

Beständigkeit von Werkstoffen gegenüber Ammonitrat-Harnstoff-Lösung

Dr. agr. habil. H. Jany, KDT/Dipl.-Ing. G. Wenzel/Ing. Gisela Hartkopf
VEB Ausrüstungen Agrochemische Zentren Leipzig

Der verstärkte Einsatz von Ammonitrat-Harnstoff-Lösung (AHL) als flüssiger N-Dünger in der Pflanzenproduktion zwingt zur Schaffung von Lagerkapazitäten in den Anwenderbetrieben bzw. in den agrochemischen Zentren (ACZ). Im Hinblick auf die Auswahl der Werkstoffe für Lagerbehälter und deren Zubehör sowie der Pflanzenschutztechnik zur Applikation ist die Korrosivität des Mediums AHL ein wichtiges Kriterium.

In umfangreichen Laboruntersuchungen im VEB Stickstoffwerk Piesteritz [1, 2, 3] wurden sowohl die Korrosivität von AHL gegenüber ausgewählten metallischen Werkstoffen und glasfaserverstärktem ungesättigtem Polyesterharz (GUP) untersucht als auch die korrosionsinhibierende Wirkung (Schutzwert) einer Anzahl dafür geeigneter chemischer Stoffe ermittelt. Im Zusammenhang mit der Prüfung von Kohlenstoffstahl St 38 kamen Doll, Peuker und Kluge [2, 3] zu dem Schluß, daß durch Zusatz eines Inhibitors in der Zusammensetzung 500 mg P_2O_5/l als Monophosphat, 250 mg P_2O_5/l als Tetranatriumdi-phosphat und 200 mg Sulfat/l ein solch günstiger Korrosionsschutzwert, gekoppelt mit Farblosigkeit und Niederschlagsfreiheit der Lösung, erreicht wird, daß einer Verwendung der Stahlmarke St 38 für Lagerbehälter zugestimmt werden kann. Gleichzeitig bestätigten sie die Beständigkeit von GUP gegenüber AHL unter den Bedingungen des gewählten Versuchsansatzes.

Ergänzend zu den Untersuchungen im VEB Stickstoffwerk Piesteritz wurden im VEB Ausrüstungen ACZ Leipzig mit den in Tafel 1 aufgeführten metallischen Werkstoffen Wechseltauchversuche im 7-Tage-Rhythmus nach Standard TGL 18 754/02 bei einer Prüfdauer von 112 Tagen mit Zwischenauswertungen

Fortsetzung von Seite 16

scharen unter Druck zugeführt und damit bis zu einer Tiefe von 8 cm in den Boden injiziert. Pflanzenschutzmittel werden in Form einer Zwischenreihenspritzung durch Schlitzdüsen ausgebracht. Die Arbeitsbreite von 912 cm entspricht 12 Reihen von je 76 cm Reihenabstand. Die Tragrahmen können beim Transport hydraulisch eingeschwenkt und beim Wenden ausgehoben werden.

Neben diesen aufgeführten Maschinen zur Flüssigdüngung befinden sich weitere in der Entwicklung, die wahlweise zur Applikation von Pflanzenschutzmitteln oder Flüssigdüngern bzw. in Kombination beider Agrochemikalien eingesetzt werden können. Die Anwendung von Flüssigdüngern in der Form von Lösungen oder Suspensionen befindet sich in der UVR in der Anfangsphase. Bis zum Jahr 1990 sollen etwa 15 bis 18% aller Mineraldünger in fluiden Form appliziert werden.

nach 14, 28 und 56 Tagen in AHL ohne und mit Inhibitor durchgeführt. Die Auswertung erfolgte entsprechend dem Standard TGL 18 752 durch Ermittlung der Masseverluste aus jeweils drei Parallelproben. Ausgegangen wurde von der Annahme einer ebenmäßigen Korrosion. Mit den mathematischen Methoden der Regression und Korrelation wurde der Zusammenhang zwischen Korrosionsverlust K_L und Korrosionsdauer t bestimmt. Der Anstieg der Regressionsgeraden $K_L = f(t)$ widerspiegelt dabei die Korrosionsgeschwindigkeit v_L . Die durch die Regressionsanalysen erhaltenen Korrosionsgeschwindigkeiten v_L für die in AHL ohne und mit Inhibitor eingelagerten Werkstoffe wurden zur Beständigkeitseinstufung herangezogen.

