von der Harnstoffanlage zum Neutralisator geöffnet um den pH - Wert anzuheben. Die beiden Ströme Dampf, durch den NA - Verteiler und NH<sub>3</sub> - Gas, durch den NH<sub>3</sub> - Verteiler waren bis zur Explosion in Betrieb. Die Kreislaufpumpe vom Brüdenwäscher war zum Zeitpunkt der Explosion ebenfalls in Betrieb. Der Rest der AN - Anlage war abgestellt.

Ein Kontrollgänger machte seine Runde am 13.12 um 05.30 und notierte nichts Ungewöhnliches. Um 06.04 ereigneten sich zwei Explosionen in der AN - Anlage. Die erste Explosion fand im Neutralisator, die zweite im Überlaufbehälter statt. Die zwei Explosionen ereigneten sich in einem Abstand von weniger als einer Sekunde und nicht gleichzeitig.

Soweit die Übersetzung aus dem Bericht von Quentin Baker.

Als mögliche Ursachen wurden von der Untersuchungskommission angegeben.

a. NA - Rest im NA - Verteiler.

Im Verteiler sollte sich noch eine Menge NA befunden haben, die sich mit AN gemischt hat und so lokal zu sehr tiefem pH der AN - Lösung im Verteiler geführt hat. Der Inhalt des Verteilers soll die Explosion ausgelöst haben.

b. Sensibilisierung durch Zusätze im Kühlwasser

Über kleines Leck in einem Wärmetauscher war Kühlwasser in die NA gelangt. Das Leck wurde 5 Tage vor dem Unfall repariert.

c. Sensibilisierung durch Titan

Im Zuge der Nachforschungen wurde eine Sensibilisierung durch Titan festgestellt (Anm.: Widerspruch der existierenden Literatur [36] )

d. Zersetzung durch Überhitzung

Versuche zeigten das sich sensibilisiertes AN (wie oben beschrieben) bei einer Temperatur von 400 °F (ca. 200 °C) nach 5 - 6 Stunden zu zersetzen beginnt.

Aus den angegebenen Informationen können auch folgende Schlüsse gezogen werden.  
(Meinung des Verfassers)



Dem Anschein nach wurde die NH<sub>3</sub> - Zuleitung zum Neutralisator gleichzeitig, wenn nicht vor der NA - Zuführung geschlossen. Das Freibleasen der NA - Leitung führte mit Sicherheit zu einem Säureüberschuß im ganzen Neutralisator und ev. auch im Überlauf tank. Das 9 ½ Stunden Einblasen von heißem Dampf führte zu einer starken Aufkonzentrierung des Neutralisator - Inhaltes (u.U. zum Kristallisieren von Teilen des AN).

Wie in mehreren Arbeiten beschrieben, dürften diese Bedingungen noch nicht zu diesen verheerenden Folgen führen. Es sind aber die besten Voraussetzungen für eine Zersetzung mit nachfolgender Explosion gegeben. Wahrscheinlich ist auch noch ein dritter Fehler aufgetreten. Mit hoher Wahrscheinlichkeit kommt daher noch eine Verunreinigung in Frage.

### 5.3. Sicherheitsempfehlungen

#### 5.3.1. Vermeidung von Verbrennungen

Um diese Gefahren weitgehend zu eliminieren, müssen immer zwei Punkte erfüllt sein.

a. Die Anlage muß bereits in der Planung auf Personensicherheit ausgerichtet sein. Dies setzt eine vollständige und ausreichend dimensionierte Heizung von Pumpen und Rohrleitungen für konzentrierte AN - Schmelzen voraus. Im Falle einer Ausfall es oder Abstellung müssen alle Rohrleitungen von selbst leerlaufen können. Die Rohrleitungen sollten so kurz als möglich sein. Horizontale Leitungsführungen sind grundsätzlich zu unterlassen. Es sollten nur tottraumfreie Absperr- und Regelarmaturen verwendet werden. Gut bewährt haben sich Kugel- und Kückenhähne sowie Drehkegel- und Bodenablaßventile. Mit Blindscheiben oder Rohrleitungsverbindungen, die regelmäßig umgebaut werden müssen, sollte nicht gearbeitet werden. Auch Rückschlagklappen oder -ventile haben sich als untauglich erwiesen und es sollte möglichst ohne diese Armaturen des Auslangen gefunden werden. Alle Teilen der Anlage sollten gut zugänglich sein.

b. Jede Person in der Anlage muß ausreichend geschult sein. Wichtig ist bei Servicetätigkeiten, das permanente Bewußtsein, daß immer eine Restgefahr vorhanden ist.

