

Korrosionsschutz – eine Voraussetzung zum Einsatz elektrischer und elektronischer Baugruppen beim Umgang mit Mineraldünger

Dr. agr. R. Mönicke, Institut für Düngungsforschung Leipzig-Potsdam der AdL der DDR
Dr. rer. nat. D. Reifegerste, Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie

1. Einleitung und Problemstellung

Mineraldünger sind wertvolle Rohstoffe zur Produktion landwirtschaftlicher Erzeugnisse. Zu ihrer Herstellung wird viel Energie benötigt, und die Gewinnung der erforderlichen Ausgangsstoffe wird immer aufwendiger. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die zur Verfügung stehenden Mineraldünger mit hoher Effektivität einzusetzen. Das wird im wesentlichen durch eine termingerechte und gleichmäßige Versorgung der Felder mit Nährstoffen im richtigen Verhältnis bei geringer Befahrdichte erreicht. Diesem Ziel diene die Entwicklung einer Misch-, Kompakt- und Beladeanlage, die

- durch die Herstellung entsprechender Mischungen das gleichzeitige Ausbringen mehrerer Nährstoffe und Agrochemikalien ermöglicht
- über eine gezielte Beeinflussung der Streueigenschaften der Mineraldünger deren Applikation bei größerer Streubreite erlaubt
- zum Schnellbeladen der Transport- und Streufahrzeuge mit vorwählbarer, definierter Masse verwendet werden kann.

Unter Beachtung der wechselnden Dichte, der z. T. schlechten fördertechnischen Eigenschaften der verfügbaren Mineraldünger und den bei einem kontinuierlichen Mischprozeß (z. T. mit dem Aufdüsen entsprechenden) der Bindungsmittel bzw. flüssiger Agrochemikalien verbundenen bestehenden Genauigkeitsanforderungen ist eine massenabhängige Steuerung der Abgabeleistung der Annahme- und Dosiereinrichtungen der Mischanlage unumgänglich. Diese Aufgabe kann kostengünstig nur durch die Verwendung von elektrischen und elektronischen Schalt- und Steuerelementen in Verbindung mit einer darauf abgestimmten Sensortechnik gelöst werden. Dem Einsatz dieser Baugruppen steht die hohe Korrosionsbelastung beim Umgang mit Mineraldünger entgegen. Hinzu kommt, daß o. g. Baugruppen Wärme erzeugen, die i. allg. über Luftwechsel kontinuierlich abgeführt werden muß.

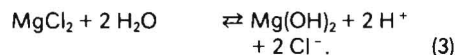
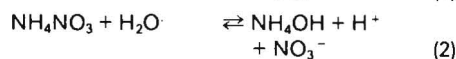
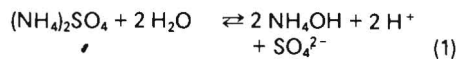
Die Unterbringung der elektrischen und elektronischen Schalt- und Steuerelemente in separaten klimatisierten Räumen ist bei Mineraldüngermischanlagen aus ökonomischen und technologischen Gründen nicht ratsam, da sie z. B. zur besseren Beschickung immer in der Nähe des Haufwerks aufgestellt werden müssen. Auch sind lange Kabel zwischen den korrosionsfesten Sensoren und dem informationselektronischen Teil aus materialökonomischen Gründen und wegen möglicher Störeinflüsse zu vermeiden. Der als Kompaktbaustein gestaltete Regel- und Steuerteil muß folglich in der Nähe der Mischanlage, bestenfalls außerhalb des unmittelbaren Staubbereichs und vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt, umsetzbar aufgestellt werden.

Eine befriedigende Lösung zur Verhinderung der Korrosion in diesen Schalt- und Steuerteilen ist international nicht bekannt, so daß entsprechende Grundlagenuntersuchungen, über die im folgenden berichtet werden soll, notwendig waren.