Von der Grundtendenz her bestätigen sich die Aussagen von [2, 3] über die korrosionsmindernde Wirkung des Inhibitors bei C-Stählen und Messing. Chrom-Nickel-Stähle, Aluminium und Aluminiumlegierungen werden durch AHL und AHLI nicht oder vernachlässigbar gering angegriffen. Zwischen dem unlegierten Stahl St 38 und den Stahlmarken H 52 und KT 45-2 gibt es nach Zusatz des Inhibitors keine Unterschiede in der Korrosionsgeschwindigkeit v_L . Auf Messing nimmt der Inhibitor den geringsten Einfluß.

Hingewiesen wird darauf, daß andere chemi-

sche Belastungen (Gase) sowie höhere Temperaturen die Korrosionsgeschwindigkeit stark beeinflussen können. Anhand der Laborwerte ist daher nur mit gewissem Vorbehalt auf die Korrosion, vor allem von C-Stählen, unter allen Praxisbedingungen zu schließen. Über wirtschaftliche Einsatzgrenzen von metallischen Werkstoffen bei linearem Korrosionsangriff informiert Tafel 2.

Beständigkeit von Beton

Die notwendige Befestigung von Außenflächen um AHL-Lager, das Anlegen von Behälter- und Gleitassen u. a. werfen die Frage nach der Beständigkeit von Beton gegenüber AHL auf.

Betonprüfkörper in der Güte BK 25 wurden über einen Prüfzeitraum von 210 Tagen in AHL ohne und mit Inhibitor eingelagert. Nach 35, 70, 105, 140 und 175 Tagen erfolgten Zwischenauswertungen. Für die Aussagen wurden die Hinweise zur Bestimmung der Biegezugfestigkeit R_{bz} nach Standard TGL 10 573/01 und der Druckfestigkeit R_p nach Standard TGL 33 433/04 herangezogen. Nach mathematisch-statistischer Verrechnung der Einzelergebnisse können beide Untersuchungsreihen entsprechend Tafel 3 zusammengefaßt werden.

Die Ergebnisse lassen die Betonaggressivität der AHL erkennen. Durch den Inhibitor wird diese nicht herabgesetzt. Betonbauwerke im

Tafel 1. Korrosionsgeschwindigkeit v_L unterschiedlicher metallischer Werkstoffe in Ammonitrat-Harnstoff-Lösung ohne (AHL) und mit Inhibitor (AHLI); Bedingungen: mittlere Temperatur 289 K, mittlere relative Luftfeuchte 84 %

Werkstoff	Korrosionsgeschwindigkeit v_L		Wirksamkeit des Inhibitors durch Minderung der Korrosionsgeschwindigkeit v_L auf %
	AHL mm/a	AHLI mm/a	
St 38 b-2	0,26	0,14	54
H 52	0,39	0,14	36
KT 45-2	0,44	0,14	32
X 8 CrNiTi 18.10	x ¹⁾	x ¹⁾	0
X 8 CrNiMoTi 18.11	x ¹⁾	x ¹⁾	0
Al 99.5	x ¹⁾	0,003	0
AlMg 1	x ¹⁾	0,0026	0
AlMg 3	x ¹⁾	0,003	0
CuZn 37 F 38	0,21	0,16	76

1) nach Passivschichtbildung kein weiterer Masseverlust während des Untersuchungszeitraums; Material gegenüber AHL beständig

Tafel 2. Wirtschaftliche Einsatzgrenzen von Werkstoffen bei linearem Korrosionsangriff (nach [4])

Stufe	Bewertungsgrad	Korrosionsgeschwindigkeit v_L in mm/a für die Werkstoffgruppen ¹⁾	
		III	IV
00	absolut beständig	0,00	0,00
0	geeignet	≤ 0,13	≤ 0,23
1	bedingt geeignet	> 0,13	> 0,23
2	kurzfristig einsetzbar	> 0,30	> 0,80
3	unbrauchbar	> 0,50	> 1,40

1) **Werkstoffgruppe III:** Werkstoffe mittlerer Preislage; rost- und säurebeständige Stähle und Gußwerkstoffe, Aluminium, Kupfer, Bronzen, Blei, Zinn, Zink und deren Legierungen
Werkstoffgruppe IV: Werkstoffe unterer Preislage; unlegierte und niedriglegierte Stähle, Gußeisen, Stahlguß u. a.

