

Bericht des Herrn Dr. Geisel vom 18. März 1940.

- Zur Werkstofffrage der Harnstoff-Fabrik Op 283. I. Teil.-

Zur Werkstofffrage der Harnstoff-Fabrik Op 283. I. Teil.I. Schmelzekühler ¹⁾.

Die Lebensdauer dieses Apparats, der im wesentlichen aus einem verbleiten Hochdruckofenrohr von 5 600 mm Länge und 820 mm ϕ und aus einem Bündeleinsatz von 76 verbleiten druckfesten Kühlrohren besteht, war bisher unbefriedigend. Die 8 Kühler dieser Art sind von 1924 bis Oktober 1938 Simal - neu bzw. von der Ofenreparaturwerkstätte wieder hergestellt - in Betrieb genommen worden. Tafel 1 zeigt ein starkes Schwanken ihrer Betriebszeiten und damit der von ihnen erzeugten Tonnen Harnstoff. Kurz zusammengefasst

erreichten sie Betriebsstage: erzeugten sie to Harnstoff:
 zus. 3 879 zus. 190 736

und zwar:

	9 Tage	2 Stück		500 t	4 Stück
10 - 19 "	4 "	"	von 500	- 1000 t	4 "
20 - 29 "	5 "	"	" 1000	- 1500 t	16 "
30 - 39 "	18 "	"	" 1500	- 2000 t	12 "
40 - 49 "	17 "	"	" 2000	- 2500 t	13 "
50 - 59 "	16 "	"	" 2500	- 3000 t	13 "
60 - 69 "	10 "	"	" 3000	- 3500 t	8 "
70 - 79 "	6 "	"	" 3500	- 4000 t	5 "
80 - 89 "	-	"	" 4000	- 4500 t	2 "
90 - 99 "	2 "	"	" 4500	- 5000 t	2 "
100 - 109 "	-	"	" 5000	- 6500 t	-
110 - 119 "	-	"	" 6500	- 7000 t	1 "
120 - 130 "	1 "	"	" 7000	- 7500 t	1 "
	<u>81</u>				<u>81</u>

Ein Kühler hielt also im Mittel 47.9 Tage und erzeugte in dieser Zeit 2 355 t Harnstoff.

1) Der Schmelzekühler eines Harnstoffsystems hat die Aufgabe, die Reaktionswärme des aus Frischammoniak und Frischkohlenensäure sich bildenden Ammoncarbaminate abzuführen und das nicht umgesetzte, im Kompressor auf 110 atü gebrachte Ammoniak - Kohlenensäure - Kreislaufgemisch von etwa 240° auf 160° abzukühlen und zu kondensieren.

An Versuchen zur Aufklärung und Beseitigung dieses Mangels hat es im Laufe der Jahre nicht gefehlt. Das verwendete Blei wurde öfters untersucht, im Frischgas auf H_2S bzw. S gefahndet, der Kühler wurde daraufhin geprüft, ob er an der einen oder anderen Stelle eines neuen deutlichen Angriffs überlastet sei und es wurden dementsprechende Änderungen der Schmelzführung angeordnet u.s.w. Ein Erfolg wurde nicht erreicht, im Jahre 1937 - 38 setzte eine Reihe schlechter Kühler ein, allerdings unterbrochen von einem "sehr guten" mit 97 Betriebstagen. Ihm folgten nur ganz schlechte, sodass die Ofenreparaturwerkstätte mit unserem Verbrauch nicht mehr Schritt halten konnte und die in Bereitschaft stehenden Kühler fast alle aufgebraucht waren. (S. Bild 1 & 2).²⁾ Zu allem kam noch ein bisher im gleichen Ausmaße nicht gekannter Verschleiß der in Monel verlegten Hochdruckleitungen innerhalb der Autoklavenbatterie. Nach längerer Suche stellte sich heraus, dass eine vor wenigen Monaten versuchsweise eingeschaltete Lösungspumpe infolge fehlerhafter Bedienung Luft in den Kreislauf gebracht hatte. Nach Abstellung dieser Fehlerquelle blieben die vielen Monelausfälle aus und der Schmelzekühler erreichte wenigstens wieder 36 Betriebstage.

