

Aus der Sektion Chemie der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg  
Wissenschaftsbereich Technische Chemie

## **Zur Beeinflussung des Gefüges von Harnstoffprills durch Abkühlung von Schmelztropfen unter definierten Ausströmbedingungen**

Teil 2

Von **Rudolf Gaedeke, Friedrich Wolf und Jürgen Deresch**

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1983)

### 1. Einleitung

Eine Qualitätsverbesserung polykristalliner Harnstoffgranalien, die über den Schmelzzustand durch Verprillung in Prilltürmen hergestellt werden, kann durch Beeinflussung der im Turm herrschenden Kristallisationsbedingungen für reine oder modifizierte Harnstoffschmelztropfen erreicht werden.

In unseren bisherigen Untersuchungen zum Abkühlverhalten von Harnstoffschmelztropfen (1983) haben wir gefunden, daß die Unterkühlung der Schmelze sowohl auf den Wärmeübergang von schmelzflüssigen Harnstofftropfen an die Luftströmung als auch auf die Gefügeausbildung in den erstarrten Tropfen einen bedeutenden Einfluß ausübt. Da sich diese Untersuchungen auf Abkühlbedingungen mit im wesentlichen geringen Luftströmungsgeschwindigkeiten bezogen, sollte nunmehr eine Versuchsmethodik entwickelt werden, die es gestattet, das Abkühlverhalten von Harnstoffschmelztropfen bis zu Anströmgeschwindigkeiten zu untersuchen, wie sie praktisch in Prilltürmen von technischen Anlagen auftreten.

Für die Bestimmung des Abkühlungsverhaltens bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mußte unsere bisher verwendete Apparatur (1983) so verändert werden, daß es auch bei hohen Kühlgasgeschwindigkeiten nicht zum Abreißen der zu untersuchenden Harnstoffschmelztropfen kommen konnte.

### 2. Methodik

Gewogene Harnstoffprills wurden mit einem auf etwa 160 °C erhitzten Platin-Platin/Rhodium-Thermoelement in Berührung gebracht, lokal aufgeschmolzen und sofort wieder zur Erstarrung gebracht. Abb. 1 zeigt schematisch einen am Thermoelement aufgehängten Prill. Der an der Lötstelle befestigte Prill wird im schmelzflüssigen Zustand nach oben gedrückt und bleibt dort nach Entfernung der Wärmequelle in dem zur Schleife gebogenen Thermoelement hängen. Diese Kombination wurde dann senkrecht und parallel zur Richtung eines Luftstromes mit definierter Strömungsgeschwindigkeit genau in die Mitte des für diese Versuche verwendeten Anströmröhres gebracht. Zur genauen Positionierung des aufgeschmolzenen Harnstoffprills und damit auch zur Konstanthaltung der Anströmbedingungen wurden die Thermoelementdrähte in eine Glaskapillare eingeschmolzen und diese in einen Normschliffkern 14,5 eingeklebt. Diese Art des Aufschmelzens eines vorher gewogenen Harnstoffprills ermöglicht eine genaue Massebestimmung, eine exakte Temperaturangabe zu Beginn der Messung sowie eine ständige Temperaturkontrolle des Prills bzw. Schmelztropfens während des Abkühlvorganges.

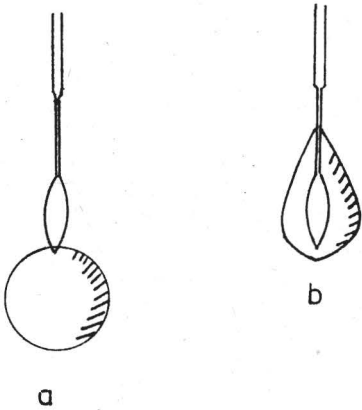


Abb. 1. Am Thermoelement befestigter Prill.  
a – vor dem Aufschmelzen, b – nach dem Aufschmelzen

Die Erzeugung der Luftströmung erfolgt mit zwei Kompressoren, deren Förderleistung bei einer Lufttemperatur von 20 °C maximal  $8,90 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  betrug. Durch Ablassen eines Teiles der geförderten Luftmenge konnte der Volumenstrom und damit die Strömungsgeschwindigkeit variiert werden. Abb. 2 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Versuchsanordnung.

Entsprechend den erforderlichen Temperaturen kamen zwei verschiedene Temperierungssysteme zur Anwendung. Für den Temperaturbereich von 30–50 °C wurde ein Luftheritzer verwendet, der aus einem elektrisch beheizten Glasrohr bestand und zur Erzeugung von Lufttemperaturen zwischen 0 °C und 20 °C ein Kryostat. Die Temperatur der Temperierungseinrichtung wurde so gewählt, daß sich im Anströmröhr die gewünschte Temperatur mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 0,5 \text{ K}$  einstellte und über einen längeren Zeitraum konstant blieb.