A 4829

Einflußbereich von AHL müssen deshalb korrosionssicher ausgelegt werden.

Beständigkeit von Thermoplasten und Duroplasten

In die Beständigkeitsprüfungen wurden weiterhin die in Tafel 4 aufgeführten Plastwerkstoffe einbezogen. Diese wurden in Zusammenarbeit mit den Bereichen Plasteprüfwerken des VEB Kombinat Chemische Werke Buna und des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ vorgenommen.

Der Untersuchungszeitraum betrug für die Thermoplaste 7 und 28 Tage, für die Duroplaste wegen der trägeren Reaktion 7, 28 und 90 Tage. Geprüft wurde nach Verfahren A und B des Standards TGL 34224. In Anlehnung an die „Richtgrößen zur vorläufigen Bewertung der Beständigkeit von Plasten gegenüber der Einwirkung flüssiger Medien“ (TGL 34224) erfolgte eine Einstufung der Beständigkeit in die Kategorien „gut geeignet“, „geeignet“ und „nicht geeignet“ (Tafel 4).

Empfehlungen und Hinweise zur Errichtung von Lagerkapazitäten und Außenanlagen

Obwohl die Laborprüfergebnisse auf jeden Fall noch durch Praxisbeobachtungen bestätigt werden sollten, lassen sich aus den vorliegenden Untersuchungen und langjährigen Erkenntnissen auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes in ACZ Hinweise und Empfehlungen für die Lagerung und den Umgang mit AHL ableiten:

- Die Auswahl des Lagerstandorts hat unter Berücksichtigung der Bestimmungen des Wassergesetzes vom 2. Juli 1982 und seiner DVO (GBl. Teil I, Nr. 26, vom 21. Juli 1982) und des Standards TGL 24348/01/02 (Nutzung und Schutz der Gewässer; Trinkwasserschutzgebiete) zu erfolgen.
- Eine Lagerung von AHL ist vorzugsweise in Großbehältern aus glasfaserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen (GUP) oder Stahl vorzunehmen. Die Behälter sind oberirdisch anzuordnen und in eine Behältertasche zu stellen. Altbehälter sind vorher gründlich zu reinigen. Geschlossene, freistehende Stahlbehälter sollten außen mit Wärmestrahlen reflektierenden Anstrichen versehen werden.
- Der Entladebereich von Waggonen und Straßentransportern ist gegen Bodenverschmutzung abzudichten.
- Betonbauwerke sind gegenüber einwirkender AHL korrosionssicher auszulegen. An Standorten von ACZ ist der Grad der Bodenbelastung durch Mineräldüngemittel

Tafel 3. Verlust an Belegzugfestigkeit R_{bz} und Druckfestigkeit R_{pr} von Betonprüfkörpern in der Güte BK25 nach 210tägiger Einlagerung in AHL und AHLI (Angaben in N/mm²)

Belastungsmedium	Prüfmethode	t		Festigkeitsverlust in %
		0	210 d	
AHL	R_{bz}	11,00	7,85	28,6
	R_{pr}	73,10	43,28	40,8
AHLI	R_{bz}	9,18	6,24	32,0
	R_{pr}	67,55	35,63	47,3

Tafel 4. Einstufung der Eignung von Thermoplasten und Duroplasten bei Kontakt mit Ammonitrat-Harnstoff-Lösung (nach Laborprüfergebnissen)

Plastwerkstoff	gut geeignet	geeignet	nicht geeignet
<i>Thermoplaste</i>			
- Polystyrol schlagfest Sorte Scopyrol C 516			x
- Akrylnitril-Butadien-Styrol-Kopolymerisat, Sorte Sconater 442MA			x
- Polyäthylen-HD, Sorte Scolaferin A76MA	x		
- Polypropylen, Sorte Mosten 52.517	x		
- Polypropylen, kreidegefüllt, Versuchsprodukt PP/K40	x		
- Polyamid 6, Miramid H3, unmodifiziert		x	
- Polyamid 6, Miramid F120, Kreideverbund		x	
- Polyamid 6, Miramid VE30C, kurzglasfaserverstärkt		x	
- Polyamid 6, Miramid DI30C, Hybridverbund mit Glasfaser und Kreide		x	
<i>Duroplaste</i>			
- Ungesättigtes Polyesterharz (Schkopau) AS2324		x	
- Ungesättigtes Polyesterharz (Schkopau) IS2333		x	
- Ungesättigtes Polyesterharz (Schkopau) FE3334	x		

tel bei Bau- und Isolierungsmaßnahmen besonders zu berücksichtigen.