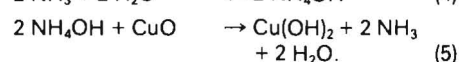
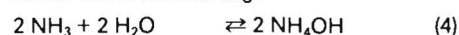
2. Ursachen der Korrosion und

Anforderungen an technische Lösungen

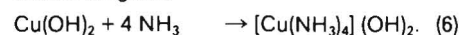
Beim Umschlag von Mineraldünger ist in erheblichem Maß mit Düngerstaub zu rechnen, der in kleinste Öffnungen – begünstigt durch die mit der wechselnden Erwärmung der Baugruppen verbundene Luftbewegung zwischen Schaltschrank und Umgebung – eindringt. Dieser Düngerstaub ist in den meisten Fällen stark hygroskopisch. Bedingt durch das anwesende Wasser kommt es zur Hydrolyse der Düngersalze, die hauptsächlich zur Bildung einer schwach dissoziierenden Base und einer starken Säure (wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure usw.) führt:



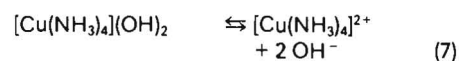
Weiterhin ist zu beachten, daß besonders beim Umschlag von Stickstoffdünger gasförmiges Ammoniak auftritt, das mit Wasser Ammoniumhydroxid bildet. Dieses reagiert mit den Oxidschichten (z. B. Kupferoxid), die die Leiterzüge sowie die elektrischen und elektronischen Bauelemente überzogen haben, zu Metallhydroxid und verursacht dadurch deren Zerstörung:



Dem können sich weitere Reaktionen anschließen. So ist z. B. bei Ammoniaküberschuß die Bildung von Tetraminkupfer(II)hydroxid möglich:



Da diese Verbindung nachstehender Dissoziation unterliegt, sind aufgrund der Hydroxidionen weitere Korrosionsschäden zu erwarten:



Letztlich sei darauf verwiesen, daß mit der Bildung dieses Komplexes die Korrosion auch in der Neutralatmosphäre, d. h. bei Abwesenheit von Ammoniak, weiterläuft. Schlußfolgernd aus den Ursachen der Korrosion kommt es darauf an, die gefährdeten Baugruppen umgebende Luft von Mineraldüngerstaub, gasförmigem Ammoniak und Wasserdampf freizuhalten.

Bei der Entwicklung eines geeigneten Filters für Schaltschränke wurde davon ausgegangen, daß

- der Anfall an Abwärme durch großzügige Dimensionierung der Baugruppen relativ gering gehalten werden kann (dadurch ist es möglich, die Wärme über Austauschflächen, die in den Kreislauf der Kühlluft integriert sind, bei keinem oder nur geringem Zusatz von Frischluft abzuleiten)
- besonders korrosionsgefährdete Baugruppen mit einem Schutzüberzug übersprüht werden können
- im Schadensfall ein schneller Wechsel der elektrischen und elektronischen Baugruppen möglich ist, ohne die korrosionsgefährdeten Abschnitte berühren zu müssen
- das unbeabsichtigte Eindringen von Düngerstaub bei geöffnetem Schaltschrank vermieden wird.

Der Filter muß das bevorstehende Ende seiner Funktionstüchtigkeit anzeigen, und seine Erneuerung darf keinen wesentlichen zusätzlichen Arbeitsaufwand und keine Spezialkenntnisse erfordern. Der Filterwechsel soll ohne Öffnung des korrosionsgefährdeten Teils des Schaltschranks möglich sein, und

Fortsetzung von Seite 209

Kosten von Korrosionsschutzmaßnahmen an Mineraldüngerstreuern

Den ACZ entstehen bei eigener Untergrundvorbehandlung und Farbgebung die in Tafel 4 aufgeführten Aufwendungen für Korrosionsschutzmaßnahmen an Mineraldüngerstreuern. Mit dieser Form der Untergrundvorbehandlung und Farbgebung sind Standzeiten der Lacksysteme von 4 bis 6 Jahren zu erreichen. Gleichzeitig erhöht sich mit dem eingeschränkten Verschleiß die Nutzungsdauer der Aggregate um 2 bis 3 Jahre.