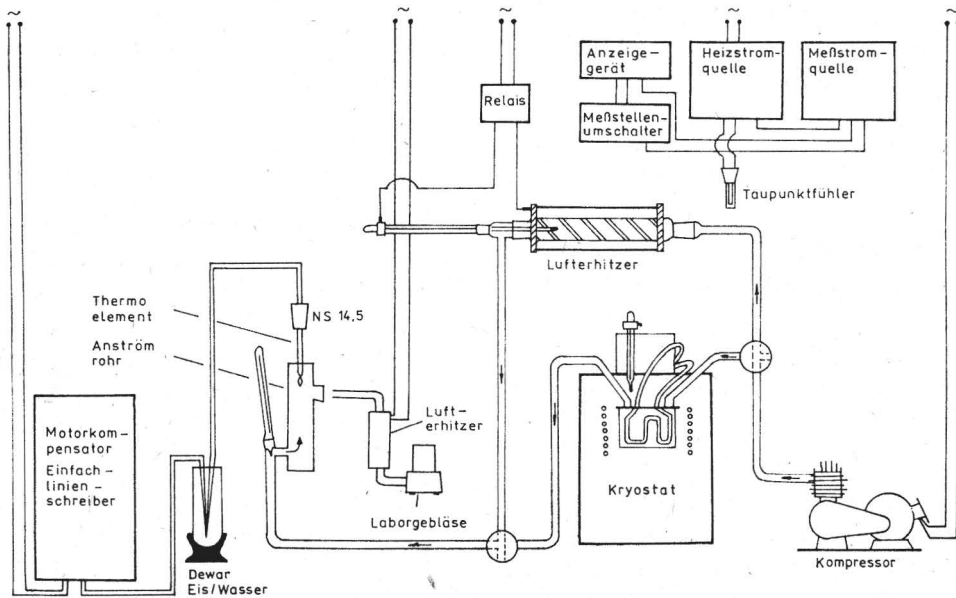


Abb. 2. Versuchsanordnung

Wie bei unseren früheren Untersuchungen (1983), so wird auch hier die Temperatur-Zeit-Kurve des Abkühlvorganges über einen Einfachlinienschreiber aufgezeichnet.

Unsere Versuche erstreckten sich auf Harnstoffprills, die überwiegend aus reiner, z. T. aus modifizierter Schmelze hergestellt waren. Bei den aus modifizierter Schmelze hergestellten Prills handelt es sich um Zusatzstoffe wie  $Mg(OH)_2$ ,  $NH_4 H_2PO_4$ , Metaborsäure, Piafol = Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, Wofafix S = Formaldehyd-Dicyandiamid-Kondensationsprodukt, Neuperm AP = Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat, Mersolat D = durchsulfoniertes Mersol mit 60–70 % sulfonierter Alkylgruppen. Als Versuchsparameter wählten wir neben der Temperatur der strömenden Luft den Volumendurchsatz. Es wurden folgende Volumenströme verwendet:

$2,05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$7,12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
$3,42 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$8,90 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
$5,34 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	

Die Temperatur der strömenden Luft wurde in 10K-Schritten von  $0^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  variiert.

Bei den Versuchen mit Harnstoffprills aus modifizierter Schmelze wurden Lufttemperatur und Strömungsgeschwindigkeit konstant gehalten ( $20^\circ\text{C}$  bzw.  $7,12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Die zur Berechnung der Wärmeübergangszahlen notwendigen Tropfenoberflächen wurden anhand von Modelltropfen (Abb. 3) bestimmt. Das Volumen eines Modelltropfens stimmt gut mit dem Volumen überein, das sich aus der Masse-Dichte-Beziehung ergibt.