- Vorplatten, Manipulier- und Fahrflächen an AHL-Lagern sollten möglichst mit Gußasphalt oder Bitumenbeton belegt werden.
- Für Leitungs- und Befüllsysteme an stationären Anlagen empfiehlt sich die vorzugsweise Verwendung von PE- oder PVC-Rohren oder von Glasrohren der Marke Rasotherm des VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau, ferner die Verwendung von Pumpen aus korrosionsbeständigem Material (Epoxid, Keramik, Chrom-Nickel-Stahl).
- Anstelle von Messingteilen an Pflanzenschutzmaschinen und Ausrüstungen zur AHL-Applikation ist die Verwendung von Sieben aus Chrom-Nickel-Stahl sowie von Guß- und Formteilen aus Aluminium, Aluminiumlegierungen, PVC oder Polyamid 6 besonders im praktischen Feldeinsatz zu erproben.

- Zur Applikation von AHL sind von den Betrieben nur wenige dazu ausgewählte Maschinen einzusetzen. Gründliches Spülen der Leitungen und Pumpen vermindert die Korrosion anfälliger Werkstoffe.

Literatur

- [1] Doll, H.; Peuker, R.: Untersuchungen zur Werkstoffbeständigkeit in Flüssigdüngemitteln. agrartechnik, Berlin 31 (1981) 9, S. 396-398.
- [2] Doll, H.: Untersuchungen zum Einsatz von Korrosionsinhibitoren für den Transport und die Lagerung von Ammonitrat-Harnstofflösung in Aggregaten aus Kohlenstoffstahl. VEB Stickstoffwerk Piesteritz, Forschungsbericht 1984 (unveröffentlicht).
- [3] Doll, H.; Peuker, R.; Kluge, B.: Untersuchungen zur Korrosionsinhibierung an Ammonitrat-Harnstoff-Lösung. agrartechnik, Berlin 35 (1985) 5, S. 212-214.
- [4] Autorenkollektiv: Werkstoffeinsatz und Korrosionsschutz in der chemischen Industrie. Leipzig: VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie 1977. A 4792

Hinweise zur Befestigung und Sanierung chemisch belasteter Lager- und Fahrflächen in agrochemischen Zentren

Dr. agr. habil. H. Jany, KDT, VEB Ausrüstungen Agrochemische Zentren Leipzig

Über Ergebnisse von Beständigkeitsprüfungen relevanter Werkstoffe gegenüber Mineräldüngemitteln wurde in dieser Fachzeitschrift bereits mehrfach berichtet [1, 2, 3]. Da speziell in den agrochemischen Zentren (ACZ) nicht nur die Baukörper zentraler Mineräldüngerlager, einschließlich der Mineräldüngetechnik, den Einwirkungen von Salzen und deren Lösungen ausgesetzt sind,

sondern auch Freilagerplätze, Vorplatten und Fahrstraßen intensiven chemischen Belastungen unterliegen, wird in diesem Beitrag über die Materialauswahl für Außenflächen in ACZ informiert. Die materialökonomische Notwendigkeit der Verwendung chemisch beständiger Flächenbeläge leitet sich aus der Tatsache ab, daß die ACZ von ihren Bauinvestitionen für die Mineräldüngerwirt-

schaft rd. 45 % für Außenflächenbefestigungen aufgewendet haben. Das sind durchschnittlich 400000 Mark je ACZ. Da ein wesentlicher Teil der Flächenbeläge in Betonbauweise ausgeführt wurde, die häufig bereits innerhalb einer Nutzungsdauer von 8 bis 10 Jahren verschleifen, lassen sich die Aufwendungen dieser Betriebe für Instandsetzungs- und Sanierungsmaßnahmen un-