Zusammenfassung

Maschinen, Geräte und Ausrüstungen der Mineraldüngerwirtschaft unterliegen durch ständige Belastung durch stahlaggressive Medien einem erheblichen Verschleiß. Diesem kann durch einen intensiven Korrosionsschutz entgegengewirkt werden. Den ACZ wird die Anschaffung von Freistrahlanlagen und die Ausrüstung mit Hochdruckspritzanlagen empfohlen. Die Gesamtkosten für Untergrundvorbehandlung und Farbgebung mit CPVC-Anstrichen belaufen sich bei einem N-Streuer auf 859 M und bei einem PK-Streuer auf 978 M.

A 4231

seine Standzeit muß eine technologisch vertretbare Größe erreichen.

3. Voruntersuchungen und Tastversuche

In Voruntersuchungen wurden Möglichkeiten zur Entfernung des Ammoniaks, des Wassers und der staubförmigen Partikel aus der Kühlluft der Schaltanlagen untersucht. Zur Bindung des Ammoniaks wurden chemische und physikalische Methoden geprüft. Ammoniak geht mit Säuren eine Salzbildungsreaktion ein und kann auf diese Weise aus der Luft entfernt werden. Untersuchungen dazu wurden mit Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden mit Malonsäure erreicht, jedoch ließ ihre Durchlaßfähigkeit für Luft mit der Zeit beträchtlich nach. Deshalb wurden physikalisch reversible Methoden durch Prüfung des Systems Aktivkohle/Aluminiumoxid und des Molsiebs Zeosorb untersucht.

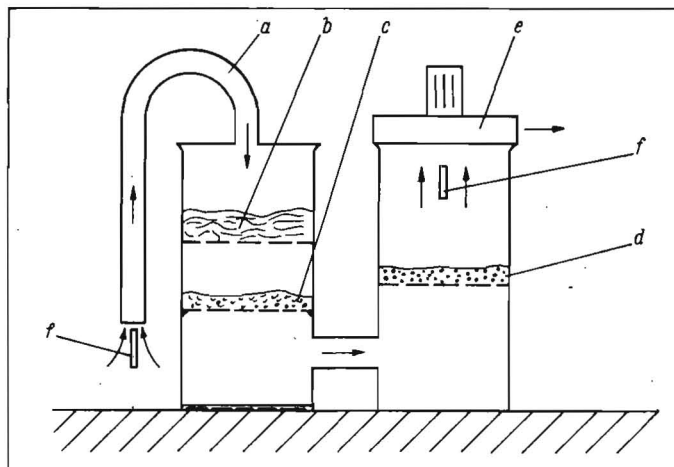
Zeosorb ist ein dreidimensional vernetztes Metall-Alumino-Silikat mit einheitlichen innerkristallinen Hohlräumen. Die effektive Porengröße kann je nach Typ $3 \cdot 10^{-10}$, $4 \cdot 10^{-10}$ oder $5 \cdot 10^{-10}$ m betragen. Dadurch ist eine gezielte Adsorption bei unterschiedlicher Molekülgröße möglich. Wassermoleküle haben einen Durchmesser von $2,8 \cdot 10^{-10}$ m und Ammoniakmoleküle einen von $3 \cdot 10^{-10}$ m. Damit können bei einer Porengröße von $3 \cdot 10^{-10}$ m sowohl Wasser als auch Ammoniak die Poren passieren und von den positiven Ladungen im Zentrum des Molsiebs gebunden werden. Die großen Vorteile von Zeosorb (Hersteller: VEB Chemiekombinat Bitterfeld) liegen in der Regenerierbarkeit. Die Temperatur ist dabei so zu wählen, daß die Desorption der Adsorption überlegen ist. Die besten Ergebnisse in den Voruntersuchungen wurden bei Verwendung des Molsiebs Zeosorb Typ 3A (Kugelform) erreicht, so daß es in den weiteren Versuchen benutzt wurde.