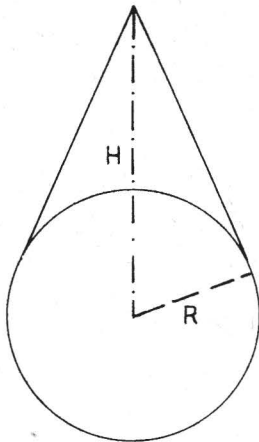


Abb. 3. Der Modelltropfen

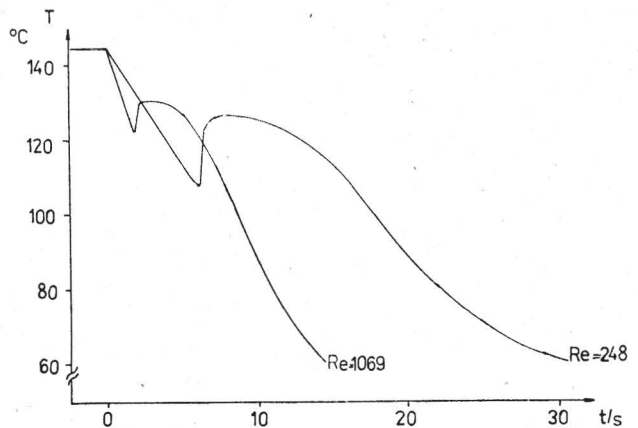


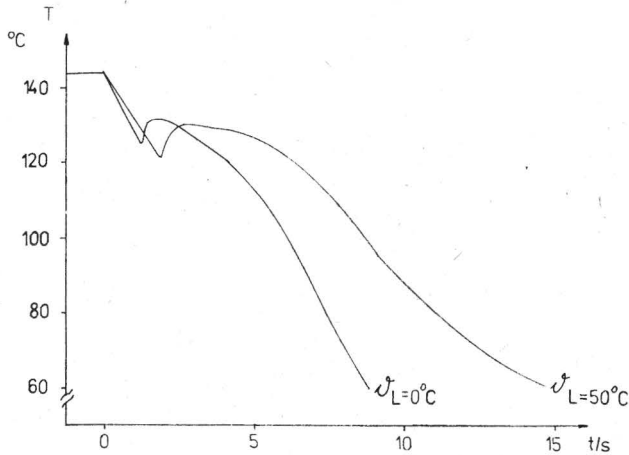
Abb. 4. Abkühlkurven bei  $50^\circ\text{C}$  und Reynolds-Zahlen von 248 und 1069

Die Befestigung fertiger Prills am Thermoelement gab uns die Möglichkeit, die Prillmasse vor der Messung zu bestimmen. Der Prilldurchmesser lag im Bereich von 2,30 bis 2,33 mm.

### 3. Ergebnisse

Die Abkühlzeiten der aufgehängten Harnstoffschmelztropfen nehmen mit steigenden Temperaturen der strömenden Luft zu und mit steigender Reynolds-Zahl ab.

In Abb. 4 sind typische Abkühlkurven für eine Lufttemperatur von  $50^\circ\text{C}$  und Reynolds-Zahlen von 248 und 1069 dargestellt und in Abb. 5 Abkühlkurven für eine Reynolds-Zahl von 1026 und Temperaturen der strömenden Luft von  $0^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$ .

Abb. 5. Abkühlkurven für  $RE = 1026$  und Temperaturen von  $0\text{ °C}$  und  $50\text{ °C}$ 

Die aus den Abkühlkurven zwischen den Schmelztemperaturen und den Temperaturen des Kristallisationsbeginns zu bestimmenden Unterkühlungen bestätigen die von uns bereits bei niedrigen Geschwindigkeiten der strömenden Luft erhaltenen Ergebnisse (1983). Innerhalb der einzelnen Versuchsserien streuen die Unterkühlungen auch hier stark. Dennoch sind die Abhängigkeiten von der Geschwindigkeit und der Temperatur der strömenden Luft deutlich zu erkennen, wie dies der Abb. 6 entnommen werden kann. Die in dieser Abbildung eingezeichneten Intervalle entsprechen den Standardabweichungen der Mittelwerte aus jeweils 20 Einzelmessungen bei  $0, 10, 20, 30, 40$  und  $50\text{ °C}$ . Bei gleicher mittlerer Strömungsgeschwindigkeit nimmt die Reynoldszahl bei fallender Temperatur zu und die Unterkühlung ab. Die Unterkühlung zeigt ebenfalls eine fallende Tendenz bei konstanter Temperatur der strömenden Luft und steigenden Reynoldszahlen. Das abweichende Verhalten in der Serie mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von  $2,94\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  führen wir auf den in diesem Bereich stattfindenden Umschlag von laminarer zu turbulenter Rohrströmung zurück. Die Wärmeübergangszahlen ( $\alpha$ ) wurden für jeden Prill nach der Gleichung

$$\alpha = \frac{Q_g}{F \cdot \Delta T \cdot t}$$

berechnet.

- $\alpha$  = Wärmeübergangszahl in  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- $Q_g$  = die gesamte an die strömende Luft abgegebene Wärmemenge in J,
- $F$  = Tropfenoberfläche in  $\text{m}^2$ ,
- $t$  = Zeit des Abkühlvorganges in s.

Unter der angegebenen Wärmemenge  $Q_g$  werden drei Teilwärmemengen zusammengefaßt:

- a) Die Wärmemenge, die bei der Abkühlung des schmelzflüssigen Harnstoffs von der Anfangstemperatur bis zur Temperatur des Kristallisationsbeginns frei wird.
- b) Die Kristallisationswärme.
- c) Die Wärmemenge, die bei der Abkühlung des kristallinen Harnstoffs von der Kristallisationstemperatur bis zur Endtemperatur abgegeben wird.