Hier stellten wir uns nun die Frage, ob vielleicht Sauerstoff schon immer schuld war an der kurzen Kühlerlebensdauer. Die Möglichkeit schien zunächst zwar gering in Anbetracht der Tatsache, dass die Hochdruckapparatur mit 110 atü, die Niederdruckapparatur mit 0.5 atü arbeitet, wodurch ein Eindringen von Luft unmöglich war. Wir prüften ausserdem Dampf, Presswasser, Frischammoniak und -Kohlensäure auf Sauerstoff. Nur in der Kohlensäure fanden wir davon am 5.10.38 geringe Mengen (0.045 %) ¹⁾. Das war zwar etwas mehr, als gelegentliche Analysen vom 15.11.30 (0.020 %) und aus 20.11.30 (0.010 %) ergeben hatten. Die Steigerung erschien uns aber zunächst doch zu geringfügig, als dass sie für die fraglichen Schäden verantwortlich gemacht werden konnte. Trotzdem wurde in dieser Richtung auf folgende Weise weitergesucht:

²⁾ Bild 1 & 2 zeigen den Einsatz des Schmelzekühlers 24 nach nur 26 Betriebstagen. Das 8 mm dick aufgetragene Blei ist stellenweise völlig bis auf das Eisenrohr wie abgeschmolzen.

¹⁾ Sein Vorhandensein war an sich bekannt. Er stammt von der Schwefel-Absorption, wo er zur Entfernung des Schwefels zugesetzt wird.

In der den Kühler verlassenden Schmelze wurde (elektrolytisch) Blei bestimmt, und gleichzeitig wurde der Sauerstoffgehalt der eingefahrenen Reinkohlensäure festgestellt. Schon nach wenigen Tagen zeigte sich ein deutlicher Zusammenhang, der in den Kurven von Tafel 2 und 3 klar zu ersehen ist: Je mehr Sauerstoff in der Reinkohlensäure, umso mehr Blei verlässt mit der Schmelze den Kühler.

In enger Zusammenarbeit mit der Schwefelabsorption wurde von nun an gesorgt, dass der dort an sich nötige kleine Sauerstoffüberschuss möglichst niedrig gehalten wird. Den Erfolg dieser Maßnahme zeigt einmal Tafel 4, in der Sauerstoff- und Bleigehalt in Monatsmittelwerten vom Oktober 1938 bis Februar 1940 ²⁾ aufgetragen sind. Er zeigte sich aber vor allem in der nunmehr rasch steigenden Lebensdauer der Schmelzekühler; auch jener die noch teilweise bei nicht kontrolliertem Sauerstoffgehalt gefahren waren.

66	Betriebstage	4 420 t	Harnstoff erzeugt
52	"	3 886 t	" "
79	"	5 493 t	" "
63	"	4 527 t	" "
111	"	6 978 t	" "
191	"	13 169 t	" "

Ein Kühler läuft noch mit 182 Tagen (11 686 t), einer ist unbeschädigt vorübergehend abgestellt mit 138 Tagen (8 121 t).

Chemismus des Angriffs.

Es bildet sich - offenbar unter hohem Druck ziemlich quantitativ - basisches Bleicarbonat (Bleiweiß) $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Es existiert ein amerikanisches, ohne Essigsäure arbeitendes Bleiweißverfahren (sog. Mildprozess), nach dem in den Aame Withe Lead and Color Works in Detroit seit 1906 gearbeitet wird. Atomisiertes Blei wird mit Luft unter niedrigem Druck verrührt ^{u. s. o.} in Bleihydroxyd übergeführt. Letzteres wird dann mit Kohlensäure behandelt.

2) Das leichte Ansteigen der Kurven im Dezember 1939, Januar und Februar 1940 ist auf die Erhöhung der Harnstoffproduktion zurückzuführen, der die Apparatur der Schwefelabsorption nicht völlig gewachsen ist, weshalb dort vorsichtigerweise ein etwas höherer Sauerstoffüberschuss gegenüber November 1939 eingestellt wird, damit ein Durchschlagen von H_2S verhindert wird.

