

**Universität Rostock**

**Institut für Chemie**

Abteilung für Analytische,

Technische und Umweltchemie



# **Verfahrensentwicklung für Ultra Low Density Ammoniumnitrat**

**Dissertation**

vorgelegt von

**Donald Höpfner**

Rostock 2005

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Oktober 2003 bis Oktober 2005 am Institut für Chemie der Universität Rostock angefertigt.

1. Gutachter:  
Prof. Dr. Udo Kragl  
Institut für Chemie, Universität Rostock
2. Gutachter:  
Prof. Dr. Martin Köckerling  
Institut für Chemie, Universität Rostock
3. Gutachter  
Dr. Thomas Schmitz  
Yara GmbH & Co.KG

**Datum der Einreichung:** 15.11.2005

**Datum der Verteidigung:** 21.02.2006

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Kragl und Dr. Schmitz für die freundliche Überlassung dieses interessanten Themas und für ihren vielseitigen fachlichen Rat. Ich verdanke ihnen jede erdenkliche Fürsprache, hilfreiche Unterstützung und anregende Gespräche.

Danke Werner Röhse, dafür, dass Du stets ein offenes Ohr für mich hattest, für Deine Tipps und die anregenden Diskussionen, die wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die tatkräftige Unterstützung beim Bau der technischen Anlagen danke ich den Abteilungen TE und TZ, insbesondere Meister Vogelgesang, Frank, Andreas, Sebastian und Hami und natürlich nicht zu vergessen, Herbert Asche für die Konstruktion des Begasungsmoduls.

Mein Dank gilt Wolfgang Törl, Jochen Kühn und den Schichten der Ammoniumnitrat – Anlage für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche und den Damen des Labors für deren Auswertung. Der Abteilung PV danke ich für die Unterstützung beim Betrieb der Technikumsanlage und den Lagermitarbeitern für die stets prompte Hilfe.

Weiterhin vielen Dank an Frau Richter, Frau Cholodnicki, Frau Harder, Frau Dippner und Herrn Siebrecht und allen anderen Yara Mitarbeitern, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An der Universität Rostock möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Technische Chemie für das Verständnis und die Unterstützung während der Arbeit bedanken. Ein besonderes Danke Schön an Frau Freitag und Vera für das Heimatgefühl.

Ohne die Ideen und das handwerkliche Geschick von Herrn Kumm und Herrn Riedel wäre die Umsetzung der verschiedenen Begasungsmodule nicht möglich gewesen, Danke dafür. Holger gilt der Dank für die Lösung der meisten Abdichtprobleme.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Geduld und Unterstützung in allen Stimmungslagen.

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Rostock, November 2005

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Zielsetzung</b>	<b>5</b>
<b>3 Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
3.1 Ammoniumnitrat	7
3.1.1 Eigenschaften von Ammoniumnitrat	7
3.1.2 Herstellung von Ammoniumnitrat	10
3.1.3 Produktion von Ammoniumnitrat zur Sprengstoffherstellung	11
3.1.4 Ultra Low Density Ammoniumnitrat	12
3.2 Mikrogasblasen	13
3.2.1 Stabilität von Blasen	13
3.2.2 Abhängigkeiten bei der Blasenerzeugung	15
3.3 Erzeugung von Mikrogasblasen	16
3.3.1 Eindüsung	16
3.3.2 Thermische Zersetzung von Ammoniumcarbonat	17
3.3.3 Einspeisung von CO <sub>2</sub> mit nachfolgender Entspannung	17
3.3.4 Eindüsung über eine Membran	17
3.4 Schlussfolgerung	18
<b>4 Praktische Grundlagen</b>	<b>19</b>
4.1 Miniplant	19
4.1.1 Ammoniumnitrat – Harnstoff – Lösung als Modellsubstanz	21
4.2 Partikelmessung	22
4.2.1 Durchflusszelle	22
4.2.2 Kamera	22
4.2.3 Lichtquelle	24
4.2.4 Messgeräte und Datenaufnahmehardware	25
4.2.5 Beleuchtungsarten	27
4.2.6 Bildauswertung	31
4.2.7 Datenauswertung und Statistik	35
4.2.8 Definierte Latexpartikel zur Kalibrierung	35
4.3 Übertragung der Partikelmessung	36

4.3.1	Durchflusszelle _____	37
4.3.2	Überprüfung der Partikelmessung in Ammoniumnitratschmelze _____	37
<b>5</b>	<b>Wahl der Blasenerzeugungsmethode _____</b>	<b>39</b>
5.1	Eindüsung _____	39
5.2	Thermische Zersetzung _____	39
5.3	Einspeisung von CO <sub>2</sub> mit nachfolgender Entspannung _____	41
5.4	Eindüsung über eine Membran _____	42
<b>6</b>	<b>Technikumsanlage _____</b>	<b>44</b>
6.1	Adaption der Rohrmembranen _____	45
6.2	Passstückoptimierung _____	49
6.3	Versuche mit optimiertem Passstück _____	54
<b>7</b>	<b>Membranscheiben _____</b>	<b>56</b>
7.1	Charakterisierung der Membranen _____	58
7.1.1	Ergebnisse der Charakterisierung _____	61
7.2	Adaption der Membranscheiben in die Technikumsanlage _____	63
7.3	Adaption in die Miniplant _____	67
7.4	Versuche mit Membranscheiben _____	69
7.5	Übertrag auf Ammoniumnitratschmelze _____	72
7.6	Auswertung der Schmelzetests _____	76
7.6.1	REM Aufnahmen _____	76
7.7	Sprengversuche _____	78
7.8	Rotation zur Blasengrößenminimierung _____	81
<b>8</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse _____</b>	<b>83</b>
8.1	Vergleich der Membranen _____	83
8.2	Miniplant und Technikumsanlage _____	83
8.3	Schmelzeversuche und Auswertung _____	84
8.4	Rotation der Scheiben _____	85
8.5	Vergleich der Apparaturen _____	86
<b>9</b>	<b>Ausblick _____</b>	<b>87</b>
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung _____</b>	<b>88</b>
<b>11</b>	<b>Literatur _____</b>	<b>89</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1 REM Aufnahmen von AN - Prills .....	1
Abbildung 1-2 Innere Poren von AN - Prills .....	1
Abbildung 1-3: Bohrwagen und Radlader .....	2
Abbildung 3-1 Neutralisationsanlage Ammoniumnitrat [8].....	10
Abbildung 3-2 Modell variierender Permeabilität [14], [22].....	14
Abbildung 3-3 Mikropipette schematisch Mikropipetten verschiedener Durchmesser.....	15
Abbildung 3-4 Blasenerzeuger [23] .....	15
Abbildung 3-5 Blasengröße der verschiedenen Mikropipetten (nach Palanchon et al. [23]) .....	16
Abbildung 3-6 Keramikmembran[3].....	18
Abbildung 4-1 Miniplant Ausgangszustand[3] .....	19
Abbildung 4-2 Miniplant Verbesserungen.....	20
Abbildung 4-3 Durchflussküvette Miniplant.....	22
Abbildung 4-4 Sony XCD – X 700 mit Objektiv.....	23
Abbildung 4-5 Rapp Opto FM 1 .....	24
Abbildung 4-6 Verlauf eines Triggersignals .....	25
Abbildung 4-7 Komplettoptik .....	26
Abbildung 4-8 Hell- und Dunkelfeldbeleuchtung bei Auflicht [29] .....	27
Abbildung 4-9 Strahlengang im Hellfeld [29].....	28
Abbildung 4-10 Blutausstrich mit Erythrozyten [30] .....	28
Abbildung 4-11 Gasblasen im Hellfeld.....	29
Abbildung 4-12 Erythrozyten im Dunkelfeld [30].....	29
Abbildung 4-13 Strahlengang im Dunkelfeld ohne/mit Präparat [30] .....	30
Abbildung 4-14 Gasblasen im Dunkelfeld .....	30
Abbildung 4-15 Aufbau eines digitalen Bildes [29] .....	31
Abbildung 4-16 Organigramm der Bildauswertung[3] .....	32
Abbildung 4-17 Partikelgrößenverteilung nach Micromod [31].....	35
Abbildung 4-18 Statistikdiagramm aus Kalibrierversuch[3] .....	36
Abbildung 4-19 Durchflusszelle .....	37
Abbildung 4-20 Ammoniumnitratversuchsanlage .....	37
Abbildung 4-21 Gasblasen in AN - Schmelze .....	38
Abbildung 4-22 Schmelzebild nach Bearbeitung .....	38

Abbildung 5-1 Blasengrößenverteilung einer 30% igen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Lösung.....	40
Abbildung 5-2 Blasengrößenverteilung einer 5% igen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – Lösung .....	40
Abbildung 5-3 Adaptierte Keramikmembran mit 0,75 cm <sup>2</sup> - Membranfläche.....	42
Abbildung 5-4 Adaptierter Keramikflügel mit 4 cm <sup>2</sup> - Membranfläche.....	42
Abbildung 5-5 Adapter mit mikroporösem Edelstahl mit 5 cm <sup>2</sup> - Membranfläche .....	43
Abbildung 5-6 Einschraubvorrichtung für Adapter.....	43
Abbildung 6-1 Technikumsanlage - Ausgangszustand .....	45
Abbildung 6-2 Rohreinbaumembran DN 50 mit dazugehöriger Dichtung.....	46
Abbildung 6-3 Funktionsweise eines zweistufigen Kontaktors [] .....	46
Abbildung 6-4 Aufsicht und Seitenansicht eines zweistufigen Kontaktors.....	47
Abbildung 6-5 Passstück mit eingebauten Membranen .....	47
Abbildung 6-6 Technikumsanlage mit 8-fach Kontaktor .....	50
Abbildung 6-7 Luftführung in Kontaktelementen K 50-6.....	51
Abbildung 6-8 Dreiflügliger Kontaktorhelixstruktur [32] .....	51
Abbildung 6-9 Luftversorgungsstation Seitenansicht und Draufsicht .....	52
Abbildung 6-10 Passstück in U – Form.....	53
Abbildung 6-11 Blasenwachstum an Oberflächenvertiefungen .....	55
Abbildung 7-1 REM Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran [] .....	56
Abbildung 7-2 Schematische Darstellung einer Membranscheibe[33].....	58
Abbildung 7-3 Membranscheibe mit ausströmendem Gas[33].....	58
Abbildung 7-4 Charakterisierungsapparat Draufsicht .....	60
Abbildung 7-5 Charakterisierungsapparat Seitenansichten .....	60
Abbildung 7-6 Membrancharge 402/05 Charakterisierung (Bedingungen 2,0 bar; 1200 Ncm <sup>3</sup> /h, Histogramm: Klassenbreite 1 Pixel, 1 Pixel entspricht 2 µm) .....	62
Abbildung 7-7 Membrancharge 403/05 Charakterisierung (Bedingungen 1,7 bar; 1200 Ncm <sup>3</sup> /h Histogramm: Klassenbreite 1 Pixel, 1 Pixel entspricht 2 µm) .....	62
Abbildung 7-8 Funktionsweise der Cross Flow Filtration [33] .....	63
Abbildung 7-9 Testmodul mit Glasrohr.....	63
Abbildung 7-10 Technikumsanlage mit Cross Flow Filtrationsmodul.....	64
Abbildung 7-11 Prototyp des Schmelzebegasungsmoduls: Gesamtansicht .....	65
Abbildung 7-12 Prototyp des Schmelzebegasungsmoduls: Box zur Scheibenaufnahme .....	65
Abbildung 7-13 Übergangsstück mit Dichtungen .....	66
Abbildung 7-14 Technikumsanlage mit neuem Adapter .....	66
Abbildung 7-15 Begasungsmodul am Einbauplatz .....	67

---

<b>Abbildung 7-16 Miniplantadapter verschiedene Ansichten .....</b>	<b>68</b>
<b>Abbildung 7-17 Abhängigkeit des mittleren Blasendurchmessers von der Galorylkonzentration.....</b>	<b>69</b>
<b>Abbildung 7-18 Histogramm für Fluss von 18 m<sup>3</sup>/h.....</b>	<b>70</b>
<b>Abbildung 7-19 Schmelzebegasungsmodul in Ammoniumnitratanlage.....</b>	<b>72</b>
<b>Abbildung 7-20 Schüttdichtereduktion vs. Gasgehalt .....</b>	<b>74</b>
<b>Abbildung 7-21 Porositäts-erhöhung vs. Gasgehalt .....</b>	<b>74</b>
<b>Abbildung 7-22 REM Aufnahmen von unbegastem Ammoniumnitrat .....</b>	<b>76</b>
<b>Abbildung 7-23 REM Aufnahmen von begastem Ammoniumnitrat.....</b>	<b>77</b>
<b>Abbildung 7-24 REM Aufnahmen verschiedener Vergrößerung von begastem Ammoniumnitrat.....</b>	<b>77</b>
<b>Abbildung 7-25 VoD herkömmlichen ANFO - Sprengstoffs .....</b>	<b>79</b>
<b>Abbildung 7-26 VoD von ULD 2.....</b>	<b>80</b>
<b>Abbildung 7-27 Abhängigkeit der Blasengröße von der Rotationsgeschwindigkeit .....</b>	<b>82</b>
<b>Abbildung 7-28 Blasenbild an der Membranscheibe ohne [1], vergrößert [2]und mit Rotation[3].....</b>	<b>82</b>

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1 Grenzwerte nach § 48 BImSchG DIN EN 50054 .....	3
Tabelle 3-1 Modifikationen von AN bei Normaldruck[7].....	7
Tabelle 3-2 Volumenänderung bei Modifikationswechsel [7] .....	7
Tabelle 3-3 Löslichkeit von AN in Wasser [7] .....	8
Tabelle 3-4 Kritische Feuchte der Luft für AN [7].....	8
Tabelle 3-5 Dichte von gesättigten Lösungen [8] .....	9
Tabelle 3-6 Grenzwerte von AN – Schmelzen [7] .....	9
Tabelle 3-7 Qualitätsanforderungen AN – Porös [12].....	12
Tabelle 4-1 Zusammensetzung von AHL [25] .....	21
Tabelle 4-2 Eigenschaften von AHL [25] .....	21
Tabelle 4-3 Eigenschaften der Digitalkamera [26] .....	23
Tabelle 4-4 Eigenschaften des Blitzlichtsystems [27] .....	24
Tabelle 4-5 Eigenschaften der DAQ – Karte [28].....	25
Tabelle 5-1 Abschätzung der benötigten Gasmenge .....	41
Tabelle 6-1 Vergleich Parameter Technikumsanlage Ammoniumnitratanlage .....	44
Tabelle 6-2 Eigenschaften der Membrankontaktoelemente K 50-6 [32] .....	47
Tabelle 6-3 Versuchparameter Begasung mit zweistufigem Kontaktor .....	48
Tabelle 6-4 Durchflüsse und Nachweisbarkeit der Bläschen .....	48
Tabelle 6-5 Versuchsergebnisse nach Passstückoptimierung.....	54
Tabelle 7-1 Technische Daten der Grünfolie [33].....	57
Tabelle 7-2 Technische Daten Membranscheiben[33] .....	57
Tabelle 7-3 Parameter der Charakterisierung .....	61
Tabelle 7-4 Daten der Technikumsanlage und Miniplant .....	67
Tabelle 7-5 Mittlere Blasengröße bei verschiedenen Flüssen .....	70
Tabelle 7-6 Aufstiegsgeschwindigkeiten von Blasen in Bier ( $\Delta p = \text{const. } d_{\text{Bl}} = \text{const.}$ )[14] .....	71
Tabelle 7-7 Schmelzetests Ergebnisse.....	73
Tabelle 7-8 Ergebnisse der Sprenguntersuchungen.....	79
Tabelle 8-1 Vergleich der Apparaturen .....	86



## Abkürzungsverzeichnis

ANFO	Ammonium Nitrate Fuel Oil
AN	Ammoniumnitrat
AHL	Ammoniumnitrat – Harnstoff Lösung
REM	Rasterelektronenmikroskop
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
Lsg.	Lösung
ppm	Parts per million
TOC	Total Organic Carbon
KAS	Kalkammonsalpeter
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
Ltd. (ZA)	Limited (Südafrika)
VGA	Video Graphic Adapter (Videostandard 640x480)
XGA	extended graphic array (Videostandard 1024x768)
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers (Datenübertragungsprotokoll)
Mbit/s	Megabit pro Sekunde
DAQ	Data Aquisition Hardware
fps	frames per second – Bilder pro Sekunde
TTL	Transistor Transistor Logik
CCD	charged coupled device –ladungsgekoppelte Halbleiterelemente
VI	Virtuelles Instrument
BNC	Bayonet Neil-Concelman (Bajonett Koaxial Anschluss)
DIN	Deutsche Industrie Norm
EN	Europannorm
KEZ	Kontaktor Entwicklungszentrum
VoD	Velocity of Detonation

# 1 Einleitung

Ammoniumnitrat hat neben seiner Verwendung als Düngemittel eine herausragende Bedeutung als Ausgangsstoff für Industriesprengstoffe. Der Weltverbrauch an industriellem Sprengstoff liegt bei 5 Millionen Tonnen pro Jahr. 75 % davon stellen die ANFO - Sprengstoffe [1] (Ammonium Nitrate Fuel Oil).

ANFO Explosivstoffe basieren im wesentlichen auf porösem Ammoniumnitrat. Die poröse Struktur wird durch den Prozess des Prillens mit nachfolgender, kontrollierter Trocknung erreicht. In Abbildung 1-1 sind zwei REM – Aufnahmen von AN – Prills dargestellt.

Abbildung 1-1 REM Aufnahmen von AN - Prills

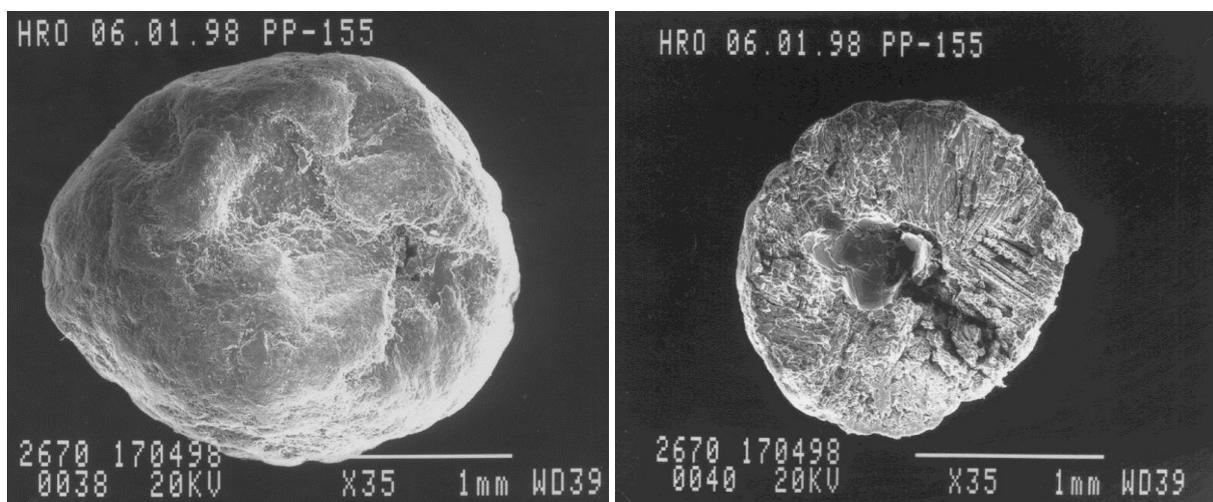
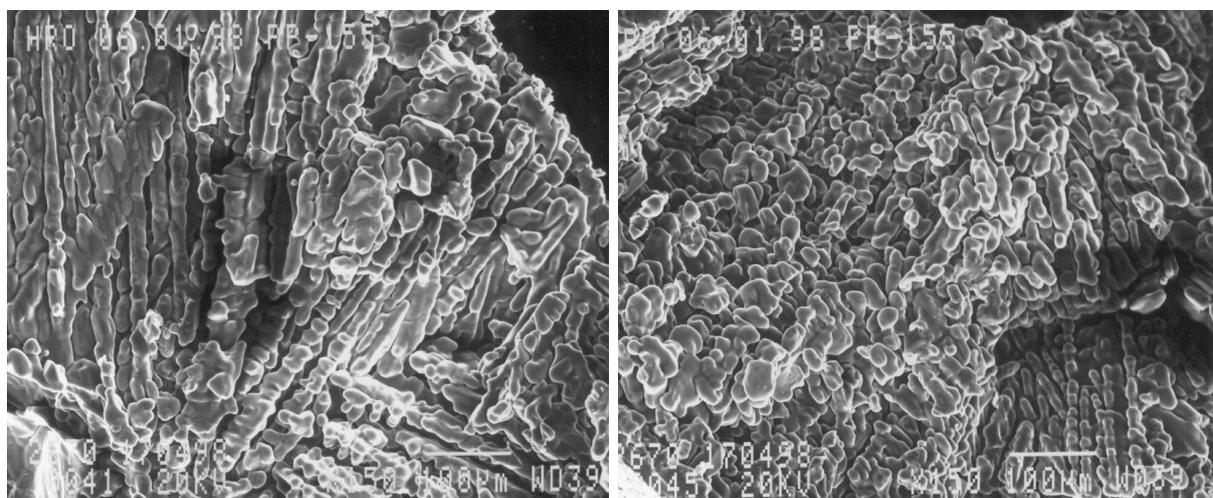


Abbildung 1-2 zeigt bei einer stärkeren Vergrößerung die mikroporöse Struktur der Prills.

Abbildung 1-2 Innere Poren von AN - Prills



Die Darstellung der 1955 entwickelten ANFO - Sprengstoffe erfolgt, indem die porösen AN – Prills mit ca. 6 % so genanntem Sprengöl (Diesel- oder Mineralöl) versetzt werden.

Bei diesen Sprengstoffen handelt es sich um preiswerte, sicher handhabbare Explosivstoffe deren Haupteinsatzgebiet im Bergbau liegt. Am Beispiel der Südwestdeutschen Salzwerte AG, die in Heilbronn unter Tage Steinsalz abbaut, soll deren Anwendung im Bergbau gezeigt werden [2].

Die Heilbronner Salzvorkommen liegen in 200 -250 m Tiefe. Die Gewinnung des Salzes beginnt mit der Anlage einer zentralen Förderstrecke von 15 m Breite und 5 m Höhe. Rechtwinklig dazu werden die Nebenstrecken, so genannte Einbrüche, vorangetrieben, die zunächst auch nur 5 m hoch sind. Nach Fertigstellung der Einbrüche werden diese zu Abbaukammern erweitert. Hierdurch entstehen schließlich Hohlräume von 10 bis max. 20 m Höhe, 15 m Breite und bis zu 200 m Länge. Zwischen den einzelnen Abbaukammern bleiben Salzpfeiler bestehen, diese sind ebenfalls 15 m breit und haben die Aufgabe, als "Sicherheits-Stützen" die darüber liegenden Gesteinsschichten zu tragen.

Der Vortrieb der Strecken erfolgt dabei durch Sprengarbeit. Große Bohrwagen schaffen Sprenglöcher bis zu 7 m Länge. Pro Sprengung werden etwa 300 bis 1000 t Salz herausgelöst. Abbildung 1-3 zeigt einen Bohrwagen und einen Radlader, der das abgesprengte Salz abtransportiert.

**Abbildung 1-3: Bohrwagen und Radlader**



Dieser Rhythmus aus Sprengung und Abtransport des losgelösten Salzes wiederholt sich pro Schicht einmal. Am Beginn der Schicht wird das von der vorherigen Schicht gelöste Salz ans Tageslicht gefördert, während parallel die Bohrung neuer Sprenglöcher vorangetrieben wird. Die Sprengung wird dann idealerweise am Schichtende durchgeführt und die Zeit bis zur Einfahrt der nächsten Schicht zum „Abwettern“ (Absaugung der bei der Sprengung freigesetzten Schadgase) genutzt.

Bei der Sprengung unter Tage werden verschiedene Gase freigesetzt, deren zulässige Menge im Bundesimmissionsschutzgesetz § 48 geregelt wird. Die derzeit geltenden Grenzwerte sind in Tabelle 1-1 dargestellt.

**Tabelle 1-1 Grenzwerte nach § 48 BImSchG DIN EN 50054**

Gasart	MAK mg /m <sup>3</sup>
CO	33
CO <sub>2</sub>	9000
NH <sub>3</sub>	35
NO <sub>2</sub>	9
NO	30
HNO <sub>3</sub>	5

In der Europäischen Union unterliegen fast alle Regelungen die dem Schutz von Mensch und Umwelt dienen einer kontinuierlichen Weiterentwicklung. Aus diesem Grunde gibt es auch Bestrebungen die Grenzwerte für Sprengungen unter Tage zu verschärfen.

Wenn also Grenzwerte, die den Gebrauch von Sprengstoffen beeinflussen, einer Entwicklung unterliegen, so muss auch das Erzeugnis Sprengstoff verbessert und weiterentwickelt werden, weil ansonsten eine Verdrängung des nicht mehr zeitgemäßen Produktes erfolgen würde.

ANFO – Sprengstoffe haben sich seit den 50er Jahren als sichere Explosivstoffe bewährt. Durch die jahrzehntelange Nutzung gibt es einen großen Sachverstand bei der Handhabung und dem Umgang. Unfälle und Beeinträchtigungen von Umwelt und Menschen können so vermieden werden.

Sollte eine Verschärfung der Grenzwerte im Rahmen des BImSchG bzw. europäischer Vorschriften erfolgen, wäre der Einsatz von ANFO – Sprengstoffen wirtschaftlich nicht mehr akzeptabel, da der Zeitraum zwischen den Sprengungen, das „Abwettern“, unvermeidbar lang sein müsste, um die neuen Grenzwerte einhalten zu können. Die Entwicklung eines so genannten Ultra Low Density Ammoniumnitrats (siehe Kapitel 3.1.4) könnte eine weitere Verwendung dieser Sprengstoffe gewährleisten.



## 2 Zielsetzung

Frühere Weiterentwicklungen des ANFO Grundstoffes Ammoniumnitrat - Porös führten zu einer wesentlichen Verbesserung der Sprengeneigenschaften und Reduktion der Schadgase.

Dabei wurde das relevante Qualitätsparameter Schüttgewicht, welches normalerweise im Bereich von  $0,80 \text{ kg/dm}^3$  liegt, auf ca.  $0,74 \text{ kg/dm}^3$  und letztlich bis zu einer so genannten Low Density Qualität von  $0,68 \text{ kg/dm}^3$  abgesenkt. Diese Absenkungen des Schüttgewichtes wurden hauptsächlich mit so genannten Prillhilfsmitteln realisiert. Bestrebungen, das Schüttgewicht mit verbesserten Prillhilfsmitteln noch weiter zu reduzieren, scheiterten.

Gelänge es, das Schüttgewicht von porösem Ammoniumnitrat auf anderem Wege zu reduzieren, wären weitere Verbesserungen des ANFO hinsichtlich der Sprengeneigenschaften denkbar.

Vorstellbar wäre die Einbringung von zusätzlichen Hohlräumen in die Ammoniumnitratprills. Wenn die Durchmesser dieser Hohlräume darüber hinaus im unteren  $\mu\text{m}$  – Bereich angesiedelt wären, ist auch eine Erhöhung der Sprengkraft denkbar. Eine Kombination dieser beiden Effekte hätte zur Folge, dass von einem hinsichtlich der Schadgase optimierten Produkt auch noch weniger Masse eingesetzt werden müsste.

Innerhalb dieser Dissertation soll, aufbauend auf eine vorangegangene Diplomarbeit [3], eine großtechnisch realisierbare Methode zur Erzeugung von Mikrogasblasen gefunden werden, mit deren Hilfe ein Schüttgewicht von unter  $0,68 \text{ kg/dm}^3$  realisierbar ist. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die in der Diplomarbeit geschaffenen Grundlagen weiterentwickelt und zusätzliche Voraussetzungen geschaffen werden.

Es besteht die Notwendigkeit, die entwickelte Partikelmessmethode [3] auf Ammoniumnitratschmelze zu übertragen und die für Vorversuche unabdingbare Miniplant [3] weiter zu optimieren.

Darüber hinaus ist es aus Sicherheitsüberlegungen unerlässlich, die Up Scaling – Versuche zunächst in einer Technikumsanlage und erst danach in Ammoniumnitratschmelze durchzuführen.

Nach erfolgreichem Abschluss der Vorarbeiten soll der Übergang der Blaserzeugungsmethode in die großtechnische „Ammoniumnitrat Porös“ – Anlage der YARA Rostock erfolgen. Dort wird die Übertragbarkeit der aus Miniplant [3] und Technikumsanlage gewonnenen Erkenntnisse überprüft und ein Testprodukt im Multi – Tonnen Maßstab produziert.

Dabei muss sich die gewählte Methode, hinsichtlich der in der Ammoniumnitratanlage herrschenden Bedingungen, als haltbar und praxistauglich erweisen, sowie das neue Produkt die angestrebten Qualitätsverbesserungen aufweisen.

Eine mehrmalige Wiederholung der Versuche ist auf Grund des großtechnischen Prozesses unerlässlich, um die Reproduzierbarkeit unter allen Anlagenbedingungen sicherzustellen. Bei den Anlagentests ist im Besonderen darauf zu achten, dass die Qualitätsparameter [12] Abriebfestigkeit (Friabilität) und Kornhärte auf akzeptablem Niveau gehalten werden. Die Erstellung von REM - Aufnahmen ermöglicht neben der phänomenologischen auch die

visuelle Kontrolle der eingeschlossenen Bläschen im Testprodukt. Abschließend sollten Sprengversuche unter verschiedenen Bedingungen Aufschluss über die tatsächlich erreichten Verbesserungen hinsichtlich Verringerung der Schadgase und Erhöhung der Brisanz geben.

Gelingt es, diese Vorgaben einzuhalten und umzusetzen, ist die Erlangung eines weltweiten Patentschutzes möglich, sowie die Einführung des Produktes Ultra Low Density – Ammoniumnitrat in den Weltmarkt wahrscheinlich.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Ammoniumnitrat

Ammoniumnitrat  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  CAS Nr.: [6484-52-2] ist ein wichtiges Produkt der chemischen Industrie. Die Herstellung erfolgt großtechnisch durch die Neutralisation von Salpetersäure mit Ammoniak. Ammoniumnitrat kann zu hochwertigen Düngern weiterverarbeitet werden, findet aber auch Anwendung als Oxidationsmittel und ist Bestandteil von Explosivstoffen.

#### 3.1.1 Eigenschaften von Ammoniumnitrat

Ammoniumnitrat ist ein farbloses Salz mit einem Schmelzpunkt von  $M_p = 169,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , einer Dichte von  $\rho = 1,725 \text{ g/cm}^3$  und einer molaren Masse von  $M = 80,05 \text{ g/mol}$ . In Abhängigkeit von der Temperatur kommt es in 5 Modifikationen vor, Tabelle 3-1 gibt die Modifikationen mit den jeweiligen Temperaturbereichen sowie die dazugehörige Kristallform an. Bei den Modifikationsänderungen kommt es zu Volumenänderungen, deren Ausmaß in Tabelle 3-2 dargestellt ist. Diese Volumenänderungen sind sowohl bei der Herstellung als auch bei der Lagerung zu beachten, da der bei der Lagerung relevante Modifikationswechsel von IV nach III und umgekehrt bei mehrmaliger Umwandlung zur Zerstörung der Kristallstruktur und somit zu einem pulverförmigen, nicht mehr verwendbarem Produkt führen kann. [4], [5], [6]

Tabelle 3-1 Modifikationen von AN bei Normaldruck[7]

Modifikation	Temperaturbereich [ $^\circ\text{C}$ ]			Kristallform
I	169,6	-	125,2	kubisch
II	125,2	-	84,2	tetragonal
III	84,2	-	32,3	$\alpha$ orthorhombisch
IV	32,3	-	-16,9	$\beta$ orthorhombisch
V	-16,9	-		tetragonal

Tabelle 3-2 Volumenänderung bei Modifikationswechsel [7]

Modifikation	Volumenänderung [%]	Volumenänderung [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
I nach II	-2,2	ca. $-1,4 \times 10^{-2}$
II nach III	+1,3	ca. $+0,8 \times 10^{-2}$
III nach IV	-3,6	ca. $-2,2 \times 10^{-2}$
IV nach V	+2,4	ca. $+1,7 \times 10^{-2}$
II nach IV	-2,3	ca. $-1,4 \times 10^{-2}$

Die sehr gute Löslichkeit von AN in Wasser ist in Tabelle 3-3 dargestellt. Ammoniumnitrat ist stark hygroskopisch. Damit muss bei der Lagerung immer die so genannte kritische Feuchte der Luft unterschritten werden, um eine Wasseraufnahme aus der Luft zu verhindern. Tabelle 3-4 zeigt für verschiedene Temperaturen max. zulässigen relativen Luftfeuchtigkeiten.

**Tabelle 3-3 Löslichkeit von AN in Wasser [7]**

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	96,2	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

**Tabelle 3-4 Kritische Feuchte der Luft für AN [7]**

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

Beim Lösen von Ammoniumnitrat in Wasser wird Wärme benötigt, d.h. es handelt sich um einen endothermen Prozess. AN kann deshalb in Kältemischungen verwendet werden.

Ein Parameter der Prozessführung zur Herstellung von AN – Schmelzen ist die Dichte, die bei gegebener Temperatur einen Rückschluss auf die Konzentration zulässt.

Die Dichten von verschiedenen gesättigten AN – Lösungen zeigt Tabelle 3-5.

**Tabelle 3-5 Dichte von gesättigten Lösungen [8]**

Konzentration	Temperatur	Dichte	Konzentration	Temperatur	Dichte
[%]	[°C]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]	[°C]	[g/cm <sup>3</sup> ]
66,1	20	1,312	94,7	120	1,426
73,3	40	1,342	97,4	140	1,432
80,2	60	1,352	99,4	160	1,436
85,9	80	1,394	100	170	1,437
91,0	100	1,415			

Eine weitere wichtige Größe beim Umgang mit AN ist der pH Wert. Bei 10% igen Lösungen und 25 °C beträgt er ca. 4,5. Da aber bei höheren Temperaturen gearbeitet wird, entweicht NH<sub>3</sub> aufgrund seiner höheren Diffusionsgeschwindigkeit aus den AN - Lösungen, was zu einer Anreicherung von HNO<sub>3</sub> und somit zu einer Absenkung des pH Wertes führt. Diese so genannte „freie“ Säure ist eine wesentliche Komponente für den Ablauf von Zersetzungsreaktionen. Eine Erhöhung der Salpetersäurekonzentration beschleunigt die Geschwindigkeit der Zersetzung, ein Einfluss auf die Zersetzungstemperatur konnte aber nicht festgestellt werden.

Durch die Zugabe von Ammoniak kann die die Starttemperatur der Zersetzung um bis zu 50 K angehoben, sowie auch eine bereits angelaufene Zersetzung gestoppt werden.

Einfluss auf die Zersetzung von AN haben Belastungen mit Chlorid – Ionen, die Anwesenheit von Schwermetallen, organische Verunreinigungen sowie hohe Temperaturen. Tabelle 3-6 zeigt die zulässigen Grenzwerte. [7]

**Tabelle 3-6 Grenzwerte von AN – Schmelzen [7]**

Verunreinigung	Zulässige Werte in AN – Schmelze (100%)
Freie Säure	pH ≥ 4,5 (nach Aufkonzentration, 10% ige Lsg.)
Chlorid - Ionen	max. 10 ppm
Schwermetalle (Cu, Cr, Ni, Fe)	max. 50 ppm total max. 1 ppm Cu
Total Organic Carbon (TOC)	max. 50 ppm

### 3.1.2 Herstellung von Ammoniumnitrat

Die Herstellung von Ammoniumnitrat erfolgt gemäß folgender Reaktion:



Dargestellt werden soll das zu den Druckprozessen gehörende großtechnische Produktionsverfahren der Norsk Hydro. [8]

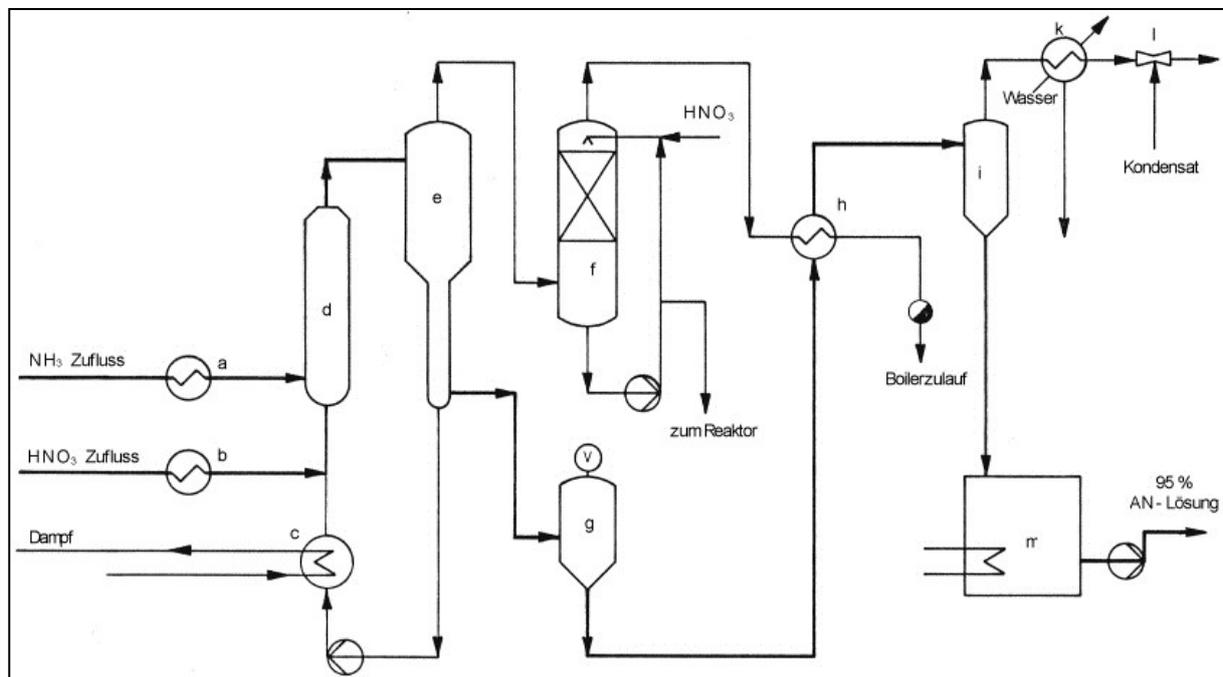
Bei der Neutralisationsreaktion wird ein Druck von 0,4 – 0,5 MPa sowie eine Temperatur von 170 – 180°C eingestellt, woraus eine 70 – 80 % ige Lösung resultiert. Ein Zwangskreislauf und ein Wärmemitführungseffekt lassen die Lösung durch den Reaktor strömen.

Da es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt, wird die Abwärme zur Erzeugung von Sekundärdampf bzw. zur Verdampfung von Wasser aus der entstandenen Ammoniumnitratlösung genutzt. Die dabei erreichbare Konzentration beträgt 96,5 %.

Um die Lösung noch stärker zu konzentrieren, setzt die Norsk Hydro einen speziellen Vakuumevaporator ein, der mit Dampf betrieben wird. Dieses Verfahren zur Konzentrierung der AN – Lösung ist sowohl ökonomisch (Nutzung des Dampfes), als auch aus sicherheitstechnischen Gründen (Vermeidung hoher Temperaturen) sinnvoll. [8]

Den schematischen Aufbau der Neutralisationsanlage der Norsk Hydro zeigt Abbildung 3-1.

Abbildung 3-1 Neutralisationsanlage Ammoniumnitrat [8]



a) Ammoniak Verdampfer; b) Salpetersäurevorwärmer; c) Dampferzeuger; d) Reaktor; e) Abscheider; f) Wäscher; g) Tank; h) Verdampfer; i) Abscheider; k) Kondensator; l) Ejektor; m) Tank

Nach der Neutralisation und Aufkonzentration kommen verschiedene Verfahren zur Kristallisation des Ammoniumnitrats zum Einsatz.

Bei der Yara Rostock wird zur Herstellung von Kalkammonsalpeter (KAS) die Granulierung eingesetzt. Dabei werden ca. 96,5% ige AN - Schmelze und gemahlener Dolomit in einem bestimmten Verhältnis vermischt. Kalkammonsalpeter ist ein sehr wichtiger Stickstoffdünger und wird in einem Volumen von 1,2 Mio. t pro Jahr in Rostock hergestellt.

Ammoniumnitrat findet aber nicht nur als Düngemittel Verwendung, sondern ist auch Bestandteil vieler Explosivstoffe. Dieser Verwendungszweck stellt an das Produkt besondere Anforderungen. Dazu zählt hauptsächlich eine poröse Struktur, die ein hohes Ölaufnahmevermögen ermöglicht.