#### 5.3.2 Vermeidung von Zersetzungen - Detonationen

##### Konsequente Vermeidung von saurem AN

Alle exothermen Zersetzungsreaktionen laufen über die freie NA ab. Ein Gehalt von freier NA am Beginn der Zersetzung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit dramatisch [34].

Freie Salpetersäure korrodiert bei Temperaturen von 120-180°C auch häufig verwendete Cr - Ni - Stähle wie 1.4306 oder 304 (304L). Es erfolgt eine Freisetzung der Legierungsbestandteile Cr, Ni und Fe . Die Ionen von Fe, Ni und besonders Cr<sup>2+</sup> (Bildung aus Cr<sup>3+</sup> in sauren AN - Schmelzen) katalysieren die Zersetzung. Dies ist vor allem bei geringen Stömungsgeschwindigkeiten zu beachten (z.B. abgestellte Anlagen, tote Stutzen und Rohrleitungsäste, Lagertanks mit geringen Umwälzhäufigkeiten oder Kurzschlußströmungen)

Vereinzelt sind noch Anlagen in Betrieb, die zum Teil aus Normalstahl oder aus C - Guß gefertigt wurden. In diesen Fällen wird bei saurer Fahrweise massiv Fe gelöst.

Zusätze von Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure) zu Behälten (Anmischbehälter) ohne kontinuierliche pH - Messung sollte vermieden werden.

##### Vermeidung von Verunreinigungen

Nahezu alle AN - Anlagen werden im Verbund mit Ammoniak -, Harnstoff - und Salpetersäure -Anlagen betrieben. Es ist energetisch günstig, wenn diverse Nebenströme aus diesen Anlagen in der Neutralisation aufgearbeitet werden können.

NH<sub>3</sub> - Wasser

Da NH<sub>3</sub> - Anlagen meist aus C - Stahl gefertigt sind, sind im NH<sub>3</sub>-Wasser sehr oft Rost oder Eisenhydroxid vorhanden. Diese Partikel lagern sich bevorzugt am Boden von Lagertanks ab. Falls in der Synthesegareinigung der NH<sub>3</sub> - Anlage noch eine Wäsche mit Kupferlösung in Betrieb ist, sollte auch regelmäßig auf Cu geprüft werden.

NH<sub>3</sub>-Wasser fällt auch bei der Verdampfung von wasserhaltigem flüssig - NH<sub>3</sub> an. Dieser Rest enthält immer auch Öl aus den Kompressoren der NH<sub>3</sub> - Anlage. Dieser Strom sollte in der Neutralisation möglichst nicht verwendet werden.

Bei Waschwässern aus Abgaswaschkolonnen ist darauf zu achten, daß keine flüssigen oder staubförmigen Verunreinigungen in die jeweiligen Wäscher gelangen. Solche Waschkolonnen werden in Melaminanlagen, Abfüllstationen für flüssig - NH<sub>3</sub>, Harnstoffanlagen und in verschiedenen Anlagen für organische Produkte eingesetzt.

#### NH<sub>3</sub>-Gashältige Nebenströme

Diese Ströme werden bevorzugt in drucklosen Neutralisationen eingesetzt. Bei Druckneutralisationen wird das NH<sub>3</sub> dieser Gase in Wasser absorbiert und als NH<sub>3</sub> - Wasser eingesetzt. Diese Gase enthalten häufig die nichtkondensierbaren oder leichtflüchtigen Anteile aus dem NH<sub>3</sub> der NH<sub>3</sub> - Anlagen. Dies sind N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub>. Bei schlecht durchdachten Inertenausschleusungen der Neutralisationsanlagen kann dies zum Zünden und u.U. zu Explosionen führen.