Geringere Verschmutzung der Rührkolonnen:

Das bei unserem Prozess gebildete Bleiweiß ist zunächst in der Harnstoffschmelze gelöst. Letztere wird vom nicht umgesetzten Ammoncarbonat befreit in den sogenannten Rührkolonnen. Hierbei fällt das bas. Bleicarbonat grösstenteils aus und verschlechtert den Wärmeübergang der einzelnen Heizplatten der Kolonnen zunehmend. Mit der Erhaltung der Schmelzekühler sank natürlich auch der Anfall an bas. Bleicarbonat:

Rührkolonne:	Laufzeit:	behandelter Harnstoff in t :	ausgeräutes Bleicarbonat in t :	d.i. je to Harnstoff kg Bleicarbonat
5	24.8.38-19.11.38 also Zeit höchsten O - Gehalts	2 350	2.185	0.930
4	29.8.38-30.6.39	12 500	3.244	0.259
6	6.9.38-30.6.39	12 300	2.865	0.230
5	20.12.38-30.6.39	10 700	1.242	0.116

In der jetzigen Fahrzeit September 1939 - März 1940 musste noch keine Kolonne gesäubert oder zur Säuberung auseinander genommen werden.

Übrige Hochdruckapparatur. (verbleite Autoklaven, Hochdruckleitungen und Ventile aus Monel)

Tafel 5 bringt verschiedene Analysenreihen nicht nur der verbleite Schmelzekühler, auch die ganz mit Blei ausgekleidete Autoklavenbatterie, vor allem auch die Monel (Cu-Ni-) Hochdruckleitungen leiden durch Sauerstoff. Das zeigen die Analysenreihen der Tafel 5. Man sieht: fällt der O₂ der Kohlendensäure auf den 6.7ten Teil, so fällt der Bleigehalt der Schmelze an 9 verschiedenen Stellen des Schmelzewegs im Mittel auf den 3.4ten Teil, der Kupfergehalt auf den 7.9ten Teil, der Nickelgehalt auf den 8-ten Teil.

Seit Einführung der laufenden Kohlensäureüberwachung ist ganz deutlich auch eine erhebliche Ersparnis an den im Kriege besonders wertvollen Monel, das bisher bekanntlich ausschließlich aus Kanada zu beziehen war, erzielt worden, wenn auch der zahlenmässige Nachweis z.Zt noch nicht ganz einfach ist. ¹⁾

1) Der Rückgang der anfallenden Reparaturen lässt sich am einfachsten daraus ersehen, dass bei 3 im Betrieb befindlichen Systemen die gleiche Anzahl Reparaturschlosser zur Aufrechterhaltung des Betriebs genügt, die früher für 1 - 2 Systeme nötig war,

Seit 15.1.40 geht die komprimierte CO_2 durch einen neu aufgestellten Kontaktofen (mit +).

Z u s a m m e n f a s s u n g .