Diese Eigenschaft wird erreicht, indem eine ca. 96,5% ige Schmelze verprillt wird. Unter Prillen versteht man das Versprühen einer Lösung in einem so genannten bis zu ca. 70 m hohen Prillturm, wobei das versprühte Produkt durch am Turmfuß eingespeiste, meist konditionierte Luft gekühlt wird und durch die Temperaturdifferenz zwischen Förderstrom und Luft im Turm amorph erstarrt. Am Fuße angelangt, schließen sich weitere Trocknungs- und Kühlungsschritte an. [8]

### 3.1.3 Produktion von Ammoniumnitrat zur Sprengstoffherstellung

Die Herstellung von porösem Ammoniumnitrat mit Schüttdichten von ca.  $0,7 \text{ g/cm}^3$  erfordert einen speziellen Produktionsprozess der die Verwendung von Prillhilfsmitteln einschließt. [9] Die Prillhilfsmittel sind Mehrstoffgemische und bestehen zu großen Teilen aus Alkylbenzolsulfonaten. Nachfolgend soll das Verfahren der Yara Rostock dargestellt werden.

Aus der Neutralisationsanlage gelangt 96,5% ige Schmelze in die AN – Porös Anlage. Nach Verdünnung durch Rücklösungen wird die Schmelze unter Vakuum wieder auf die gewünschte Konzentration gebracht und zum Prillturmkopf gefördert. Dabei hat die Schmelze eine Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1 m/s und eine Temperatur von  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Auf dem Weg zum Kopf der Prillanlage erfolgt die Einspeisung des Prillhilfsmittels, die Durchmischung der Schmelze mit dem Zusatz wird durch einen statischen Mischer gewährleistet. Nachdem die Schmelze mit dem Hilfsmittel vermischt ist, wird sie verprillt.

Der Durchmesser der Prilldüsenplatten beträgt ca. 20 cm, der Durchmesser der einzelnen Bohrungen beträgt abhängig von der gewünschten Produktqualität 0,6 – 0,7 mm. Im Prillturm wird das Produkt von  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und dabei verfestigt. Es resultieren Korngrößen von durchschnittlich 1,4 mm Durchmesser. Es folgt eine kontrollierte Trocknung, die für die Entstehung der porösen Struktur notwendig ist [10], [11]. Dabei ist darauf zu achten, dass es bei Trocknung und Abkühlung nicht zu ungewollten Modifikationswechseln kommt. Dies gilt für den Umwandlungspunkt bei  $32,3 \text{ }^\circ\text{C}$ , der unbedingt unterschritten werden muss wie aus Tabelle 3-1 hervorgeht. Nach der Kühlung wird das Produkt noch mit Antibackmitteln behandelt, um die freie Fließfähigkeit über den Lagerzeitraum zu gewährleisten.

An das Produkt werden hohe Qualitätsanforderungen gestellt. Tabelle 3-7 gibt einen Überblick der geforderten Eigenschaften. [12]

Tabelle 3-7 Qualitätsanforderungen AN – Porös [12]

Chemische Analyse		Physikalische Eigenschaften	
Ammoniumnitrat	min. 98,8%	Ölaufnahme	min. 9,5%
Wassergehalt	max. 0,3%	Friabilität (Abriebfestigkeit)	max. 3%
pH Wert (10 % ige Lsg.)	4,5 – 5,5	Schüttdichte	0,65 – 0,75 g/cm <sup>3</sup>
organische Bestandteile (als C)	max. 0,1%	Porosität	ca. 27%

% Angaben als Gewichtsprozent

### 3.1.4 Ultra Low Density Ammoniumnitrat

Im Sprengstoff dient das Ammoniumnitrat als Sauerstofflieferant. Die Verbesserung der Sprengeigenschaften, z.B. durch eine optimale Porenstruktur, die eine noch effektivere Verteilung des Sprengöles sichert bzw. durch zusätzliche geschlossene Poren, die die Detonationswelle besser weiterleiten und damit die Sprengkraft erhöhen, ermöglichen es, weniger ANFO – Masse zur Erzielung der gleichen Sprengergebnisse einzusetzen. [13] Dadurch erniedrigt sich die Schadgasmenge und die zukünftigen Bestimmungen des BImSchG lassen sich damit erfüllen.

Um ANFO herzustellen, versetzt man das AN mit ca. 6% Sprengöl. Die beste Sprengwirkung wird erreicht, wenn das Sprengöl während der Detonation vollständig umgesetzt wird.

Ausgehend von folgenden Zersetzungsreaktionen von denen die Reaktion c) die unerwünschte und d) erwünschte Reaktion darstellt, entwickelte sich die Idee ein Ammoniumnitrat zu produzieren, das eine deutlich geringere Schüttdichte als bislang technisch realisierbar aufweist. [8]

Aufgrund bisheriger Erfahrungen bei der Entwicklung und Produktion von Ammoniumnitrat fördert die Reduktion der Schüttdichte die vollständige Umsetzung gemäß Reaktion d).

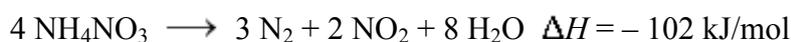
a) endotherme Dissoziation



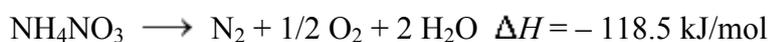
b) exotherme Abspaltung von Lachgas beim vorsichtigen Erwärmen über 200°C



c) exotherme Abspaltung von N<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> oberhalb 230°C



d) exotherme Abspaltung von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> begleitet von einer Detonation



Zur signifikanten Verbesserung der Eigenschaften von Ammoniumnitrat wird eine Schüttdichte von höchstens  $0,65 \text{ g/cm}^3$  anstelle der bekannten  $0,68 \text{ g/cm}^3$  angestrebt. Dieses Produkt könnte man Ultra Low Density Ammoniumnitrat nennen.

Viele Versuche mit konventionellen Mitteln, d.h. die Verwendung von anderen Prillhilfsmitteln, verschiedenen Düsen sowie optimierten Trocknungsprogrammen zur Dichtereduktion brachten nicht den gewünschten Erfolg.

## 3.2 Mikrogasblasen

Mikrogasblasen werden in dieser Arbeit im Größenbereich zwischen  $2$  und  $80 \text{ }\mu\text{m}$  definiert. Derartige Blasen sollten die geforderten Eigenschaftsänderungen in Ammoniumnitrat bewirken, wenn sie hinreichend lange stabil sind. Deshalb wird in diesem Kapitel auf die Theorie der Gasblasenstabilität eingegangen.

### 3.2.1 Stabilität von Blasen

Bei dem System Gasblase Flüssigkeit handelt es sich um ein Gleichgewichtssystem. Eine Blase kann sich nur bilden, wenn sie einen Innendruck  $p_{BI}$  besitzt, der über dem umgebenden Druck  $p_u$  liegt [14]. Der Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz  $\Delta p = p_{BI} - p_u$ , der Oberflächenspannung  $\sigma$  und dem Blasendurchmesser  $d_{BI}$  wird durch die Laplace – Gleichung beschrieben.

#### Formel 3-1 Laplace - Gleichung

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \sigma}{d_{BI}}$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass kleine Blasen einen hohen Innendruck besitzen, demnach also härter und damit stabiler sind als große Blasen. Eine Blase in einer Flüssigkeit, die sich im Gleichgewicht mit der darüber liegenden Gasphase befindet aufgrund des Auftriebes schnell aufsteigen oder durch die Oberflächenspannung bis zur Auflösung schrumpfen. Die Auflösung wird nicht beobachtet, wenn sich oberflächenaktive Substanzen in der Flüssigkeit befinden.

Es wurden Modelle zur Stabilisierung von Blasen entwickelt [15], die von der Stoffübergangsgleichung ausgehen:

#### Formel 3-2 Gleichung für den Stoffübergang

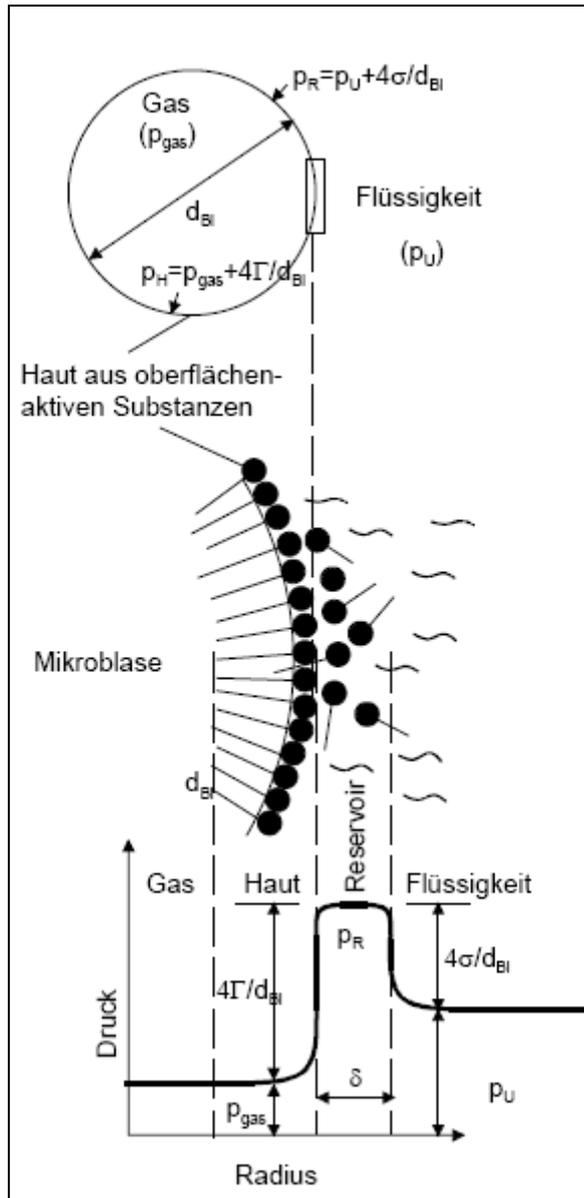
$$\dot{m} = \beta_l \cdot A \cdot \Delta c$$

Hierin bedeuten  $\dot{m}$  den Massenstrom;  $A$  die Fläche,  $\beta_l$  den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten und  $\Delta c$  die Konzentrationsdifferenz zwischen Gas in der Blase und dem gelösten Gas in der Flüssigkeit.

Daraus folgt, dass eine Blase nur dann stabil sein kann, wenn der Massenstrom gleich Null und demzufolge entweder  $\Delta c = 0$  oder  $\beta_l = 0$  wird. Dies wäre beispielsweise der Fall, wenn man eine tensidhaltige Blasenmembran als gasundurchlässig auffasst und deshalb das Eindiffundieren weiteren, gelösten Gases nicht möglich ist, wonach eine einmal gebildete

Blase unbegrenzt stabil wäre. Weitergehende Untersuchungen [16], [17], [18] zeigten jedoch, dass die Diffusion zwar vermindert wird, aber eine Stabilisierung der Blase nur erfolgen kann, wenn kein Konzentrationsgradient bzw. keine Druckdifferenz mehr vorliegt. Ein weiteres Modell zur Stabilisierung von Mikrogasblasen entwickelten Yount et al. [19], [20], [21], [22], unter dem Namen „Modell der variierenden Permeabilität“.

Abbildung 3-2 Modell variierender Permeabilität [14], [22]



Dieses Modell geht davon aus, dass Mikroblasen durch Kompression von oberflächenaktiven Substanzen an der Blasenoberfläche stabil sein können. In die Laplace – Gleichung Formel 3-1 wird ein Oberflächendruck  $4 \Gamma/d_{Bl}$  eingeführt, so dass die erweiterte Formel wie folgt lautet:

**Formel 3-3 Erweiterte Laplace - Gleichung**

$$p_{\text{Gas}} + \frac{4 \cdot \Gamma}{d_{\text{Bl}}} = p_U + \frac{4 \cdot \sigma}{d_{\text{Bl}}}$$

Fasst man den Oberflächendruck als Kompression der oberflächenaktiven Substanzen auf, wird dadurch die Oberflächenspannung abgesenkt. Demnach kann die neue Oberflächenspannung als  $\sigma'$  definiert werden als:

**Formel 3-4 Oberflächenspannung  $\sigma'$**

$$\sigma' = \sigma - \Gamma$$

Im Gleichgewichtszustand heben sich Oberflächenspannung und Oberflächendruck auf, wenn um die Blase ein angrenzendes Reservoir an ungerichteten oberflächenaktiven Substanzen existiert, das keinen Druckgradienten aufnehmen kann. Eine so stabilisierte Mikrobubble ist zeitlich unbegrenzt stabil.

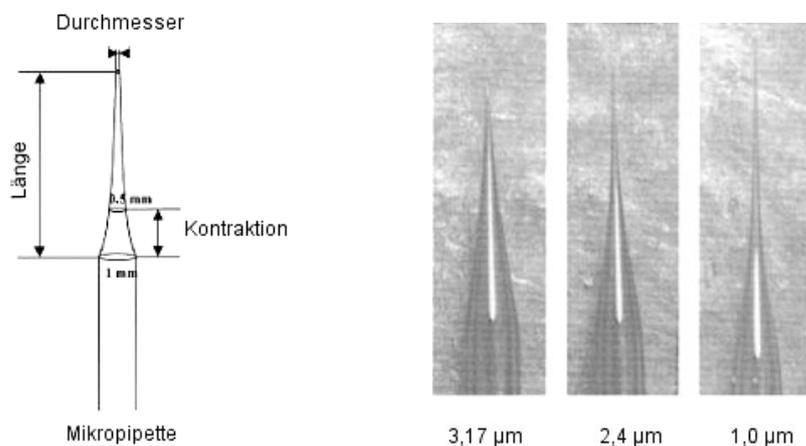
Diese vorgestellten Modelle beziehen sich vornehmlich auf sehr kleine Blasen mit Durchmessern  $< 10 \mu\text{m}$ , sind aber mit Abstrichen auch auf die vorliegende Arbeit anwendbar.

### 3.2.2 Abhängigkeiten bei der Blaserzeugung

Bei der erzwungenen Entstehung von Gasblasen durch den mechanischen oder dynamischen Eintrag von Gas in Flüssigkeiten wirken sich zwei Parameter entscheidend auf die Gasblasengröße aus: zum einen die Größe der Blasaustrittsöffnung und zum anderen die an der Einspeisestelle anliegende Strömungsgeschwindigkeit.

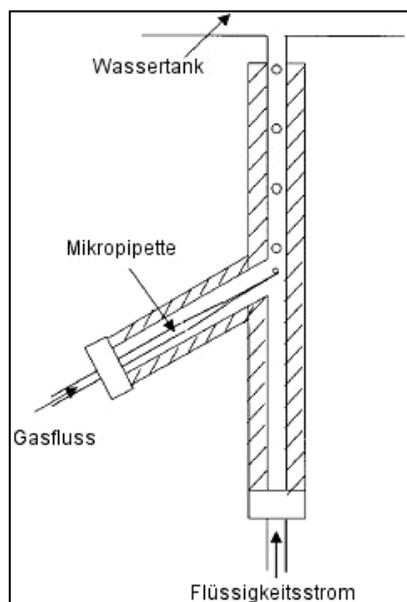
Zur Erstellung von medizinischen Studien über Embolien und ihre Folgen ist die Erzeugung von definierten Mikrogasblasen wichtig. Deshalb gab es Bestrebungen, geeignete Instrumente zur Produktion von Mikroblasen zu entwickeln. Palanchon et al. [23] ist es gelungen, unter Zuhilfenahme von Pipetten Mikroblasen in strömenden Medien zu erzeugen. Die Glaspipetten wurden in einem maschinellen Pipettenzieher (Narishige, Japan) hergestellt, der eine Variation der Pipettendurchmesser ermöglichte.

Abbildung 3-3 Mikropipette schematisch Mikropipetten verschiedener Durchmesser



In Abbildung 3-3 ist der Aufbau und das Aussehen der Mikropipette verschiedener Durchmesser dargestellt. Die Darstellung lässt erkennen, dass kleinere Pipettendurchmesser nur durch eine größere Länge und stärkere Kontraktion möglich sind.

Abbildung 3-4 Blaserzeuger [23]



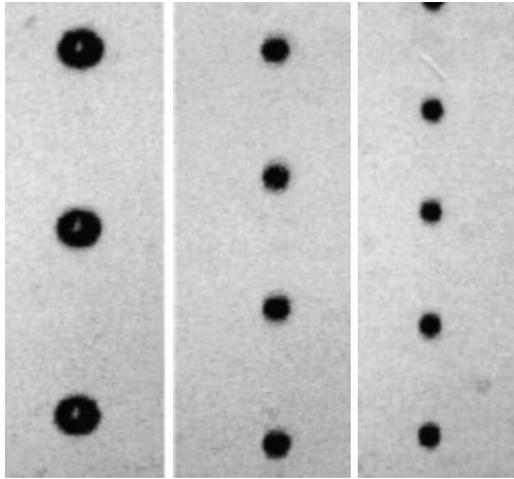
Die Funktionsweise des Blaserzeugers ist in Abbildung 3-4 dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich, wird eine von Gas durchströmte Pipette in den Flüssigkeitsstrom gehalten. Dabei werden durch den Flüssigkeitsstrom Blasen an der Pipettenspitze abgerissen.

Die Funktionsweise des Blaserzeugers gestattet es somit, Aussagen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit, des Druckes und des Pipettendurchmessers auf die Blasengröße und -dichte zu treffen.

Palanchon et al. gelang es mit unterschiedlich dimensionierten Pipetten Blasen von 20 bis 300 µm zu erzeugen.

90% der erzeugten Blasen lagen dabei nicht mehr als  $\pm 6\%$  vom Mittelwert entfernt und die Blasendichte variierte nicht mehr als 10%.

**Abbildung 3-5 Blasengröße der verschiedenen Mikropipetten (nach Palanchon et al. [23])**



Die in Abbildung 3-5 dargestellten Mikroblasen wurden mit den in Abbildung 3-3 gezeigten Mikropipetten produziert. Es gelang bei konstantem Fluss mit der 1  $\mu\text{m}$  Pipette im Mittel 46  $\mu\text{m}$  große Blasen zu erzeugen, mit der 2,4  $\mu\text{m}$  Pipette 52  $\mu\text{m}$ , während die Pipette mit dem Durchmesser von 3,17  $\mu\text{m}$  nur noch die Erzeugung von 70  $\mu\text{m}$  großen Blasen gestattete.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Flusses von 110 mL/h auf 640 mL/h den mittleren Blasendurchmesser von 112 auf 20  $\mu\text{m}$  senkt. Diese Zahlen wurden für die 1  $\mu\text{m}$

Pipette ermittelt. Mit einer Absenkung des mittleren Blasendurchmessers geht bei konstantem Gasfluss auch immer eine Erhöhung der Blasendichte einher.

### 3.3 Erzeugung von Mikrogasblasen

#### 3.3.1 Eindüsung

Eine Möglichkeit Gasblasen in ein flüssiges Medium einzubringen, ist die Eindüsung. Dazu können sowohl Zweistoffdüsen zur Vermischung von Gasen mit Flüssigkeiten als auch Einstoffdüsen mit einem sehr geringen Durchmesser zum Gaseintrag genutzt werden.

Da in der vorliegenden Arbeit der Gaseintrag in Ammoniumnitratschmelzen erfolgen soll, ist die Werkstoffauswahl stark eingegrenzt, d.h. es kommt vorzugsweise ein Cr/Ni – Edelstahl in Frage. Der Einsatz einer Zweistoffdüse ist aufgrund der sehr kleinen Durchmesser innerhalb der Düsen nicht ratsam, da die AN – Schmelze zum Auskristallisieren neigt und nicht frei von Feststoffen ist, was zu Verstopfungen führen würde.

Eine Recherche nach am Markt erhältlichen Einstoffdüsen ergab, dass der minimal erreichbare Innendurchmesser solcher Düsen bei 0,08 mm liegt. Daraus folgt eine Mindestblasengröße von 80  $\mu\text{m}$ , die am oberen Ende des gewünschten Größenbereichs liegt.

Um trotzdem Aussagen zum Verhalten von eingedüsten Gasblasen in strömenden Medien treffen zu können, wurde eine Einstoffdüse mit einem Durchmesser von 0,1 mm beschafft.

Die Düse ist sowohl zum Eintrag von Gas, als auch zur Einspeisung von zersetzbaren wasserlöslichen Stoffen sowie zur Druckeinspeisung eines geeigneten Gases geeignet.

### 3.3.2 Thermische Zersetzung von Ammoniumcarbonat

Die bekannte chemische Zersetzung eines Carbonates zur Erzeugung von Gasblasen [24] ist sehr schwer zu kontrollieren und scheidet deshalb als Praxismethode sofort aus. Eine Alternative stellt die thermische Zersetzung eines wasserlöslichen Carbonates dar.

Bei der Herstellung von AN wird bei Temperaturen von ca. 140 °C gearbeitet. Setzt man nun ein Carbonat ein, das sich unterhalb von 140 °C zersetzt, hat man ein geeignetes Gaserzeugungsmedium. Ein solches wasserlösliches Carbonat, das sich schon bei 80 °C nach folgender Gleichung [8] zersetzt, ist Ammoniumcarbonat.



Vorteilhaft bei diesem Carbonat ist, dass bis auf Kohlendioxid Stoffe entstehen, die bereits in der Schmelze vorhanden sind. Das CO<sub>2</sub> kann als inertes Gas bezeichnet werden und stört in der weiteren Verwendung von AN nicht.

Verwendet man (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur Gaserzeugung, sind die Einflussfaktoren auf die Blasengröße zu klären. Dazu zählt der Einfluss der Konzentration der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Lösung, die Temperaturabhängigkeit sowie der Abstand zur Prilldüse, um die geeignete Blasengröße zu kreieren.

### 3.3.3 Einspeisung von CO<sub>2</sub> mit nachfolgender Entspannung

Ausgehend von der Eigenschaft der Gase sich in Flüssigkeiten zu lösen, wurde dieses Verfahren zur Gasgenerierung in den Kreis der zu überprüfenden Methoden mit einbezogen.

In Rohren strömende Medien, wie z.B. AN auf dem Weg zum Prillturmkopf, stehen in der Rohrleitung unter einem bestimmten Überdruck. Ist nun dieser Druck groß genug, so dass sich eine ausreichende Menge Gas in der Flüssigkeit löst, kann davon ausgegangen werden, dass es bei der nachfolgenden Entspannung, also beim Prillen, zu einer Gasfreisetzung kommt.

### 3.3.4 Eindüsung über eine Membran

Die in Abbildung 3-6 gezeigte Keramikmembran besitzt eine poröse Struktur mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,2 µm und kann in Rohrleitungen eingebaut werden. Die Membran verfügt über einen Gasanschluss mit dem Gas durch die poröse Struktur in eine Flüssigkeit geleitet werden kann.

**Abbildung 3-6 Keramikmembran[3]**

Gasblasen wachsen in unbewegten Flüssigkeiten bis zu einer bestimmten Größe auf. Diese Größe ist abhängig vom statischen Druck, aber nicht vom Durchmesser der Gaseinspeisung. Die Gasblase erreicht mindestens die Größe, die dem Gleichgewicht zwischen Blaseninnendruck und statischem Druck entspricht [23]. Wird die Flüssigkeit bewegt, können beispielsweise die Scherkräfte so groß sein, dass es zu einem früheren Abriss an der Einspeisestelle kommt bzw. zu einer Zerteilung der schon entstandenen Blasen.

Analog ist der Vorgang an der Membranoberfläche. Ohne Strömung kommt es unabhängig von der Porengröße zur Ausbildung relativ großer Blasen. Erhöht sich nun die Strömungsgeschwindigkeit und demzufolge die wirkenden Kräfte an der Membranoberfläche, sollte die Blasengröße mit der Strömungsgeschwindigkeit korrelieren.

### **3.4 Schlussfolgerung**

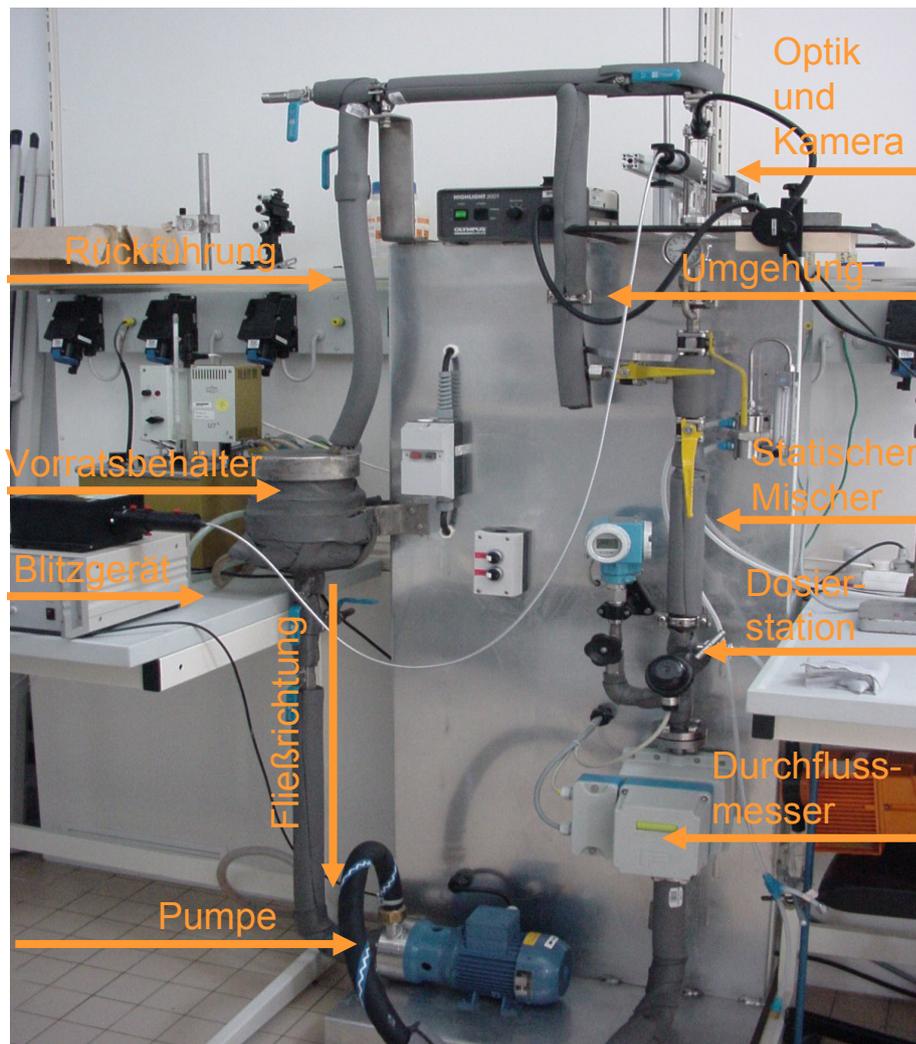
Zu allen hier vorgestellten Methoden der Gasblasengenerierung in definierten Größenbereichen gibt es keine oder nur wenige Untersuchungen. Deshalb ist eine grundlegende Untersuchung der Möglichkeiten zur Gasblasenerzeugung und ihrer Einflussfaktoren sinnvoll und notwendig.

Da sich die Durchführung solcher Versuche in großchemischen Anlagen ohne ausreichende Vorkenntnis aus wirtschaftlichen und auch umweltschutztechnischen Gründen verbietet, wurde in der vorangegangenen Diplomarbeit eine Versuchsanlage konzipiert und gebaut, mit deren Hilfe die Bedingungen in der Großanlage nachgebildet werden konnten. Nach Durchführung von notwendigen Verbesserungen an dieser so genannten Miniplant, kann diese zur Auswahl der erfolversprechendsten Gasblasenerzeugungsmethode Methode eingesetzt werden.

## 4 Praktische Grundlagen

### 4.1 Miniplant

Abbildung 4-1 Miniplant Ausgangszustand[3]



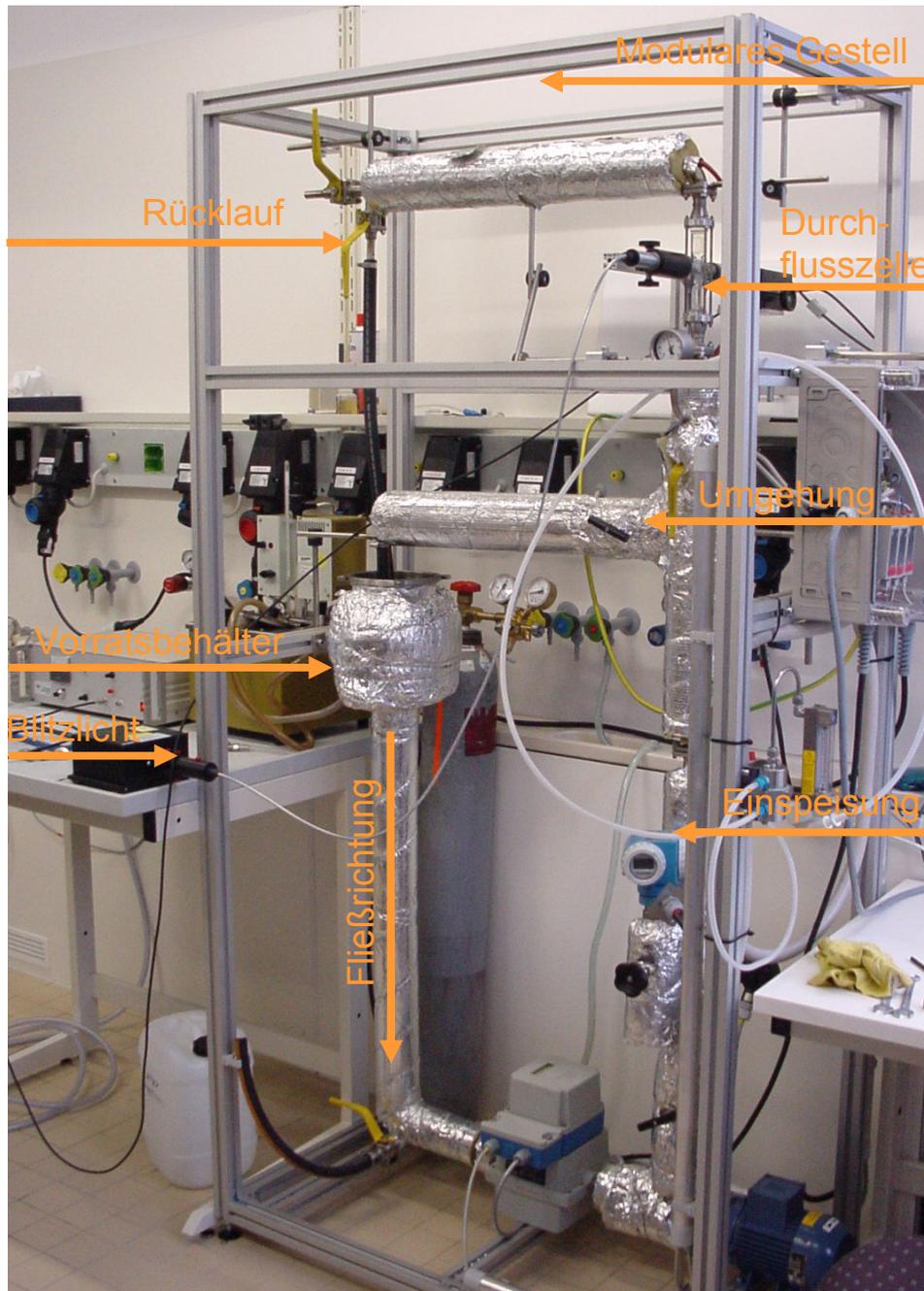
Den in der Diplomarbeit [3] genutzten Entwurf der Miniplant zeigt Abbildung 4-1. Die Versuchsanlage ist auf einem starren Gestell fixiert. Die meisten Rohrverbindungen sind geschweißt. Dies erwies sich als problematisch, da aufgrund wachsender Erkenntnisse notwendige Veränderungen am Versuchsaufbau nur schwer realisierbar waren.

Um eine möglichst hohe Flexibilität bezüglich aller relevanten Parameter zu gewährleisten, wurde die Versuchsanlage in den wichtigsten Punkten optimiert.

Im Einzelnen hieß das:

- Einbau in ein modulares Gestell
- Verbindung der Rohre mittels Flanschverbindungen
- Isolierung inklusive Begleitheizung (für Versuche bei hohen Temperaturen)
- Ventile zur Feineinstellung der Strömungsgeschwindigkeit
- Bau verschiedener Rohre für Begasungsmoduleinsätze

Abbildung 4-2 Miniplant Verbesserungen



#### 4.1.1 Ammoniumnitrat – Harnstoff – Lösung als Modellsubstanz

Die Durchführung der Versuche in Ammoniumnitratschmelze würden sich aufgrund der Eigenschaften von AN schwierig gestalten und um einen reibungslosen Betrieb der Versuchsanlage zu gewährleisten, müsste ein unverhältnismäßig hoher Aufwand betrieben werden.

Aus diesem Grund wurde eine Modellsubstanz gesucht, die in ihren Eigenschaften der AN – Schmelze nahe kommt. Die Wahl fiel auf Ammoniumnitrat – Harnstoff – Lösung (AHL). Die Zusammensetzung von Ammoniumnitrat - Harnstoff - Lösung ist in Tabelle 4-1 und die Eigenschaften in Tabelle 4-2 dargestellt [25]. Diese Lösung wird als Flüssigdünger benutzt.

**Tabelle 4-1 Zusammensetzung von AHL [25]**

Bestandteil	Gewichtsanteil [%]
Gesamtstickstoff - Gehalt	32
AN - Anteil	ca. 46
Harnstoff - Anteil	ca. 34
Wasser - Anteil	20
freies Ammoniak	110 – 375 ppm

**Tabelle 4-2 Eigenschaften von AHL [25]**

Eigenschaft	Wert oder Größe
Dichte bei 20°C	1.32 g/cm <sup>3</sup>
Kristallisationspunkt	0°C
Aussehen	farblos, klar
Viskosität bei 20°C	5,0 mPas
pH Wert	6,8 – 7,5

Weitere Gründe für die Verwendung dieser Lösung sind die Verfügbarkeit sowie die Ungefährlichkeit der Modellsubstanz. Der hohe Ammoniumnitrat - Anteil garantiert eine gute Übertragbarkeit und stellt demzufolge auch die gleichen Materialanforderungen wie die AN - Schmelze.

## 4.2 Partikelmessung

### 4.2.1 Durchflusszelle

Abbildung 4-3 Durchflussküvette Miniplant



Zur Ermöglichung eines Einblickes in die stattfindenden Abläufe begaster, schnell strömender Medien und einer Visualisierung sowie Auswertung dieser Vorgänge, war es notwendig, ein „Sichtfenster“ [3] zu schaffen.

An dieses „Sichtfenster“ sind verschiedene Anforderungen zu stellen. Dazu zählen neben der Temperatur-, Druck-, und Chemikalienbeständigkeit vor allem die optischen Qualitäten.

Im einführenden Teil der Arbeit wurde bereits näher auf die zu erzeugenden Blasengrößen eingegangen, die unterhalb 80  $\mu\text{m}$  liegen sollten. Die Beobachtung derart kleiner Objekte lässt keine optischen Fehler im „Sichtfenster“ zu. Die Verwendung einer planen Quarzglasscheibe erfüllt diese Forderung. Die in der Versuchsanlage [3] verwendete Küvette wurde so bearbeitet, dass Quarzglasflansche mit Planschliff an beide Enden angebracht werden konnten. Zur Aufnahme in die Anlage wurde ein Adapter gefertigt, der die so genannte Durchflussküvette aufnimmt. Zum Schutz vor Verspannungen und der damit einhergehenden Gefahr der Zerstörung wurden Gewindestangen zur Entlastung angebracht.

### 4.2.2 Kamera

Nachdem nun die Voraussetzungen für den Blick in die Apparatur geschaffen wurden, war es erforderlich, eine Kamera zu finden, die sowohl bei der Auflösung als auch bei der Verschlusszeit den Bedingungen genüge.

Bei der Wahl der Kamera und des Objektivs wurde versucht, diese beiden Komponenten so aufeinander abzustimmen, dass keine Kalibrierung notwendig sein würde. Entsprechend wurde nach einem optischen System gesucht, das idealerweise kaum Schärfentiefe besitzt und bei dem die metrische Einheit der beobachteten Partikel den Pixeln eines Computerbildschirms entspricht.

Der Einsatz einer Digitalkamera erscheint im Hinblick auf die Datenauswertung sinnvoll. Diese erfolgt online, weshalb nur eine Kamera mit Videofunktion in Frage kam. Um die Kamera steuern zu können, wurde der IEEE 1394 Standard gewählt, der neben der hohen Datenrate ebenfalls die Online - Steuerung angeschlossener Geräte zulässt.

In der Versuchsanlage kommt die Industriekamera des Herstellers Sony mit der Bezeichnung CCD B/W Digital Camera Module XCD – X700 mit den in Tabelle 4-3 auszugsweise aufgeführten Eigenschaften zum Einsatz.

Abbildung 4-4 Sony XCD – X 700 mit Objektiv

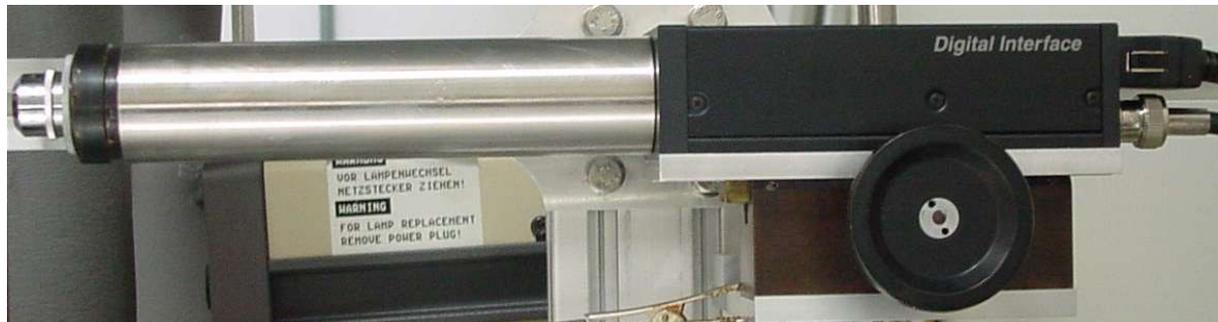


Tabelle 4-3 Eigenschaften der Digitalkamera [26]

Eigenschaft	Wert oder Größe
Bildsensor	½ Zoll CCD
Effektive Pixel	1034(H)x779(V)
Ausgegebene Pixel	XGA: 1024x768
Bildrate	15/7,5 fps
Übertragungsgeschwindigkeit	400 Mbit/s
Verschlussgeschwindigkeit	10 µs – 2 s
Externe Triggerfunktion	vorhanden
Triggereingang	TTL Signal (über BNC)
Protokoll	IEEE 1394

Wie aus Tabelle 4-3 hervorgeht, kann die Kamera Bilder mit einer Verschlusszeit von 10 µs aufnehmen. Diese Verschlusszeit ist nötig, um überhaupt scharfe Bilder zu erhalten. Das nachstehende Rechenbeispiel soll dies verdeutlichen: [26]

$$\begin{aligned}
 \text{Strömungsgeschwindigkeit in der Anlage} &= 1 \text{ m/s} \\
 \text{Vergrößerung} &= 100 \text{ fach} \\
 \text{minimale zu beobachtende Partikelgröße} &= 1 \text{ µm} \\
 \text{Sichtfeld in Durchflusszelle} &= 1 \text{ mm} \times 0,8 \text{ mm} \text{ bzw. } 1024 \times 768 \text{ Pixel} \\
 \\
 \text{von Partikel in } 10 \text{ µs zurückgelegter Weg} &= \frac{1000000 \text{ µm}}{100000 \frac{\text{s}}{\text{s}}} = 10 \text{ µm}
 \end{aligned}$$

Diese Berechnung gilt für den Maximalwert der erreichbaren Strömungsgeschwindigkeit. Aus den Werten folgt, dass sehr kleine Objekte als „Striche“ wahrgenommen werden. Je größer allerdings das Objekt wird, umso kleiner ist die relative Verzerrung.