Das konkurrierende Bindungsstreben des Molsiebs zu Wasser und Ammoniak hat zur Folge, daß vor Passieren des Molsiebs der Luft das Wasser entzogen werden muß. Dazu wurde das sehr hygroskopische Kalziumchlorid verwendet. Sobald die Wasseraufnahmefähigkeit des Kalziumchlorids erschöpft ist, geht es teilweise in eine flüssige Phase über und tropft aus der Salzschiicht heraus, ohne die Durchströmung mit Luft wesentlich zu behindern. Es kann in einer darunter angeordneten Schale aufgefangen und über Kurzschluß von Elektroden zur Anzeige gebracht werden.

Mineraldüngerstaub enthält Oberflächen- und Kristallwasser, das, wie bereits beschrieben, in hohem Maß korrosionsbegünstigend wirkt. Deshalb ist eine mechanische Entstaubung im Eingangsbereich des Filters notwendig. Dazu wurden Filterschichten aus Glaswolle und Dederongewebe erprobt. An beiden lagerten sich die meist oberflächlich feuchten Mineraldüngerpartikel gleich gut an. Dederongewebe läßt sich jedoch durch Waschen besser regenerieren. In Auswertung der mit Luftfiltersäulen gewonnenen Ergebnisse, bei denen u. a. der Überdruck einer zur Mineraldüngerlagerung verwendeten Traglufthalle ausgenutzt wurde, erfolgte der Bau einer kompletten Filtereinheit für Versuchszwecke. Die Filtereinheit (Bild 1) bestand aus zwei im unteren Teil verbundenen senkrecht stehenden Rohren (Durchmesser 250 mm), durch die Luft mit Hilfe eines Ge-

Bild 1
Schematischer Teilschnitt des Versuchs-filters;

a Ansaugkanal, b Glaswolle, c Kalziumchlorid, d Molsieb, e Sauggebläse, f Leiterplatte



bläses gesaugt wurde. Im Ansaugkanal (Durchmesser 50 mm) erreichte die Luft eine Strömungsgeschwindigkeit von 1 m/s, und der Durchsatz betrug $7,1 \text{ m}^3/\text{h}$. Im ersten Rohr passierte die Luft eine Filterschicht aus Glaswolle (Schichtdicke 60 mm) und danach eine Schicht aus Kalziumchlorid (Schichtdicke 30 mm). Der Übergang zum zweiten Rohr war erhöht angeordnet, so daß sich die flüssige Phase von Kalziumchlorid im unteren Teil sammeln konnte. Letztlich durchströmte die Luft das Molsieb (Schichtdicke 30 mm), um danach über das Gebläse in das Freie zu gelangen. Am Anfang des Ansaugkanals und über dem Molsieb, d. h. vor dem Sauggebläse, wurde je eine Leiterplatte (ohne Schutzlack) angebracht. Der Filter wurde in den Monaten Oktober bis Dezember 1983 70 Tage in einer mit Stickstoff- und Kalidünger gefüllten Traglufthalle, in der mehrfach Umschlagarbeiten durchgeführt wurden, erprobt. Im Dezember betrug der Gehalt an Ammoniak in der Hallenluft 2 ppm.

Nach 60 Tagen ununterbrochener Beaufschlagung des Filters mit Luft in der Traglufthalle war das Molsieb für Ammoniak noch voll aufnahmefähig, während die Kalziumchloridschicht und die Glaswolle erneuert werden mußten. Die von der Ansaugluft umströmte Leiterplatte zeigte deutlich beginnende Korrosionserscheinungen (Bild 2a), die auch bei später trockener Lagerung, wie bereits begründet [vgl. Gl. (7)], als Zeitreak-

tion weiterlief. An der vor dem Sauggebläse angeordneten zweiten Leiterplatte (Bild 2b) war keinerlei Korrosion erkennbar.