#### Abfallsalpetersäure

In einigen Prozessen fällt verdünnte Salpetersäure oder Gemische aus HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an. Diese Säuren enthalten mit hoher Wahrscheinlichkeit Reaktionsprodukte aus den jeweiligen Prozessen wie HNO<sub>2</sub>, Fe, Kohlenstoff oder org. Verunreinigungen.

Eine Rückführung in die HNO<sub>3</sub> - Anlage oder zur AN - Anlage ist nicht ratsam.

#### Chloride

Bei der Herstellung von HNO<sub>3</sub> werden beträchtliche Mengen Luft in der Anlage eingesetzt. Die Cl<sup>-</sup> - Menge aus der Luft ist in Industriegebieten oder an Meeresküsten nicht zu vernachlässigen. Das Cl<sup>-</sup> reichert sich in bestimmten Böden der Absorptionskolonne an und muß regelmäßig ausgeschleust werden. Die normale Cl<sup>-</sup> - Konzentration in der Säure liegt unter 1 ppm. Bei Abstellungen oder Ausfällen kann es kurzzeitig zu starken Erhöhungen des Cl<sup>-</sup> - Gehaltes (bis 100 fach) kommen. Cl<sup>-</sup> wirkt sich in doppelter Weise negativ auf die Stabilität von AN aus. Durch Cl<sup>-</sup> wird die Zersetzung beschleunigt, und es erhöht die Korrosion des Rohrleitungsmaterials (Cr/Ni/Fe).

Bei Anlagen, die Salzwasser oder teilentsalztes Wasser als Kühlwasser verwenden, darf es keine Entleerungen oder Anzapfmöglichkeiten im Kühlwassersystem geben. Eine permanente Leckageüberwachung für diese Wärmetauscher ist angebracht.

#### Org. Substanz

In allen Industriebetrieben werden mineralische Öle als Schmiermittel und Treibstoffe eingesetzt. Obwohl nicht immer erkennbar sind sie allgegenwärtig. So gelangt bei der Druckluftherzeugung mit Kolbenkompressoren oder ölgeschmierten Schraubenverdichtern immer auch Spuren von Öl in die Leitungen. Es können sich beträchtliche Ölmengen in wenig benutzten Leitungsteilen ansammeln. Vor der Verwendung von Druckluft ist die Ölfreiheit sicherzustellen.

Während längerer Betriebszeit sammeln sich an den Oberflächen von wässrigen Flüssigkeiten in Tanks und Behältern (z.B. NA) Öl an. Beim Entleeren des Tanks wird kurz bevor die Pumpen Luft saugen, das Öl konzentriert abgepumpt.

#### Abkürzungen

AN	Ammoniumnitrat
ASU	Ammoniumsulfat
Bm3	Betriebs - m3
KAS	Kalkammonsalpeter
N	Stickstoff (Nitrogen)
NA	Salpetersäure
NP	Mehrnährstoffdüngemittel mit Stickstoff und Phosphor
NPK	Mehrnährstoffdüngemittel mit Stickstoff, Phosphor und Kalium
org. C	organischer Kohlenstoff

#### Literaturverzeichnis

- 1 Technische Regeln für Gefahrstoff - Ammoniumnitrat - TRGS 511, Ausgabe September 1988
- 2 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nr. 23, Ammonium, S. 93-130. Berlin: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1977
- 3 Hahnfeld, K.: Arbeitsschutz, Bd. 30 (1989), Nr. 5, 199-205
- 4 Levington Research Station: Stability of Concentrated Ammonium Nitrate Solution, Fertiliser Society Proceedings Nr. 85
- 5 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 7, S. 516 - 521. Weinheim-New York: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1977
- 6 Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter, Amtl. Übersetzung von Recommendations on the transport of Dangerous Goods - Test and Criteria. First Edition, United Nations, New York, 1986, ST/SGAC.10/11
- 7 Medard, L.A.: Accidental Explosions, Teil 23, Ammonium nitrate and its thermal decomposition
- 8 Cook, L.H.: Nitrogen 54 (1968), 30-34
- 9 Saunders, H.L.: J. Chem. Soc. 121 (1922), 698-711
- 10 Kuemmel, R., Pieschel, F.: Z. Anorg. Allg. Chemie., 396 (1973), 90.
- 11 Kuemel, R., Pieschel, F.: J. Inorg. Nucl. Chem., 36(3) (1974), 513-517
- 12 Nitrogen (1995), Nov.-Dec., 7
- 13 Media release on Port Neal explosion findings, Terra Industries Inc., 17.07.1995
- 14 Nitrogen (1995), Jan.-Feb., 7
- 15 Nitrogen (1995), Sept.-Okt., 8
- 16 Key Safety Considerations for Design and Operation of Atmospheric Pressure Ammonium Nitrate Neutralizers, Mississippi Chemical Corporation, 1995
- 17 Hansen, G., Berthold, W.: Chem.-Ztg. 96 (1972), 449-455