### 4.2.3 Lichtquelle

Die ersten Versuche[3] erfolgten mit einer Kaltlichtquelle. Es stellte sich heraus, dass die abgegebene Lichtmenge nicht ausreichte, um Bilder mit der Verschlusszeit von 10  $\mu\text{s}$  in auswertbarer Qualität aufzunehmen. Aus diesem Grunde kam später das Blitzlichtsystem FM 1 der Firma Rapp – Opto Electronic zum Einsatz. Die Eigenschaften des Systems sind in Tabelle 4-4 aufgeführt. [27]

**Tabelle 4-4 Eigenschaften des Blitzlichtsystems [27]**

Eigenschaft	Wert oder Größe
max. Spannung	230 V
Pulslänge	5 - 10 $\mu\text{s}$
Emissionsmaximum	ca. 440 nm
Energie am Tubusausgang	6 – 13 mJ bei 1 Hz
Externe Triggerfunktion	vorhanden
Triggereingang	TTL Signal (über BNC)

**Abbildung 4-5 Rapp Opto FM 1**



#### 4.2.4 Messgeräte und Datenaufnahmehardware

Die Messwerte werden mit einem PC aufgenommen. Diese Messwertaufnahme lässt sich realisieren, indem man eine Data Acquisition Hardware (DAQ) einsetzt. Die preiswerteste Variante ist der Einsatz einer PCI – DAQ – Karte. Die Eigenschaften der gewählten Karte „PCI 6014“ von National Instruments sind auszugsweise in Tabelle 4-5 aufgeführt. [28]

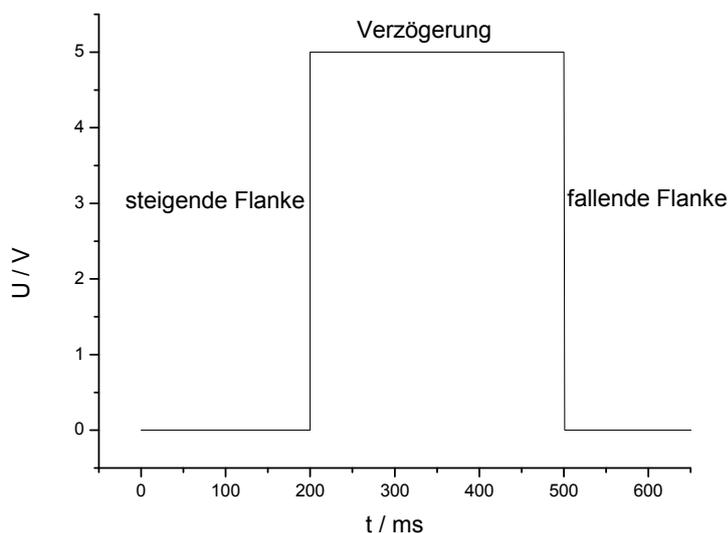
Tabelle 4-5 Eigenschaften der DAQ – Karte [28]

Eigenschaft	Wert oder Größe
Analogeingänge	16
Analogausgänge	2
Digital Ein / Ausgänge	8
Kompatibilität	TTL / CMOS
digitaler Trigger	TTL (steigende oder fallende Flanke)
Abtastfrequenz	200 kS
Eingangssignal	bipolar
Auflösung	16 bit
Eingangssignalebereich	$\pm 10$ V

Wie in Tabelle 4-5 aufgeführt, verfügt die Karte auch über Digital-Ausgänge. Diese Ausgänge werden für die Generierung eines Triggersignals (Auslösesignal) benötigt, mit dessen Hilfe die Synchronisation von Kamera und Blitzlicht realisiert wird.

Das hier genutzte Triggersignal basiert auf dem TTL – Signal. Der Verlauf eines solchen Signals ist in Abbildung 4-6 dargestellt.

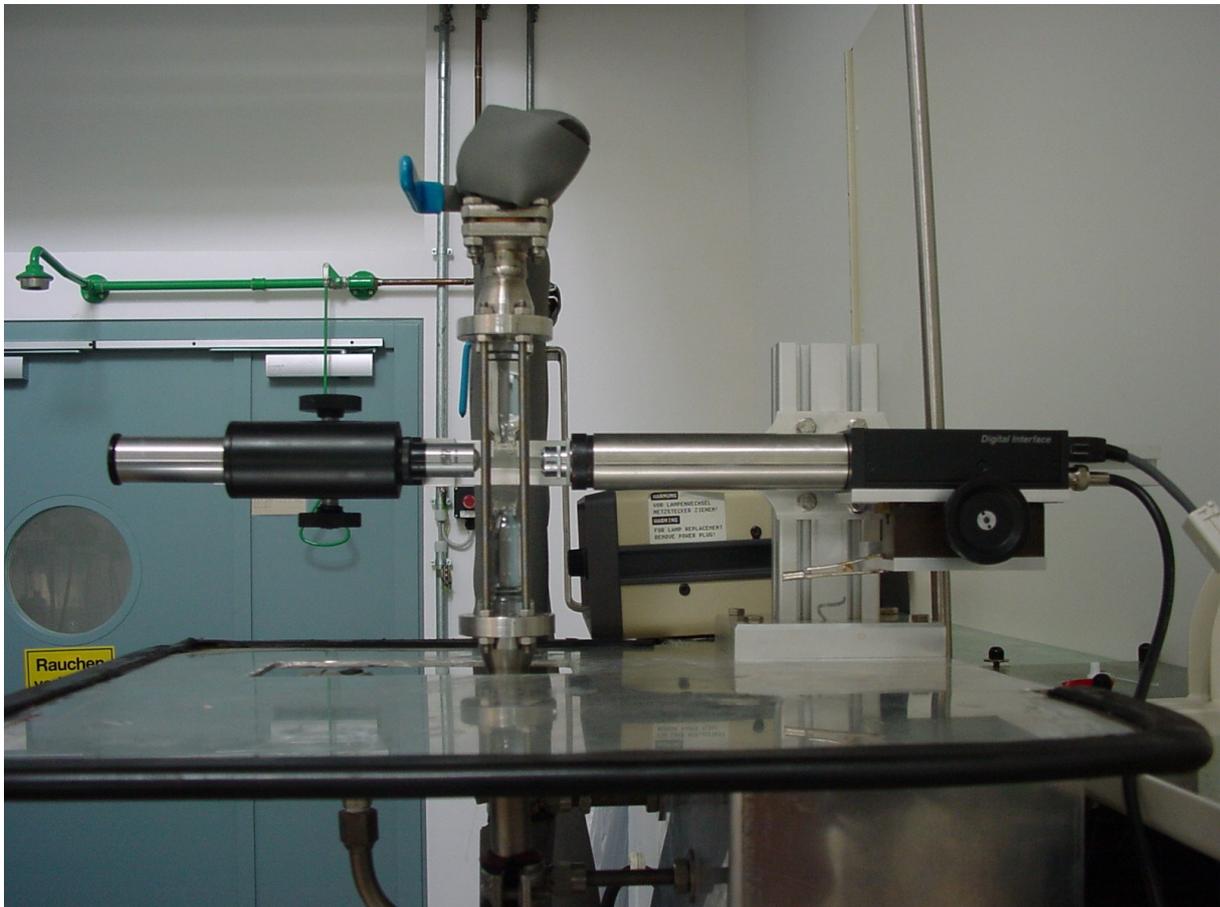
Abbildung 4-6 Verlauf eines Triggersignals



Das Blitzgerät reagiert auf die steigende Flanke ( $0\text{ V} \rightarrow 5\text{ V}$ ) und wird durch den Puls ausgelöst. Über verschiedene Messungen wurde das Lichtmaximum des Blitzes bestimmt und die Auslösung der Kamera erfolgt über die fallende Flanke ( $5\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ ) im Lichtoptimum.

Die beste Lichtausbeute erreicht man bei einer Fokussierung des vorhandenen Lichtes. Diese wird durch den Einsatz eines Mikroskopobjektives realisiert, das genau entgegengesetzt zum Kameraobjektiv funktioniert. Damit beide optimal eingesetzt werden können, wurde eine Apparatur gebaut, die beide Objektive in der Flucht hält und darüber hinaus noch die Möglichkeit gewährt, den Abstand der Objektive zueinander zu variieren. Die Verstellbarkeit erlaubt es mit verschiedenen Objektiven zu arbeiten. Abbildung 4-7 zeigt das fertige Paket aus Objektiven, Justierapparat, Durchflusszelle und Kamera [3].

**Abbildung 4-7 Komplettoptik**



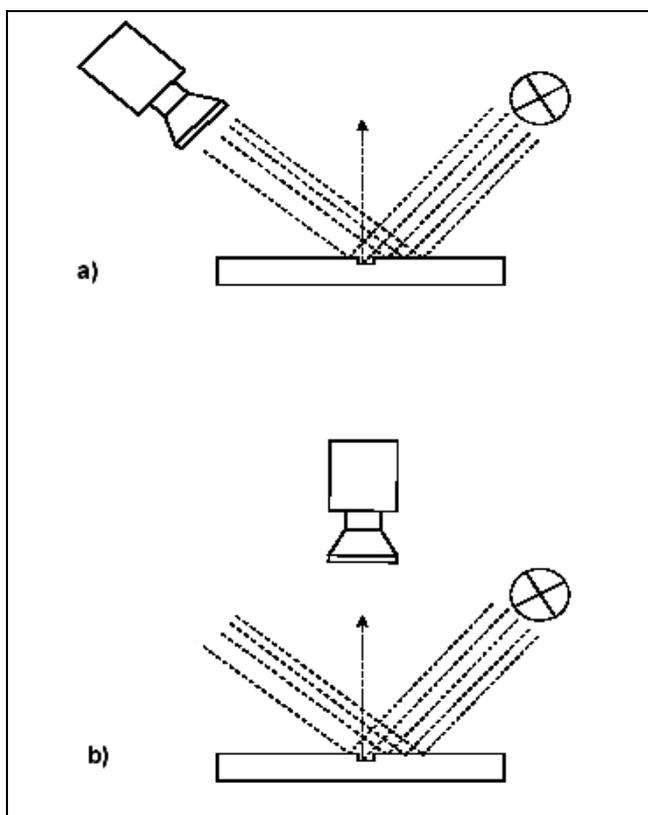
### 4.2.5 Beleuchtungsarten

Ein sehr wichtiger Bestandteil der Versuchsapparatur ist die Beleuchtungsoptik. Es gibt prinzipiell zwei Arten der Beleuchtung, dies sind erstens die Auflicht- und zweitens die Durchlichtbeleuchtung.

Beide Methoden können entweder als Hellfeld- oder als Dunkelfeldbeleuchtung durchgeführt werden. In Abbildung 4-8 sind diese Spezialformen für das Auflichtverfahren dargestellt.

Die Auflichtbeleuchtung wird z.B. bei der Routineuntersuchung von Leiterplatten genutzt und ist auch sonst die Hauptbelichtungsart bei vielen Formen der Fotografie.

Abbildung 4-8 Hell- und Dunkelfeldbeleuchtung bei Auflicht [29]



Bei dem in Abbildung 4-8 dargestellten beispielhaften Belichtungsproblem soll ein Kratzer auf einer glatten Oberfläche sichtbar gemacht werden. Dazu wurde im Beispiel a) die Hellfeldmethode eingesetzt, bei der der Kratzer dunkel erscheint. Zu erkennen ist auch, dass die Kamera im Ausfallwinkel der Lichtquelle positioniert sein muss, um ein Bild aufnehmen zu können.

Bei der in Beispiel b) angewandten Dunkelfeldmethode registriert die Kamera nur das am Kratzer gestreute Licht. Das Bild ist jetzt dunkel, der Kratzer erscheint hell.

Erkennbar ist bei beiden hier gezeigten Verfahren, dass nur reflektiertes bzw. gestreutes Licht in die Kamera gelangt. Es ist somit für lichtintensive Anwendungen weniger geeignet.

Da das Auflichtverfahren sehr beleuchtungsintensiv ist, wird es für den vorgesehenen Einsatz als nicht anwendbar eingeschätzt.

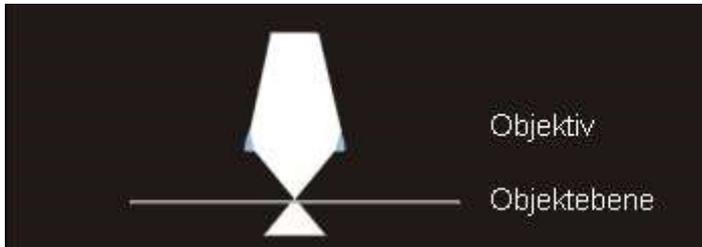
Die Durchlichtmethode hat ihr Haupteinsatzgebiet in der Mikroskopie. Sie wird dort zur Aufklärung von Strukturen eingesetzt. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass das zu untersuchende Präparat transparent ist. Auch wenn diese Anforderung nicht erfüllt wird, erhält man trotzdem ein kontrastreiches Bild. Wie dieser Kontrast aussieht, hängt von der speziellen Form der Beleuchtung ab. [29]

In Kapitel 4.2.5.1 und 4.2.5.2 werden die Vor- und Nachteile der Hell/Dunkelfeldmethode für die Durchlichtbeleuchtung diskutiert.

#### 4.2.5.1 Hellfeldbeleuchtung bei Durchlicht

Das Durchlichtverfahren mit Hellfeldbeleuchtung wird vielfach in der Mikroskopie angewandt. Das zu untersuchende Präparat wird dabei mit einem Lichtkegel beleuchtet. In Abbildung 4-9 ist dies illustriert.

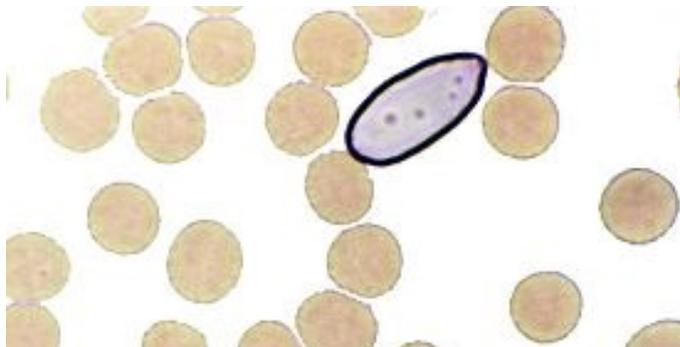
**Abbildung 4-9 Strahlengang im Hellfeld [29]**



Befindet sich ein Objekt im Strahlengang wird an den Präparatstrukturen Licht absorbiert. Befindet sich kein Objekt im Strahlengang, erscheint das Bild gleichmäßig hell. Die Abbildung entspricht den normalen Sehgewohnheiten, d.h. es handelt sich um einen positiven Kontrast.

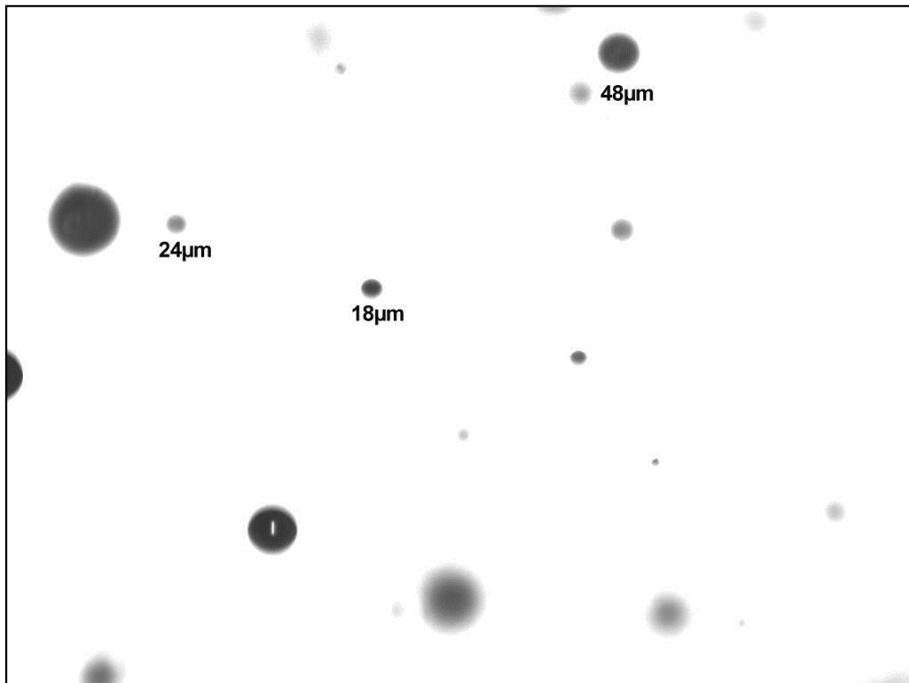
Ein typisches Beispiel dafür ist ein Blutausstrich wie Abbildung 4-10, hier mit Luftblase gezeigt.

**Abbildung 4-10 Blutausstrich mit Erythrozyten [30]**



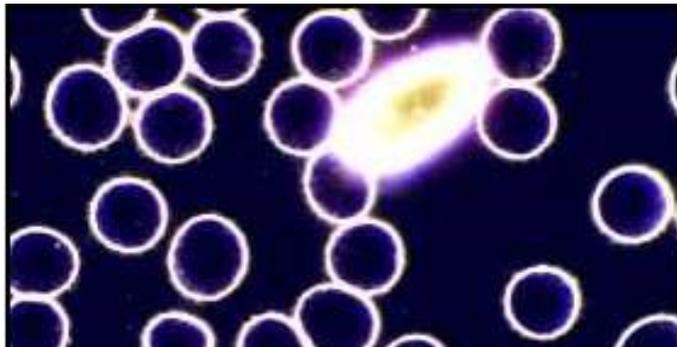
Das Hellfeldbild variiert mit den optischen Eigenschaften des untersuchten Präparates. Bei den in Abbildung 4-10 gezeigten Erythrozyten wird auch die innere Struktur sichtbar. Wendet man das Verfahren auf Gasblasen in strömenden Medien an, ergibt sich ein anderes Bild.

An den Gasblasen wird der Lichtstrahl so stark abgelenkt, dass die Gasblasen dunkel erscheinen. Das daraus resultierende Bild ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Man erkennt, dass je nach Lage, die Blasen heller oder dunkler erscheinen. Bläschen, die sich in der Schärfeebene befinden, werden schwarz dargestellt, während solche, die sich vor oder hinter der Schärfeebene befinden, eine Grauabstufung besitzen und demzufolge heller erscheinen.

**Abbildung 4-11 Gasblasen im Hellfeld**

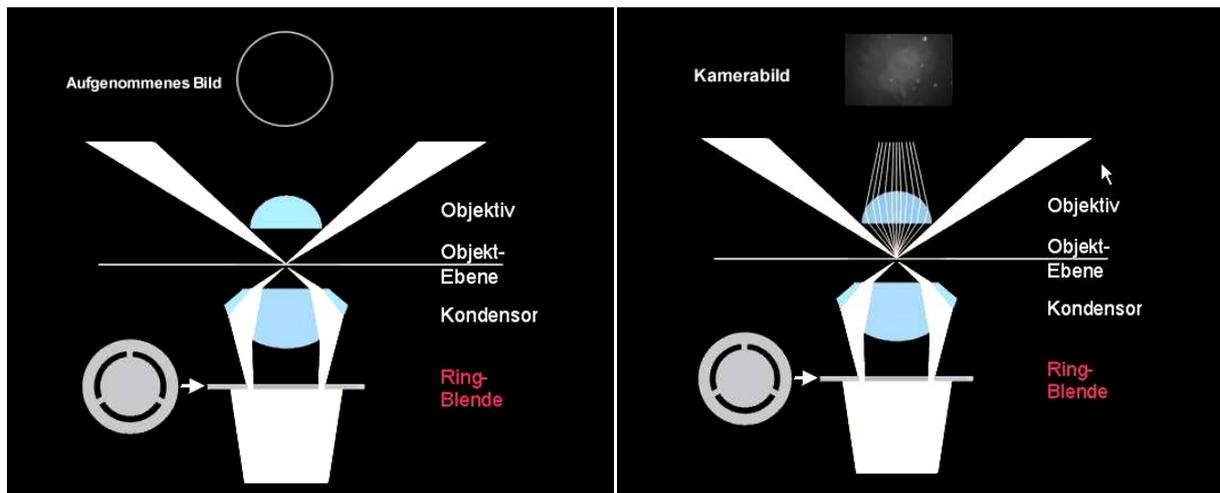
#### 4.2.5.2 Dunkelfeldbeleuchtung

Das in Kapitel 4.2.5.1 gezeigte Präparat lässt sich auch im Dunkelfeld darstellen. Das dann beobachtete Bild zeigt Abbildung 4-12, wobei die Luftblase jetzt besonders hell erscheint.

**Abbildung 4-12 Erythrozyten im Dunkelfeld [30]**

Anders als bei der Hellfeldbeleuchtung gelangt bei der Dunkelfeldbeleuchtung kein direktes Licht in die Kamera. Das aufgefangene Licht resultiert aus Streuung, Reflexion und Beugung an den Kanten der beobachteten Objekte, bedingt durch den sich an den Kanten sprunghaft ändernden Brechungsindex. Daraus folgt, dass ein starker Kontrast im Dunkelfeld immer dann erreicht wird, wenn sich die Brechungsindizes von Medium und Objekt deutlich unterscheiden. Das erhaltene Bild weicht vom normalen Sehen ab, denn die Ränder der Objekte leuchten hell vor einem dunklen Hintergrund. Man spricht deshalb von einem negativen Kontrast.

Abbildung 4-13 Strahlengang im Dunkelfeld ohne/mit Präparat [30]



Wie aus Abbildung 4-13 hervorgeht, muss vor der Lichtquelle eine Ringblende installiert werden, die einen Lichtring erzeugt, der dann vom Kondensator bzw. der Linse fokussiert wird. Das Licht gelangt nicht mehr in das Objektiv, sondern wird daran vorbei gelenkt. Trifft das gerichtete Licht in der Objektebene auf Partikel oder ähnliches, so gelangt Streulicht wie in Abbildung 4-13 gezeigt in das Objektiv der Kamera.

In Abbildung 4-14 ist ein Dunkelfeldbild gezeigt, das mit dem vorgestellten Versuchsaufbau realisiert wurde. Es ist erkennbar, dass sehr kleine Objekte als helle Punkte erscheinen, relativ große jedoch nicht scharf abgebildet werden. Anders als in Abbildung 4-12 die Erythrozyten, erscheinen die Ränder der Gasblasen nicht als helle Ringe. [30]

Abbildung 4-14 Gasblasen im Dunkelfeld

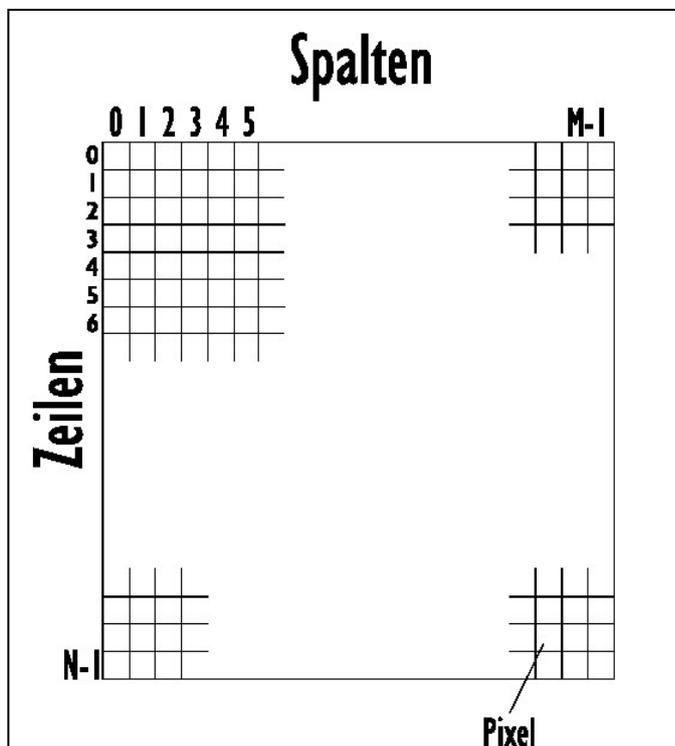


## 4.2.6 Bildauswertung

IMAQ Vision Builder ist ein Bildverarbeitungsprogramm von LabView und damit ein Werkzeug zur Überprüfung von Bildbearbeitungsalgorithmen und Bilderkennungsapplikationen. Die Benutzeroberfläche ist gewöhnlichen Bildbearbeitungsprogrammen nachempfunden, so dass ohne Programmieraufwand ein Script (Abfolge von Algorithmen) mit Bildbearbeitungsschritten erstellt werden konnte, welches dann auf die auszuwertenden Bilder angewendet wurde. Das IMAQ Script wurde in ein Virtuelles LabView Instrument umgewandelt. Die Integrierbarkeit in die LabView Arbeitsumgebung ermöglicht die automatische Analyse von Bildern, die online erfolgen konnte, da auch die eingesetzte Kamera von LabView unterstützt wird.

### 4.2.6.1 Grundlagen

Abbildung 4-15 Aufbau eines digitalen Bildes [29]



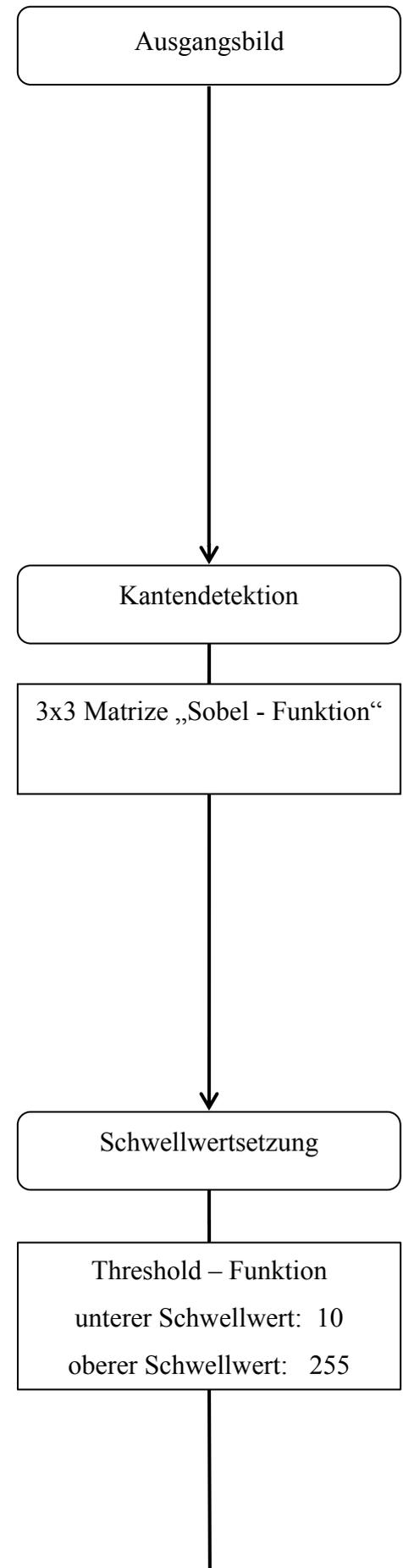
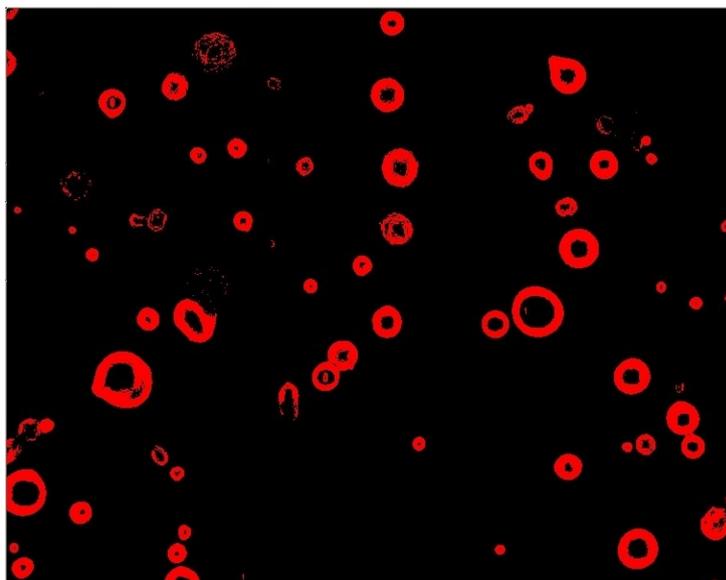
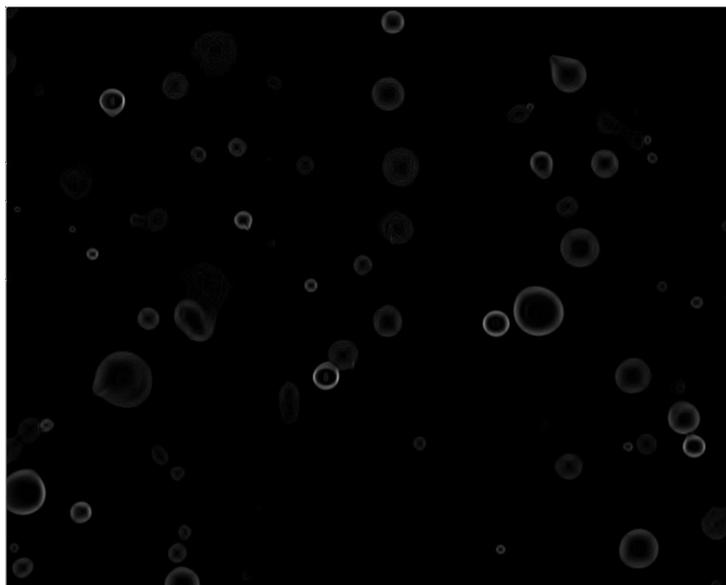
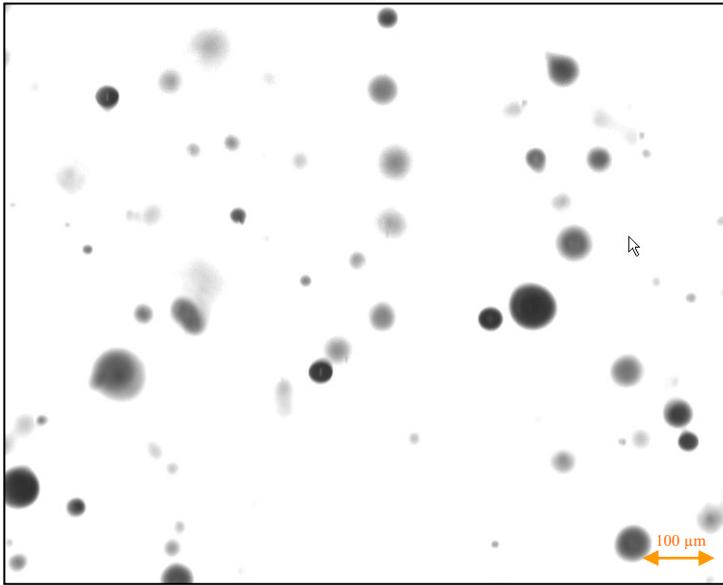
Das menschliche Auge kann aus einem Bild eine Vielzahl von Informationen gewinnen. Dazu zählen beispielsweise geometrische Formen, Lage und Ausrichtung von Objekten. Für den Computer besteht ein Bild aus Pixeln. Abbildung 4-15 zeigt den Aufbau eines digitalen Bildes.

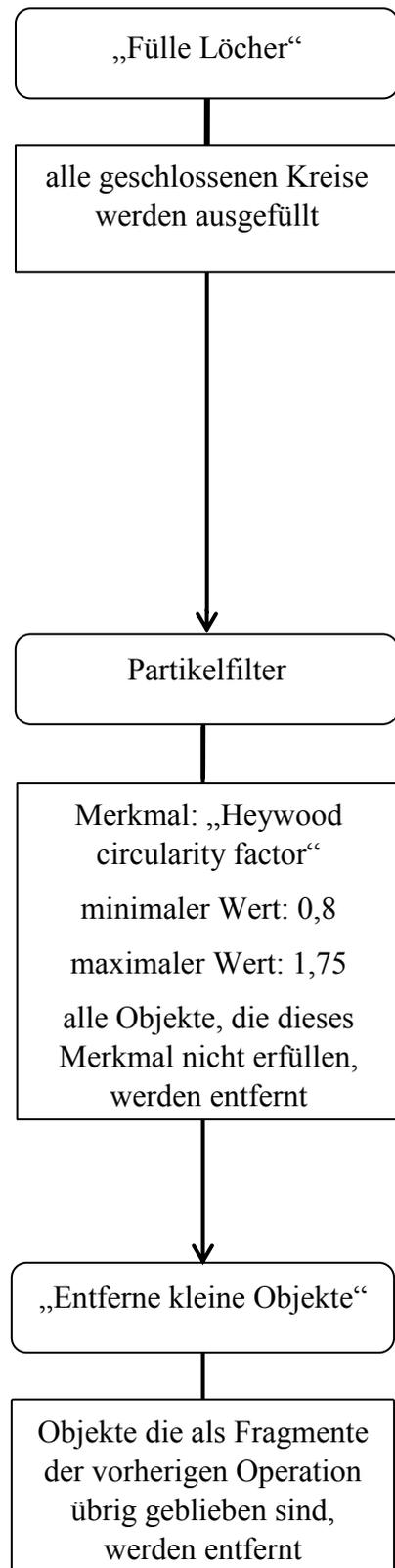
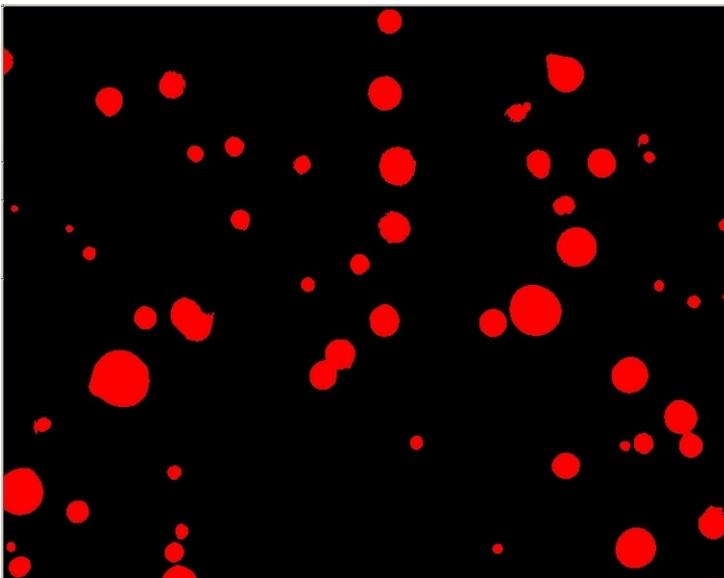
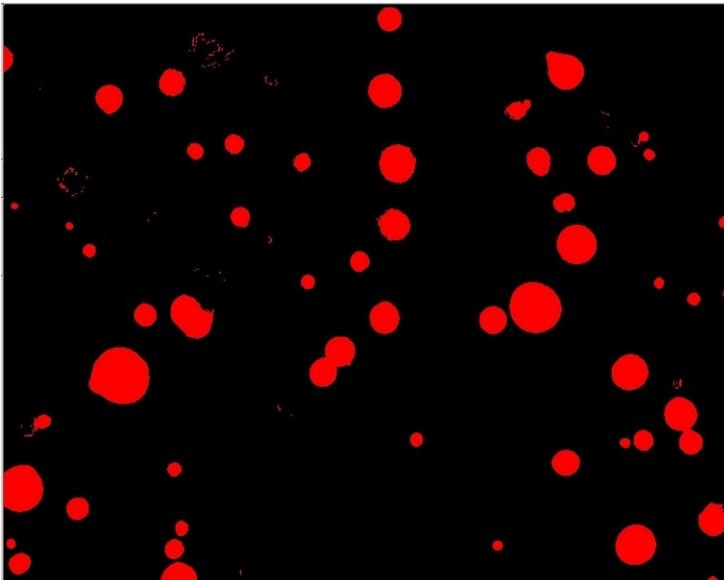
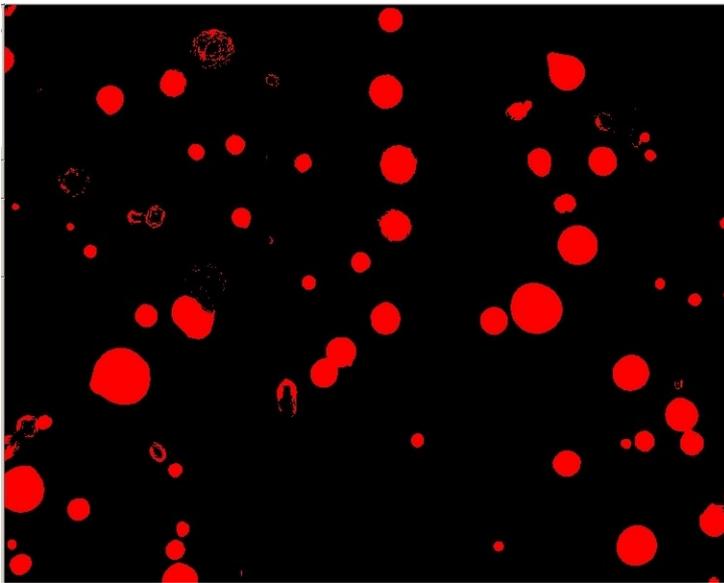
Den einfachsten Fall stellt das Binärbild dar. Hier wird den Pixeln der Wert 1 für hell und 0 für dunkel zugeordnet. Zur feineren Quantisierung der Lichtintensität stehen pro Pixel 1 Byte = 8 bit und damit  $2^8$  Werte zur Verfügung. Ein Pixel kann demnach ganzzahlige Werte zwischen 0 (schwarz) und 255 (weiß) annehmen.

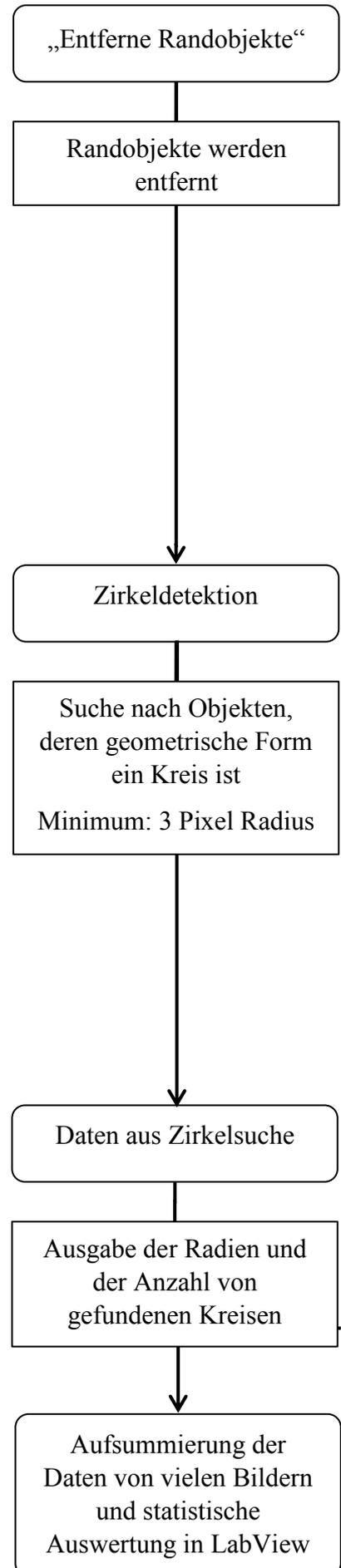
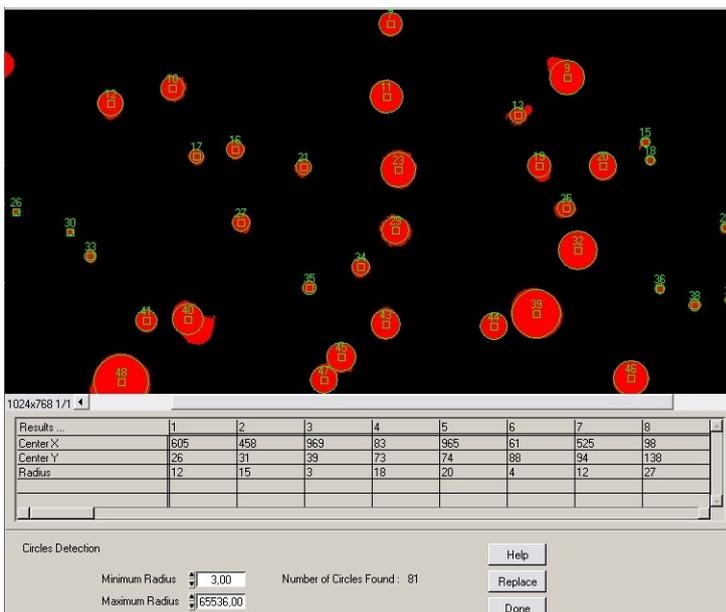
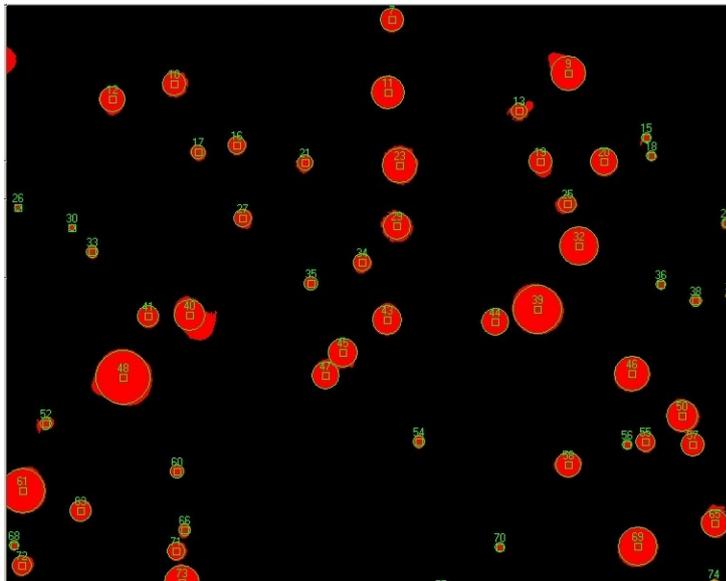
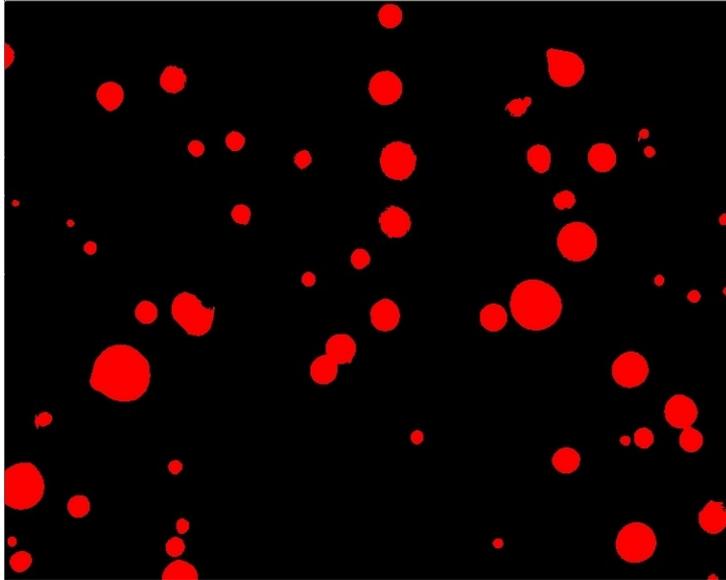
Zwischen schwarz und weiß ist das Pixel grau, daraus resultiert die Bezeichnung Grauwert eines Pixels.