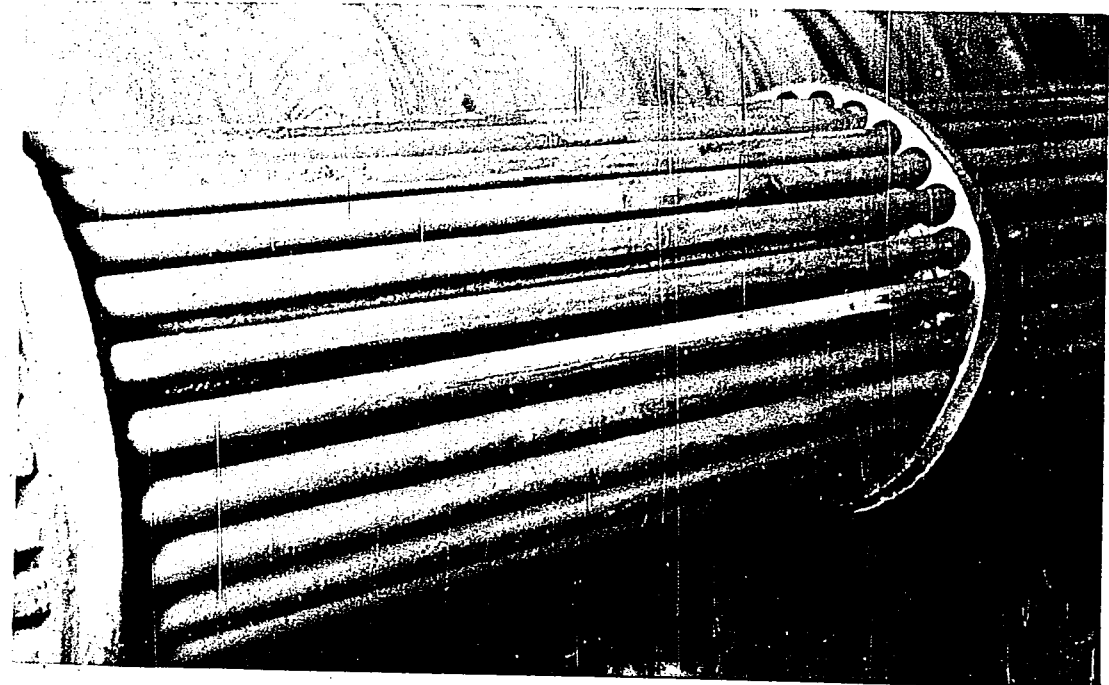
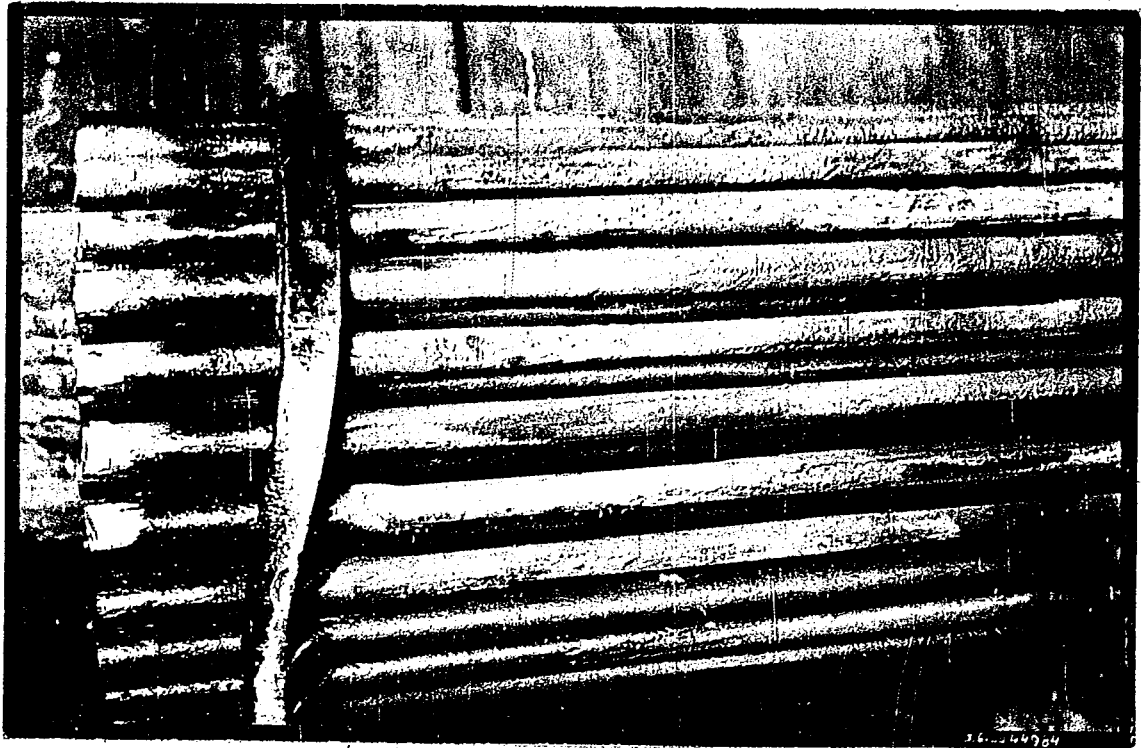
Durch Senkung des Sauerstoffgehalts der Reinkohlensäure auf etwa 0.01 % wurde es möglich, die Lebensdauer des sogenannten Schmelzekühlers um ein Vielfaches zu erhöhen und damit und damit ein langjähriges technisches Problem der Harnstoff-Fabrikation zu lösen.

Durch die gleiche Maßnahme werden auch die übrigen verbleibenden Teile, vor allem aber die in Monel ausgefüllten Hochdruckleitungen und Ventile weitgehend geschont, was für das aus Kupfer und Nickel, also aus in Deutschland seltenen Metallen, bestehende Monel von besonderer Bedeutung ist.

gez. Geisel

+) Regenerator), in dem bei etwa 250° die kleinen Mengen Sauerstoff mit in der Kohlensäure gleichfalls vorhandenem Wasserstoff zu Wasser umgesetzt und damit entfernt werden sollen. (Bericht hierüber folgt.)