- 18 Shah, K.D., Roberts, A.G.: Properties of Ammonium Nitrat in Fertilizer Science and Technology Series, Vol.4-11, S171-196
- 19 Haid, A., Koenen, H.: " Chem.-Ztg. 81 (1957), 453-456
- 20 Bundesanstalt für Materialprüfung, Prüfung von Ammoniumnitrat auf Detonationsfähigkeit, Berlin: B 4-2430/83 vom 18.07.1983 "
- 21 Tramm, H., Velde, H.: Zeitschr. f. angewandt. Chem. 47 (1934), 782 -783
- 22 Purucker B.: Safety requirements in fertilizer plants, Bericht BASF 1988,
- 23 Düngemittelverordnung 1994, BGBI 1994/1007
- 24 Technisches Komitee APEA, Die Lagerung von Ammoniumnitrat (1974)
- 25 Bundesanstalt für Materialprüfung, Bestimmung des Ölretentionsvermögens, Berlin: Bericht 5793/83 2053 vom 13.06.1983
- 26 Hendriks, S.B., Posnjak, E., Kracek, F.C. : J. Am. Soc., 54 (1932), 2766-2786.
- 27 King A, Bauer, A.: A critical review of the thermal decomposition mechanisms of Ammonium nitrate Department of Mining Engineering, Kingston/Ontario (1977)
- 28 King A, Bauer, A., Heater, R.: The Detonation Properties of Liquid Phase Ammonium nitrate, Department of Mining Engineering, Kingston/Ontario (1978)
- 29 Dynamit Nobel GmbH, Detonationsfähigkeit Ammoniumnitrat-Schmelze 96%, St. Lambrecht, Prüfb 006/92 vom 03.07.1992
- 30 Dynamit Nobel GmbH, Prüfung auf Detonationsfähigkeit von Techn. Ammoniumnitrat, St. Lambrecht Prüfbefund vom 07.08.1991
- 31 Hahnefeld, K., Grill, R., Buske, G.: Forschungsbericht Nr.360, Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Dortmund 1983, Bremerhaven Wirtschaftsverlag NW.
- 32 Feick, G.: J. Am. Chem.Soc. 76 (1954), 5858-5860.
- 33 Feick, G., Hainer, R.M.: J. Am. Chem.Soc. 76 (1954), 5860-5863.
- 34 Wood, B. J., H. Wise, J. Chem. Phys. 23 (1955), 693-696
- 35 Keenan, A.G., Notz, K., Franco, N.B.: J. Am. Chem.Soc. , 91 (1969), 3168-3171.
- 36 Keenan, A.G., Dimitriadis, B.: J. Chem. Phys. 37 (1962), 1583-1586.
- 37 Parker, A.B., Watchorn, N.: J.Sci.Fd Agric. 16 (1965), 355.
- 38 Dusenbury J.H., Powell, R.E.: J.Am.Chem.Soc. 73 (1951), 3266.
- 39 Kast, H.: Chem-Ztg. 48 (1924), 133 u.158.
- 40 A.J.Ch.E. Journal, Juni 1960, S 210-214
- 41 Rutskov, A.P., Zh. Prikl. Khim., (Leningrad) 21(1948), 820.

- 42 Perry, R.H, Green, D.W.(ed.): Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw Hill Boo., New York, 5th (1973)
- 43 Winnacker, K., Harnisch, H., Steiner, R. (Hrsg): Chemische Technologie, Bd. 2, Anorg. Technologie 4.Aufl. S.169-172 u.343-374 Münschen-Wien: Carl Hanser Verlag 1982