Soll eine Software aus einem Digitalbild Objekte erkennen, müssen vorher Bildbearbeitungsoperationen durchgeführt werden. Im Organigramm in Abbildung 4-16 wird die Funktionsweise dargestellt.

Abbildung 4-16 Organigramm der Bildauswertung[3]







#### 4.2.7 Datenauswertung und Statistik

Die Datenauswertung erfolgt in einem Statistik-Virtuellen-Instrument. In das StatistikVI gelangen Anzahl und Radius der vermessenen Objekte. Es erfolgt eine Auftragung der Klassen gegen die Anzahl. Der erfasste Radius wird in Klassen der Breite 1  $\mu\text{m}$  unterteilt und in einem Histogramm dargestellt. Gleichzeitig ist ein Abgriff und Export der Daten möglich. Aus den eingehenden Daten kann der Mittelwert, die Standardabweichung sowie die Varianz berechnet werden.

Es wird angenommen, dass das Histogramm eine Dichtefunktion repräsentiert (da große Datenzahl und kleine Klassenbreiten). Handelt es sich dabei näherungsweise um eine Gaußsche Verteilungsfunktion, können der Mittelwert, die Standardabweichung und die Varianz der vermessenen Objekte wie folgt berechnet werden.

Der Mittelwert errechnet sich aus der Summe aller Radien  $x$  geteilt durch ihre Anzahl  $n$ . Die Ermittlung der Standardabweichung  $\sigma$  erfolgt nach folgender Formel:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Var} = \sigma^2$$

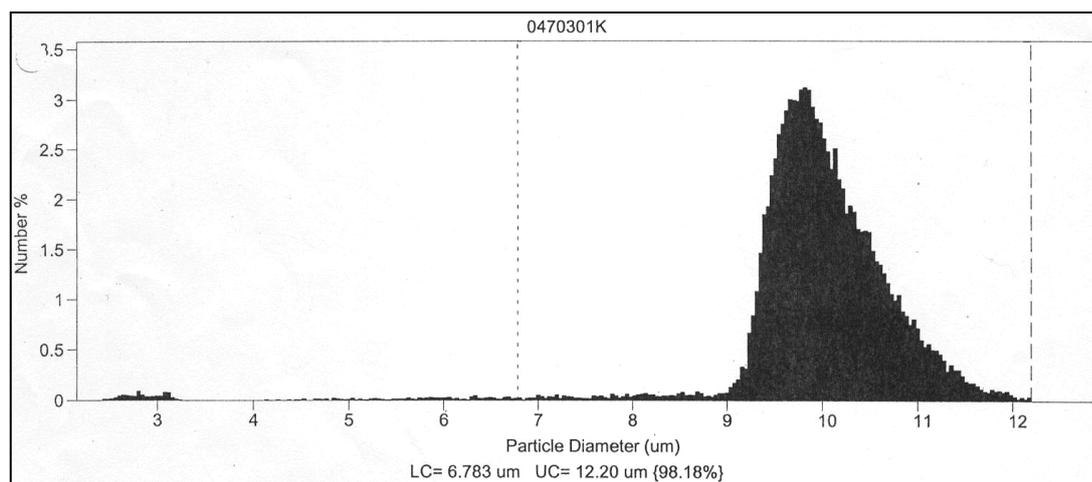
#### 4.2.8 Definierte Latexpartikel zur Kalibrierung

Eine Überprüfung der Messanordnung muss mit Partikeln bekannter Größenverteilung im Größenbereich der Gasblasen erfolgen.

Die Firma Micromod ist in der Lage Latexpartikel in sehr engen Größenverteilungen herzustellen. Darüber hinaus wird von Micromod die in Abbildung 4-17 dargestellte statistische Auswertung zur Partikelgrößenverteilung mitgeliefert. Die Ermittlung der Größenverteilung erfolgte mit einem Mehrkanal-Partikel-Analyser (Multisizer II, COULTER® Electronics Ltd., U.K.). Die Kalibrierung der Größenmessung erfolgte gemäß DIN EN ISO 9001 unter Nutzung verschiedener Partikel-Größenstandards (Duke Scientific Corp., U.S.A.). [31] Damit ist der zur Kalibrierung nötige externe Standard verfügbar.

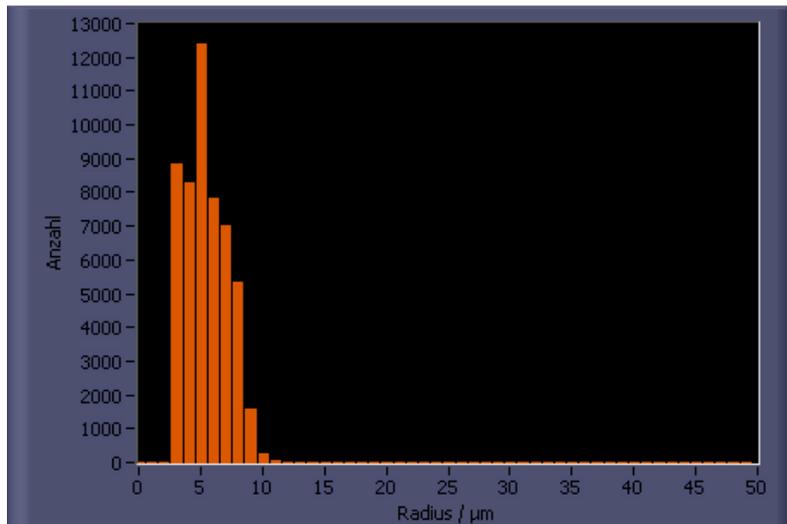
Bei der Kalibrierung kamen im Mittel 10  $\mu\text{m}$  große Partikel zum Einsatz. Aus dem Histogramm des Herstellers ist zu erkennen, dass Partikel unterhalb 6,783  $\mu\text{m}$  und oberhalb 12,2  $\mu\text{m}$  ausgeschlossen wurden. Mit diesen Grenzen wurden 98,18% aller Partikel erfasst und vermessen. Es ergab sich ein Mittelwert von 10,04  $\pm$  0,64  $\mu\text{m}$  für den Partikeldurchmesser.

Abbildung 4-17 Partikelgrößenverteilung nach Micromod [31]



In Abbildung 4-18 ist das Ergebnishistogramm des Kalibrierversuches dargestellt. In diesem Histogramm repräsentieren die Klassen den Radius der untersuchten Partikel.

Abbildung 4-18 Statistikdiagramm aus Kalibrierversuch[3]



Der Kalibrierversuch [3] erbrachte einen Mittelwert von  $10,80 \pm 3,68 \mu\text{m}$ . Teilchen, die einen Radius besitzen, der kleiner als drei Pixel ist, wurden ausgeschlossen. Auf weitere Ausschlussgrenzen wurde verzichtet, um die ermittelten Werte nicht zu verfälschen.

Da anders als bei der Micromod - Messung direkt in schnell strömenden Medien gemessen wurde, ist die erzielbare Messgenauigkeit, bedingt durch die Bewegung der Teilchen, geringer. Da es sich jedoch um eine dynamische Messung handelt, ist die erreichte Messgenauigkeit mehr als ausreichend.

Aus den Resultaten des Kalibrierversuches ergibt sich, dass die vorliegende Methode keiner zusätzlichen Kalibrierung bedarf. Sie ist somit selbst geeignet, andere Messmethoden zur Blasendetektion in strömenden Medien zu kalibrieren

### 4.3 Übertragung der Partikelmessung

Die im vorhergehenden Kapitel beschriebene Ausrüstung ist zur Vermessung kleiner Partikel in schnell strömenden Medien sehr gut geeignet. Es war jedoch nicht möglich, mit dem vorhandenen Equipment Messungen in der großtechnischen Ammoniumnitratanlage vorzunehmen. Aus diesem Grund wurde eine weitere Versuchsanlage entworfen, deren Hauptverwendungszweck darin besteht die Partikelmessung auch unter extremen Bedingungen einsetzen zu können.

### 4.3.1 Durchflusszelle

Abbildung 4-19 Durchflusszelle



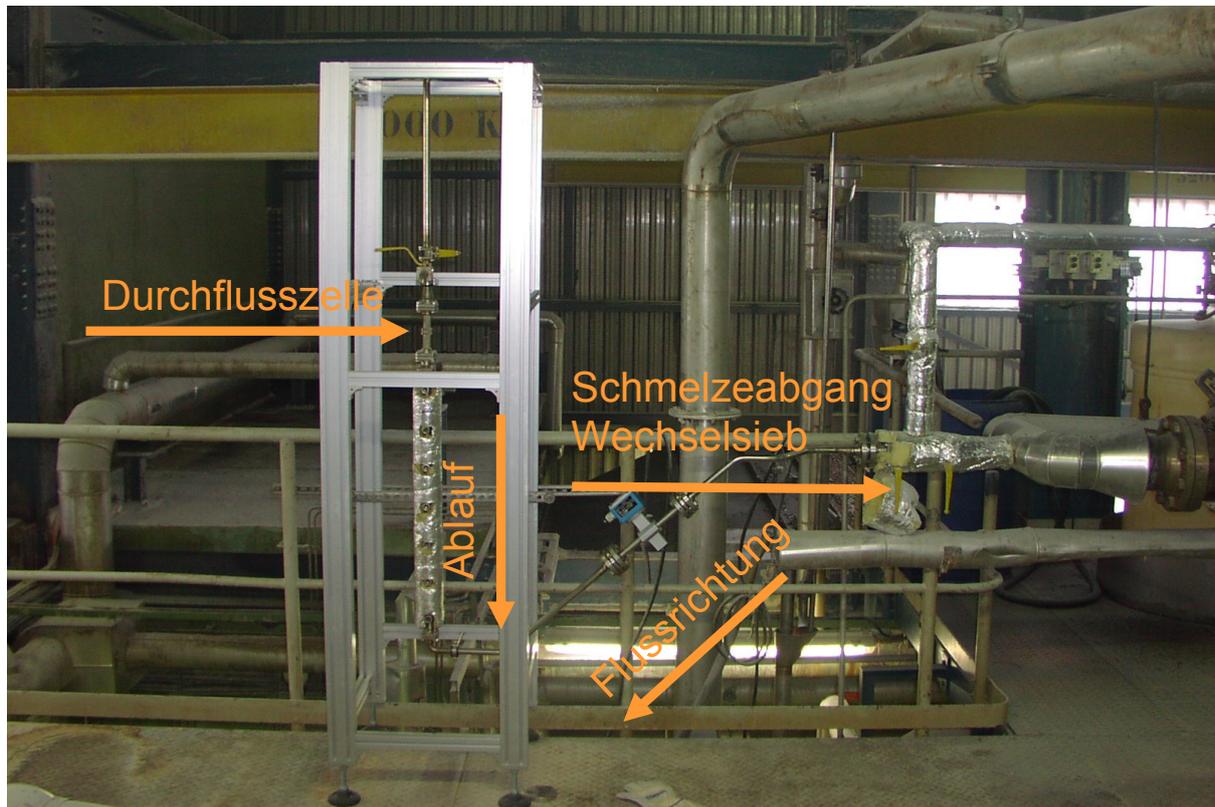
Die Durchflussküvette aus der Miniplant [3] ist äußerst empfindlich gegen Vibrationen und Spannungen. Deshalb wurde eine gegen Vibrationen und Verspannungen geschützte Durchflusszelle entworfen. Dazu wurde ein Vierkantedelstahl durchbohrt und beidseitig mit Flanschen versehen. Danach erfolgte das Auffräsen des Vierkants. Dabei wurde eine plane Fläche auf zwei Seiten des Vierkants sowie ein Durchbruch zur Bohrung geschaffen. Die aus einer Quarzküvette gewonnenen Scheiben werden mit einer Spannvorrichtung und PTFE Dichtungen in die Öffnungen eingesetzt. Die fertige Durchflusszelle zeigt Abbildung 4-19.

### 4.3.2 Überprüfung der Partikelmessung in Ammoniumnitratschmelze

Mit dem Bau der neuen Durchflusszelle war nun die Möglichkeit gegeben, die Partikelmessung [3] auch in der Ammoniumnitratschmelze zu überprüfen. Dazu wurde ein geeigneter Ort in der großtechnischen Ammoniumnitratanlage gesucht.

Am so genannten Wechselsieb wurde ein Schmelzeabgang geschaffen. Dieser Platz ist prädestiniert, weil sich in unmittelbarer Nähe ein Schmelzezwischenbehälter befindet, in den die Schmelze abgeleitet werden kann. Abbildung 4-20 gibt einen Eindruck vom Versuchsort.

Abbildung 4-20 Ammoniumnitratversuchsanlage



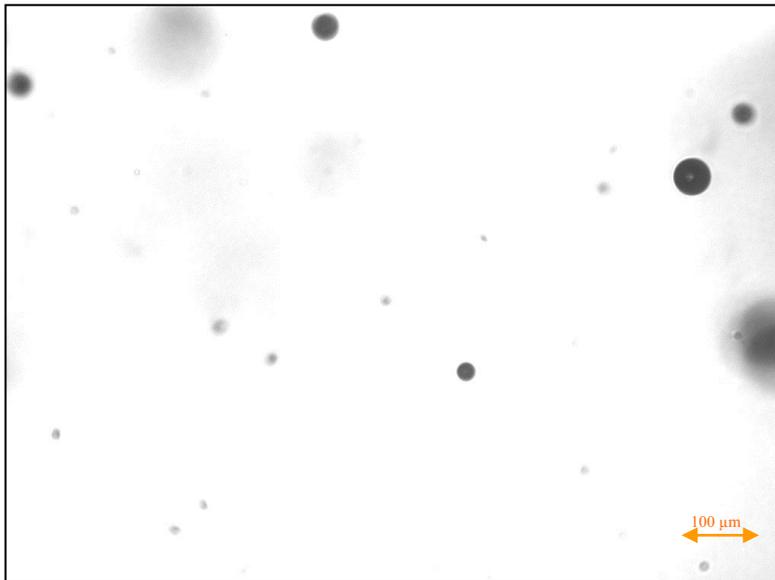
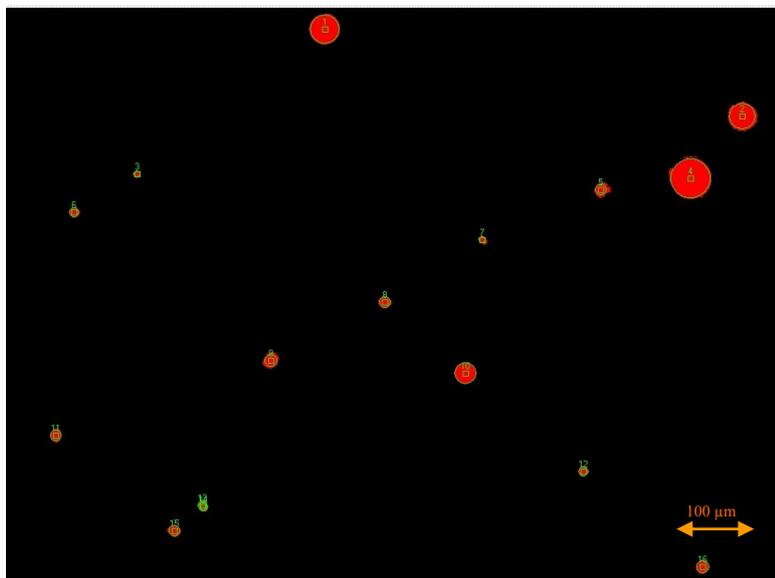
**Abbildung 4-21 Gasblasen in AN - Schmelze**

Abbildung 4-21 zeigt ein mit 100 facher Vergrößerung aufgenommenes Bild in Ammoniumnitratschmelze. Es ist erkennbar, dass es einen guten Kontrast zwischen Gasblase und Schmelze gibt. Das ermöglicht es der Bildbearbeitungssoftware, wie in Abbildung 4-22 ersichtlich, die Blasen zu erkennen und zu vermessen. Damit ist bewiesen, dass die, in der Diplomarbeit entwickelte Partikelmessung in schnell strömenden Medien auch auf Ammoniumnitrat übertragbar ist

**Abbildung 4-22 Schmelzebild nach Bearbeitung**

Mit dieser Versuchsanlage ist die Übertragung, der in der Miniplant [3] gewonnenen Erkenntnisse, auf Ammoniumnitratschmelze sichergestellt. Darüber hinaus kann die Durchflusszelle auch in der zu entwickelnden Up Scaling Versuchsanlage zum Einsatz kommen.

## 5 Wahl der Blaserzeugungsmethode

Die im einleitenden Teil der Arbeit vorgestellten möglichen Blaserzeugungsvarianten wurden auf ihre Tauglichkeit zur Begasung von Ammoniumnitratschmelze hin untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf die möglichst einfache Adaption in die großtechnische Ammoniumnitratanlage gelegt.

### 5.1 Eindüsung

Die Versuchsreihe wurde mit Kohlenstoffdioxid als eingedüstem Gas durchgeführt. Die Auswahl dieses Gases erfolgte, weil es leicht verfügbar und sicher handhabbar ist. Darüber hinaus löst sich Kohlenstoffdioxid gut in vielen Flüssigkeiten. Außerdem wird bei der thermischen Zersetzung, die im nächsten Kapitel besprochen wird, auch  $\text{CO}_2$  neben  $\text{NH}_3$  frei.

Das Gas stand in Form einer Druckgasflasche mit Druckminderer zur Verfügung. Die Einspeisung erfolgte mit Hilfe einer Einstoffdüse mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm. Die Volumenmessung wurde durch einen Gasdurchflussmesser realisiert. Der gewählte Druck am Druckminderer betrug 1,5 bar. Das eingespeiste  $\text{CO}_2$  – Volumen betrug ca. 5 L/h.

An der Düse werden Blasen von bis zu 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser abgerissen, allerdings variieren die gemessenen Blasengrößen zufällig verteilt zwischen 10-100  $\mu\text{m}$ . Dies kommt zustande, weil die Blasen durch Scherkräfte im statischen Mischer, der Pumpe und anderen Bauteilen der Anlage zerteilt werden.

Die stärkste Zerkleinerung erfolgt im statischen Mischer, was aus der geringen Anzahl großer Blasen an der Durchflussküvette geschlossen werden kann. Die zufällige Verteilung der Blasengrößen resultiert aus der vorliegenden turbulenten Strömung und dem daraus folgenden, nicht vorhersehbarem Auftreffen der Gasblasen auf Einbauteile des Mixers. Die hier beobachtete Zerkleinerung von Gasblasen an statischen Einbauten wird in der Technik zur Durchmischung von Gasen mit Flüssigkeiten eingesetzt.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das Eindüsen eines Gases in strömende Medien nicht dazu geeignet ist, eine einheitliche Blasenpopulation zu erzeugen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Blasengröße bei mechanischer Einspeisung, neben dem Durchmesser der Düse, auch von Hindernissen im Strömungsverlauf beeinflusst wird.

Eine Einbettung der über die Eindüsung entstandenen Blasen in ULD Ammoniumnitrat - Prills kann aufgrund deren Größe nicht erfolgen, weshalb weitere Versuche mit dieser Methode weniger sinnvoll erscheinen.

### 5.2 Thermische Zersetzung

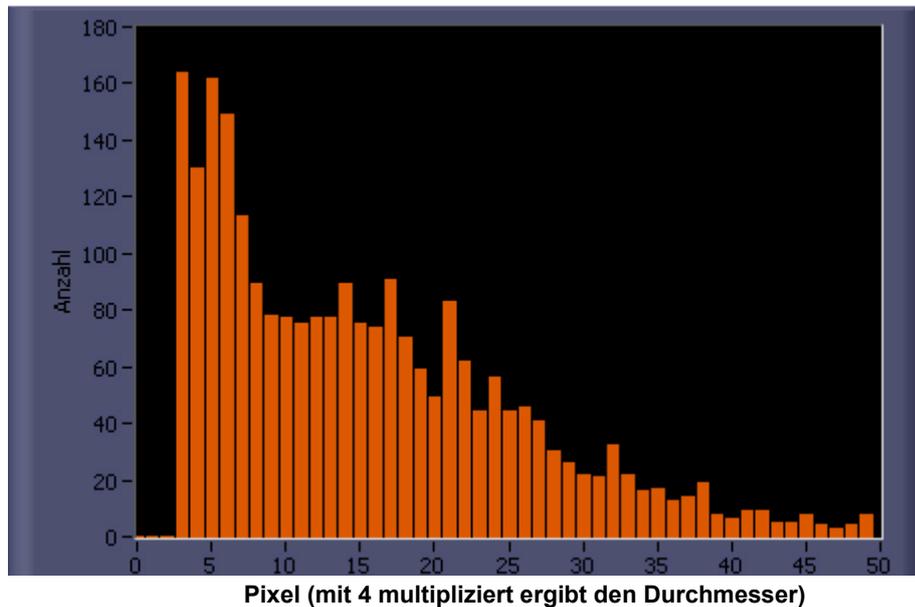
In Anlehnung an ein Patent der Firma Sasol [24] wurde die thermische Zersetzung eines wasserlöslichen Carbonates untersucht. Zum Einsatz kam Ammoniumcarbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Die Zersetzungstemperatur beträgt 80°C. Die Zersetzung geschieht nach folgender Gleichung:



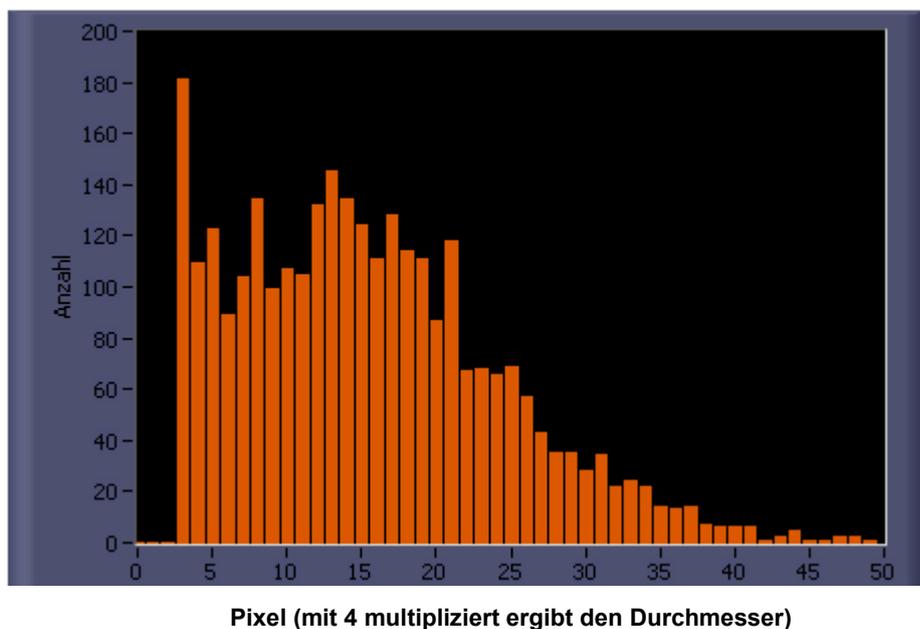
Es wurden Versuche mit unterschiedlich stark konzentrierten Lösungen durchgeführt, um einen möglichen Einfluss der Konzentration auf die Blasengröße zu untersuchen. Die Einspeisung erfolgte mit der bei den Eindüsungsversuchen verwendeten Einstoffdüse. Zur Förderung der Ammoniumcarbonatlösungen wurde eine Membranpumpe genutzt. Die Temperatur in der Versuchsanlage betrug 80 °C, die Stömungsgeschwindigkeit war 1,0 m/s und die Umlaufmenge lag bei 1 m<sup>3</sup>/h (Eine Variation des Flusses kommt aufgrund der Vorgaben aus der Großanlage nicht in Frage). Der Zufluss an (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Lösung betrug 100 mL/h. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 dargestellt.

Es ist keine konkrete Aussage zum Einfluss der verschieden konzentrierten Ammoniumcarbonatlösungen auf die Blasengrößenverteilung möglich.

**Abbildung 5-1 Blasengrößenverteilung einer 30% igen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Lösung**



**Abbildung 5-2 Blasengrößenverteilung einer 5% igen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Lösung**



Wie auch bei der Eindüsung von CO<sub>2</sub> kommt es zur Ausbildung von Blasen > 100 µm. Diese großen Blasen bewegen sich mit einer anderen Geschwindigkeit als kleine Blasen. Das hat zur Folge, dass die kleinen Blasen durch die großen Blasen aufgezehrt werden.

Auch die thermische Zersetzung ist aufgrund der Ausbildung von großen Blasen nicht für die Begasung von Ammoniumnitratmelze geeignet.

### 5.3 Einspeisung von CO<sub>2</sub> mit nachfolgender Entspannung

Dieses Prinzip basiert auf der erhöhten Gaslöslichkeit von druckbeaufschlagten Flüssigkeiten. Da in der großtechnischen Ammoniumnitratanlage lediglich ein Überdruck von ca. 0,3 bar zur Verfügung steht und mit steigender Temperatur die Gaslöslichkeit abnimmt, ist es nur mit einer temporären, starken Druckerhöhung möglich größere Mengen Gas zu lösen. Da der Prozess des Prillens sehr empfindlich auf Druckschwankungen reagiert, wurde aus praktischen Gründen auf die Einspeisung von CO<sub>2</sub> mit nachfolgender Entspannung verzichtet.

Eine Abschätzung der benötigten Gasmenge ist Tabelle 5-1 zu entnehmen.

**Tabelle 5-1 Abschätzung der benötigten Gasmenge<sup>1</sup>**

Dichte NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,71 g/cm <sup>3</sup>
Rohdichte NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,1648 g/cm <sup>3</sup> $\triangleq$ (0,68 g/cm <sup>3</sup> )
Rohdichte NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (ULD)	1,1388 g/cm <sup>3</sup> $\triangleq$ (0,63 g/cm <sup>3</sup> )
Prilldurchmesser	1,4 mm
Prillvolumen (sphärisch)	1,436 mm <sup>3</sup>
Masse pro Prill	1,674 mg $\triangleq$ (0,68 g/cm <sup>3</sup> )
Masse pro Prill (ULD)	1,589 mg $\triangleq$ (0,63 g/cm <sup>3</sup> )
Differenz	0,085 mg $\triangleq$ 0,0489 mm <sup>3</sup>
Volumen einer Blase $\varnothing$ 10 µm	524 µm <sup>3</sup>
Gasblasen pro Prill	93.456
Volumen	3 – 5 Vol%
Tagesproduktion NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	200 t/d $\triangleq$ 137 m <sup>3</sup> /d
Gas Volumen	circa 5,84 m <sup>3</sup> /d

<sup>1</sup> Die Abschätzung der Gasmenge beruht auf der Annahme, dass die Rohdichte um 5% reduziert werden muss um eine Schüttdichte von 0,63 g/cm<sup>3</sup> zu erreichen.

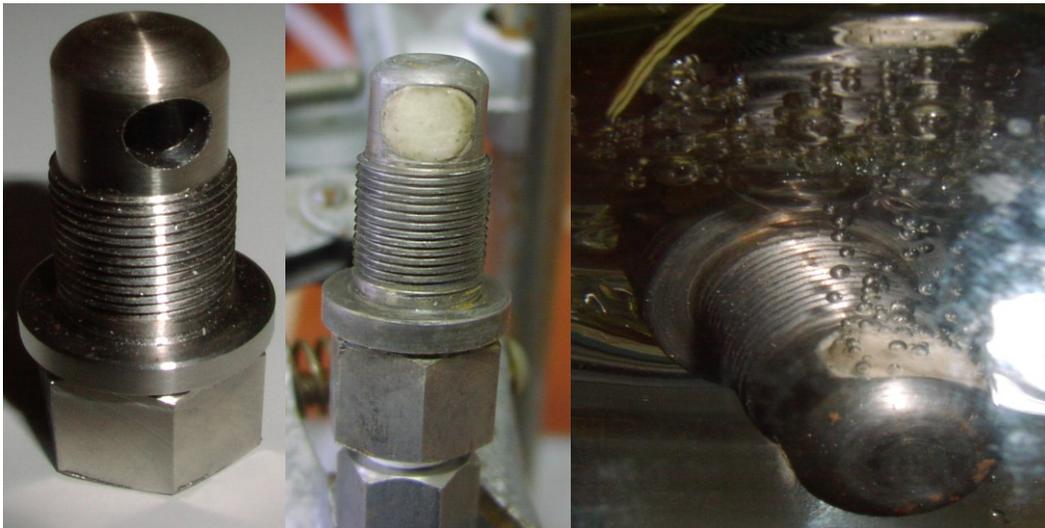
## 5.4 Eindüsung über eine Membran

In Kapitel 5-1 wurde die Einspeisung von Gas mittels einer Düse besprochen. Die möglichen Düsendurchmesser waren allerdings beschränkt auf Größen  $> 80 \mu\text{m}$ .

Membranen kann man als Ansammlung vieler kleiner Düsen auffassen, sie bestehen aber aus Poren, die einen deutlich kleineren Durchmesser als Düsen besitzen.

Zur Überprüfung dieses Verfahrens wurden verschiedene mikroporöse Materialien beschafft. Dann wurde versucht, diese Materialien an die Gegebenheiten der Miniplant anzupassen. Zum Einsatz kam, neben den bereits erwähnten Keramiken, auch mikroporöser Edelstahl.

**Abbildung 5-3** Adaptierte Keramikmembran mit  $0,75 \text{ cm}^2$  - Membranfläche



In Abbildung 5-3 ist der erste Adapter für die Keramikmembranen zu sehen. Es handelt sich um eine Einschraubvorrichtung für Rohrleitungen mit der Nennweite DN 15. Problematisch bei dieser Form des Einbaus sind die Anpassung der Keramikmembran, sowie das Einkleben in den Adapter. Es kommt zur Ausbildung von großen Blasen vor allen an den Kleberändern. Die nächste Stufe der Anpassung ist in Abbildung 5-4 dargestellt.

**Abbildung 5-4** Adaptierter Keramikflügel mit  $4 \text{ cm}^2$  - Membranfläche



Hierbei handelt es sich um einen Keramikflügel aus einer Rohreinbaumembran. Diese Weiterentwicklung war notwendig, da eine größere Membranfläche zur Begasung erreicht werden musste. Es gelang aber weder mit dem Keramikflügel noch mit dem in Abbildung 5-5 gezeigten mikroporösen Edelstahl eine ausreichende Menge Gas, d.h.  $> 1 \text{ Vol}\%$  in die Miniplant einzubringen.

Abbildung 5-5 Adapter mit mikroporösem Edelstahl mit  $5 \text{ cm}^2$  - Membranfläche

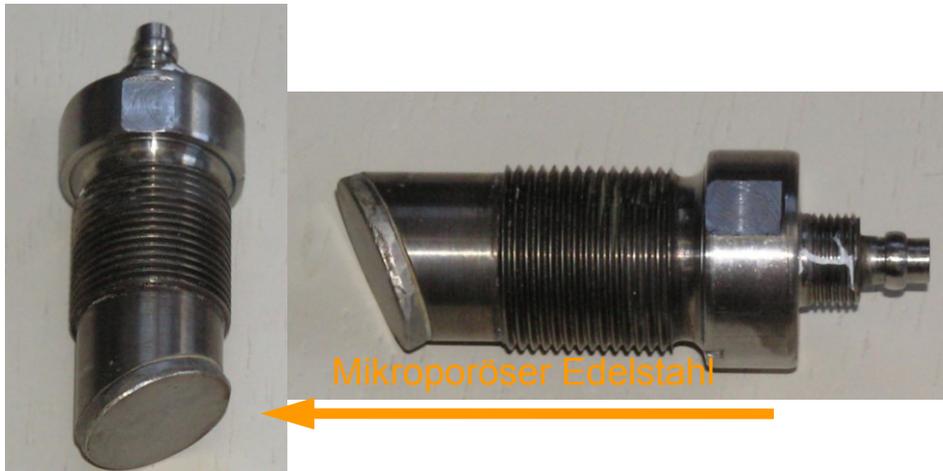


Abbildung 5-6 Einschraubvorrichtung für Adapter



Der Grund lag einerseits in der hohen Strömungsgeschwindigkeit von ca.  $1 \text{ m/s}$ , was einem Fluss von  $1000 \text{ L/h}$  entspricht. Diese Strömungsgeschwindigkeit war nötig, um die Ausbildung von großen Blasen zu vermindern, führte jedoch zu einer geringen Bläschenzahl. Damit war eine statistisch sichere Auswertung nicht möglich. Außerdem gelang es nicht, eine vollständige und vor allem dauerhafte Abdichtung der Klebestellen zu garantieren.

Jedoch wiesen die erhaltenen Ergebnisse den weiter zu beschreitenden Weg, denn erstmals war es gelungen, Bläschen im angestrebten Größenbereich zu erzeugen.

Damit kann abschließend gesagt werden, dass die Eindüsung über eine Membran die erfolgversprechendste Methode zur Erzeugung von Mikrogasblasen ist. Aus diesem Grund wird ausschließlich diese Methode weiter verfolgt.

## 6 Technikumsanlage

Die notwendige Vergrößerung der Membranfläche ist in der Miniplant aus Platzgründen nicht realisierbar. Damit gab es zwei Alternativen. Die erste war der Umbau der Miniplant, so dass größere Membranen zum Einsatz kommen konnten. Da es aber bei sämtlichen durchgeführten Versuchen, die Membranen an kleine Adapter anzupassen, große Probleme bei der Abdichtung gab, hätte es sich um kommerziell verfügbare Membranen handeln müssen. Die kleinste käufliche und zum Rohrleitungseinbau nutzbare Membran war jedoch erst ab einem Rohrdurchmesser von 50 mm verfügbar. Da in der großtechnischen Ammoniumnitratanlage auch Rohrleitungen mit einem Durchmesser von 50 mm auf dem Weg zum Prillturm zum Einsatz kommen, schien der Bau einer neuen Miniversuchsanlage bzw. das Durchführen von aufwändigen Veränderungen an der vorhandenen Miniplant unverhältnismäßig.

Der vorzeitige Bau einer Technikumsanlage, angepasst an die Dimensionen und Parameter der großtechnischen Produktionsanlage war damit folgerichtig. Normalerweise verbieten allerdings die hohen Investitionskosten den Bau eines solchen Duplikates, ohne dass es Erfolg versprechende Vorarbeiten gibt.

Auf dem Gelände der Yara Rostock fand sich jedoch ein nicht genutzter Betriebsteil, der den groben Anforderungen hinsichtlich Vorlagebehälter, Pumpe, Rohrleitungsdurchmesser und Abmessungen entsprach. Auf Grund der guten Voraussetzungen dort wurde begonnen eine Technikumsanlage zu planen und zu errichten. Sie ist dazu geeignet grundlegende Untersuchungen zur Erzeugung von Mikrogasblasen durchzuführen und stellt darüber hinaus auch die geplante Up Scaling Anlage dar.

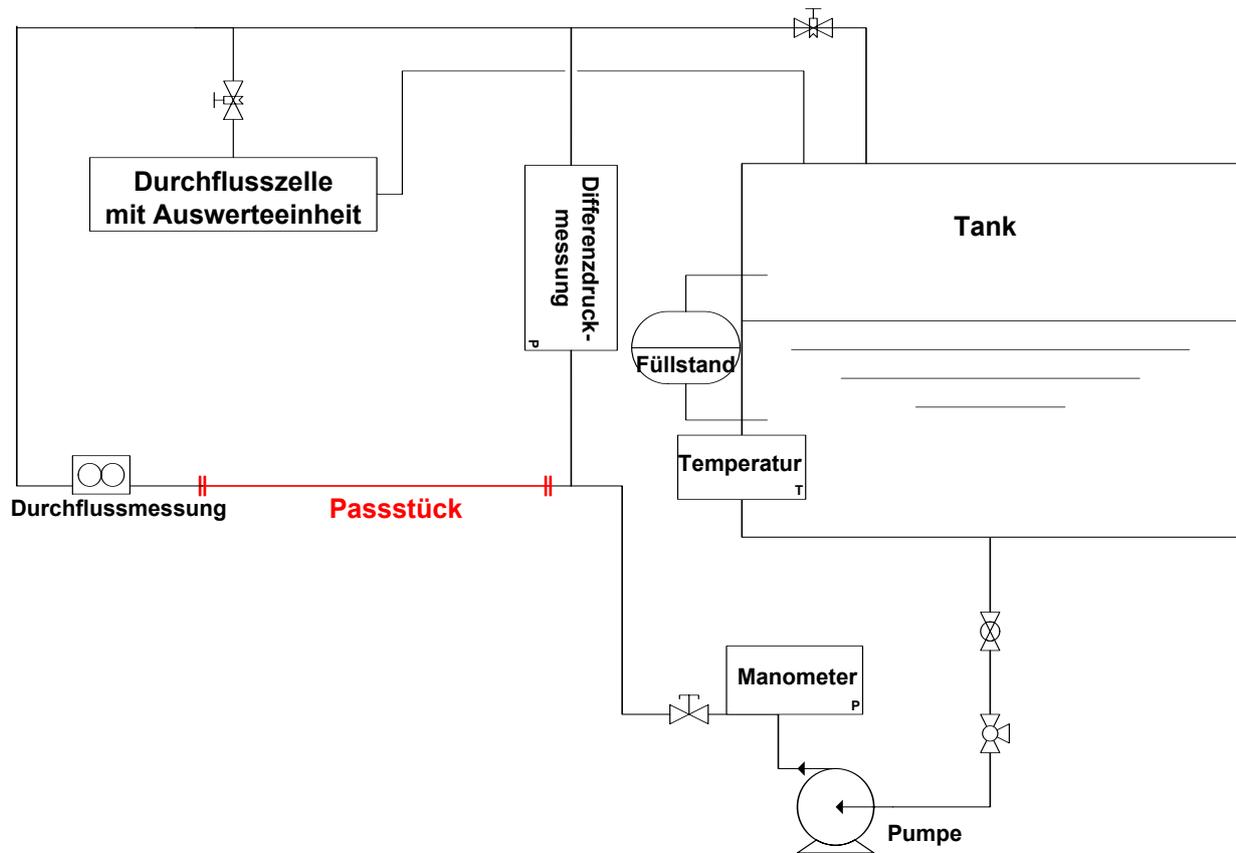
Die sich aus der großtechnischen Ammoniumnitratanlage ableitenden Parameter sind in Tabelle 6-1 vergleichend zu denen in der Technikumsanlage realisierbaren dargestellt.

**Tabelle 6-1 Vergleich Parameter Technikumsanlage Ammoniumnitratanlage**

Parameter	Ammoniumnitratanlage	Technikumsanlage
Rohrleitungsdurchmesser	DN 50	DN 50
Durchfluss	5 – 9 m <sup>3</sup> /h	2 – 25 m <sup>3</sup> /h
Überdruck	0,2 – 0,4 bar	0,1 – 2 bar
Temperatur	145 °C	20 – 90 °C

Aus dieser Tabelle wird deutlich, dass die Technikumsanlage den Anforderungen entspricht und darüber hinaus die Möglichkeit für weitergehende Untersuchungen bietet. Die Beschränkung der Technikumsanlage auf Temperaturen bis 90 °C ist akzeptabel, da in der Technikumsanlage nur Versuche mit Wasser und AHL durchgeführt werden sollen. Sind diese Versuche erfolgreich, erfolgt sofort der Übergang auf die großtechnische AN – Anlage. Der Ausgangszustand der Technikumsanlage ist in Abbildung 6-1 schematisch dargestellt.

Abbildung 6-1 Technikumsanlage - Ausgangszustand



In Abbildung 6-1 ist ein Anlagenteil, das als Passtück bezeichnet wird, rot hervorgehoben. Wie bereits erwähnt, soll in der Technikumsanlage das auch für die großtechnische Ammoniumnitratanlage vorgesehene Begasungsmodul entwickelt und überprüft werden. Das Passtück repräsentiert also das anlagentechnisch ausführbare Baumaß des Moduls. Die Länge des Passtückes beträgt 1200 mm.