8640



Schmelzekühler . Lebensdauer . Erzeugung.

8641

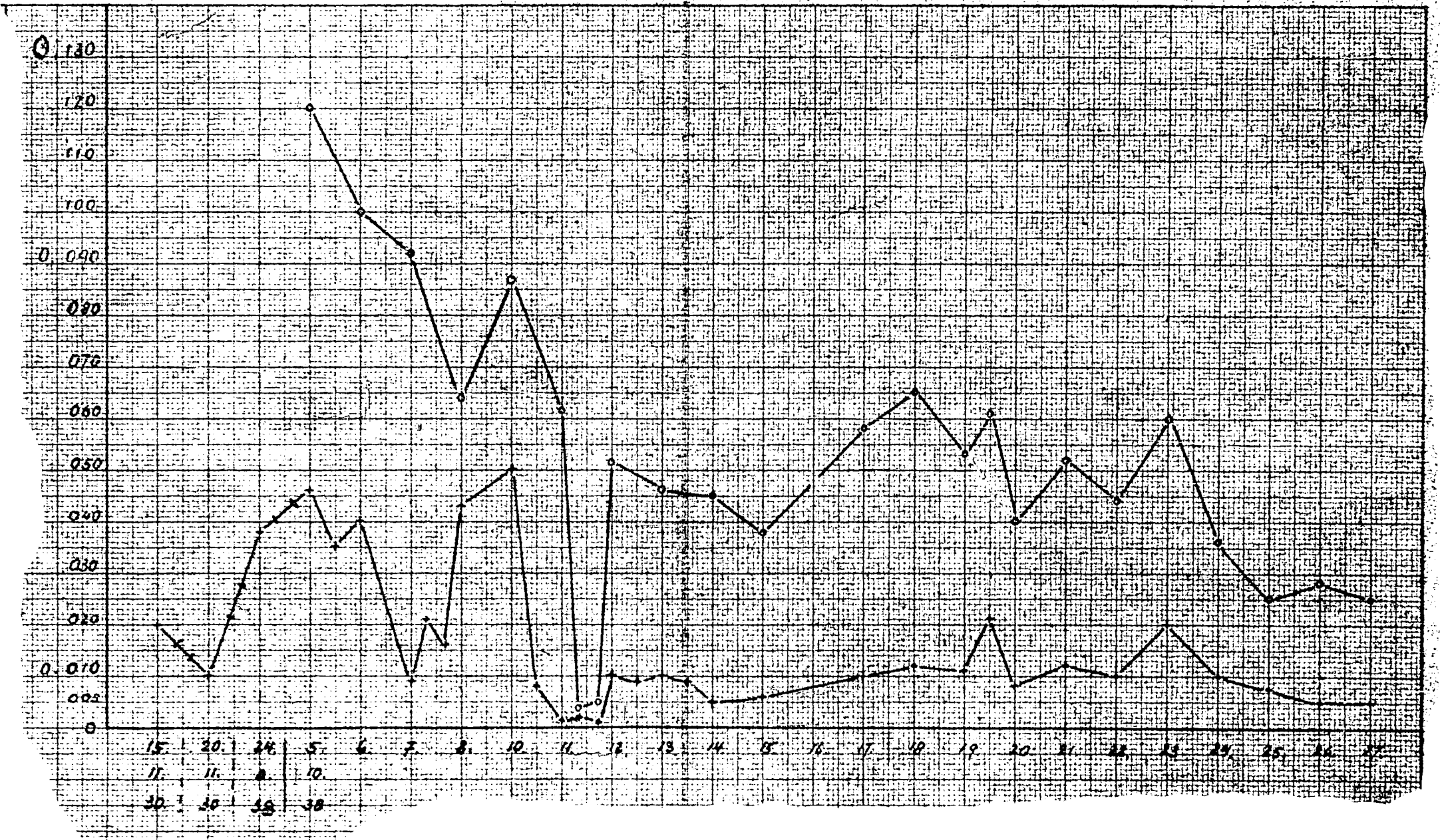
Nr.	21		22		24		25		26		27		28		30	
	Betr. Tage	to Ha	Betr. Tage	to Ha	Betr. Tage	to Ha	Betr. Tage	to Ha	Betr. Tage	to Ha	Betr. Tage	to Ha	Betr. Tage	to Ha	Betr. Tage	to Ha
1924			26 64 24 8	264 1373 640 235	69	1399	85	1590	37	1089	38	1241				
1925	30	737	13 1 37 40	577 27 1278 1390	55 38 60	1485 1155 1410	57 42	1640 1251	44 34	1325 1176						
1926			53	1600	53	1705	43	1410			58	1628	57	2110		
1928	46	2053	49 39	2208 1793			72	3153	64	2529	39 55	1645 2563	39 49	1773 2415		
1929	36 70	1835 2979	71	3787	73	2871	49 94	2347 4894	64 59	3497 3146	64	3233	56	2959		
1930/31	42 55	2730 3097	67 46 33	3356 2690 1857	56 45	2961 2170	70 53	3710 2817	56 48 31	3371 3128 1483	51	3007	50	2726	46 42	2434 2660
Dezember 1934/35	35	2112			125	6916							64 71	4048 4179	42	2284
1935/36									51	3934					62	3957
Mai-Okt. 1936	58	4692											12	971		
Mai-Nov. 1937			48	3889	26	1920					96	7387	38	2743		
1938	38	2701	30	2433	36	2497	27	2009	18	1233	25	1494	32 19	2312 1433		