4. Versuchsauswertung und Schlußfolgerungen

4.1. Konstruktion und Anordnung des Filters

Aus den Versuchsergebnissen ist abzuleiten, daß der Filter aus übereinander angeordneten Wechselkassetten in der Reihenfolge Dederongewebe, Kalziumchlorid und Molsieb bestehen sollte. Die Ober- und Unterseite jeder Kassette bildet ein korrosionsbeständiges Gitter. Unterhalb der Kassette mit Kalziumchlorid ist eine seitlich umströmte Aufwangschaule mit Grenzwertanzeige des Füllstands anzubringen. Um die ungewollte Aufnahme von Wasser aus der Kalziumchloridkassette durch das Molsieb zu verhindern, ist zwischen beiden nochmals eine Kassette mit Filtergewebe anzuordnen oder ein ausreichender Abstand einzuhalten. Zweckmäßigerweise wird das Gebläse unterhalb des Filters angebracht. Die aus dem Filter austretende Luft gelangt mit geringem Überdruck zunächst in den elektronischen und danach in den elektrischen Teil der Steuereinrichtung und wird von dort an den Kühlflächen vorbei zum Gebläse zurückgeführt. Vorzugsweise sind solche Schaltschränke zu verwenden, die bis auf die Vorderseite allseitig dicht verschlossen sind und bei denen eine Dop-

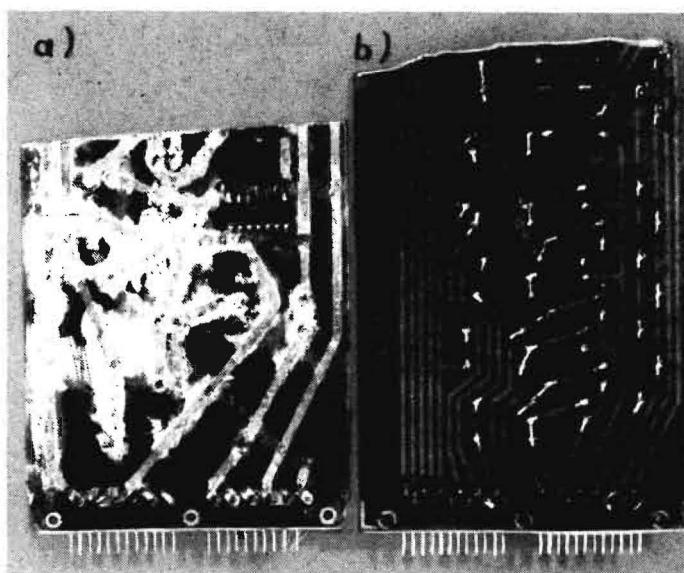


Bild 2
Leiterplatten nach 60-tägiger Belüftung;
a) im Ansaugkanal angeordnet
b) vor dem Sauggebläse angeordnet

peltür verwendet wird. Zwischen diesen beiden Türen wird die Luft bei geringer Strömungsgeschwindigkeit zurückgeführt, dabei kühlt sie sich ab, und über die Tür eindringender Düngerstaub wird sofort zum Filter mitgenommen, ohne daß er mit den korrosionsgefährdeten Baugruppen in Berührung kommt.

4.2. Aufnahmevermögen des Filters

Ein gut regeneriertes Molsieb nimmt etwa 20% seiner Masse an Ammoniak auf. Im Versuchsfilters wurden 2 kg Molsieb verwendet, was einem Aufnahmevermögen von 400 g oder 527 l Ammoniak entspricht. Werden ein Luftdurchsatz von 7,1 m³/h und der MAK-Wert von Ammoniak von 50 ppm zugrunde gelegt, der auch im Sommer in der Umgebung des Schaltschranks nicht erreicht werden dürfte, kann das Molsieb mit 10540 m³ Luft belastet werden. Das entspricht einer Betriebszeit des Filters von 60 Tagen bei ununterbrochener Frischluftzufuhr.