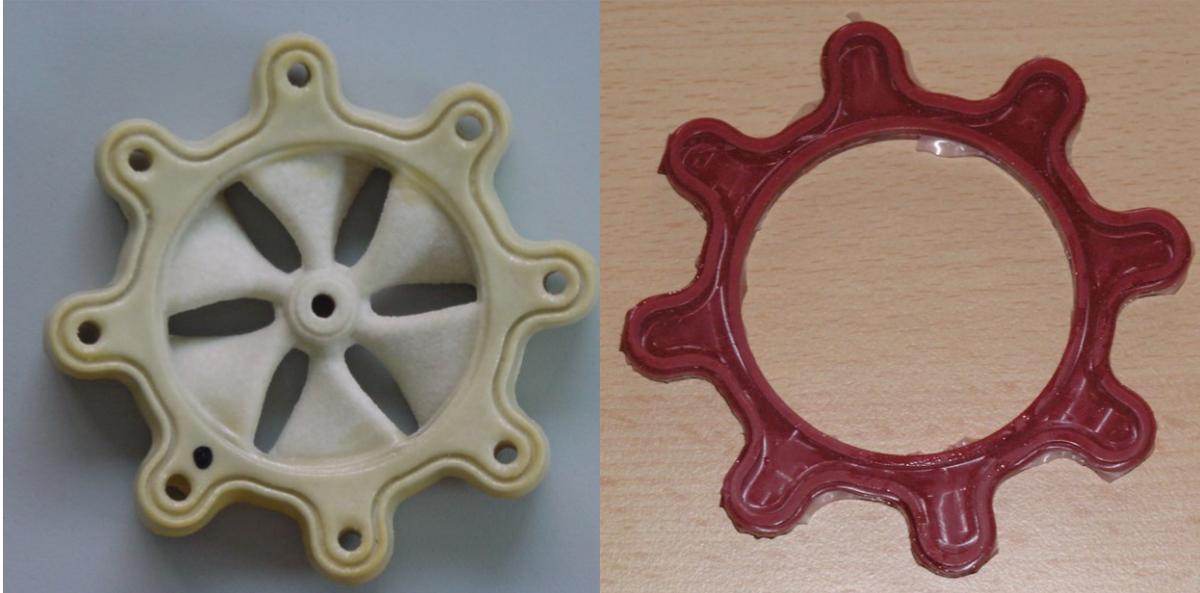
Bei den weiteren Planungen muss darauf geachtet werden, dass dieses Baumaß eingehalten wird, um beim Wechsel in die Produktionsanlage keine oder nur wenige zusätzliche Variablen beachten zu müssen.

## 6.1 Adaption der Rohrmembranen

Die Erzeugung von Mikroblasen im strömenden Medium mittels Membranen kann nur erfolgen, wenn diese mit genügend großer Fläche zum Einsatz kommen und darüber hinaus auch für den Einbau in Rohre genutzt werden können. Bauteile, die diese Voraussetzungen erfüllen werden von der Firma „Kontaktor Anlagen Bau“(KAB) hergestellt und in der Abwasserbehandlung eingesetzt. Seit Dezember 2003 stehen die Rohreinbaumembranen auch mit einem Durchmesser von DN 50 zur Verfügung. Bei den Membranen handelt es sich um so genannte Rohrkontaktoren. Sie werden zur wechselweisen Belüftung und Filtration in Kleinkläranlagen benutzt. Dabei liegt das Augenmerk nicht primär auf der Erzeugung einer homodispersen Mikroblasenpopulation, sondern darauf, dass die Porengröße so gewählt ist, dass sie im Bereich der für Mikrofiltration üblichen Werte zwischen 0,1 und 2  $\mu\text{m}$  liegt, um

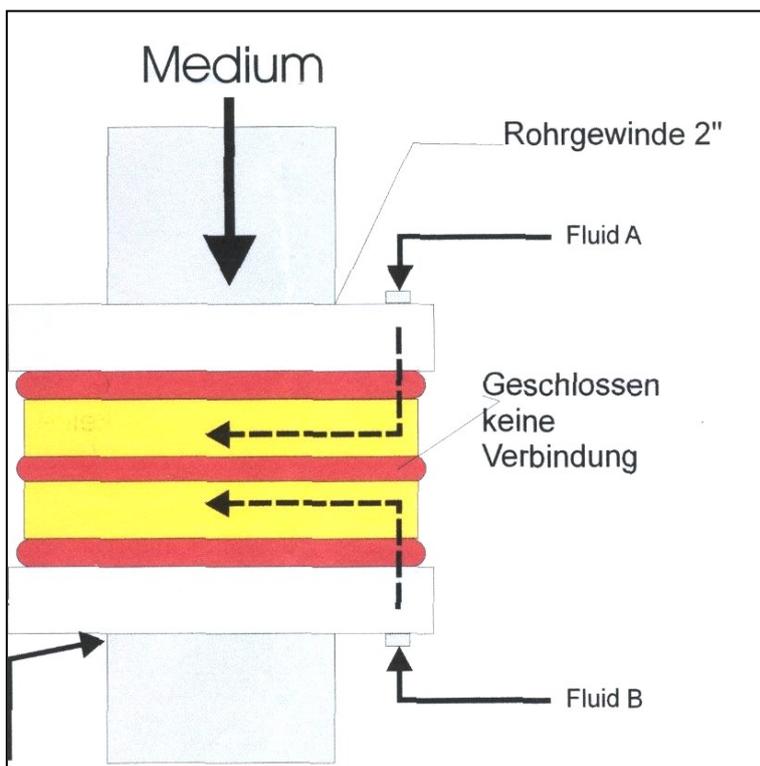
Mikroorganismen zurückzuhalten. In Abbildung 6-2 ist ein solches Element nebst dazugehöriger Dichtung abgebildet.

**Abbildung 6-2 Rohreinbaumembran DN 50 mit dazugehöriger Dichtung**



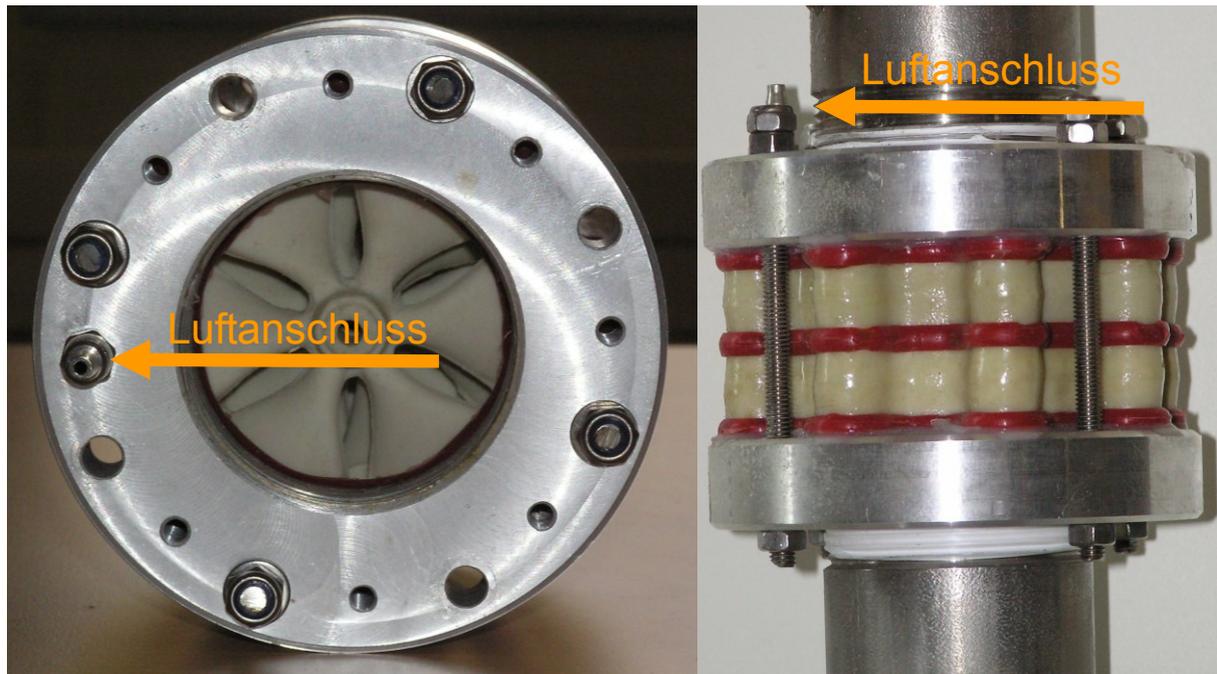
Der Zusammenbau erfolgt, indem eine der zwei Dichtungen durchbohrt und mit der perforierten Stelle auf das mit einem Punkt versehene Loch des Kontaktorelements gelegt wird. Der Kontaktor ist derart aufgebaut, dass nur über die gekennzeichnete Stelle Zugang zur hohlen inneren Struktur besteht. Die Funktionsweise eines zweiteiligen Kontaktors illustriert Abbildung 6-3.

**Abbildung 6-3 Funktionsweise eines zweistufigen Kontaktors [32]**



Im vorliegenden Fall entsprechen Fluid A und Fluid B dem einzuspeisenden Gas und das Medium ist wahlweise Wasser oder Ammoniumnitrat-harnstofflösung (AHL). Die Kontaktorelemente werden durch zwei Flansche und die Silikonkautschukdichtungen abgedichtet. Die Zugangslöcher von Flansch, Dichtung und Kontaktor werden übereinander gebracht und von außen mit einem passenden Anschluss mit Luft gespeist. Die Verbindung mit der Rohrleitung erfolgt über eine Schraubverbindung. Das zusammengebaute Element mit und ohne Rohre ist in Abbildung 6-4 dargestellt.

Abbildung 6-4 Aufsicht und Seitenansicht eines zweistufigen Kontaktors



Das fertige Passtück zeigt Abbildung 6-5. Der Einbau der Membranen in die Technikumsanlage erfolgte waagrecht. Die Eigenschaften der verwendeten Rohrkontaktoren gibt Tabelle 6-2 wieder.

Abbildung 6-5 Passtück mit eingebauten Membranen

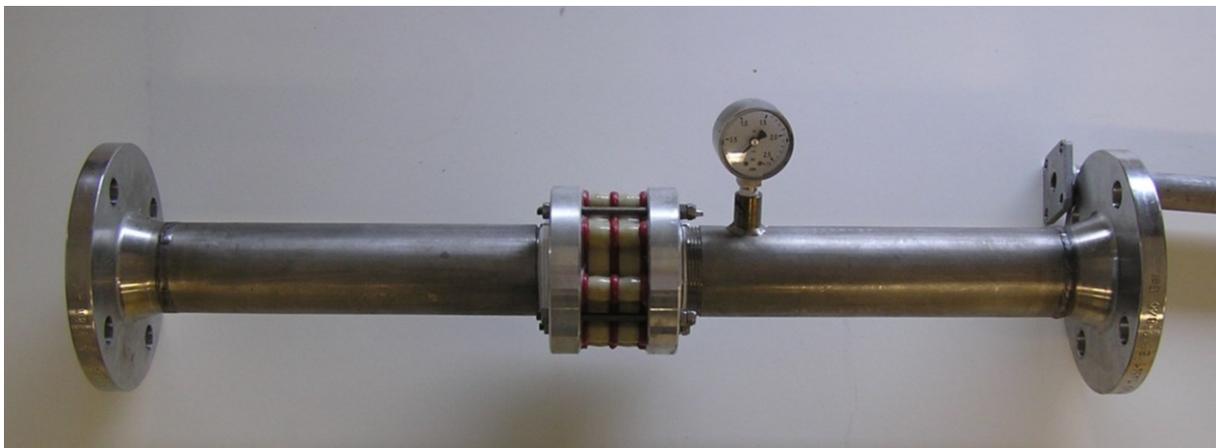


Tabelle 6-2 Eigenschaften der Membrankontaktorelemente K 50-6 [32]

Eigenschaft	Kontaktor K 50-6
Durchmesser	DN 50
Anzahl Flügel	6
mittlerer Porendurchmesser	2 $\mu\text{m}$
Berstdruck	2 bar
Werkstoff	Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Das Passstück wurde in die Technikumsanlage eingesetzt und an die Druckluftleitung angeschlossen. Da es einen Berstdruck zu beachten galt, musste der Leitungsdruck von 6 bar durch einen Druckminderer reduziert werden. Darüber hinaus kam ein Rotameter zur Kontrolle der eingespeisten Gasmenge zum Einsatz. Die Versuchsparameter und Einstellungen sind aus Tabelle 6-3 zu entnehmen.

**Tabelle 6-3 Versuchsparameter Begasung mit zweistufigem Kontaktor**

Parameter	Wert
Durchfluss Wasser	2 - 25 m <sup>3</sup> /h
Durchfluss Gas	0,002 – 0,05 m <sup>3</sup> /h
Differenzdruck	150 mbar
Absolutdruck	1,6 bar
Temperatur	20 °C
Abstand Durchflusszelle	6 m
Zeit bis Durchflusszelle	2 – 20 s

Der Versuch wurde mit der Durchflusszelle und der optischen Einheit ausgewertet. Das Sichtfeld der Auswerteeinheit beträgt ca. 1 x 1 mm. Das heißt, dass eine statistisch sichere Auswertung nur erfolgen kann, wenn genügend Blasen in das Sichtfeld gelangen. Nachfolgend wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, wobei aber ausschließlich die Durchflüsse von Luft und Wasser geändert wurden.

**Tabelle 6-4 Durchflüsse und Nachweisbarkeit der Bläschen**

Durchfluss Wasser [m <sup>3</sup> /h]	Durchfluss Luft [BL/h]	Auswertbare Daten
2	2	nein
5	5	nein
10	20	nein
15	30	nein
20	40	erste Blasen detektierbar
25	50	kleine Blasen stetig nachweisbar

Aus Tabelle 6-4 wird ersichtlich, dass bei geringen Flüssen keine Bläschen nachweisbar sind. Erst ab einem Fluss von 20 m<sup>3</sup>/h gelangen hinreichend Bläschen in das Sichtfeld der Kamera. Eine mögliche Ursache ist ein zu geringer Gasdurchsatz, dieser entspricht rechnerisch einem Volumenanteil von ca. 0,1 - 0,2 Vol%. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass aufgrund des waagerechten Aufbaus der Blasenabriss nicht optimal erfolgt und somit bei geringeren Flüssen die entstandenen kleinen Blasen durch große Blasen aufgezehrt wurden. Dieser Versuch lässt den Schluss zu, dass eine weitere Erhöhung der Membranfläche sowie eine optimale Anströmung der Membranen bessere Resultate ermöglichen sollten.

## 6.2 Passstückoptimierung

Als Konsequenz aus den ersten Versuchen in der Technikumsanlage ergibt sich die Notwendigkeit der Optimierung der Anströmung, sowie die Erhöhung der Membranfläche zur Erzeugung von kleinen Blasen.

Durch das im Test waagrecht zur Strömungsrichtung eingebaute Passstück kam es bei unzureichender Strömungsgeschwindigkeit zur Ausbildung eines Luftpolsters oberhalb der Membranen. Das Polster bildete sich umso eher und stärker aus, je höher der Gasdurchfluss zu einem gegebenen Volumenfluss eingestellt war.

Ein Einbau senkrecht zur Strömungsrichtung sollte das Problem des Luftpolsters beheben. Dies kann ebenfalls unter Verwendung des Passstückes in der Technikumsanlage getestet werden. Das neue Passstück gestattet es, sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom Tests durchzuführen, da es auch um 180 ° gedreht werden kann.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass sich die Membranelemente gegenseitig beeinflussen, da nach jeder Gaseinspeisung die nachfolgende Membran einen anderen Vordruck hat als die vorhergehende. Deshalb wurden weitere Differenzdruckmessungen installiert und die Möglichkeit geschaffen jedes Membranelement einzeln, hinsichtlich des Differenzdruckes anzusteuern.

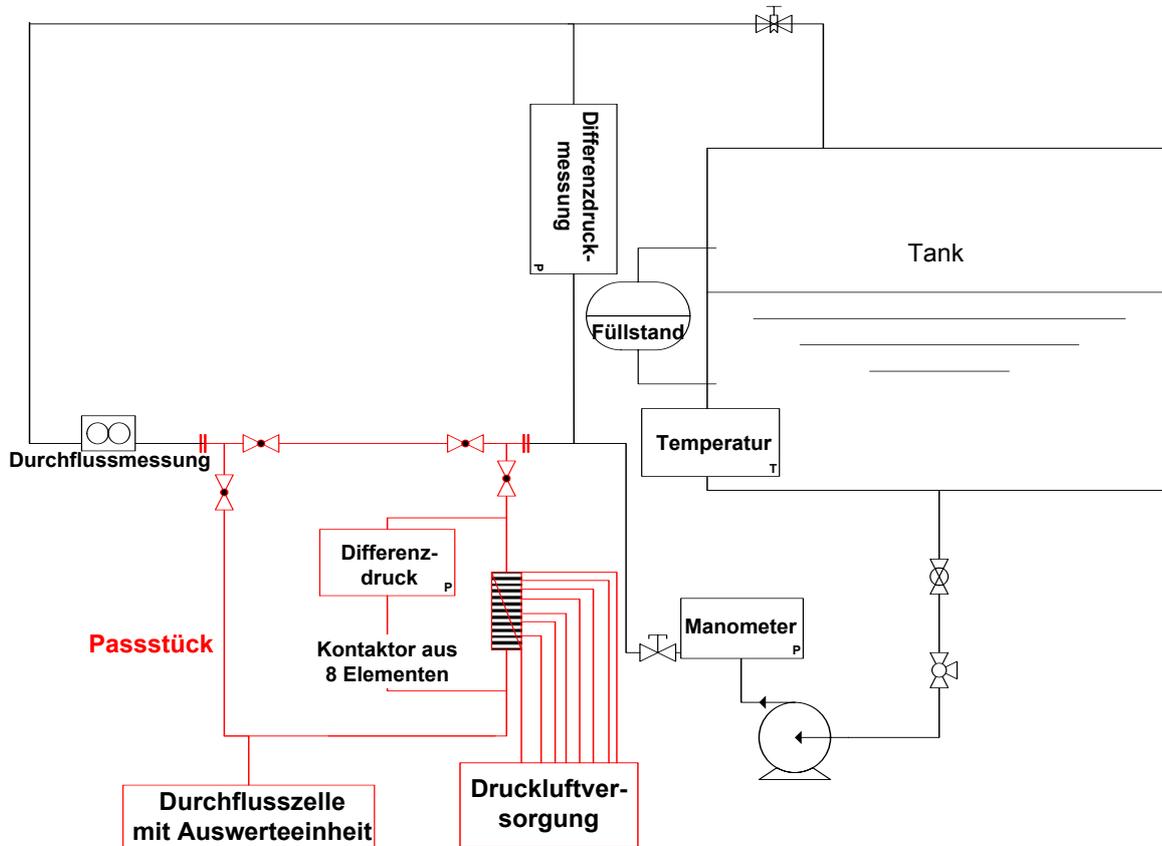
Die ersten Versuche ließen auch vermuten, dass nur über eine größere Membranfläche die zur Herstellung von Ultra Low Density Ammoniumnitrat notwendige Anzahl von Blasen in die Schmelze eingebracht werden können. Infolgedessen wurde die Membranfläche um den Faktor 4 erhöht.

Die Auswerteeinheit wurde in die unmittelbare Nähe der Begasungseinheit verlegt. So können die Blasen bereits kurz nach ihrer Entstehung vermessen werden. Dies ist vorteilhaft, falls es wieder zur Ausbildung von großen Blasen kommt. Da durch einen kurzen Weg bis zur Durchflusszelle die großen Blasen noch nicht zu viele kleine Blasen aufzehren konnten.

Normalerweise stellen Armaturen ein strömungsmechanisches Problem dar. An ihnen kommt es zumeist zu einer Einschnürung oder Umlenkung der Strömung. Das hat beispielsweise Turbulenzen und Totzonen zur Folge. Um diese Phänomene zu vermeiden, wurden im Passstück so genannte integrale Kugelhähne verbaut. Das bedeutet, dass die Hähne vollen Durchgang haben, also im geöffneten Zustand kein Strömungshindernis darstellen.

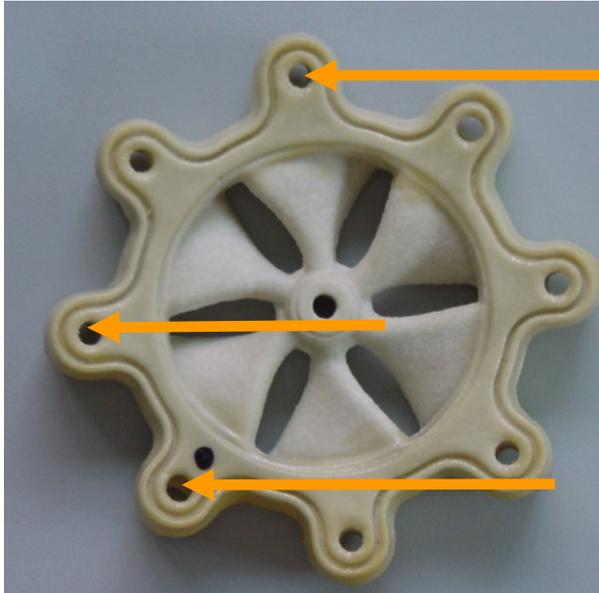
Einen Überblick über die ausgeführten Veränderungen in der Technikumsanlage gibt Abbildung 6-6.

Abbildung 6-6 Technikumsanlage mit 8-fach Kontaktor



Zunächst musste der 8 stufige Membrankontaktor aufgebaut werden. Diese Zahl repräsentiert die maximal mögliche Anzahl von Membranelementen hintereinander, da jedes Element 7 Luftkanäle und einen Lufteintritt besitzt. In Abbildung 6-7 sind zwei der 7 Luftkanäle sowie der Lufteintritt des Elements dargestellt.

**Abbildung 6-7 Luftführung in Kontaktorelementen K 50-6**



Darüber hinaus sind die Elemente so hergestellt, dass sie zusammengebaut eine so genannte Helixstruktur ergeben. Das hat den Vorteil, dass sie erstens wie ein statischer Mischer wirken und zweitens das Fluid in eine Drallbewegung versetzt wird, die einen optimalen Blasenabriss zur Folge haben soll. Einen kleinen Eindruck vermittelt Abbildung 6-8.

**Abbildung 6-8 Dreiflüglicher Kontaktorhelixstruktur [32]**



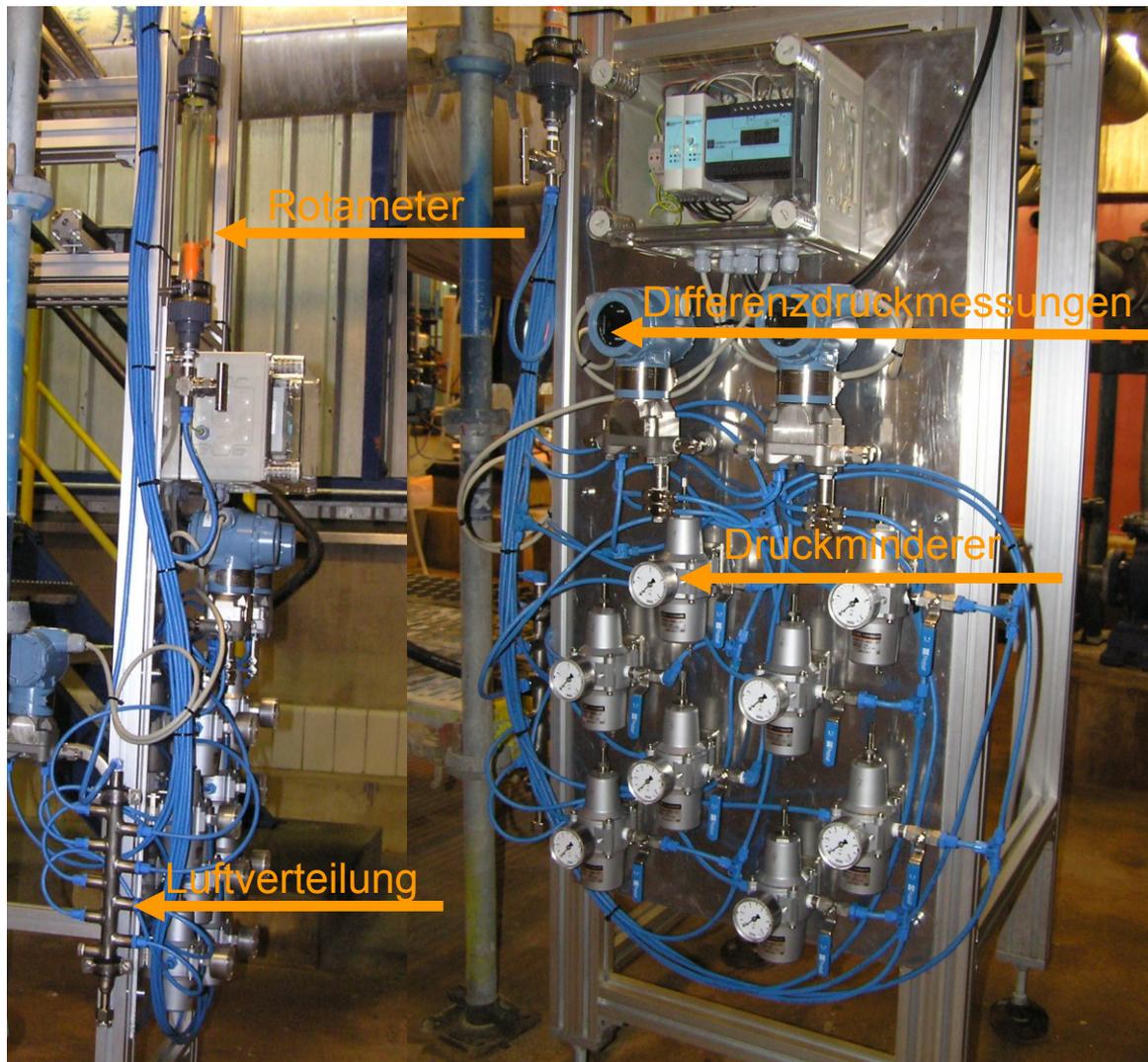
Der Zusammenbau der Kontaktoren gestaltete sich äußerst schwierig, weil die Silikonkautschukdichtungen nicht ausreichend flexibel waren, die bei der Fertigung der Membranelemente entstandenen Unebenheiten auszugleichen. Daher war es praktisch unmöglich, eine vollständige Abdichtung zu erreichen. Versuche, die Dichtungen und

Kontaktoren noch stärker zusammenzupressen, führten zur Zerstörung der Elemente. In der ursprünglichen Anwendung der Kontaktoren spielt die Abdichtung eine untergeordnete Rolle.

Zur optimalen Gasblasenerzeugung musste für jedes Element eine eigene Luftversorgung etabliert werden. Darüber hinaus sollte der Differenzdruck so nah wie möglich an die tatsächlichen Gegebenheiten angepasst werden. Dazu wurden 8 Druckminderer und 4 Differenzdruckmessungen verwendet. Zur Messung der insgesamt eingebrachten Gasmenge kam ein Rotameter zum Einsatz.

Den Aufbau der Luftversorgungsstation zeigt Abbildung 6-9.

**Abbildung 6-9 Luftversorgungsstation Seitenansicht und Draufsicht**



Die Luft wird von einer Versorgungsleitung abgenommen, durchläuft das Rotameter und wird in der Luftverteilung auf die einzelnen Druckminderer aufgeteilt. Von dort gelangt die Luft zu den einzelnen Kontaktoren. Die Differenzdruckmessung erfolgt einmal über den gesamten Kontaktor und über jeweils 2 Membranelemente. Es sind alle Varianten zur Gaseinspeisung denkbar und durchführbar, da jedes Element separat abgesperrt werden kann.

Der nächste Schritt war nun die Gestaltung des Passstückes. Wie aus Abbildung 6-6 zu entnehmen, sollte das Passstück in U – Form gefertigt werden.

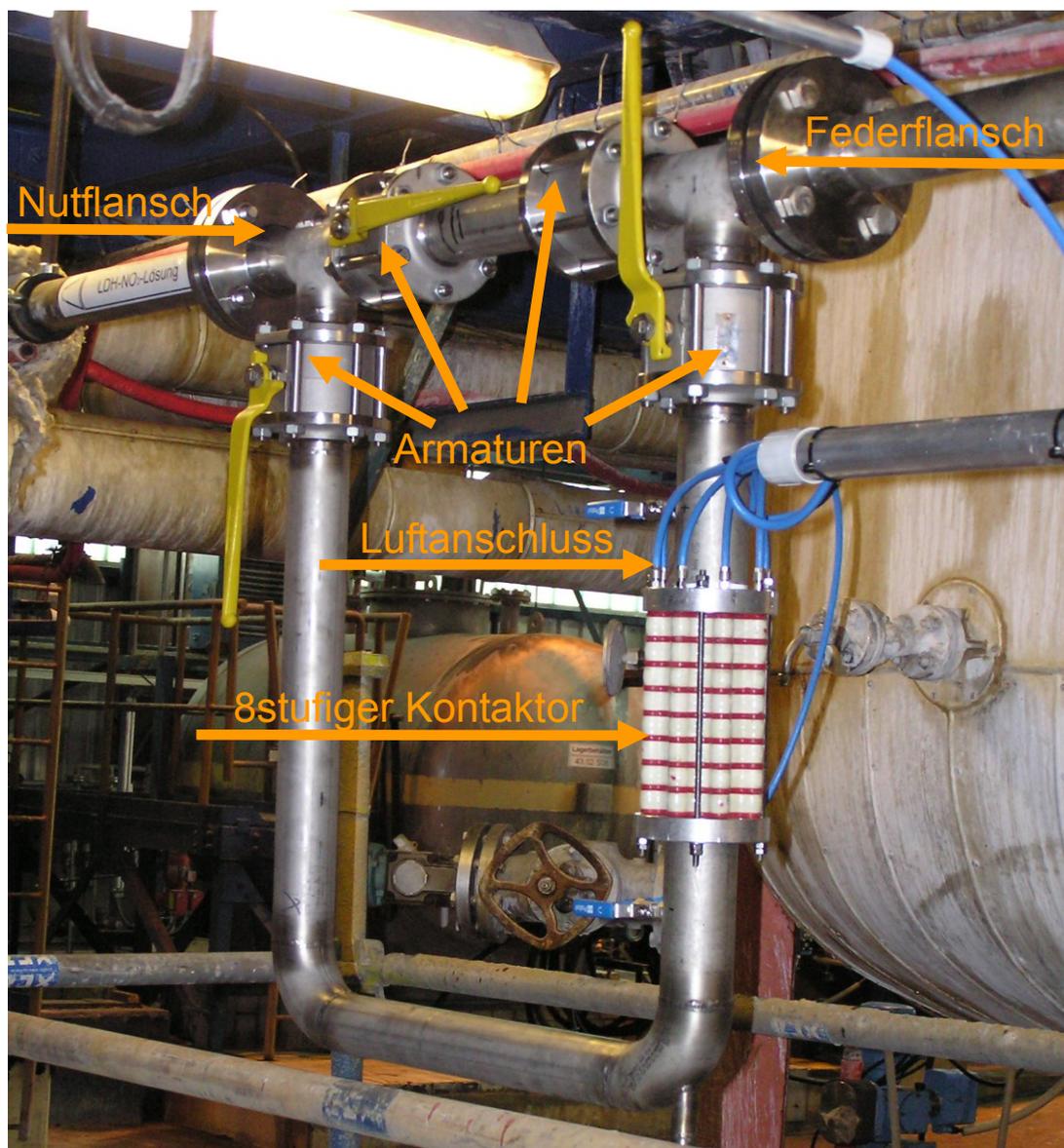
In Abbildung 6-10 ist das fertige Passstück mit dem angeschlossenen Kontaktor dargestellt.

Die Absperrarmaturen besitzen vollen Durchgang. Damit sind die bauartbedingten Strömungswiderstände auf das technisch machbare Minimum reduziert.

Die benutzten Flansche entsprechen den Spezifikationen der Ammoniumnitratanlage, es wurden Nut und Feder Flansche eingesetzt. Daher ist es nicht möglich, das Passstück mit seinen eigentlichen Anschlussflanschen zu drehen, weil auf der einen Seite eine Nut und auf der anderen der Federflansch den Abschluss bildet.

Die Vorgabe für das Passstück, sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom arbeiten zu können, konnte also nur realisiert werden, wenn das „U“ exakt gleich lange Schenkel hat. Dann ist es möglich unterhalb der Absperrarmaturen abzuflanschen und das „U“ um 180 ° zu drehen.

**Abbildung 6-10 Passstück in U – Form**



### 6.3 Versuche mit optimiertem Passstück

Alle konstruktiv gestellten Anforderungen an das Passstück wurden erfüllt und die Versuche zur Gasblasenerzeugung konnten durchgeführt werden.

Dazu wurden die in Tabelle 6-5 aufgeführten Parameter verwendet.

**Tabelle 6-5 Versuchsergebnisse nach Passstückoptimierung**

Durchfluss Wasser [m <sup>3</sup> /h]	Durchfluss Luft [BL/h]	Auswertbare Daten	Blasenstabilität nach 3 m
2	10	ja	nein
5	25	ja	nein
10	50	ja	nein
15	75	ja	nein
20	100	ja	nein
25	125	ja	nein

Aus dieser Tabelle wird deutlich, dass es im Gegensatz zu den ersten Versuchen auswertbare Daten gibt, es konnten Gasblasen im unteren  $\mu\text{m}$  – Bereich detektiert und erzeugt werden. Allerdings müssen diese Gasblasen stabil sein, wenn sie den gewünschten Effekt der Reduzierung der Schüttdichte von Ammoniumnitrat erreichen sollen. Die Spalte „Blasenstabilität nach 3 m“ ist ein Hilfsmittel, um Aussagen über die Blasenstabilität treffen zu können. Dieser Abstand entspricht in etwa dem Abstand des Blasenzeugungspassstückes zu den Prilldüsen. Das ist demnach die Strecke, die die Blasen mindestens stabil sein müssen. Man kann jedoch bereits bei der Auswertung an der Durchflusszelle wieder große Blasen nachweisen. Diese großen Blasen sind es dann auch, die zur Zerstörung der kleinen Blasen führen. Die zu klärende Frage ist, warum diese großen Blasen überhaupt entstehen.

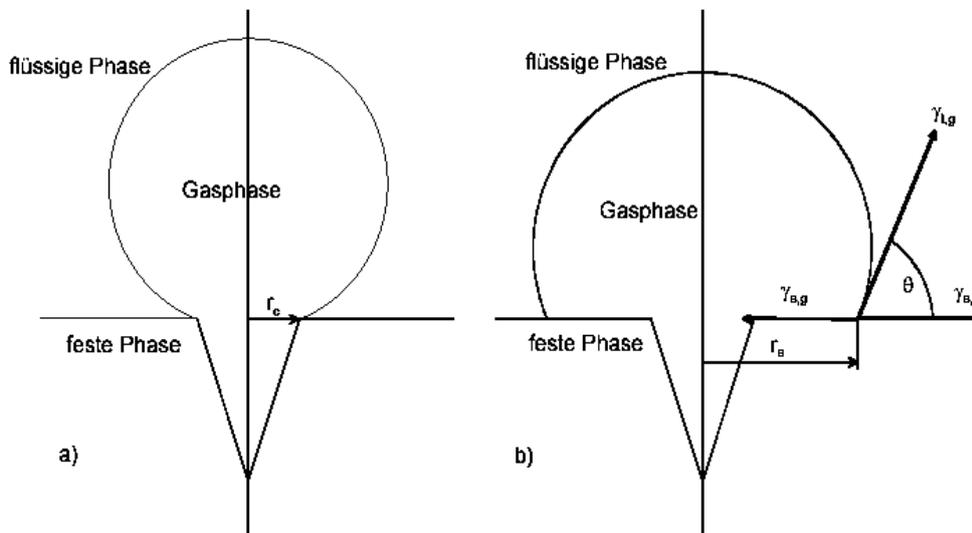
Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten ist der Anteil großer Blasen erwartungsgemäß hoch, aber mit steigendem Fluss sollten sie nach und nach verschwinden. Diese Erwartung folgt aus der Theorie der Blasenenerzeugung, wird aber in der Praxis bisher nicht erfüllt.

Es müssen demzufolge weitere Einflüsse eine Rolle spielen. In Frage kommen die Oberflächenstruktur der verwendeten Membranen, sowie der Bubble Point. Der Bubble Point ist der Punkt, an dem es zum ersten Austritt von Blasen aus der Membran kommt. Er lässt indirekt einen Rückschluss auf die Homogenität der Membran zu. Das heißt, der Bubble Point muss eine gewisse Mindestgröße haben, wenn es sich um eine Membran handeln soll, mit deren Hilfe Blasen eines engen Größenverteilungsbereichs erzeugt werden sollen.

Nach den Spezifikationen und Aussagen des Membranherstellers [32] müsste der Bubble Point über 1,2 bar liegen. Eigenständige Untersuchungen brachten aber zu Tage, dass diese Aussagen nicht stimmten. Die Erklärung dafür kann nur im Herstellungsprozess gesucht werden. Die Membranen werden in einem Sinterprozess hergestellt und dabei gelingt es anscheinend nur die Filtrationsausschlussgrenze von 2  $\mu\text{m}$  einzuhalten und nicht die Porengröße und Homogenität, die eine 2  $\mu\text{m}$  Membran haben müsste, wenn sie zur Gasblasenerzeugung im  $\mu\text{m}$  - Bereich eingesetzt werden soll.

Ein weiteres Problem stellt die Oberflächenstruktur dar. In Abbildung 6-11 ist das Aufwachsen einer Blase an einer Vertiefung dargestellt. Es handelt sich um eine hydrophile Oberfläche.

Abbildung 6-11 Blasenwachstum an Oberflächenvertiefungen



Im Teil a) der Abbildung 6-11 sieht man, dass die Blase bis zum maximalen Blasenberührungsradius  $r_c$  aufwächst. Im Teil b) der Abbildung 6-11 wächst die Blase sogar über diesen Radius hinaus.

Grundsätzlich wird eine anliegende Strömung zu einem früheren Blasenabriss und damit kleineren Durchmessern führen, wohingegen Vertiefungen bzw. Rauigkeiten eher größere Durchmesser bedingen.

Erschwerend kommt hinzu, dass die verwendeten Membranen sowohl poröse Vorder- als auch Rückseiten besitzen. Je rauer die Oberflächen sind, umso mehr große Blasen entstehen. Eine weitere Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ist technisch nicht realisierbar und dürfte selbst dann nicht zum Erfolg führen, weil die Rückseiten der Rohrkontaktoren mit steigender Geschwindigkeit immer schlechter angeströmt werden.

Die Probleme sind nur zu lösen, wenn es dem Hersteller gelingt, ein homogeneres Sinterpulver und einen besseren Sinterprozess zu etablieren und darüber hinaus die Oberflächenstruktur zu verbessern.

Ausführliche Gespräche mit dem Membranhersteller ließen schnell klar werden, dass man sich bei der Membranherstellung bereits am technisch machbaren Optimum befindet. Zwar gelang es, das Abdichtproblem durch den Einsatz von vierstufigen Kompaktkontaktoren zu lösen, eine Weiterentwicklung und Optimierung der Membranoberfläche ist aber momentan wirtschaftlich durch die Kontaktor Anlagen Bau GmbH nicht zu leisten. Hinzu kommt, dass die Firma mit den derzeitigen Kontaktoren im eigentlichen Einsatzbereich (Begasung von Kleinkläranlagen) Erfolg hat.

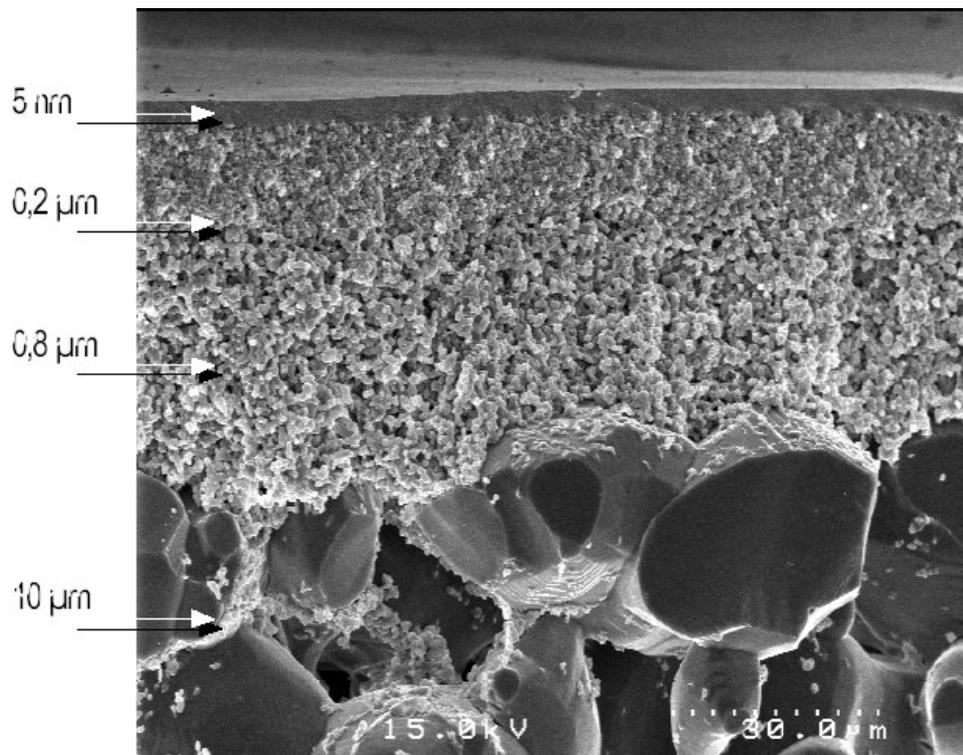
Damit war der Versuch nicht erfolgreich, Mikrogasblasen mit Hilfe von Rohrkontaktoren zu erzeugen und diese in die Schmelze einzubringen, um dadurch ULD – Ammoniumnitrat herzustellen.