% Dill i. d. Schmelze, bez. auf 100 g 1773 : o

% Sauerstoff i. d. Rein Kohlensäure : +

TAFEL 2

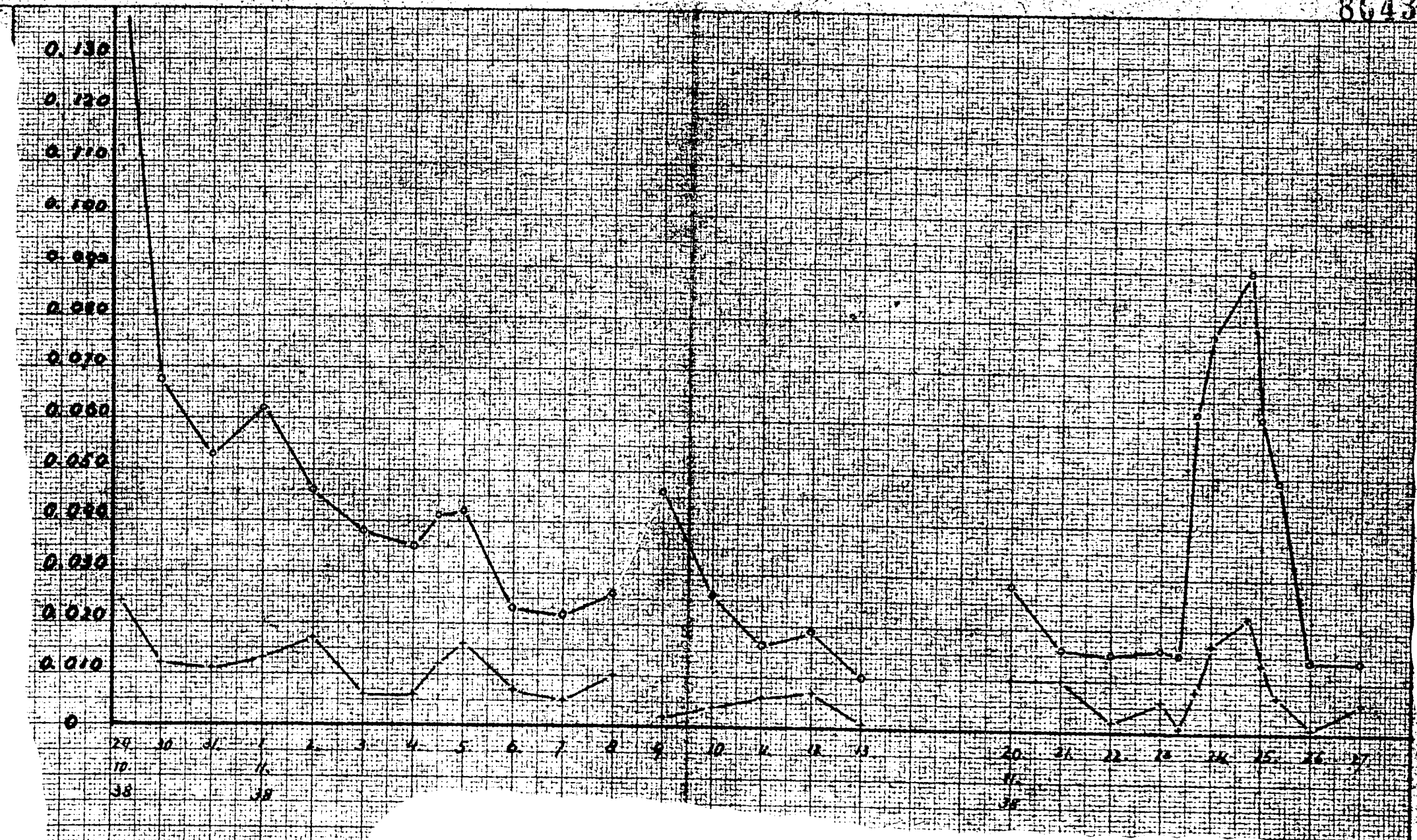