Größe und Anordnung des Filters richten sich nach den technologisch einzuhaltenden Wechselintervallen und dem zur Verfügung stehenden Platz. Wird berücksichtigt, daß die Kühlluft, im Gegensatz zum Versuchsfilters, im Schaltschrank in einem geschlossenen System zirkuliert, damit der Filter nur anfänglich einer kurzen Belastung unterliegt, und daß der erprobte Filter in seiner Dimensionierung relativ klein war, so ist unter prak-

tischen Bedingungen mit einer vielfach höheren Standzeit, die etwa bei 5 bis 6 Monaten liegen dürfte, zu rechnen. Die Aufnahmekapazität der einzelnen Filterbaugruppen ist so zu bemessen, daß die Kalziumchloridkassette die geringste aufweist, da die Erschöpfung dieser Kassette leicht zur Anzeige gebracht werden kann. Das Dederongewebe kann ausgewaschen werden, und das Molsieb ist in einem herkömmlichen Muffelofen, der zur Grundausrüstung eines Labors gehört, regenerierungsfähig. Dabei hat sich folgendes Regime bewährt:

- 2 Stunden bei einer Temperatur von 150 °C
- 2 Stunden bei einer Temperatur von 250 °C
- 4 Stunden bei einer Temperatur von 400 °C.

Je nach Größe des Muffelofens wird die komplette Kassette oder das Molsieb in flacher Schüttung eingegeben. Das noch warme Molsieb ist nach dem Regenerieren sofort in die Kassette zurückzufüllen, die bis zur Wiederverwendung in einem völlig geschlossenen Behälter zwischenzulagern ist.

4.3. Ökonomische Betrachtungen

Die Investitionskosten für den Filter (einschließlich der ersten Füllung) ohne Gebläse, das ohnehin Bestandteil eines Schaltschranks ist, betragen etwa 700 M. Da nur

das Kalziumchlorid ersetzt werden muß, ist mit laufenden Betriebskosten von etwa 250 M/Jahr zu rechnen. Einschließlich Abschreibung sind damit jährlich finanzielle Mittel in Höhe von rd. 320 bis 350 M aufzuwenden, um eine Steueranlage im Wert von 70000 bis 80000 M sicher vor Korrosion zu schützen. Denkbar ist auch, daß derartige Filter in kleineren Schaltschränken zum Einsatz kommen. Wichtig ist nur, daß eine entsprechende Luftströmung, die u. U. schon durch sich erwärmende Bauteile zustande kommt, gewährleistet ist und das unkontrollierte Eindringen von Nebenluft verhindert wird.

5. Zusammenfassung

Es wird über eine Möglichkeit zur Verhinderung der durch Mineraldünger verursachten Korrosion in elektrischen und elektronischen Anlagen berichtet. Dabei kommt ein in wesentlichen Teilen regenerierbarer Filter mit langer Standzeit zum Einsatz. Der Filter besteht aus je einer Schicht Dederongewebe, Kalziumchlorid und Molsieb, die der durchströmenden Luft die Schwebeteilchen, das Wasser und das Ammoniak entziehen. Er wird am Anfang des geschlossenen Kreislaufs der Kühlluft angeordnet, wobei die Rückführung der Luft über die Doppeltür des ansonsten allseitig geschlossenen Schaltschranks erfolgt.