## 7 Membranscheiben

Die unerwarteten und zurzeit nicht lösbaren Probleme mit den Rohrmembranen zwangen zur Suche nach Alternativen.

Deshalb wurde nun nach Membranen recherchiert, die eine optimale Oberfläche (geringe Rauigkeit) sowie eine homogene Zusammensetzung hinsichtlich Bubble Point und kaum vorhandener Fehlstellen aufweisen. Das Problem besteht bei den meisten Herstellern darin, dass auf den Membransupport wenig und auf die Beschichtung hoher Wert gelegt wird.

Abbildung 7-1 REM Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran [33]



Die Schwierigkeit besteht nun darin, dass z.B. bei einer Beschichtung mit 0,2 µm Porengröße der Berstpunkt oberhalb des Bubble Points liegt. In Abbildung 7-1 ist der Aufbau einer Membran mit 10 µm Support gezeigt. Es ist erkennbar, dass der Support noch recht inhomogen ist, wohingegen die Beschichtungen einen gleichmäßigeren Eindruck machen.

Der Support ist aber mit den gängigen Sintermethoden nicht oder nur unwesentlich zu verbessern. Daher kam nur ein Herstellungsverfahren in Frage, dass nicht aus einem Pulver sintert.

Nachforschungen führten zu einem Foliengießverfahren [33], durch das Materialien mit den geforderten Eigenschaften hergestellt werden können. Die Firma Keramol Keramische Folien GmbH wendet dieses Foliengießverfahren auch für die Herstellung von Aluminiumoxidkeramiken an. Der ursprüngliche Einsatzzweck dieser Membranen ist die Filtration.

Je nach Rezeptur der Folie können Membranen mit einem Support von 2  $\mu\text{m}$  und verschiedenen Bubble Points hergestellt werden. Diese Bubble Points liegen zwischen 1,0 - 2,2 bar und sind somit unter dem kritischen Berstpunkt gesinterter Hohlkörper von ca. 3 bar.

Hergestellt werden die Scheiben, indem zuerst so genannte Grünfolien gegossen werden, aus denen dann die Grundform der Membran ausgeschnitten wird. Der Aufbau besteht aus drei Schichten, einer Membranfläche, einem Kanalsystem sowie einer weiteren Membranfläche. Diese drei Elemente werden übereinander gelegt, zusammengepresst, gesintert und zum Abschluss wird die entstandene Aussenkante rund geschliffen.

Die vorhandenen technischen Daten der oben beschriebenen Folie sind in Tabelle 7-1, die technischen Daten der fertigen Membranscheiben in Tabelle 7-2 aufgeführt.

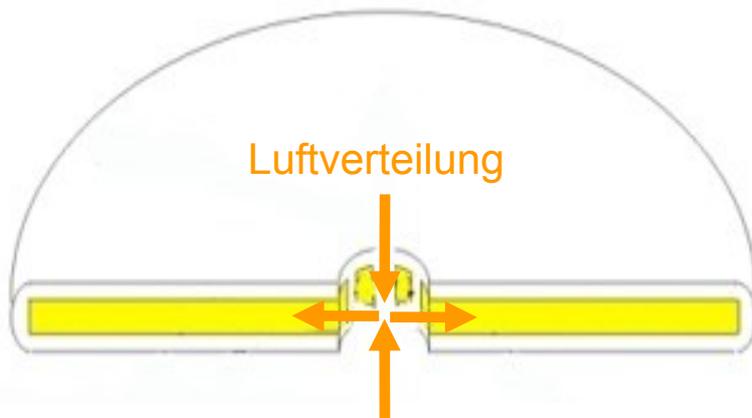
**Tabelle 7-1 Technische Daten der Grünfolie [33]**

Typische Messwerte	Einheit	Keralpor 99
Farbe	-	weiß
Rohdichte	$\text{g/cm}^3$	2,56
Porosität	Vol%	40
Oberflächenrauigkeit $R_{\text{max}}$	$\mu\text{m}$	12
Oberflächenrauigkeit $R_{\text{a}}$	$\mu\text{m}$	0,7
Biegefestigkeit DIN 52 292	MPa	ca. 60
Durchbiegung	%	$\leq 0,3$

**Tabelle 7-2 Technische Daten Membranscheiben[33]**

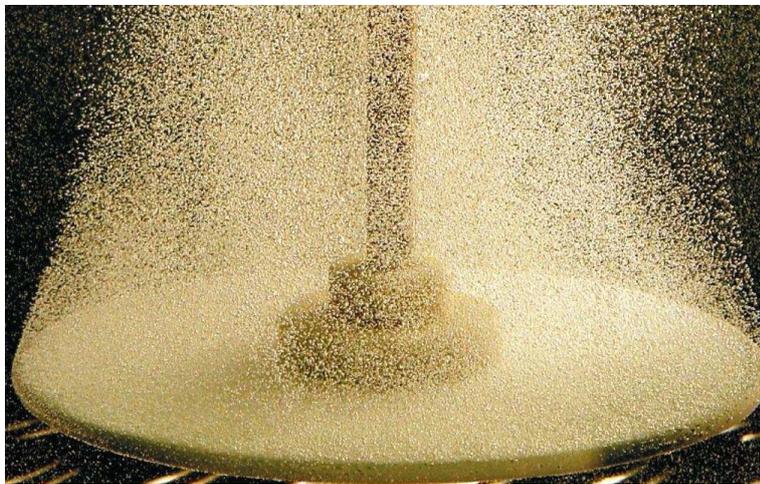
Technische Daten:	Membranscheibe 152	Membranscheibe 312
$\varnothing a$	152 mm	312 mm
$\varnothing i$	25,5 mm	91 mm
Dicke d	4,5 mm	6,0 mm
Membranfläche	$360 \text{ cm}^2$	$1300 \text{ cm}^2$
Porengröße	2,0 $\mu\text{m}$	2,0 $\mu\text{m}$
Material	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Bubble Point Luft/ $\text{H}_2\text{O}$	1,6 bar	2,2 bar
Maximaler Betriebsdruck	3 bar	3 bar
Verwendbare Gase	$\text{O}_2 / \text{CO}_2 / \text{N}_2 / \text{Luft} \dots$	

Abbildung 7-2 Schematische Darstellung einer Membranscheibe[33]



Der schematische Aufbau einer 152 mm Membranscheibe ist in Abbildung 7-2 dargestellt. Der Innendurchmesser des Lufteintritts beträgt 25,5 mm.

Abbildung 7-3 Membranscheibe mit ausströmendem Gas[33]



Einen ersten Eindruck zur Gasblasenerzeugung gibt Abbildung 7-3. Die Blasen in diesem Foto haben eine durchschnittliche Größe von  $100\ \mu\text{m}$ .

Erste Vorversuche mit den Membranscheiben waren zwar Erfolg versprechend, aber auf Grund der negativen Erfahrungen mit den Rohrmembranen, sollte zuerst eine Methode für die Charakterisierung der Eigenschaften dieser Membranen hinsichtlich ihrer Tauglichkeit zur Erzeugung einer engverteilten Population von Mikrogasblasen entwickelt werden.

## 7.1 Charakterisierung der Membranen

Die bisherigen Versuche Mikrogasblasen zu erzeugen, waren nur bedingt erfolgreich. Es war bis jetzt nicht gelungen Gasblasen  $> 100\ \mu\text{m}$  auszuschließen. Diese Blasen zerstören aber durch Zusammenwachsen die kleinen Blasen, die zur Realisierung des ULD – Ammoniumnitrats benötigt werden. Da es vielfältige Ursachen für die Ausbildung von großen Blasen gibt, mussten so viele wie möglich von vornherein ausgeschlossen werden.

Der erste Unsicherheitsfaktor ist die Membran selbst. Da es sich bei deren Herstellungsprozess, dem Sintern, um sehr komplizierte Verfahren handelt, muss es eine Standardqualitätskontrolle geben. Da bisher eine solche Prozedur fehlte, wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, die Blasengröße bei verschiedenen Gasdurchflüssen und Drücken statisch zu bestimmen und zusätzlich auch den Bubble Point zu ermitteln.

Zur Messung der Blasengröße muss eine geeignete Apparatur gebaut werden, die folgende Kriterien erfüllen soll:

- Statischer Aufbau
- Transparenter Aufbau
- Reproduzierbare Einstellung des Bubble Points
- Drehbarkeit der Membranscheibe
- Sichtfeld zum Einsatz der Blasencharakterisierungsmethode
- Ausschluss aufgewachsener Blasen
- Schneller Wechsel der Scheiben
- Flexible Messung unterschiedlichster Blasengrößen

Die Membranscheiben sollen nicht nur in strömenden Medien eingesetzt werden. Deshalb muss die Charakterisierung statisch und nicht dynamisch erfolgen. Da es aber eine Korrelation zwischen der dynamischen und statischen Messung gibt, reicht diese Messung für Aussagen im strömenden Medium aus.

Der transparente Aufbau ist notwendig, weil dadurch mögliche Fehlstellen der Membran, Haarrisse oder fehlbeschiffene Exemplare schon visuell erkennbar sind.

Zur reproduzierbaren Einstellung des Bubble Points muss die Scheibe immer dem gleichen statischen Druck ausgesetzt sein. Produktionsabweichungen bei der Scheibendicke werden durch einen höhenverstellbaren Adapter ausgeglichen. Dieser ist gleichzeitig drehbar gestaltet, um eventuelle Fehlstellen aus dem Sichtfeld der Kamera entfernen zu können.

Das Sichtfeld muss derart gestaltet sein, dass die Kamera sowohl scharfe Bilder aufnehmen kann und darüber hinaus hinreichend viele Blasen durch das Sichtfeld gelangen. Eine Kante an beiden Seiten der Sichtzelle sorgt für den Ausschluss von aufgewachsenen Blasen und kann gleichzeitig zur Einengung der Zelle genutzt werden, falls eine sehr große Zahl an Blasen entsteht. Eine zu große Menge an Objekten würde aufgrund von Überlagerungseffekten zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen.

Der schnelle Wechsel der Scheiben ist aus Effizienzgründen wichtig und erlaubt es, viele Membranscheiben in kurzer Zeit zu untersuchen.

Die flexible Messung unterschiedlichster Blasengrößen wurde durch den Einsatz eines telezentrischen (nichtverzerrenden) Zoomobjektivs realisiert. Auf diese Weise ist es möglich, die Vergrößerung und damit das Sichtfeld an die Anzahl und Größe der Blasen anzupassen.

Die fertige Apparatur ist in verschiedenen Ansichten in Abbildung 7-4 und Abbildung 7-5 dargestellt.

Abbildung 7-4 Charakterisierungsapparatur Draufsicht

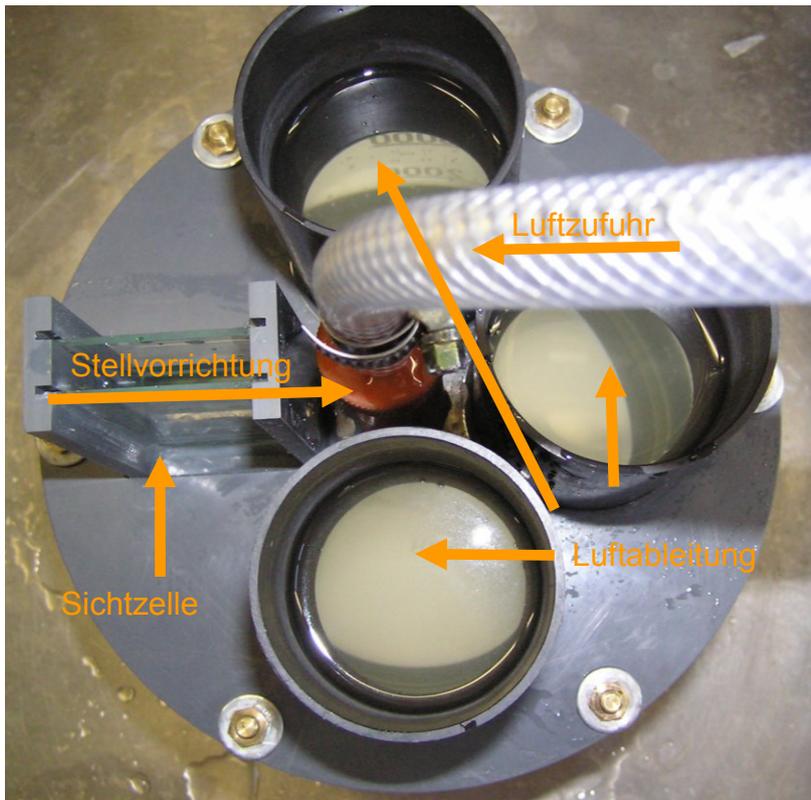
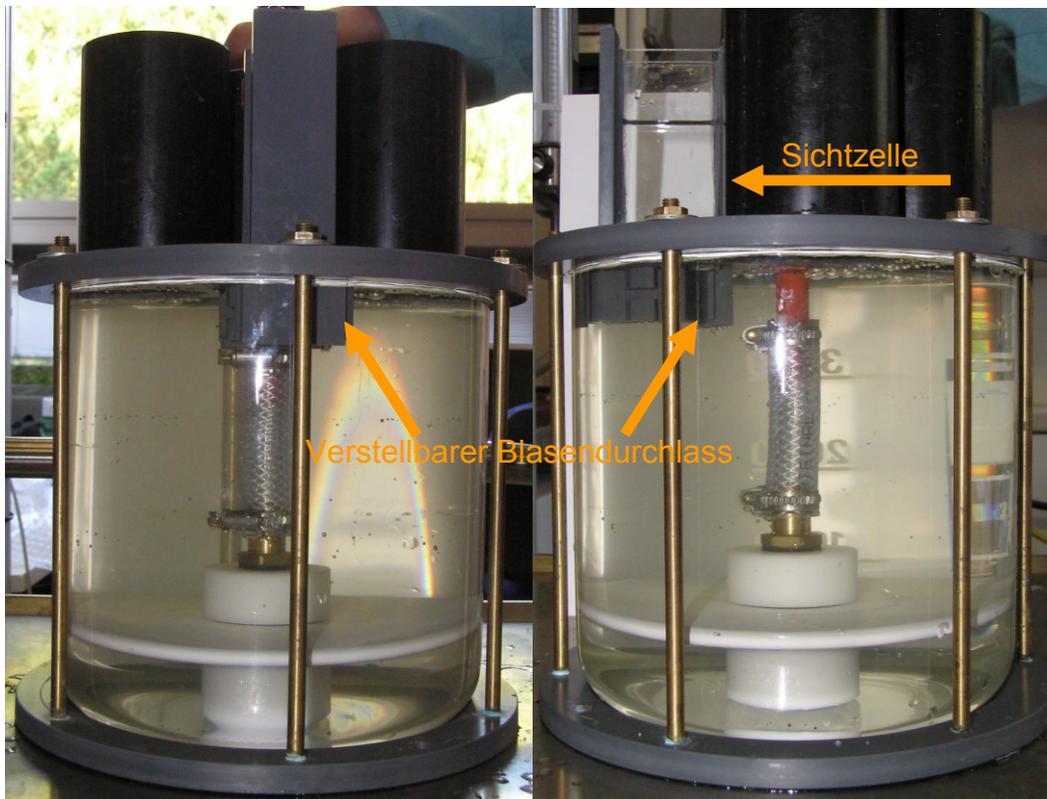


Abbildung 7-5 Charakterisierungsapparatur Seitenansichten



### 7.1.1 Ergebnisse der Charakterisierung

In enger Zusammenarbeit mit dem Membranhersteller wurde eine größere Anzahl Membranchargen hergestellt und auf ihre Tauglichkeit zur Gasblasenerzeugung untersucht. Dazu wurde ein Charakterisierungsprogramm entworfen, das alle Scheiben durchlaufen mussten. Seitens des Herstellers wurden verschiedene Rezepturen zur Herstellung der Grünfolie und unterschiedliche Temperaturprofile beim Sintern geprüft. Darüber hinaus wurden verschiedene Scheibendicken getestet.

Das Charakterisierungsprogramm umfasste nach einer visuellen Wareneingangskontrolle auf Beschädigungen als nächstes die Ermittlung des Bubble Points unter gleichzeitiger Kontrolle auf Fehlstellen. Zur Charakterisierung wurde immer die gleiche Prozedur mit den in Tabelle 7-3 aufgeführten Parametern durchgeführt.

**Tabelle 7-3 Parameter der Charakterisierung**

Parameter	Wert
Gasfluss	1200 Ncm <sup>3</sup> /h Luft
Druck	scheibenspezifisch eingestellt auf Normgasfluss
Größenangaben	1 Pixel = 4 µm im Durchmesser

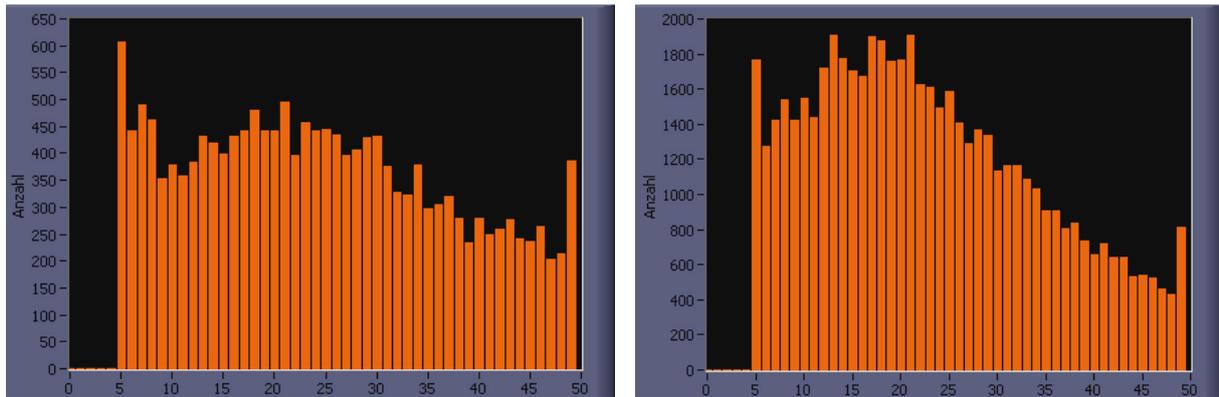
Angepasst an den späteren Verwendungszweck der Scheiben, beispielsweise in der Flotation, wurde die Blasengrößenverteilung mit und ohne oberflächenaktiver Substanz untersucht. Die Versuchsflüssigkeit war Leitungswasser, als oberflächenaktive Substanz kam das Alkybenzolsulfonat Galoryl ATH 725 zum Einsatz, für das eine Qualitäts- und Inhaltskontrolle etabliert ist [34].

Stellvertretend für viele Messungen zur Optimierung sind in Abbildung 7-6 und Abbildung 7-7 die Ergebnisse der Chargen 402 und 403 dargestellt.

Im linken Histogramm ist das entstehende Blasenspektrum in Leitungswasser dargestellt, das rechte Histogramm stellt das Ergebnis mit 100 ppm der oberflächenaktiven Substanz dar.

Im Diagramm ist der Radius der vermessenen Partikel in Pixel gegen die Klassen aufgetragen. Die Klassenbreite ist 1 Pixel und da der Radius aufgetragen wird, entspricht 1 Pixel 4 µm Durchmesser. Die Auswertung der Daten umfasst die Ermittlung des mittleren Blasendurchmessers, die Standardabweichung sowie die Varianz. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Blasenanzahl. Sie gibt einen Anhaltspunkt dafür, wie geeignet die Scheibe für den Einsatz zur Blasenenerzeugung ist.

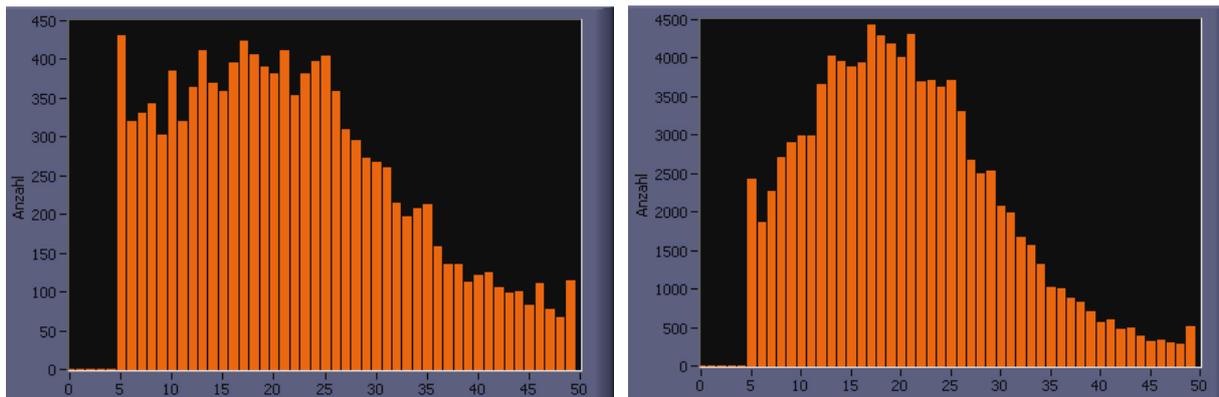
**Abbildung 7-6 Membrancharge 402/05 Charakterisierung (Bedingungen 2,0 bar; 1200 Ncm<sup>3</sup>/h, Histogramm: Klassenbreite 1 Pixel, 1 Pixel entspricht 2 µm)**



Mittelwert: 32,55 Pixel  
 Durchmesser 130,20 µm  
 Standardabweichung: 15,35 Pixel  
 Varianz: 235,58 Pixel  
 2000 Aufnahmen → 18565 Blasen

Mittelwert: 25,77 Pixel  
 Durchmesser 103,08 µm  
 Standardabweichung: 20,92 Pixel  
 Varianz: 437,55 Pixel  
 2000 Aufnahmen → 60410 Blasen

**Abbildung 7-7 Membrancharge 403/05 Charakterisierung (Bedingungen 1,7 bar; 1200 Ncm<sup>3</sup>/h, Histogramm: Klassenbreite 1 Pixel, 1 Pixel entspricht 2 µm)**



Mittelwert: 25,37 Pixel  
 Durchmesser 101,48 µm  
 Standardabweichung: 16,46 Pixel  
 Varianz: 271,04 Pixel  
 2000 Aufnahmen → 13071 Blasen

Mittelwert: 21,35 Pixel  
 Durchmesser 85,40 µm  
 Standardabweichung: 10,93 Pixel  
 Varianz: 119,53 Pixel  
 2000 Aufnahmen → 103838 Blasen

Aus den Histogrammen ist zu erkennen, dass durch die Zugabe der oberflächenaktiven Substanz (Blasenspektrum jeweils im rechten Diagramm dargestellt) eine Verbesserung des Blasenbildes eintritt. Die charakteristischen Daten der jeweiligen Scheiben werden aber nicht verändert, sondern nur verstärkt. Deshalb wurde der Vergleich der Scheiben untereinander mit diesen Daten durchgeführt.

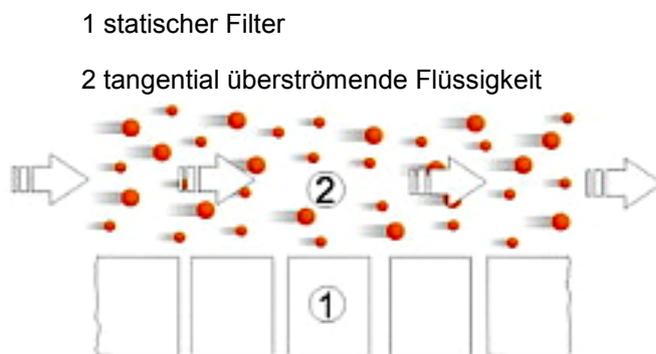
In diesem speziellen Beispiel erreicht die Charge 402 einen mittleren Blasendurchmesser von 103 µm, während die optimierte Charge 403 einen mittleren Blasendurchmesser von 85 µm aufweist. Darüber hinaus verbesserten sich Standardabweichung und Blasenanzahl um den Faktor 2, während die Varianz und damit das Blasenspektrum um Faktor 4 besser wurde.

## 7.2 Adaption der Membranscheiben in die Technikumsanlage

Die Vorversuche und die Membranscheibencharakterisierung waren sehr viel versprechend, jedoch hängt die Verwendung der Membranscheiben zur Gasblasenerzeugung in Ammoniumnitratschmelze vom Integrationsvermögen der Scheiben in die Schmelzeleitung ab. Wie bereits bei den Rohrmembranen besteht also auch hier die Notwendigkeit der Adaption der Membranen. Es wurden erneut Anstrengungen unternommen, um dieses komplexe Problem zu lösen.

Wie bereits erwähnt, finden Membranen hauptsächlich in der Filtration Anwendung. Es gibt verschiedene Arten der Filtration, von denen eine die so genannte Cross Flow Filtration ist. Ihre Funktionsweise ist in Abbildung 7-8 dargestellt.

Abbildung 7-8 Funktionsweise der Cross Flow Filtration [33]



Aus Versuchen bei der Herstellerfirma gab es ein Testmodul zur Installation in Rohrleitungen das für den Einbau von 10 Scheiben vorgesehen war. Die damaligen Versuche zur Optimierung der Cross Flow Filtration brachten zwar nicht den erwünschten Erfolg, das dabei eingesetzte Testmodul ist jetzt aber in Kombination mit einem Glasrohr dazu geeignet, erste Aussagen zur Anpassbarkeit der Membranen zu treffen.

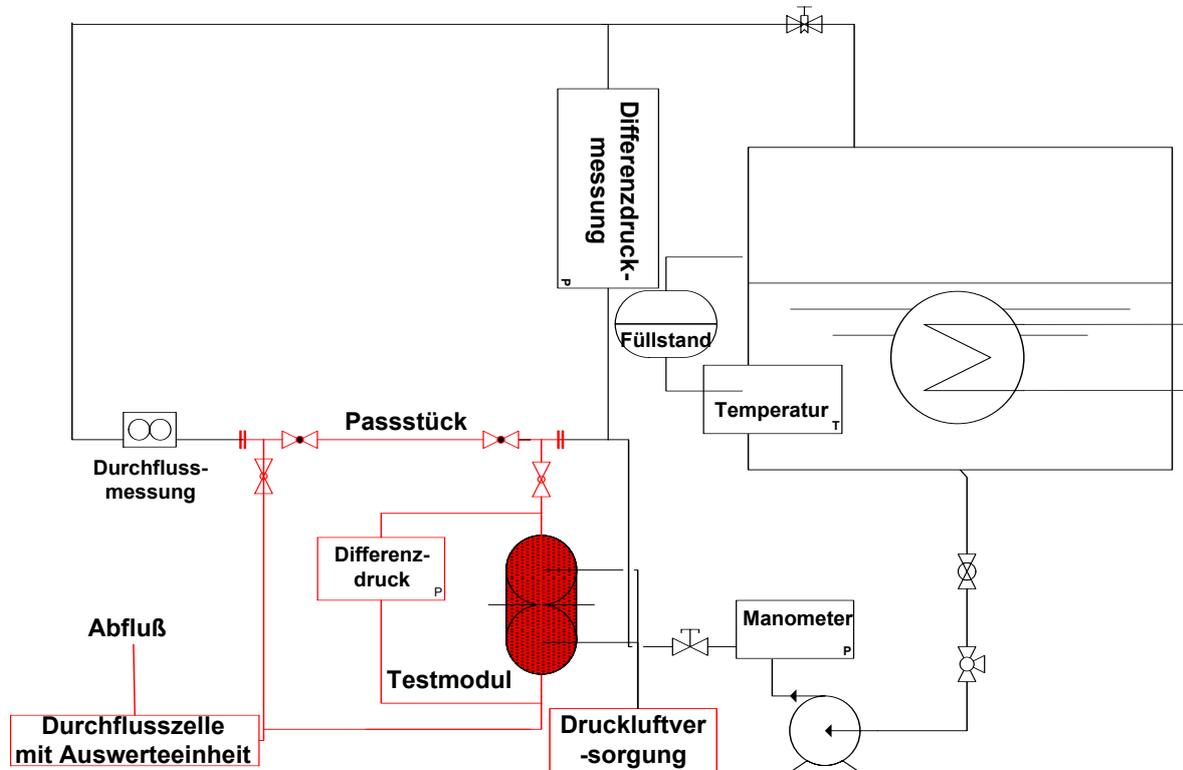
In Abbildung 7-9 ist das zum Einbau in die Technikumsanlage vorbereitete Modul dargestellt. Wichtig dabei ist der zusätzliche Einsatz eines so genannten Kompensators zum Schutz des Glasrohres vor Erschütterungen und Verspannungen, womit die Empfindlichkeit bezüglich einer Beschädigung herabgesetzt werden konnte.

Abbildung 7-9 Testmodul mit Glasrohr



Der Einbau des Testmoduls erfolgte in dem Teil der Technikumsanlage, der bereits zur Prüfung der Rohrmembranen genutzt wurde, wie in Abbildung 7-10 dargestellt.

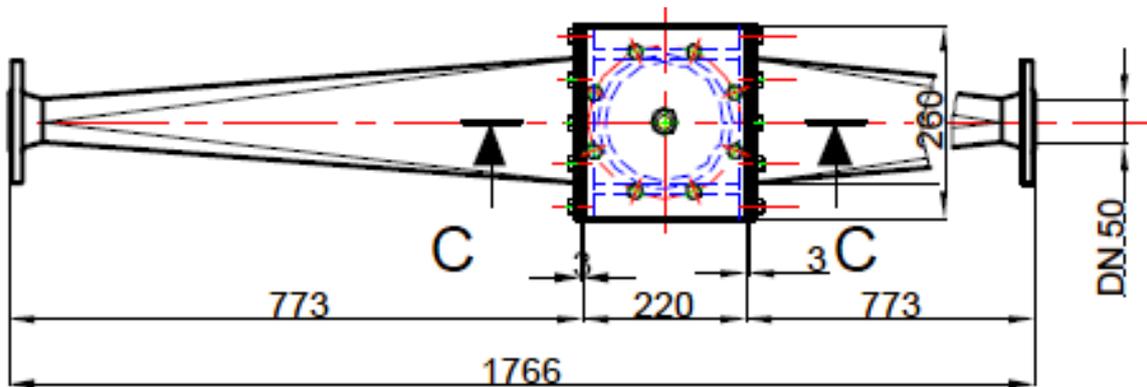
Abbildung 7-10 Technikumsanlage mit Cross Flow Filtrationsmodul



Bei den Versuchen war deutlich zu sehen, dass viele kleine Blasen entstehen, so dass die Voraussetzungen für einen weiteren Einsatz der Membranscheiben grundsätzlich gegeben sind, aber es gab erhebliche strömungsmechanische Probleme mit diesem Modul. Da das Design aus der Filtration herrührt, ist es darauf optimiert, dass es keinen Differenzdruck zwischen Modulein- und austritt gibt. Bei Beaufschlagung der Membranscheiben mit Luft bilden sich Luftpolster und Wirbel aus, die deutlich zeigen, dass keine optimale Strömungsgeometrie gegeben ist. Das vorhandene Modul ist also nicht für weitere Versuche geeignet.

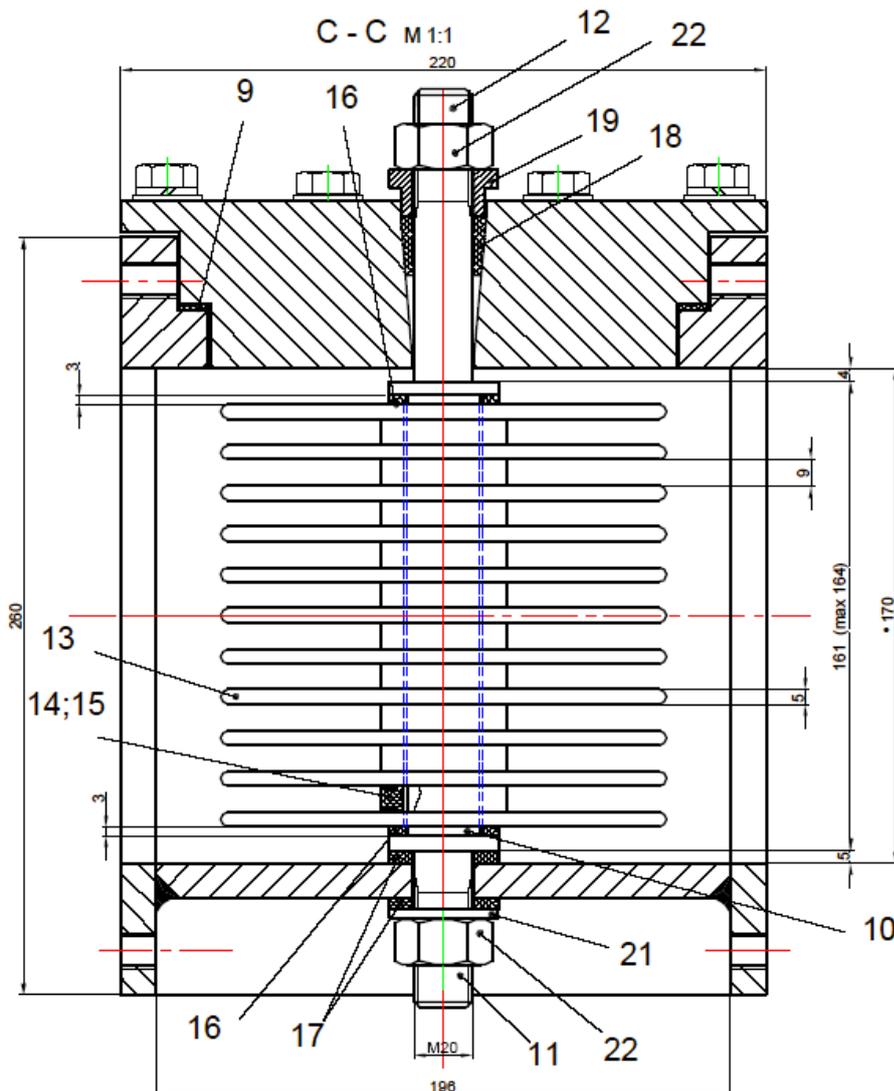
Das Problem das sich jetzt stellte, war der Übergang von einer Rohrleitung mit dem Durchmesser DN 50 auf ein für den Einbau von mindestens 10 Membranscheiben geeignetes Maß und dann nachfolgend wieder der Übergang auf die Rohrleitung DN 50. Da es aber keine vergleichbaren Apparaturen gibt und eine Strömungssimulation nur möglich ist, wenn Daten zu Geschwindigkeiten an verschiedenen Stellen der Apparatur vorliegen, konnte das tatsächlich notwendige Design nicht vorhergesagt werden. Ein Studium der Literatur zeigte Parallelen in der Lüftungstechnik [35]. Aus diesen Erkenntnissen wurde ein potenziell geeignetes Design für einen Prototypen abgeleitet. Der Übergang von der DN 50 Rohrleitung auf eine quadratische Box, zur Aufnahme von 10 Scheiben, sollte aus strömungstechnischen Grundlagen mit einem Winkel von maximal  $4^\circ$  erfolgen. Das hatte zur Folge, dass der ursprünglich in der Technikumsanlage vorgesehene Platz zum Einbau des Adapters nicht ausreichte. Die genauen Abmaße des Moduls sind in Abbildung 7-11 dargestellt.

Abbildung 7-11 Prototyp des Schmelzebegasungsmoduls: Gesamtansicht



Einen kleinen Eindruck der Komplexität der Planung eines solchen Moduls gibt Abbildung 7-12. Bei der Konstruktion der Scheibenbox wurde der spätere Einsatzzweck bereits berücksichtigt, weshalb auch aufwändige Dichtungssysteme verbaut wurden und Hochtemperaturstabilität der Bauteile gefordert war.

Abbildung 7-12 Prototyp des Schmelzebegasungsmoduls: Box zur Scheibenaufnahme



**Legende:**

- 9 Dichtung
- 10 Dichtscheibe
- 11 Dampfanschluss
- 12 Luftanschluss
- 13 Membranscheibe
- 14 Abstandshalter
- 15 O - Ring
- 16 Dichtung
- 17 Dichtung konisch
- 18 Dichtkegel
- 19 Druckstück für 18
- 21 Scheibe
- 22 Sechskant Mutter

Abbildung 7-13 Übergangsstück mit Dichtungen



Die für den Bau benötigten Übergangsstücke wurden in Handarbeit gefertigt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7-13 zu sehen.

Da das Mindestmaß für den Einbau des neuen Passstückes in die Technikumsanlage ca. 1800 mm beträgt, musste ein anderer Einbauplatz gesucht werden, der sich so auch in der großtechnischen Ammoniumnitratanlage realisieren lässt. An welcher Stelle das zu bewerkstelligen war, zeigt Abbildung 7-14.

Der vorherige Einbauplatz ist noch vorhanden, wird aber jetzt nicht mehr benutzt und ist deshalb grau dargestellt. Die Durchflusszelle mit Auswerteeinheit und die Druckluftversorgung wurden verlegt, alle anderen Armaturen und Messeinrichtungen konnten aber weiter genutzt werden.

Das so genannte Schmelzebegasungsmodul wurde in die Steigleitung verlegt. Dort wird es direkt angeströmt, da eine Anströmung im Gegenstrom, das heißt, den Fluidstrom entgegen der aufsteigenden Luft, nicht zu realisieren war.

Abbildung 7-14 Technikumsanlage mit neuem Adapter

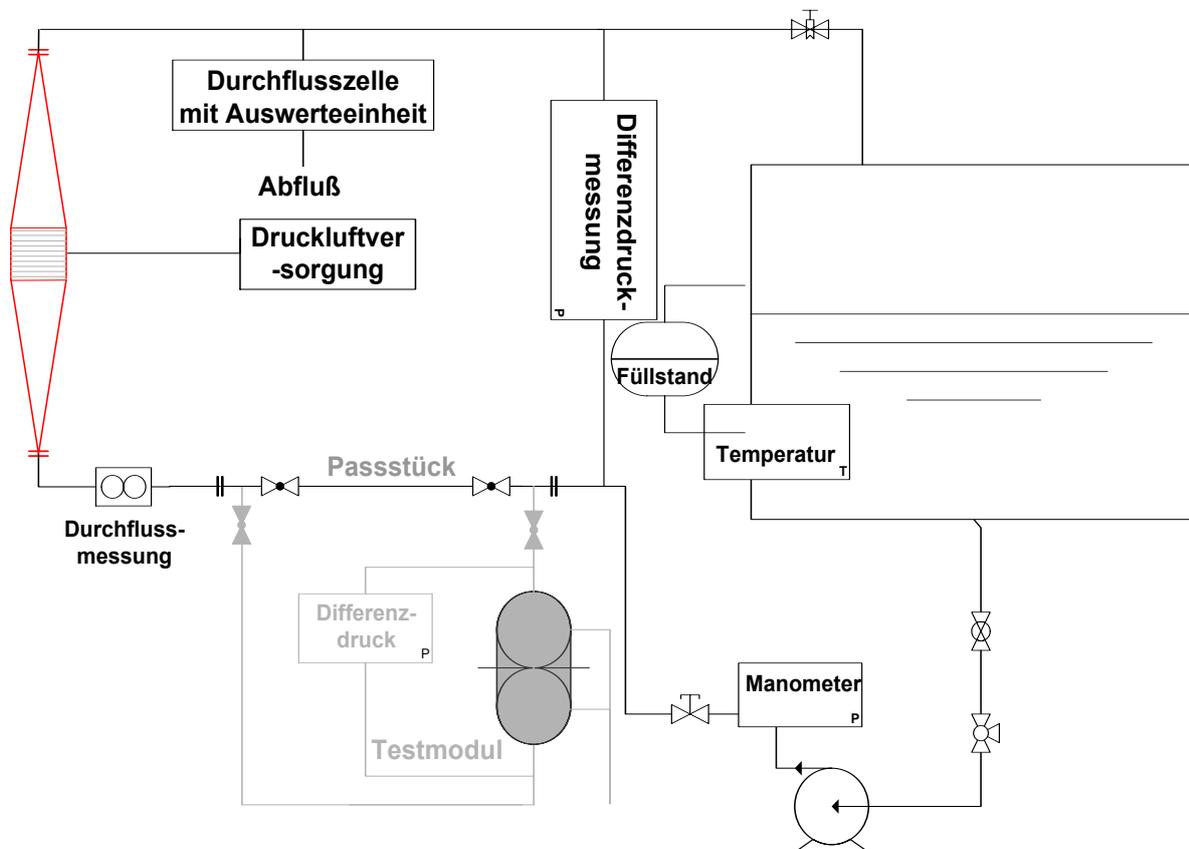


Abbildung 7-15 Begasungsmodul am Einbauplatz



Mit dem Einbau des Begasungsmoduls waren die Voraussetzungen geschaffen, um großtechnisch Gasblasen zu erzeugen. Wie in Abbildung 7-15 zu erkennen ist, wurden Plexiglasfenster in die Membranscheibenbox eingesetzt. Diese erlauben es beim Auftreten von strömungsmechanischen Problemen Messungen der Strömungsgeschwindigkeit vorzunehmen und werden ansonsten zur visuellen Kontrolle des Gasblasenabrisses genutzt.