8642



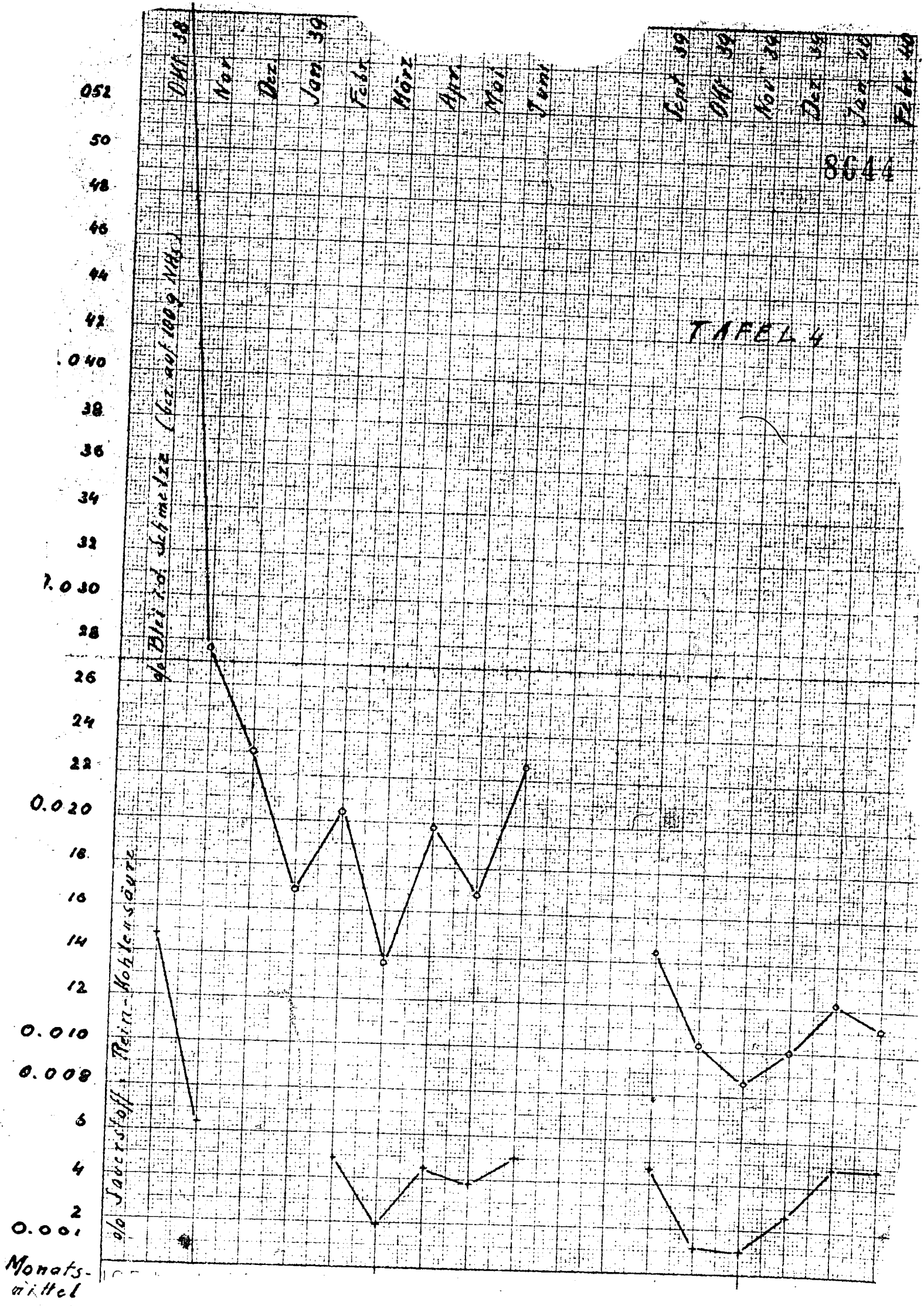
o/o Blei i. d. Schmelze, bez. auf 100 g NH_3 : ○
 o/o Sauerstoff i. d. Rein Kohlen säure: +