A 4333

Untersuchungen zur Korrosionsinhibierung an Ammonitrat-Harnstoff-Lösung

Dipl.-Chem. H. Doll, KDT/Chem.-Ing. R. Peuker, KDT/Dipl.-Chem. Dr. B. Kluge, KDT VEB Agrochemie Plesteritz

Verwendete Formelzeichen

A	cm ²	Fläche
Δm	g	Massedifferenz
S	%	Schutzwert
t	d	Prüfzeit
V _l	mm/a	linearer Abtrag
V _l ^o	mm/a	linearer Abtrag ohne Inhibitor
V _l ^m	mm/a	linearer Abtrag mit Inhibitor
ρ	g/cm ³	Materialdichte

Die Anwendung von Stickstoff-Flüssigdüngemitteln hat in der Landwirtschaft eine deutlich steigende Tendenz. Die Düngerlösungen zeichnen sich durch folgende Vorteile aus:

- Möglichkeit einer guten zeitlichen Aufteilung hoher Stickstoffgaben
- ökonomische Düngewirksamkeit bei Einhaltung standortbezogener Anwendungsbedingungen
- gute Mischbarkeit mit anderen Flüssigdüngemitteln
- Kombinationsmöglichkeit bei der Ausbringung mit Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Der Nachteil der Flüssigdüngemittel, vor allem von Ammonitrat-Harnstoff-Lösung, besteht in ihrer außerordentlich hohen Korrosivität. Daher sind für Herstellung, Transport, Lagerung und Umschlag gegen Korrosion beständige Materialien einzuset-

zen. In [1] wird das korrosive Verhalten von Flüssigdüngemitteln gegenüber verschiedenen Werkstoffen eingehend untersucht. Als beständige Werkstoffe wurden austenitische Chrom-Nickel-Stähle, glasfaserverstärkte ungesättigte Polyesterharze (GUP) bzw. Aluminium-Werkstoffe ermittelt, die aber für eine allgemeine Anwendung sehr teuer sind bzw. deren Verfügbarkeit begrenzt ist. Werkstoffe geringer chemischer Beständigkeit müssen mit speziellem Korrosionsschutz versehen werden, oder es kommen, wie in der jüngeren Vergangenheit immer mehr üblich, Korrosionsinhibitoren zum Einsatz. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen bestand darin, den Einsatz von Kohlenstoffstahl St 38 durch Verwendung von geeigneten Korrosionsinhibitoren im Stickstoff-Flüssigdünger zu ermöglichen, um so speziell Transportmittel, wie Kesselwagen, Rohrleitungen und Stapelbehälter, aus einem kostengünstigen Material bei ausreichender Materialbeständigkeit fertigen zu können.

Allgemeiner Literaturüberblick

Korrosionsinhibitoren sind Stoffe, die in einem aggressiven Medium am zu schützenden Werkstoff eine Hemmung der Korrosionsreaktion bewirken. Der Mechanismus läuft dabei über eine Schutzschichtbildung,

die mindestens monomolekular ausgebildet sein muß. Die Schutzschicht kann allein aus dem Inhibitor bzw. aus Reaktionsprodukten Werkstoff – Inhibitor bestehen. Im Fall der Stickstoff-Flüssigdünger sind bisher folgende Inhibitoren aus der Literatur bekannt: Dicyandiamid, Chromate und Dichromate, freies Ammoniak, Borate, Arsenverbindungen, Kupferverbindungen, Carbonate, Alkalimetallhydroxide, Ammoniumthiocyanat, Phosphate, Thiosulfate, Metall-Amino-Komplexe, Glukonsäure, Dizylohexylammoniumnitrit, Zyklohexylamin und ortho-Nitrophenolat.

Die angeführten Inhibitoren bewirken einen mehr oder minder guten Materialschutz bezüglich eines oberflächlichen Materialabtrags. Augenscheinlich tritt aber bei Stickstoff-Flüssigdüngern im Verlauf der Transport-, Umschlag- und Lagerprozesse in chemisch nicht resistenten Behältern eine deutliche Verschlechterung der Qualität durch Trübungserscheinungen und Ausbildung eines voluminösen Bodensatzes auf. Bedingt werden diese Trübungserscheinungen einmal durch den Eintrag von Verunreinigungen mit Rohstoffen und Wasserinhaltsstoffen sowie durch in Lösung gegangene Korrosionsprodukte. Diese Erscheinungen beeinträchtigen die Qualität der Stickstoff-Flüssigdünger erheblich, da als Hauptanforderun-