### 7.3 Adaption in die Miniplant

Parallel zur Adaption in die Technikumsanlage wurde die Anpassung an die Miniplant vorangetrieben.

Da Kenntnisse zum genauen Strömungsverhalten der Adapter gewonnen werden sollen, wurde trotz erheblicher Schwierigkeiten die bei der Abdichtung großer planer Bauteile auftreten, der Membranscheibenadapter für die Miniplant komplett aus Plexiglas gefertigt. Das hat den Vorteil, dass man ab dem Eintritt der Flüssigkeit in das Modul Aufschluss über das Strömungsverhalten gewinnt. Dies ist insofern wichtig, weil nur anhand eines genau bekannten Prototyps Strömungssimulationen und damit potenzielle Verbesserungen vorab simuliert werden können.

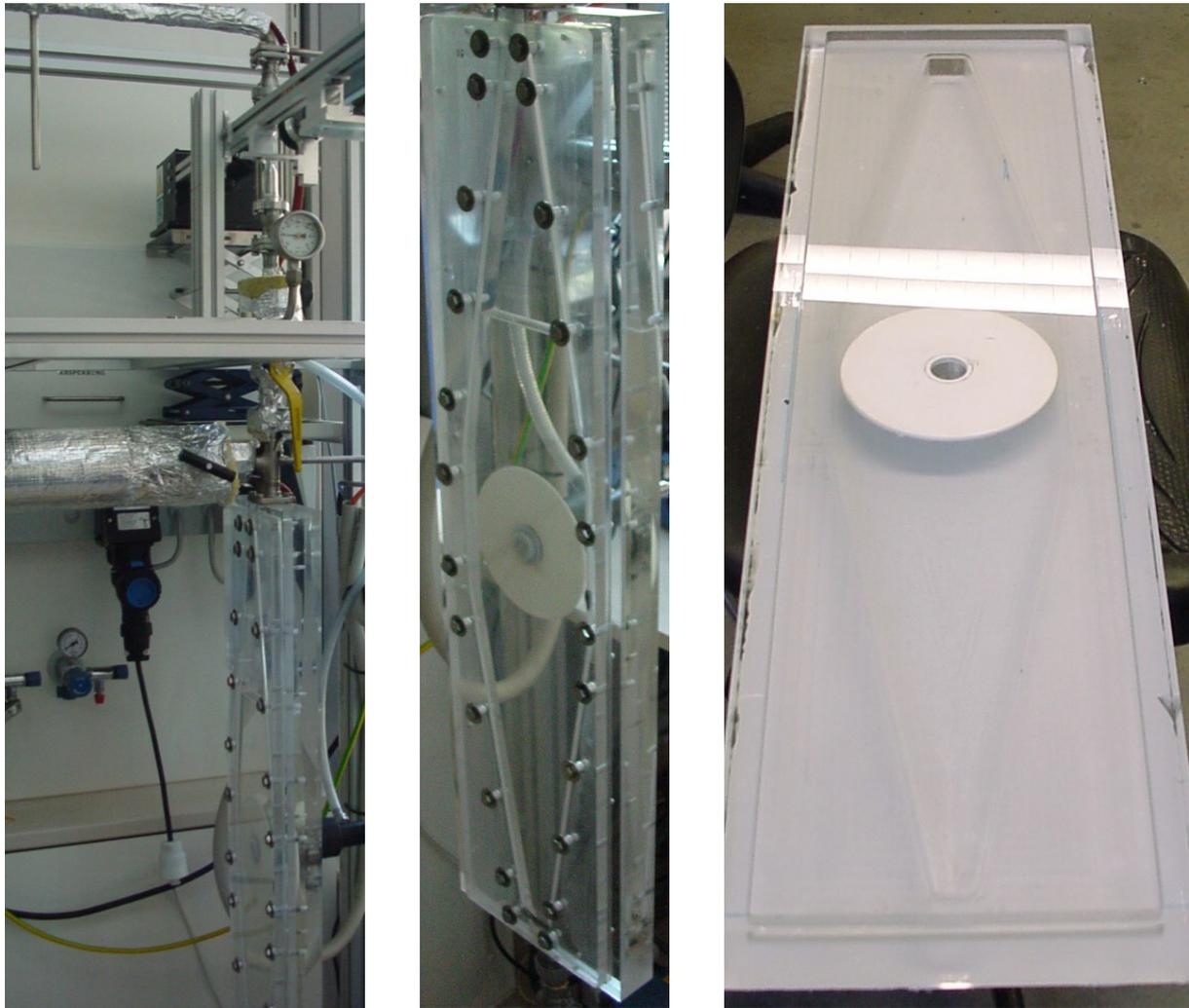
Die Verkleinerung des Technikumsadapters erfolgte im Faktor 1:8, die daraus resultierenden Daten sind Tabelle 7-4 zu entnehmen.

Tabelle 7-4 Daten der Technikumsanlage und Miniplant

Technische Daten:	Miniplant	Technikumsanlage
Fließgeschwindigkeit	6.5 cm/s	6.5 cm/s
Fluss	750 L/h	6000 L/h
Druck	0.2 bar	0.2 bar
Gasfluss	3 L/h	32 L/h

Bei der Gestaltung dieses Adapters wurde versucht, nach Möglichkeit ähnliche Verhältnisse wie in der Technikumsanlage zu schaffen. Das wurde insofern erreicht, dass sich die gleichen Strömungsgeschwindigkeiten, Flüsse und Drücke einstellen lassen. Beim Öffnungswinkel konnte nicht wie angestrebt ein Winkel von  $4^\circ$  sondern es musste ein Winkel von  $13^\circ$  gewählt werden. und auch bei der Scheibenzahl war die rechnerische Scheibenzahl von 1,25 nicht realisierbar. Die Versuche zeigen jedoch, dass es aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit zu einer optimalen Anströmung der Scheibe kommt. Die Platzierung der Scheibe erfolgt in der Mitte des ca. 25 mm tiefen Strömungskanal und ist variabel, um Wandeffekte simulieren zu können.

**Abbildung 7-16 Miniplantadapter verschiedene Ansichten**



## 7.4 Versuche mit Membranscheiben

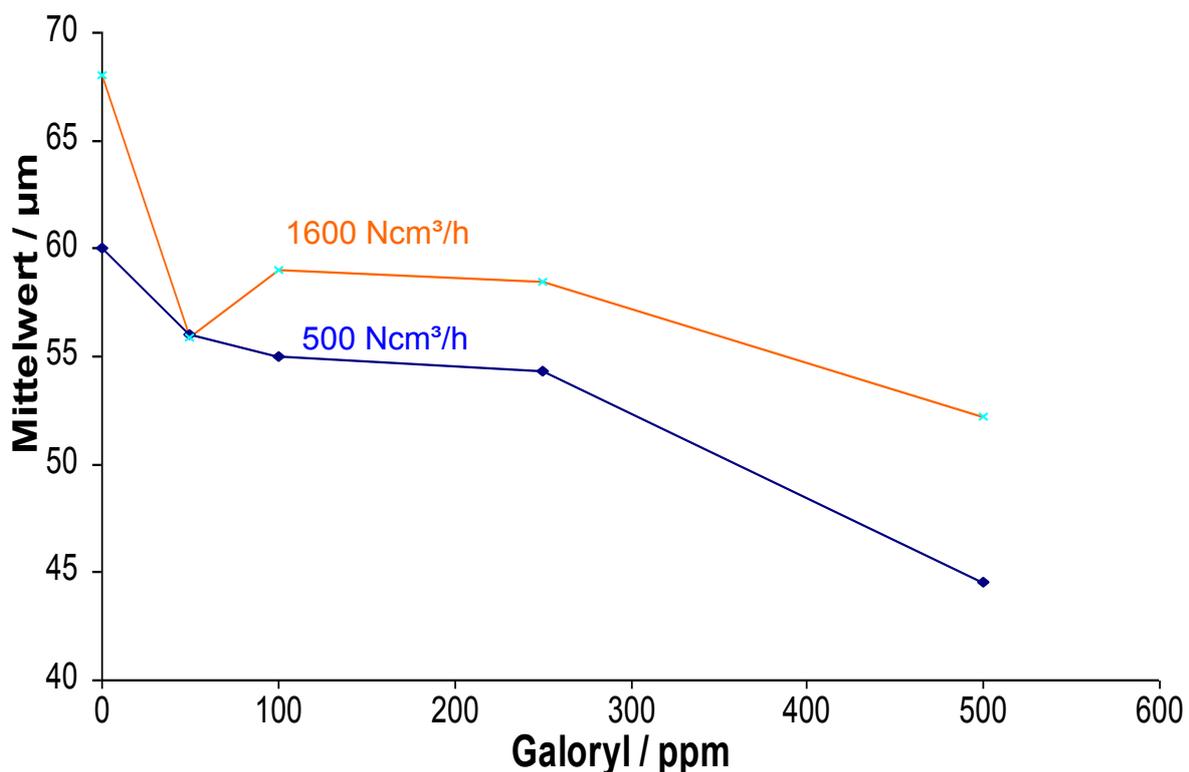
Bei der Gasblasenerzeugung und -stabilität kommt oberflächenaktiven Substanzen, wie in Kapitel 7.1.1 bereits gezeigt, eine entscheidende Rolle zu. Deshalb war als eines der ersten praktischen Probleme der Einfluss des Prillhilfsmittels auf die Gasblasenentstehung in strömenden Medien zu klären.

Bei dem Prillhilfsmittel handelt es sich hauptsächlich um ein Alkylbenzolsulfonat das unter dem Namen Galoryl ATH 725 vertrieben wird.

Der in Abbildung 7-17 ausgewertete Versuch wurde in der Miniplant bei einer  $H_2O$  - Umlaufmenge von 750 L/h und einem Systemdruck von 0,2 bar durchgeführt. Das Versuchsmedium war Wasser.

Es ist deutlich zu sehen, dass mit steigendem Gehalt an Prillhilfsmittel der mittlere Blasendurchmesser signifikant sinkt. Bei einem Gehalt von ca. 500 ppm an Galoryl 725 beträgt er 45 bzw. 55  $\mu\text{m}$ . Diese Dosierung entspricht in etwa der in der großtechnischen Ammoniumnitratanlage eingesetzten Dosierung zur Erreichung der optimalen Prillstruktur.

Abbildung 7-17 Abhängigkeit des mittleren Blasendurchmessers von der Galorylkonzentration



Des Weiteren ist dem Diagramm zu entnehmen, dass der mittlere Blasendurchmesser mit steigendem Gasdurchfluss zunimmt. Damit wird deutlich, dass das mit einer bestimmten Anzahl an Membranscheiben einspeisbare Gasvolumen limitiert ist.

Der in diesen Versuchen erreichte mittlere Blasendurchmesser liegt mit 45 - 55  $\mu\text{m}$  in einem Bereich, der ausreichend klein sein sollte, um die Blasen in die Ammoniumnitratprills einzuschließen zu können.

Im nächsten Schritt sollte versucht werden, dass in der Miniplant erzielte Ergebnis in der Technikumsanlage zu wiederholen. Dazu wurde die Technikumsanlage mit Ammoniumnitrat – Harnstoff – Lösung befüllt und mit 500 ppm Galoryl versetzt. In Tabelle 7-5 ist der dabei resultierende mittlere Blasendurchmesser bei verschiedenen Flüssen dargestellt.

**Tabelle 7-5 Mittlere Blasengröße bei verschiedenen Flüssen**

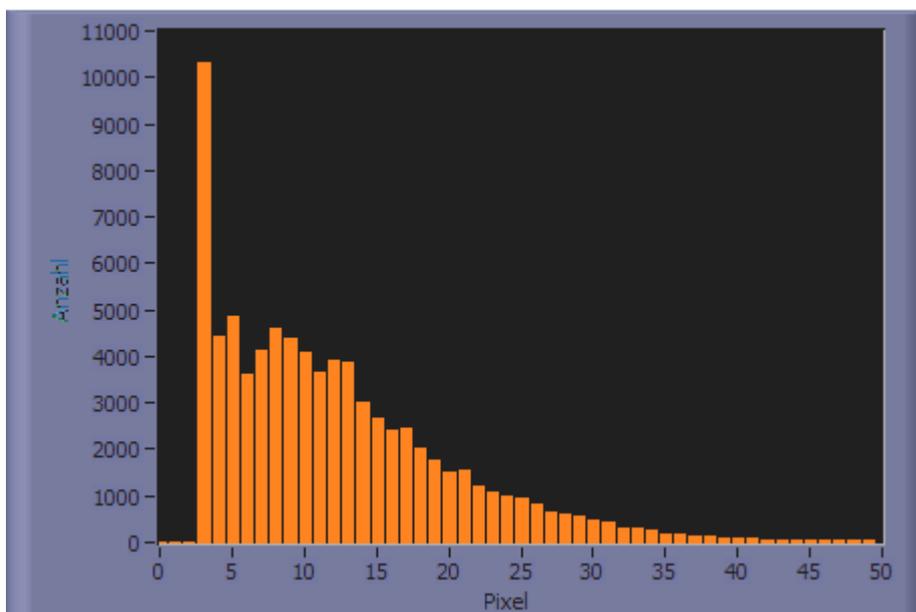
Parameter						
Durchfluss [m <sup>3</sup> /h]	8	10	12	14	16	18
Anzahl Blasen [1000 Aufnahmen]	32073	42741	59247	68904	70841	79211
Mittlerer Blasendurchmesser [μm]	69	60	50	47	50	48

(Bedingungen für alle Versuche = konstant)

Druck in Rohrleitung	0,1 bar
Vordruck Membran	3,0 bar
Gasfluss	30 NL/h
Temperatur	25 °C

Wie aus Tabelle 7-5 zu entnehmen ist, nimmt der mittlere Blasendurchmesser mit steigendem Fluss ab und die Anzahl der Bläschen bei konstantem Gasfluss zu. In diesem Versuch konnten damit die in der Miniplant erzielten Ergebnisse hinsichtlich des Durchmessers reproduziert werden. Ein Blick in die Histogramme, z.B. das für den Durchfluss von 18 m<sup>3</sup>/h in Abbildung 7-18, macht deutlich, dass der Hauptanteil der Gasbläschen zwischen 3 und 13 Pixeln, d.h. zwischen 12 und 52 μm im Durchmesser liegt.

**Abbildung 7-18 Histogramm für Fluss von 18 m<sup>3</sup>/h**





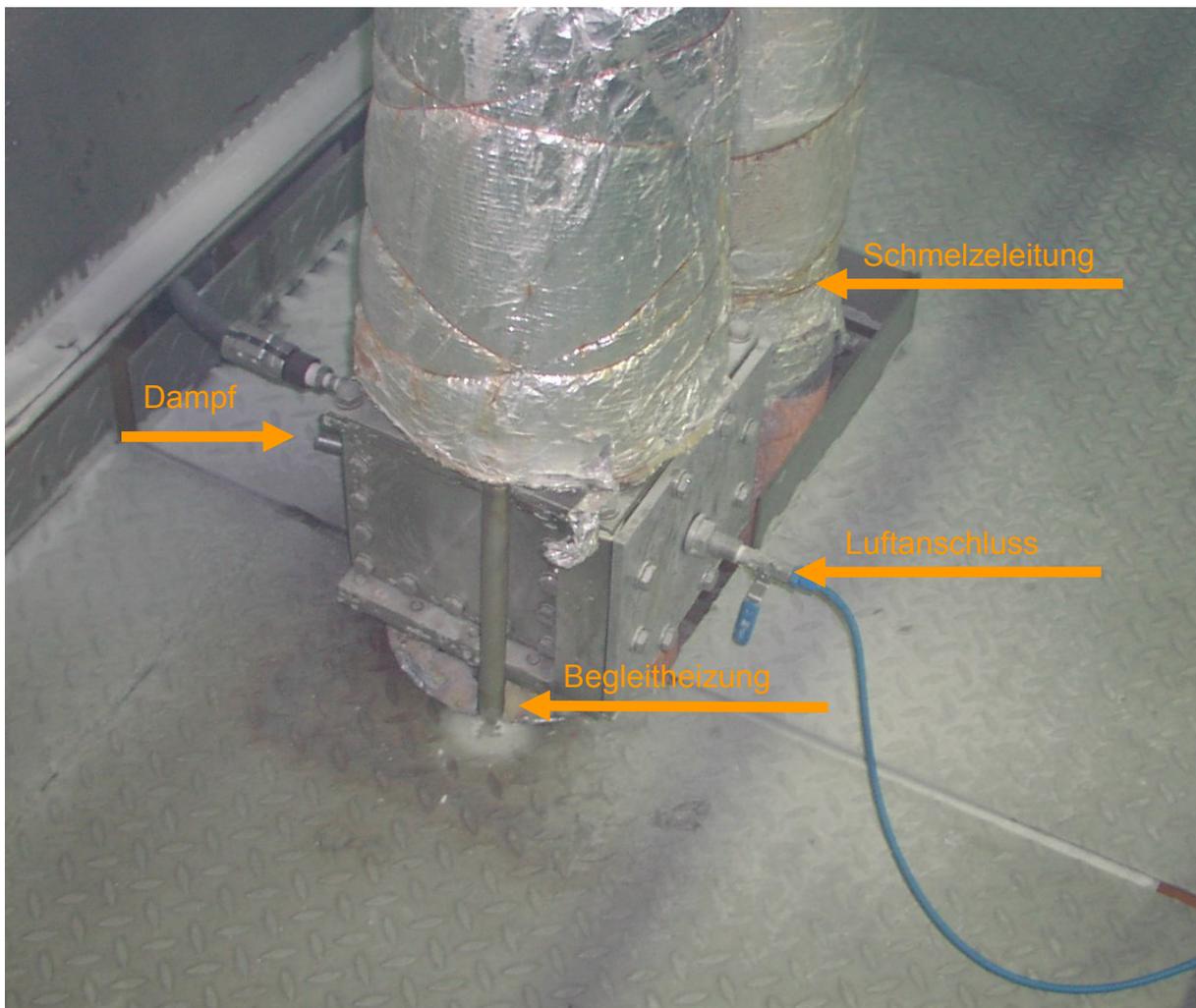
## 7.5 Übertrag auf Ammoniumnitratschmelze

Der Membranscheibenadapter für die Technikumsanlage wurde so konzipiert, dass ein Umbau in die großtechnische Ammoniumnitratanlage problemlos möglich ist. Dazu müssen lediglich die Plexiglasscheiben gegen solche aus Edelstahl ausgetauscht werden. Aus Sicherheitsgründen erfolgt noch eine Druckprüfung mit 10 bar Überdruck, dann aber sind die Grundvoraussetzungen zum Einbau erfüllt.

In der Ammoniumnitratanlage wurde im Zulauf zu den Prilldüsen ein separat absperrbarer Bypass geschaffen, der das Schmelzebegasungsmodul aufnimmt. Damit ist gewährleistet, dass parallel zum normalen Produktionsbetrieb der Ein- und Ausbau der Membranscheiben erfolgen kann.

Der Einbauplatz des Schmelzebegasungsmoduls ist in Abbildung 7-19 zu sehen. Der Dampfanschluss dient dazu, nach Versuchsende verbliebene Ammoniumnitratrückstände aus den Scheiben zu spülen. Das Begasungsmodul wurde isoliert und wird mit einer angelegten Dampfleitung begleitetbeheizt. Im rechten Teil des Bildes ist die reguläre Schmelzeleitung zu sehen.

Abbildung 7-19 Schmelzebegasungsmodul in Ammoniumnitratanlage



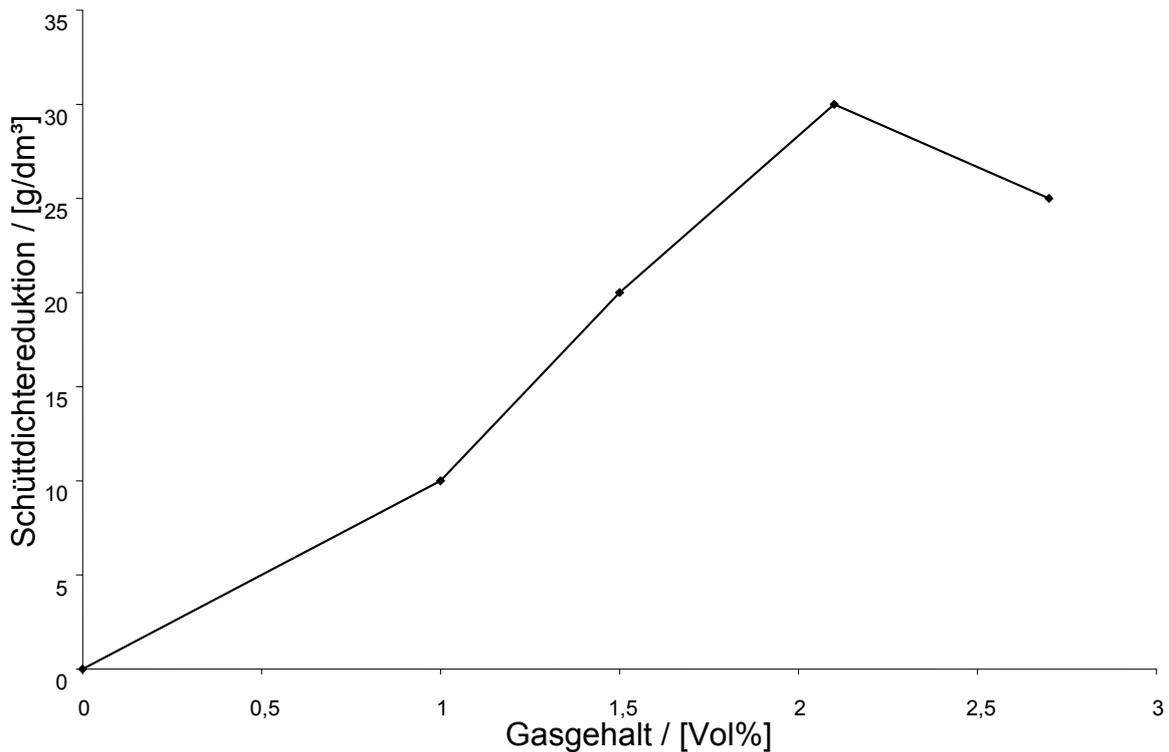
Damit sind jetzt zwar alle apparativen Voraussetzungen zum Betrieb des Moduls erfüllt, aber in einer großtechnischen Anlage kommt der entsprechenden Arbeitsanweisung eine entscheidende Rolle zu. Unsachgemäßer Umgang oder eine falsche Reihenfolge der Arbeitsschritte bei der Inbetriebnahme oder Außerbetriebnahme des Moduls können zur Beschädigung oder Zerstörung des Membranscheibensticks führen. Die Arbeitsanweisung beinhaltet deshalb die Verhaltensweisen und Stellabläufe für die In- und Außerbetriebnahme des Schmelzebegasungsmoduls.

Nun konnte mit der Durchführung der Schmelzetests, in der großtechnischen Ammoniumnitratanlage mit einer Kapazität von 220 t/d, begonnen werden. Dazu wurde die Membrancharge 212/05 verwendet. Bei einem konstanten Schmelzeffluss von 6 m<sup>3</sup>/h und einem Druck von 0,2 bar an den Prilldüsen wurde der Gasdurchfluss von 60 – 160 Normliter das entspricht 1,0 – 2,7 Vol% Gasgehalt variiert. Der Gasdruck stieg parallel von 2,15 bar auf 2,6 bar. In Tabelle 7-7 sind die Ergebnisse dargestellt.

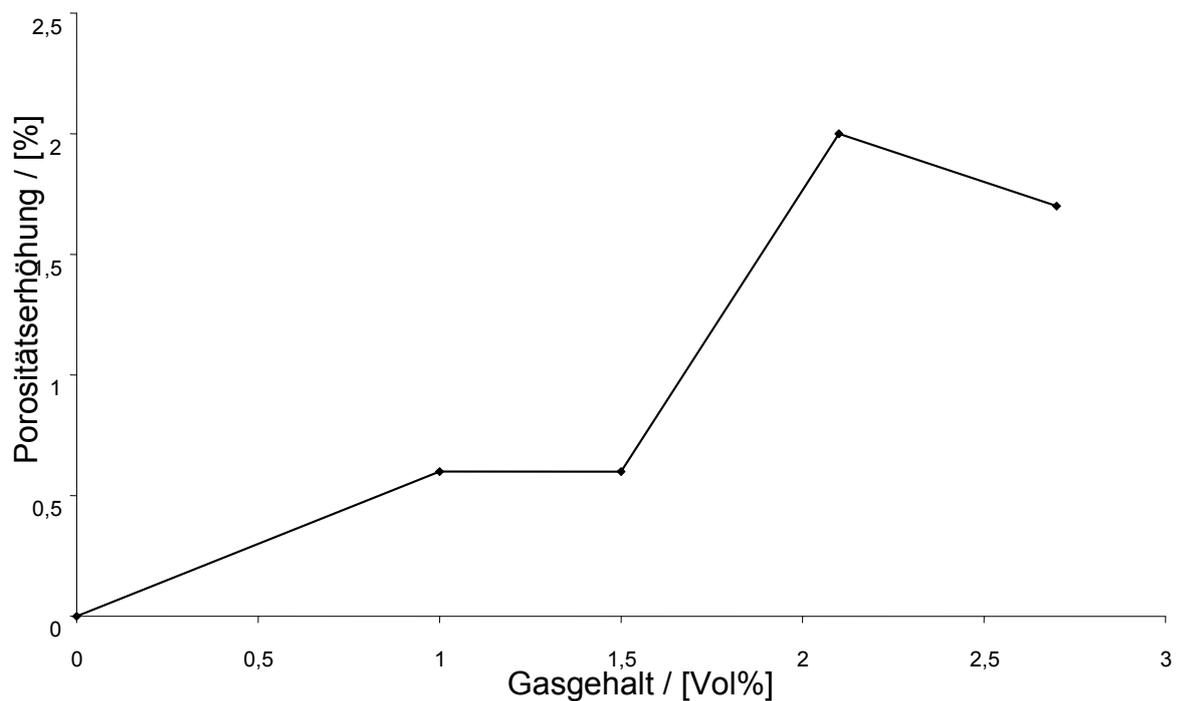
**Tabelle 7-7 Schmelzetests Ergebnisse**

<b>Gasgehalt</b>	Schüttdichte [kg / dm <sup>3</sup> ]	Ölaufnahme [%]	Prills > 1,6 mm	Prills > 1,0 mm	Porosität [%]	Härte [g]
<b>1,0 Vol%</b>						
0 - Probe	0,680	11,6	35	35	29,4	-
Test	0,670	12,5	50	18	30,0	479
<b>1,5 Vol%</b>						
0 - Probe	0,690	12,0	33	37	28,9	468
Test	0,670	13,0	47	20	29,5	417
<b>2,1 Vol%</b>						
0 - Probe	0,690	12,2	29	44	29,9	465
Test	0,660	13,2	46	19	31,9	451
<b>2,7 Vol%</b>						
0 - Probe	0,690	12,2	29	44	29,9	465
Test	0,665	13,3	42	23	31,6	431

Die in Tabelle 7-7 aufgeführten Versuche wurden an verschiedenen Tagen durchgeführt und stellen nur eine Auswahl aus vier Versuchen dar. Die dabei verwendeten Einstellungen und erhaltenen Ergebnisse konnten bereits mindestens 7x reproduziert werden. In den nun folgenden Diagrammen sind zwei der produktrelevanten Qualitätsparameter in Abhängigkeit vom Gaseintrag dargestellt.

**Abbildung 7-20 Schüttdichtereduktion vs. Gasgehalt**

Die in Abbildung 7-20 dargestellte Schüttgewichtsveränderung in Abhängigkeit vom Gasgehalt zeigt, dass die Schüttdichtereduktion bis zu einem Gasgehalt von ca. 2 Vol% signifikant zunimmt und danach wieder abnimmt. Parallel zur Schüttgewichtsreduktion steigt die Porosität, wie aus Abbildung 7-21 zu entnehmen, ebenfalls bis 2 Vol% an, um danach wieder zu fallen.

**Abbildung 7-21 Porositätserhöhung vs. Gasgehalt**

Darüber hinaus steigt das Ölaufnahmevermögen bei allen Versuchen um ca. 1%, die Prillhärte nimmt allerdings ab. Eine weitere Abweichung der Eigenschaften des porösen Ammoniumnitrats ist die Veränderung des Kornspektrums hin zu größeren Prills. Die beschriebenen Veränderungen wirken sich positiv auf die Produktqualität aus, nur die Prillhärte hat sich nicht zum Positiven verändert, liegt aber durchaus noch in einer akzeptablen Größenordnung.

Die Versuche wurden über einen Zeitraum von jeweils mindestens sieben Stunden durchgeführt, so dass bei einer Produktion von 9 t/h in der Addition der durchgeführten Versuche bereits mehr als 500 t des schüttgewichtsreduzierten Ammoniumnitrats produziert wurden. Dabei konnte kein Verschleiß an den Membranscheiben festgestellt werden, so dass sich auch die Kosten zur Herstellung dieses Ammoniumnitrats nur unwesentlich erhöhen.

Der Einbau des Schmelzebegasungsmoduls erfolgte in einem Bypass. Die Absperrung dieses Bypasses wurde mit Kugelhähnen realisiert, die den Spezifikationen zum Einsatz in Ammoniumnitratschmelze entsprachen. Da die Schmelzeversuche nur durchgeführt werden konnten, wenn es der Produktionsplan zuließ, lagen zwischen den Versuchen circa 1 – 2 Wochen. Während dieser Zeit geschah es mehrfach, dass sich einer der Absperrhähne nicht mehr öffnen ließ, weil die Kugeldichtung zerstört war. Dies führte zu auskristallisiertem Ammoniumnitrat im Begasungsmodul und darüber hinaus zur Zerstörung der eingesetzten Membranscheiben. Das obige Beispiel veranschaulicht die vielen, sekundären technischen Probleme im Verlauf dieser Arbeit.

## 7.6 Auswertung der Schmelzetests

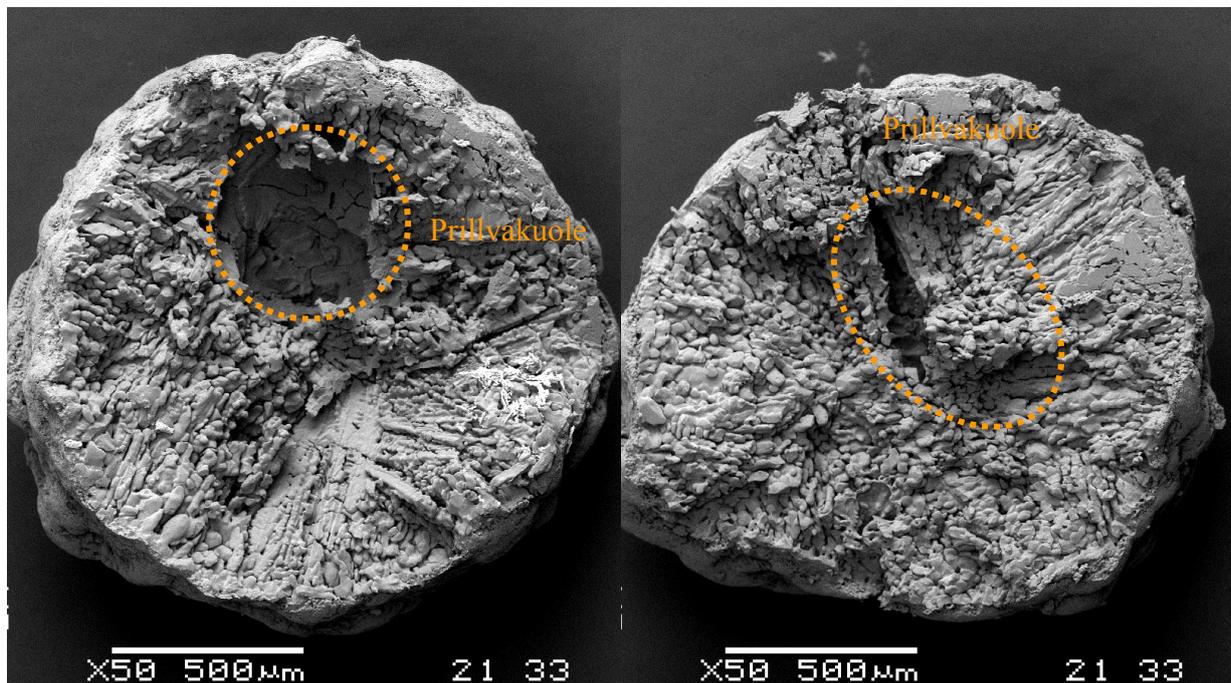
### 7.6.1 REM Aufnahmen

Neben den bereits in Tabelle 7-7 aufgeführten Ergebnissen mussten noch weitere Untersuchungen zum Nachweis des Gasblaseneinschlusses erbracht werden. Die am besten geeignete Methode stellen Aufnahmen mit einem Raster Elektronen Mikroskop (REM) dar. Diese Aufnahmen wurden sowohl am Forschungszentrum der Yara International in Porsgrunn (Norwegen) als auch am Elektronenmikroskopischen Zentrum (EMZ) der Universität Rostock durchgeführt.

Bei der Durchführung bzw. der Präparation der Proben ist darauf zu achten, dass Ammoniumnitrat hygroskopisch ist und wie in den theoretischen Grundlagen beschrieben, mehreren Modifikationswechseln unterliegt. Dem Umwandlungspunkt bei 32,3 °C kommt dabei besondere Bedeutung zu, weil die Versuche in den Sommermonaten durchgeführt wurden und deshalb nicht immer garantiert werden kann, dass diese Temperatur nicht überschritten wird.

Die Präparation der Prills erfolgte in einem Raum mit geringer Luftfeuchte. Der Prill wurde mit einem Skalpell gebrochen, auf den Objektträger gezogen und mit Gold bespattert.

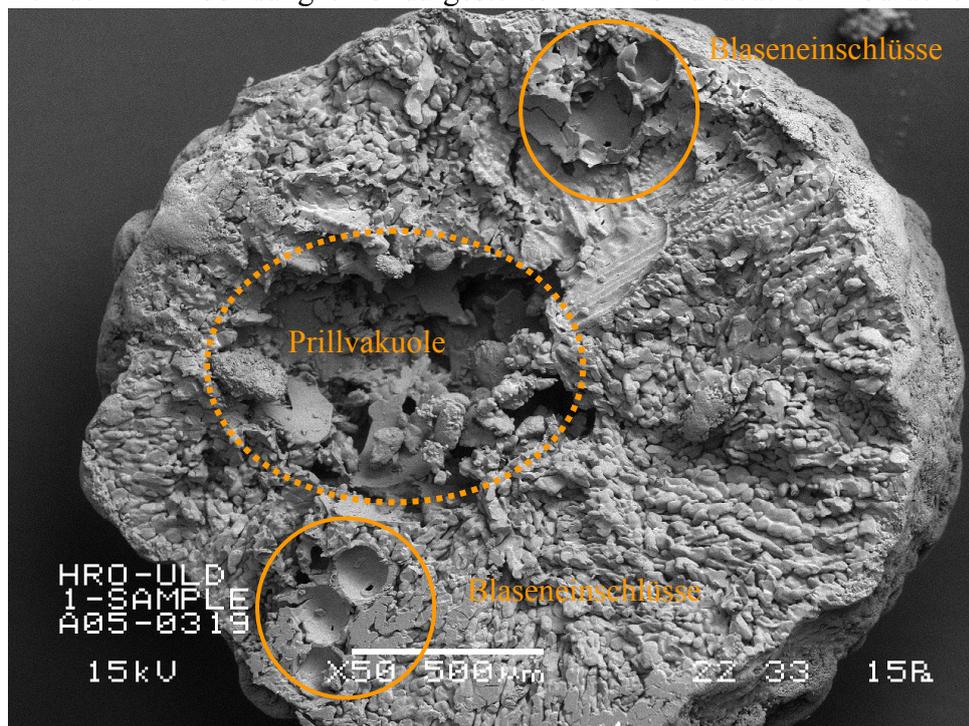
Abbildung 7-22 REM Aufnahmen von unbegastem Ammoniumnitrat



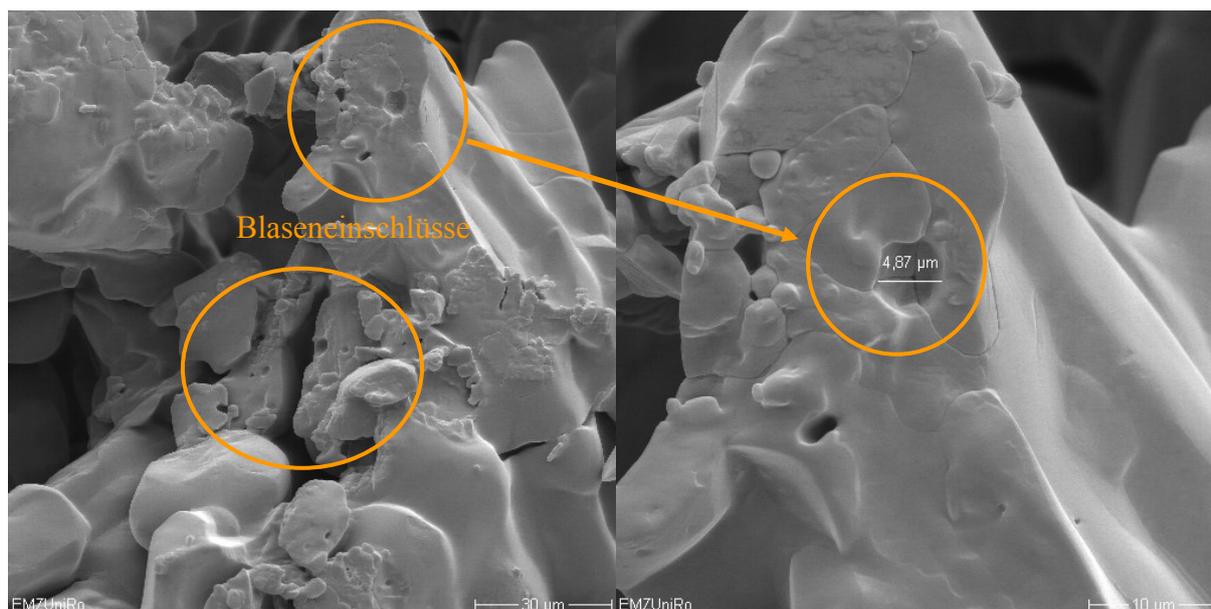
In Abbildung 7-22 sind exemplarisch zwei herkömmlich produzierte Prills dargestellt. Es ist aus den Aufnahmen erkennbar, dass außer der Prillvakuole keine sichtbaren Gaseinschlüsse vorhanden sind.

**Abbildung 7-23 REM Aufnahmen von begastem Ammoniumnitrat**

Bei dem in Abbildung 7-23 dargestellten Prill sind deutlich Abdrücke von Gasblasen im



Größenbereich von 100 µm zu sehen, wohingegen in Abbildung 7-24 Blaseneinschlüsse im einstelligen µm – Bereich sichtbar sind. Diese Veränderungen wurden bei vielen Prills dokumentiert und sind somit signifikant. Damit ist neben dem phänomenologischen Nachweis über die Eigenschaftsänderungen auch der visuelle Nachweis des Gasblaseneinschlusses erbracht.