TAFEL 3

8643



f
 in Kupferabstellung



Monats-
mittel

Die Harnstoffschmelze enthält auf 100 g Ammoniak (freies und umgesetztes)

am: 30.8.38 11.2.39 noch 11.2.39 19.8.39

bei einem Sauerstoffgehalt der Reinkohlensäure von:	0.04 %			0.006 % (V.Z. 6.7 ^{*)})						noch 0.006 % (V.Z. 6.7)						0.004 % (V.Z. 6.7)						0.0 - 0.0012 % (V.Z. 3-33)								
	Milligramm Pb Cu Zn			V.Z. Cu	V.Z. Ni	V.Z. Pb	V.Z. Cu	V.Z. Ni	V.Z. Pb	V.Z. Cu	V.Z. Ni	V.Z. Pb	V.Z. Cu	V.Z. Ni	V.Z. Pb	V.Z. Cu	V.Z. Ni	V.Z. Pb	V.Z. Cu	V.Z. Ni	V.Z. Pb	V.Z. Cu	V.Z. Ni	V.Z. Pb	V.Z. Cu	V.Z. Ni	V.Z. Pb	V.Z. Cu	V.Z. Ni	
am Ausgang von:																														
Schmelzrückstand	101.0	1.1	2.1	10.3	Sp.		17.7	6.8	Sp.			19.4	6.8	Sp.			18.5	14.5	Sp.											
1. Autoklav	231.1	1.3	2.1	26.4	0.2	6.5	0.4	6.2	27.1	7.4	0.3	4.3	0.4	6.2	29.0	5.9	0.2	6.5	0.6	4.2	17.1	12.8	"							
"				26.6		0.3		0.4	27.8			0.2		0.5			17.4													
"	235.2	1.4	2.3	27.1	8.0	1.2	7	0.5	27.7	7.8	0.3	7	0.4	6.8			16.9	12.8	"											
"	227.2	1.4	3.1	26.1	8.5	0.7	8.0	0.5	28.2	8.1	0.4	3	0.5	6.2	28.0	8.1	0.2	4.5	0.2	6.2	18.3	14.5	"							
"	231.0	1.8	1.8	27.8	9.3	0.8	8.5	2.0	28.5								18.4	19.6	"											
6. "	243.0	6.3	22.8	31.4	7.7	0.9	7	2.4	29.5								17.3	16.9	"											
7. "	235.9	7.4	23.4	33.3	7.7	0.8	8.2	2.1	30.6								15.5	18.9	"											
8. "	299.0	9.1	20.9	34.3	8.4	1.0	9	2.7	31.5								12.3	16.3	0.3	40	0.6	46.7								
Destillierapparat	247.0	12.0	24.0	53.1	6.8	1.2	10	3.5	38					41.4	8.8	1.4	2.5	2.3	2.3	16.3	0.3	40	0.6	46.7						
Mittelwert der Reinkohlensäure					8.4		7.9		8.0				7.1		6.1		7.9		6.8		6.9									

*) V.Z. (Verhältniszahl) 6.7 bedeutet: Der Sauerstoff- (oder Pb, Cu, Ni) Gehalt ist auf den 6.7 Teil des Wertes vom 30.8.38 (und zwar desjenigen der gleichen Seite) gefallen.