**Abbildung 7-24 REM Aufnahmen verschiedener Vergrößerung von begastem Ammoniumnitrat**

## 7.7 Sprengversuche

Als letztes Qualitätskriterium für das veränderte Ammoniumnitrat wurden die Sprengeneigenschaften untersucht. Da bei diesen Tests auch die Menge der entstehenden Schadgase analysiert werden soll, müssen diese aufgefangen werden. Die Yara International unterhält eigens für solche Tests ein Bergwerk in der Nähe von Uppsala, Schweden. Verschiedene Ammoniumnitratproben wurden dort wie folgt zur Sprengung vorbereitet:

- Mischen der Proben mit Öl
- 18 h ruhen lassen
- Einschub eines Kupferdrahtes mit  $R = 360 \Omega/m$  für Velocity of Detonation - Messung
- Verkleben des Sprengrohres mit Tape
- Füllen der Sprengrohre  $600 \times 50$  mm mit 924 g ANFO
- Anbringung des Kabelanschlusses für die Widerstandsmessung
- Verkleben der Füllöffnung

Die so vorbereiteten Sprengrohre wurden dann 200 m unter Tage verbracht. In dieser Tiefe befindet sich der Versuchsstollen mit den Ausmaßen  $3 \times 30 \times 2,4$  m, entsprechend ca.  $210 \text{ m}^3$  Volumen. Der Stollen kann verschlossen werden, so dass Messungen zur Gaskonzentration möglich sind. Der Ablauf der Sprengung verläuft nach folgendem Schema:

- Einschieben des Primers (Initialzündler)
- Anschluss an die Zündvorrichtung und VoD Messung
- Sprengung und sofortiger Aufbau des Gasmessgerätes (Dräger Multiwarn II) im Tunnel
- Verschließen der Türen
- Anschluss eines zweiten Gasmessgerätes (Dräger X –AM 7000) über Schlauchpumpe
- Homogenisierungslüfter anschalten und Messung bis max. NO Konzentration
- Beendigung der Messung und Frischluftzufuhr

Bei den Sprengtests, die aufwändig und aufgrund vieler Sicherheitsvorkehrungen zur Terrorabwehr, teuer sind, handelt es um orientierende Vorversuche um abzuklären, ob die Eigenschaftsänderungen, insbesondere die Erniedrigung der Prillhärte, nicht zu einer Verschlechterung der Spreneigenschaften führen.

Die Sprengversuche konnten bisher erst einmal durchgeführt werden, weil das Messgerät für die VoD – Messung defekt war. Somit konnten bislang nur zwei Proben der begasten Ammoniumnitratprills untersucht werden. Die Ergebnisse der Sprengtests sind positiv zu werten, da keine Verschlechterung der Schadgasmengen und Spreneigenschaften festzustellen sind.

Die Ergebnisse der Gasmessungen sind in Tabelle 7-8 aufgeführt. Aus diesen Werten sind keine signifikanten Verschlechterungen des Sprengstoffes abzuleiten.

**Tabelle 7-8 Ergebnisse der Sprenguntersuchungen**

Gas	CO [ppm]	NO [ppm]	NO <sub>2</sub> [ppm]
Nullprobe	116	71,0	6,1
ULD 1 mit 1,0 Vol%	219	68,0	1,5
Nullprobe	108	70,5	8,0
ULD 2 mit 1,5 Vol%	111	73,5	7,6

Der hohe CO - Wert der ULD 1 Probe konnte bis jetzt noch nicht reproduziert werden und ist möglicherweise auf einen Fehler bei der Präparation zurückzuführen. Bei allen aufgenommenen Daten ist zu berücksichtigen, dass die erhaltenen Ergebnisse nur Richtwerte darstellen, weil die Gasmessgeräte am unteren Ende ihrer Empfindlichkeit arbeiten und die Bedingungen unter Tage (Volumen, Verteilung der Gase) nur schwer reproduzierbar zu gestalten sind.

In Abbildung 7-25 und Abbildung 7-26 sind die VoD's der Sprengtests dargestellt. Aus den Diagrammen kann abgelesen werden, dass die Startgeschwindigkeit der ULD – Probe besser ist als die der Nullprobe. Bei der Endgeschwindigkeit erreichen beide ANFO – Sprengstoffe gleiche Werte.

**Abbildung 7-25 VoD herkömmlichen ANFO - Sprengstoffs**

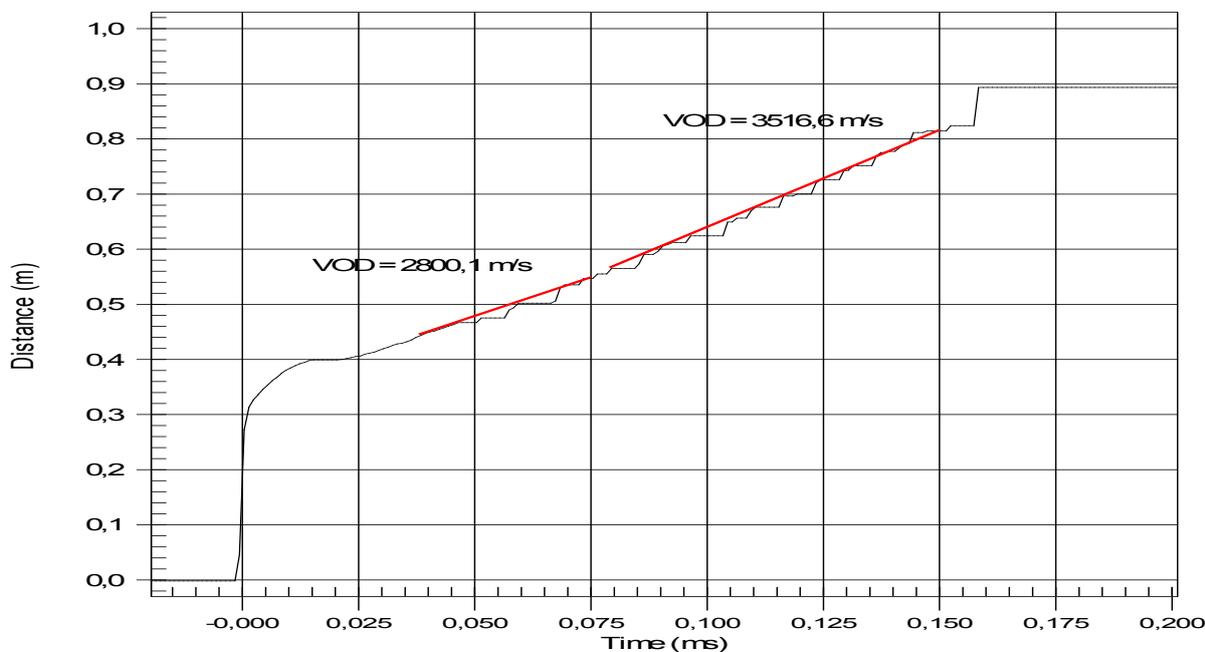
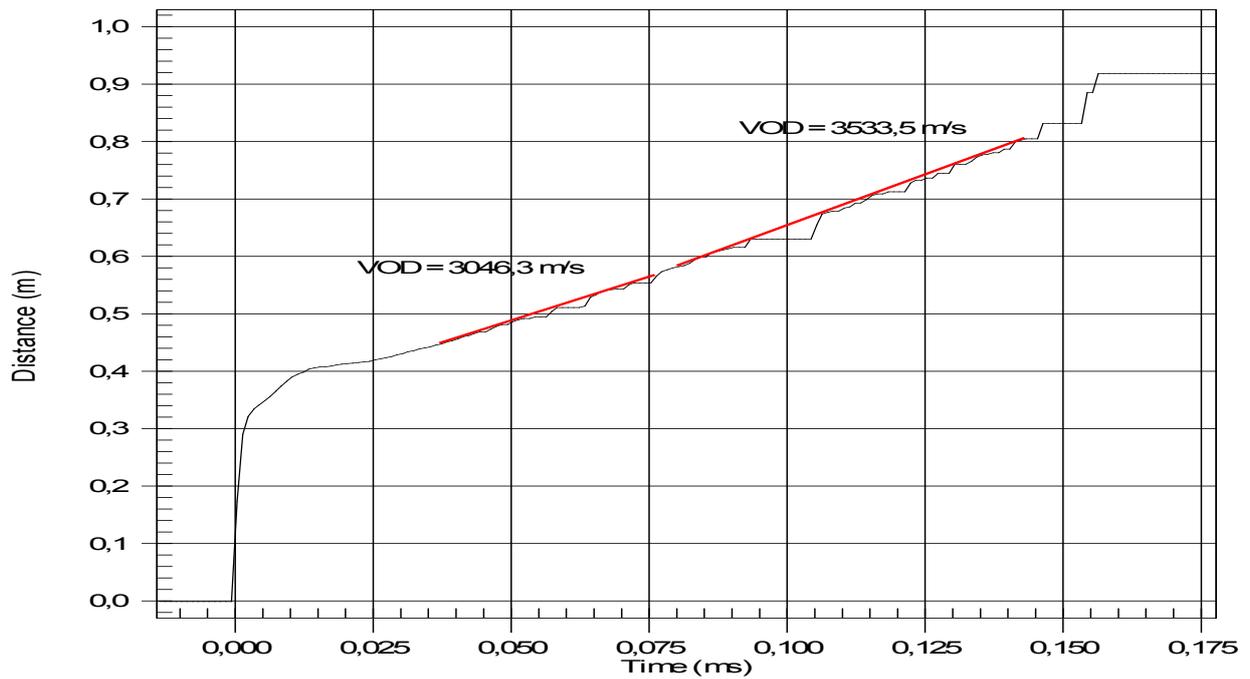


Abbildung 7-26 VoD von ULD 2



Die bisher durchgeführten Tests lassen keine abschließenden Aussagen zu und es müssen, zur Bestätigung der Verbesserung der Sprengeigenschaften, ausführlichere Untersuchungen als bisher möglich, durchgeführt werden.

## 7.8 Rotation zur Blasengrößenminimierung

Die Ergebnisse der Sprengversuche lassen den Schluss zu, dass bislang nicht genügend oder nicht hinreichend kleine Gasblasen induziert werden konnten.

Wie die Literatur [23] zeigt, kann mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Blasendurchmesser reduziert werden. Allerdings ist dies in den meisten technischen Prozessen, die einer Begasung bedürfen, nicht ohne weiteres möglich. Darüber hinaus bedeutet eine hohe Strömungsgeschwindigkeit auch eine leistungsstarke (zumeist Kreisrad-) Pumpe, die wiederum Scherkräfte und damit mechanische Belastung in den Prozess einbringt. Dies würde beispielsweise bei der Begasung in Fermentationsprozessen die Zellen abtöten.

Es wurde daher nach Alternativen zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit gesucht und die Lösung in der Eigenrotation der Membranscheiben vermutet. Die Rotation erhöht die Scherkräfte an der Membranoberfläche beträchtlich, ohne dabei das zu begasende Medium mechanisch zu belasten. Die Blasengröße sollte darüber hinaus mit der Rotationsgeschwindigkeit einstellbar sein. Eine Abschätzung der an der Membranscheibe anliegenden Geschwindigkeiten kann mit Formel 7-2 und Formel 7-3 getroffen werden.

### Formel 7-2 Berechnung der Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = 2\pi \cdot n \quad T = \frac{1}{n} \quad [\omega] = \frac{1}{s} = \text{Hz} \quad [n] = [f] = \frac{1}{s} = \text{Hz}$$

### Formel 7-3 Berechnung der Bahngeschwindigkeit

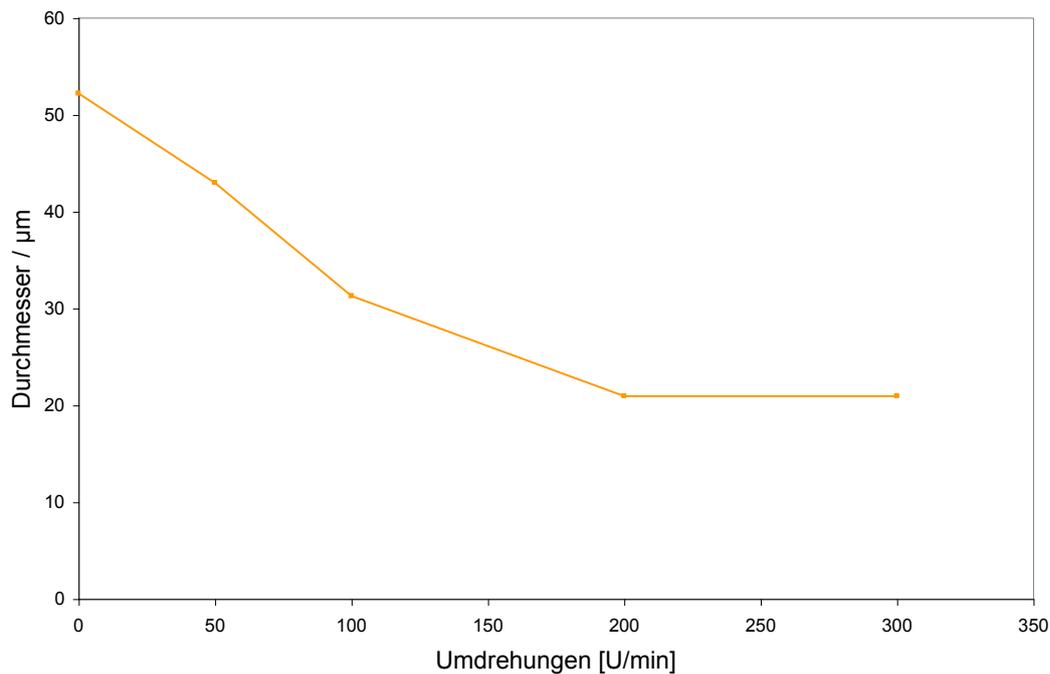
$$v = \frac{s}{t} = \frac{2\pi r}{T} = \omega \cdot r$$

Die Ermittlung der Bahngeschwindigkeit für die Rotation mit 200 U/min ergibt:

- Minimalgeschwindigkeit bei 200 U / min 37 cm / s
- Maximalgeschwindigkeit bei 200 U / min 157 cm / s

In Abbildung 7-27 ist der mittlere Blasendurchmesser in Abhängigkeit von der Drehzahl aufgetragen. Es handelt sich wieder um Wasser bei einem Fluss von 750 L/h, 500 ppm oberflächenaktiver Substanz, der Gasfluss beträgt 1600 Ncm<sup>3</sup>/h.

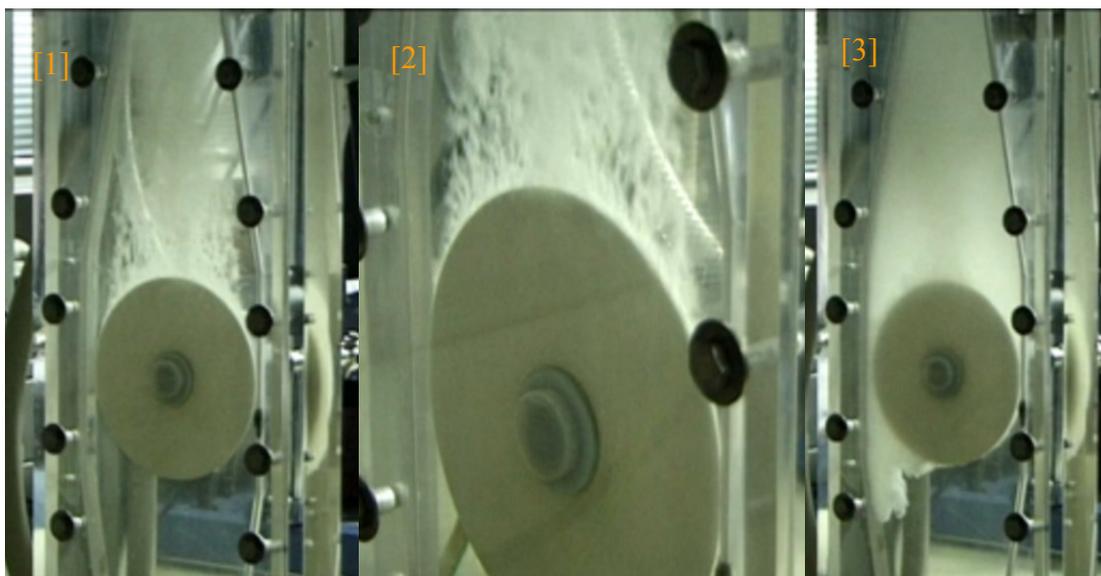
Abbildung 7-27 Abhängigkeit der Blasengröße von der Rotationsgeschwindigkeit



Aus diesem Diagramm wird deutlich, dass bereits eine Rotation mit 200 U/min ausreicht, um den mittleren Blasendurchmesser von 52 auf 21  $\mu\text{m}$  abzusenken.

Wiederholt man den in Kapitel 7.4 beschriebenen Test zur Messung der Aufstiegs- geschwindigkeit von Gasblasen in einem Messzylinder, dauert es nun anstelle von ca. 30 Sekunden mehrere Minuten bis zur Klärung der Flüssigkeit. Mit dieser Innovation kann es gelingen, die Ammoniumnitratschmelze noch effektiver zu begasen, da sich die beschriebene Limitation der Gasmenge pro Scheibe aufhebt und darüber hinaus der mittlere Blasendurchmesser drastisch abgesenkt wird.

Abbildung 7-28 Blasenbild an der Membranscheibe ohne [1], vergrößert [2] und mit Rotation [3]



Der in Abbildung 7-28 gezeigte, funktionierende Prototyp der Miniplant mit den dargestellten Bildern ohne und mit Rotation verstärkt die oben beschriebenen Fakten eindrucksvoll.

## 8 Diskussion der Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden ausgewählte Ergebnisse diskutiert und ihre Bedeutung für die Dissertation dargestellt.

### 8.1 Vergleich der Membranen

Nachdem in Kapitel 5 die Wahl auf die Gaseinleitung durch eine Membran gefallen war, wurde versucht dieses Verfahren an die Technikumsanlage anzupassen. Während das in Kapitel 6.2 besprochene Problem der Undichtigkeit der Rohrmembranen in enger Zusammenarbeit mit dem Hersteller noch behoben werden konnte, bedeuteten die in den Versuchen mit dem Passstück auftretenden strömungsmechanischen Probleme, die die Ausbildung großer Blasen zur Folge hatten, das Ende der Versuche mit diesen Membranen. Die Rohreinbaumembranen sind demnach nicht dazu geeignet, Blasen einer einheitlichen Größenverteilung zu erzeugen.

Der Übergang auf Membranscheiben mit der vorgelagerten Charakterisierung des Ausgangsmaterials zeigte deutlich, dass der Oberflächenbeschaffenheit bei der Erzeugung sehr kleiner Gasblasen eine wichtigere Rolle zukommt als der Porengröße des Materials. Durch die im Verlauf dieser Arbeit charakterisierten Scheiben und der dabei gewonnenen Erkenntnisse kristallisierte sich heraus, dass vor allem die Homogenität der Membranstruktur und damit der gleichzeitige Zugang zu allen Poren entscheidend ist, wenn Blasen einer engen Größenverteilung erzeugt werden sollen. Eine weitere wichtige Größe ist der an der Membran anliegende Vordruck, der immer in der Nähe des Bubble Points liegen sollte, da sonst nicht die minimale mögliche Blasengröße erzeugbar ist. Die Verbesserung der Blasengrößenverteilung bei Anströmung und unter Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen erfolgte wie erwartet, war jedoch umso ausgeprägter, je besser das Membranscheiben-ausgangsmaterial beschaffen war. Die Membranscheiben sind also hervorragend dazu geeignet, Gasblasen einer engen Größenverteilung zu erzeugen.

### 8.2 Miniplant und Technikumsanlage

Downscaling gewinnt in der Chemischen Industrie immer größere Bedeutung, weil es notwendig wird, mit bereits vorhandenen Anlagen neue höherwertige Produkte zu erzeugen. Da Versuche zur optimalen Prozessführung in Großanlagen unter Umständen sehr teuer und aufwändig werden können, wird versucht in Technikumsanlagen und mit Miniplants das Geschehen in den Großanlagen abzubilden.

Die Technikumsanlage, die eine strömungsmechanische Nachbildung der großtechnischen Ammoniumnitratanlage darstellt und die Miniplant sind geeignete Hilfsmittel, um Vorhersagen über das Verhalten der großtechnischen Ammoniumnitratanlage treffen zu können. Die Miniplant stellt darüber hinaus ein gelungenes Downscaling der großen Anlage dar.

In der vorliegenden Arbeit dienen die beiden Anlagen dazu, Aussagen zur Entstehung und Stabilität von Mikrogasblasen in strömenden Medien treffen zu können. Die Anlagen sowie ihre Adapter zum Einbau der Membranen sind aufgrund ihrer strömungsmechanischen

Eigenschaften ausgezeichnet dazu geeignet und bedürfen somit auch keiner weiteren Optimierung hinsichtlich ihrer Strömungsgeometrie. Beide Anlagen weisen Möglichkeiten der Parametervariation auf. Dadurch lassen sich auch über die Problemstellung der Dissertation hinausgehende Fragestellungen zur Begasung strömender Medien mit unterschiedlichen Gasen untersuchen.

Die Miniplant ist zusätzlich durch den Einsatz des transparenten Materials weiterführend verwendbar. Dazu zählt beispielsweise die Möglichkeit der Kalibrierung von Ultraschall – Doppler – Durchflussmessgeräten, die zur Blasendetektion genutzt werden können.

Die erzielten Ergebnisse zur Blasengröße- und Verteilung lagen im angestrebten Rahmen und die Versuche zur Wanderungsgeschwindigkeit der Blasen zeigten, dass der Übergang auf Ammoniumnitratschmelze schnell von Erfolg gekrönt sein sollte.

### 8.3 Schmelzeversuche und Auswertung

Der bisher beschrittene Weg zur Verbesserung der Eigenschaften von porösem Ammoniumnitrat war die Beeinflussung des Prill- und Kristallisationsprozesses durch verbesserte Prillhilfsmittel. Es gelang dabei, die normale Kristallisation und die damit verbundene Ausbildung von großen Kristallstrukturen fast vollständig zugunsten sehr kleiner Kristallite zu unterbinden. Zusätzlich wurde der Trocknungsprozess optimiert. Mit diesen Maßnahmen gelang es, ausgehend von einem Schüttgewicht von  $0,74 \text{ g/cm}^3$ , so genannte Low Density Qualitäten mit einem Schüttgewicht von  $0,68 \text{ g/cm}^3$  herzustellen. Zahlreiche Versuche, die Qualität über weiter optimierte Prillhilfsmittel zu verbessern, waren nicht erfolgreich. Deshalb wurde versucht, Gasblasen in Ammoniumnitratschmelze einzubringen und in Prills einzuschließen, um weitere Fortschritte zu erzielen.

Die bei den Schmelzeversuchen erhaltenen Prills wiesen signifikante Veränderungen zu den bisher bekannten Low - Density – Qualitäten auf. Dazu gehören neben der Erniedrigung des Schüttgewichts um bis zu 5%, die Erhöhung von Ölaufnahme und Porosität sowie die Verschiebung im Kornspektrum. Nicht exakt quantifizierbar sind eine geringere Staubbelastung in der Ammoniumnitratanlage, eine bessere Ölverteilung und eine insgesamt rundere Form der Prills. Negativ zu erwähnen ist die, allerdings auch erwartete Abnahme der Kornhärte um bis zu 10%.

Bei der Auswertung der Versuche fällt auf, dass es ab ca. 2 Vol% Gaszugabe wieder zu einer Zunahme des Schüttgewichtes kommt. Dies ist dadurch zu erklären, dass der pro Scheibe mögliche Gaseintrag mit definierter Größenverteilung limitiert ist. Offensichtlich wird er ab ca. 2 Vol% überschritten und es kommt zur Ausbildung größerer und damit zur Schüttgewichtsreduktion ungeeigneter Blasen.

Neben den erreichten Verbesserungen musste geprüft werden, ob die Methode auch für den großtechnischen Einsatz, das heißt im Kilotonnen – Maßstab geeignet ist. Die bisher produzierte Menge von ca. 500 t Ammoniumnitrat und die Tatsache, dass eine Beschädigung der Membranscheiben bisher nur erfolgte wenn Absperrarmaturen defekt waren, zeigt, dass es möglich ist, auf diesem Weg große Mengen Ultra – Low - Density Ammoniumnitrat zu erzeugen.

Neben den oben genannten Daten wurden auch REM – Aufnahmen der Prills angefertigt. In diesen Aufnahmen konnten sowohl Gasblaseneinschlüsse im Bereich von ca. 70 - 100  $\mu\text{m}$  als

auch im unteren  $\mu\text{m}$  – Bereich dokumentiert werden. Der Nachweis der Blasen zwischen 30 – 60  $\mu\text{m}$  ist allerdings noch nicht in ausreichendem Maß gelungen. Dafür gibt es zwei denkbare Erklärungen: an der Bruchstelle in den untersuchten Prills gab es zufällig keine Blasen dieses Größenbereichs oder diese Blasen wanderten in die Zwischenkristallstruktur, was auch das Phänomen der Verschiebung des Kornspektrums und die gleichmäßigere Rundheit der Prills erklären könnte. Gleichzeitig bedingt dies aber, dass die Blasen nicht als so genannte Hot Spots bei der Sprengung zur Verfügung stünden.

Aus der Verwendung der Emulsionssprengstoffe ist bekannt, [1] dass Blasen mit einer Größe von 20 - 30  $\mu\text{m}$  die Detonationsenergie am effektivsten weiterleiten. Da der Nachweis dieser Blasen nicht gelungen ist, kann erwartet werden, dass es keine signifikanten Veränderungen bei der Detonationsgeschwindigkeit geben wird.

Die im vorhergehenden Abschnitt geäußerte Vermutung wurde durch die Sprengtests weitestgehend bestätigt. Die Sprengeigenschaften und Schadgaskonzentrationen verbessern sich zwar, aber nicht signifikant. Damit ist es also gelungen, die primären Eigenschaften von Ammoniumnitrat zu verbessern und gleichzeitig die ANFO - Eigenschaften mindestens konstant zu halten. Die Auswertung von inzwischen durchgeführten Sprengtests in einer anderen Mine bestätigen sogar, dass die Schadgaskonzentrationen bei Sprengungen mit ULD - Ammoniumnitrat gesunken sind. Diese Tests wurden von einem der größten deutschen Sprengstoffhersteller durchgeführt, der auch gleichzeitig den größten Abnehmer für das Erzeugnis darstellt. Damit hat das neu entwickelte Produkt den entscheidenden Praxistest bestanden.

## 8.4 Rotation der Scheiben

Wie in Kapitel 8.3 diskutiert, ist der pro Membranscheibe mögliche Gaseintrag mit Blasen einer engen Größenverteilung begrenzt. Die Höhe dieser Grenze ist abhängig von der an der Scheibe anliegenden Strömungsgeschwindigkeit. Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit hat aber auch eine Erhöhung des Volumenstroms zur Folge, so dass der volumenbezogene Gaseintrag nicht verbessert werden kann.

Die Lösung dieses Problems liegt in der lokalen Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit an der Membranscheibe. Dies wird realisiert, indem die Membranscheibe in eine Rotation versetzt werden. Die Geometrie der Scheibe ist zudem strömungsmechanisch vorteilhaft, da sie, wie in den Versuchen zu sehen ist, kaum Verwirbelungen verursacht.

In den vorherigen Experimenten zur Blasenherzeugung war es gelungen, Gasblasen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 50  $\mu\text{m}$  zu erzeugen. Wie die Auswertung der bisherigen Schmelzeversuche zeigt, sind diese Gasblasen dazu geeignet, die primären Eigenschaften der Ammoniumnitratprills zu verändern, ohne jedoch die Sprengeigenschaften wesentlich zu verbessern. Mit der vorliegenden, erfolgreich in der Miniplant implizierten Rotation der Scheiben konnte der mittlere Durchmesser von 50 auf 21  $\mu\text{m}$  gesenkt werden. Darüber hinaus erhöhte sich der mögliche

Gaseintrag pro Scheibe. Der durchführbare, wenn auch technisch komplizierte, Übertrag dieser Methode auf Ammoniumnitratschmelze sollte dann die primären Eigenschaften von Ammoniumnitratprills noch weiter verbessern und auch bei den Sprengeigenschaften die erhofften signifikanten Fortschritte bei Brisanz und Schadgasmengen liefern.

## 8.5 Vergleich der Apparaturen

Tabelle 8-1 Vergleich der Apparaturen

Parameter	Charakterisierungszelle	Miniplant	Technikumsanlage	Schmelzeanlage
Druck	feststehend (statischer Druck der Wassersäule)	0 – 1,0 bar	0 – 2 bar	0,20 – 0,35 bar
Temperaturbereich	Raumtemperatur	20 – 75 °C	20 – 90 °C	140 – 150 °C
Umlaufmenge Flüssigkeit	0	0,1 – 1 m <sup>3</sup> /h	2 – 25 m <sup>3</sup> /h	6 m <sup>3</sup> /h
Scheibenzahl	1	1	10	10
Strömungsgeschwindigkeit	0	0,1 – 10 cm/s	2,0 – 27,3 cm/s	6,5 cm/s
Bahngeschwindigkeit bei Rotation	--	37 – 157 cm/s	--	--
Erreichbare mittlere Blasengröße	80 µm	52 - 21 µm	47 µm	55 µm
Möglichkeit Prillierung	nein	nein	nein	ja
Transparenter Versuchsaufbau	ja	ja	teilweise	nein

## 9 Ausblick

Die aufgezeigten Ergebnisse lassen die großtechnische Begasung von Ammoniumnitratschmelze zu. Die gegen Ende der Dissertation gefundene Möglichkeit zur entscheidenden Reduzierung der Blasendurchmesser durch Rotation der Gaseintragsmembran muss in jedem Fall durch weitere Versuche unterlegt und für eine technische Applikation entwickelt werden, um weitere signifikante Verbesserungen der Sprengeneigenschaften vom so zugänglichen ULD - ANFO zu erzielen.

Sowohl die Begasung von Ammoniumnitratschmelze mit feststehenden mikroporösen Membranen, als auch der Gaseintrag mit rotierenden Membranscheiben ist patentrechtlich geschützt. [36]

Die während dieser Arbeit entwickelte Charakterisierungsanlage für die Membranscheiben wird weiter optimiert und es konnte damit bereits das nächste Drittmittelprojekt eingeworben werden, das auf die Weiterentwicklung der Membranscheiben hinsichtlich der Optimierung der Blasengrößen- und Verteilung abzielt.

Während der Tests verschiedener Gase in der Miniplant fiel weiterhin auf, dass es möglich ist, entsprechende Rotation der Scheibe vorausgesetzt, z.B. Kohlenstoffdioxid blasenfrei in Lösung zu bringen. Im Rahmen von Diplomarbeiten sollte versucht werden, den Karbonisierungsprozess in der Getränkemittelindustrie, von einem Druckprozess zu einem drucklosen Prozess zu entwickeln. Entsprechende Gespräche mit einem großen Coca Cola Franchise – Nehmer sind bereits angestoßen.

Darüber hinaus ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Dies beginnt bei der Flotation, bei der es dann zukünftig möglich wäre, die Blasengröße an die zu transportierenden Schmutzpartikel anzupassen, bis hin zur Abwassertechnik, die mit einer im Vergleich zum Stand der Technik, äußerst preiswerten Belüftungsanlage versehen werden könnte. In der Abwassertechnik ergäbe sich auch erhebliches Einsparpotential bei der Ozonisierung, denn ein gezielt steuerbarer Gaseintrag würde die Erzeugung nur des tatsächlich benötigten Ozons aufgrund der nur noch geringen Verluste erlauben.

Weitere Forschungsmöglichkeiten ergeben sich durch die prinzipielle Eignung der Scheiben zur Erzeugung feinsten Blasen bzw. Tropfen. Daraus folgt, dass es auch möglich sein muss, feinste Suspensionen herzustellen, die im Vergleich mit konventionellen Methoden eines sehr geringen spezifischen Energieeintrags bedürfen.

## 10 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation hatte das Ziel, ein großtechnisch anwendbares Verfahren zur Herstellung eines schüttgewichtsreduzierten Ammoniumnitrats durch den Einschluss von Mikrogasblasen in Ammoniumnitratprills als Rohstoff eines in seinen Eigenschaften verbesserten ANFO – Sprengstoffes zu entwickeln.

Die in einer vorangegangenen Diplomarbeit [3] entwickelte Methode zur Messung kleiner Partikel in schnell strömenden Medien konnte erfolgreich auf den Einsatz in technischen Umgebungen angepasst werden. Die dafür neu entworfene vibrationsresistente Durchflusszelle wurde erfolgreich getestet und ist für Messungen in aggressiven Medien wie Ammoniumnitratschmelze bestens geeignet. Die Weiterentwicklung der Miniplant [3] ermöglicht die Überprüfung verschiedener Methoden zur Gasblasenerzeugung. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde die Gasblasenerzeugung mit Membranen als erfolgversprechendste Methode gewählt. In Vorversuchen wurden Membranscheiben gefunden, mit denen die Erzeugung stabiler Gasblasen mit mittleren Durchmessern von 50  $\mu\text{m}$  und einer engen Größenverteilung in Wasser bzw. Ammoniumnitrat – Harnstoff – Lösung möglich ist. Versuche zur Stabilität und Wanderungsgeschwindigkeit der erzeugten Gasblasen zeigten, dass sich diese mit einer Geschwindigkeit von nur 1 mm/s bewegten, womit ein Einschluss der Blasen während des Prillprozesses wahrscheinlich ist.

In einem ungenutzten Anlagenteil der YARA Rostock wurden die notwendigen Up Scaling Versuche durchgeführt. Die vorrausschauende Ausstattung der Technikumsanlage mit auch für den Einbau in die großtechnische Ammoniumnitratanlage geeigneten Passstücken ermöglichte das schnelle Up Scaling in die Produktionsanlage. Das erfolgreich getestete Begasungsmodul wurde dauerhaft in die großtechnische Ammoniumnitratanlage integriert und seitdem regelmäßig für Schmelzebegasungstests genutzt. In 5 Monaten wurden bisher bereits über 500 t des schüttgewichtsreduzierten Ammoniumnitrats produziert.

Die zwischenzeitlich patentierte [36] Begasung von Ammoniumnitratschmelze mit mikroporösen Membranen erreicht die geforderten Vorgaben einer Reduzierung des Schüttgewichtes um bis zu 5% von 0,68 auf 0,65  $\text{g/cm}^3$  unter Zunahme von Porosität und Ölaufnahme. Die Aufnahme von REM - Bildern belegen den Blaseneinschluss in die Prillstruktur. Es muss jedoch festgestellt werden, dass die zur Verbesserung der Brisanz der Sprengung notwendigen Blasen zwischen 20 – 40  $\mu\text{m}$  nicht in ausreichender Menge nachgewiesen werden konnten. Die Auswertung der Sprengtests bestätigt jedoch für ULD – Ammoniumnitrat mindestens die gleiche Sprengkraft wie für herkömmliches Ammoniumnitrat.

Mit der ebenfalls zum Patent angemeldeten Rotation der Membranscheiben ist es gelungen, die erzeugbaren Blasendurchmesser von durchschnittlich 50 auf 20  $\mu\text{m}$  zu reduzieren.

In dieser Dissertation konnten somit alle in der Zielstellung formulierten Vorgaben erreicht bzw. übertroffen werden. Es ist nicht nur gelungen, ein ULD – Ammoniumnitrat zu entwickeln, sondern darüber hinaus dessen Herstellungsprozess zu patentieren. Die mittels rotierender Membranen möglichen sehr kleinen Blasen eröffnen zusätzlich ein breites Anwendungsspektrum: beim Karbonisieren, der Sauerstoffsättigung von Bioreaktoren bzw. bei Belüftungsanwendungen in der Abwassertechnik.

Damit konnte ein weiterer fortschrittlicher wie innovativer Prozess aus der engen Zusammenarbeit zwischen Universität und Industrie etabliert werden.

## 11 Literatur

- 1 Wiley-VCH Verlag. (2002). Industrial Explosives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. DOI: 10.1002/14356007.a10\_143
- 2 <http://www.salzwerke.de/> (2003)
- 3 Höpfner, D, Verfahrensentwicklung für ULD – Ammoniumnitrat, Diplomarbeit, Rostock, (2003)
- 4 Giavani T, Bildsoe H, Skibsted J, Jakobsen HJ. (2002). N-14 MAS NMR spectroscopy and quadrupole coupling data in characterization of the IV <-> III phase transition in ammonium nitrate. Journal of Physical Chemistry B 106 (11): 3026-3032
- 5 Kestila E, Valkonen J. (1994). DSC Studies on the effect of particle-size on ammonium nitrate at temperatures between 25-degrees-C and 100-degrees-C. Thermochemica Acta 233 (2): 219-222
- 6 Davey RJ, Ruddick AJ, Guy PD, Mitchell B, Maginn SJ, Polywka LA. (1991). The IV-III polymorphic phase-transition in ammonium nitrate a unique example of solvent mediation Journal of Physics D-Applied Physics 24 (2): 176-185
- 7 Ruzicka S. (1996). Ammoniumnitrat-Chemie und Praxis. <http://members.aon.at/tb-ru/an/an00.htm#literatur>
- 8 Wiley - VCH Verlag. (2002). Ammonium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. DOI: 10.1002/14356007.a02\_243
- 9 Filipescu L, Meghea A, Zaharia A. (1992). EPR Study of additive controlled crystallisation of ammonium nitrate. Revue Roumaine de Chimie 37 (8): 927-938.
- 10 Filipescu L, Becherescu C, Radovici C, Doca I, Vasilescu G, Mocioaca G, Florea S. (1992) Nucleative prilling of ammonium nitrate. Revue Roumaine de Chimie 37 (7): 777-784
- 11 Sorescu DC, Thompson DL. (2001). Classical and quantum mechanical studies of crystalline ammonium nitrate. Journal of Physical Chemistry A 105 (4): 720-733
- 12 Yara Rostock. Qualitätshandbuch Labor, DOKSL – 031 – (Ammoniumnitrat Porös Standard) - Spezifikation(2002)
- 13 Miyake A, Takahara K, Ogawa T, Ogata Y, Wada Y, Arai H. (2001). Influence of physical properties of ammonium nitrate on the detonation behaviour of ANFO. Journal of Loss Prevention in the process Industries. 14 (6): 533-538
- 14 Fischer, S, Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen, Dissertation TU München. (2001)
- 15 Fox, F. E., Herzfeld, K. F.: Gas Bubbles with Organic Skin as Cavitation Nuclei. J. Acoust. Soc. Am. 26, (1954), S. 984-989

- 16 Sada, E., Himmelblau, D. M.: Transport of Gas Through Insoluble Monolayers. *AIChE J.* 13 (5), **(1967)**, S. 860-865
- 17 Liepe, F.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden. Teil 4: Stoffvereinerung in fluiden Phasen, 1. Aufl.. VCH - Verlagsgesellschaft, Weinheim, **(1988)**
- 18 Roth, T.: Verminderung des Stoffübergangs an wässrigen Oberflächen durch grenzflächenaktive Stoffe. Dissertation. Karlsruhe, **(1986)**
- 19 Yount, D. E. et al.: Stabilization of Gas Cavitation Nuclei by Surface Active compounds. *Aviation, Space, and Environmental Medicine* 48 (3), **(1977)**, S. 185-191
- 20 Yount, D. E., Strauss R. H.: Bubble Formation in Gelatin: A Model for Decompression Sickness. *J. Appl. Phys.* 47 (11), **(1976)**, S. 5081-5089
- 21 Yount, D. E., Yeung, C. M., Ingle, F. W.: Determination of the Radii of Gas Cavitation Nuclei by Filtering Gelatin. *J. Acoust. Soc. Am.* 65 (6), **(1979)**, S. 1440-1450
- 22 Yount, D. E.: On the Evolution, Generation and Regeneration of Gas Cavitation Nuclei. *J. Acoust. Soc. Am.* 71 (6), **(1982)**, S. 1473-1481
- 23 Palanchon P, Klein J, de Jong N, **(2003)**. Production of standardized air bubbles: Application to embolism studies *Review of Scientific Instruments* Volume 74, Number 4 S.2556 - 2563 (2003) DOI: 10.1063/1.1561596
- 24 WO 01/36330 A1. (Sasol Chemical Ind Ltd.). Method of reducing density by meaning of gas-generating agent **(2001)**
- 25 Yara Rostock. Qualitätshandbuch Labor, DOKSL - 042 – (AHL) - Spezifikation. **(2002)**
- 26 Sony. User`s Guide. XCD X700. Version 1.0. **(2000)**
- 27 Rapp Optoelectronics. Bedienungsanleitung Xenon Blitzlampensystem JML C1. **(1997)**
- 28 National Instruments Corporation. NI 6013/6014 User Manual. **(2003)**
- 29 Martius H. V & C Katalog, Kapitel: Beleuchtung & Installation. **(2002)** .V. 406a, Online Version
- 30 <http://www.mikroskopie.de/kurse/navigation/dunkelfeld/kurs.htm>. **(2001)**
- 31 <http://www.micromod.de/> **(2003)**
- 32 [www.k-a-b.de](http://www.k-a-b.de), Kontaktorelement K 50-6; Einbauanleitung **(2004)**
- 33 [www.kerafol.com](http://www.kerafol.com) **(2005)**
- 34 Yara Rostock. Qualitätshandbuch Labor, DOKSL - 065 – (ATH 725) - Spezifikation. **(2003)**
- 35 Böswirth: Technische Strömungslehre - Lehr- und Übungsbuch, Vieweg, Braunschweig, 2. Auflage, **(1995)**
- 36 NO P04012, Method for producing porous ammonium nitrate, (YARA International) Höpfner D, Roehse W, Isaksen J, Nygaard E.C., Törl W, Kragl U, **(2004)**