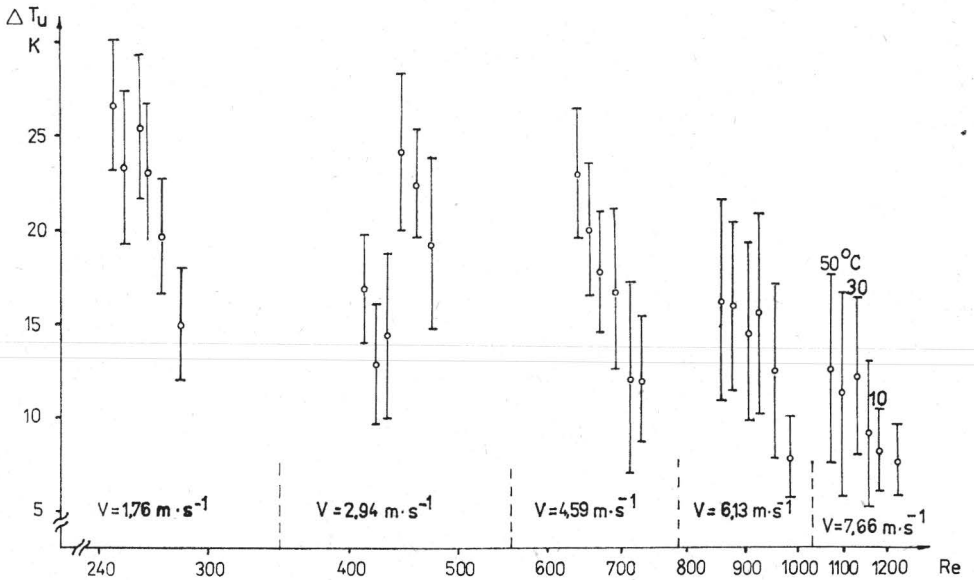


Abb. 6. Abhängigkeit der Unterkühlung von der Reynolds-Zahl und der Temperatur der strömenden Luft für alle Versuchsserien

Die für die Berechnung der Teilwärmern a) und c) notwendigen  $c_p$ - bzw.  $\bar{c}_p$ -Werte wurden über kalorimetrische Messungen mit einem DSC-2-Gerät der Firma Perkin-Elmer-Corp. ermittelt. Da wir bei unseren Versuchen Prills mit annähernd gleicher Masse und gleicher Anfangstemperatur eingesetzt hatten, ist die Abkühlzeit die ausschlaggebende Größe für die Berechnung der Wärmeübergangszahlen. Die mathematischen Zusammenhänge zwischen den Abhängigkeiten der Abkühlzeiten bzw. der Wärmeübergangszahlen von den Reynolds-Zahlen werden daher durch ähnliche Ausgleichskurven widergespiegelt. Abb. 7 zeigt die berechneten Ausgleichsgeraden für die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl von der Reynolds-Zahl und der Temperatur der strömenden Luft in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die Wärmeübergangszahlen ( $\alpha$ ) nehmen mit steigenden Reynolds-Zahlen und steigenden Temperaturen der strömenden Luft zu.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Zusatzstoffen auf das Abkühlverhalten von Harnstoffschmelztropfen gingen wir von Prills aus, die vorher aus modifizierten Schmelzen hergestellt waren (1980). Die gemessenen Unterkühlungen und berechneten Wärmeübergangszahlen für die untersuchten modifizierten Systeme ließen zwar eine Beeinflussung durch Zusatzstoffe (s. o.) erkennen, doch waren die Standardabweichungen bei diesen Proben höher als bei reinen Harnstoffschmelztropfen, so daß dieser Einfluß auf das Abkühlverhalten vernachlässigbar ist.

Die mikroskopischen Untersuchungen von Prillgefügen in Dünnschliffpräparaten führten für reine Harnstoffschmelzen zu dem Ergebnis, daß bei Variation der  $Re$ -Zahl keine wesentlichen Veränderungen der Gefügemerkmale zu beobachten sind. Bei höheren Reynolds-Zahlen entstehen überwiegend mittel- bis feinkörnige Gefüge mit guter Verzahnung der Kristallite innerhalb der Prills; Zahl und Größe dieser Mikrokristalle sind abhängig von der Temperatur der umgebenden strömenden Luft.

Die sehr unterschiedlichen Gefügebilder der aus modifizierten Schmelzen hergestellten Harnstoffprills lassen einen spezifischen Einfluß der verwendeten Zusatz-

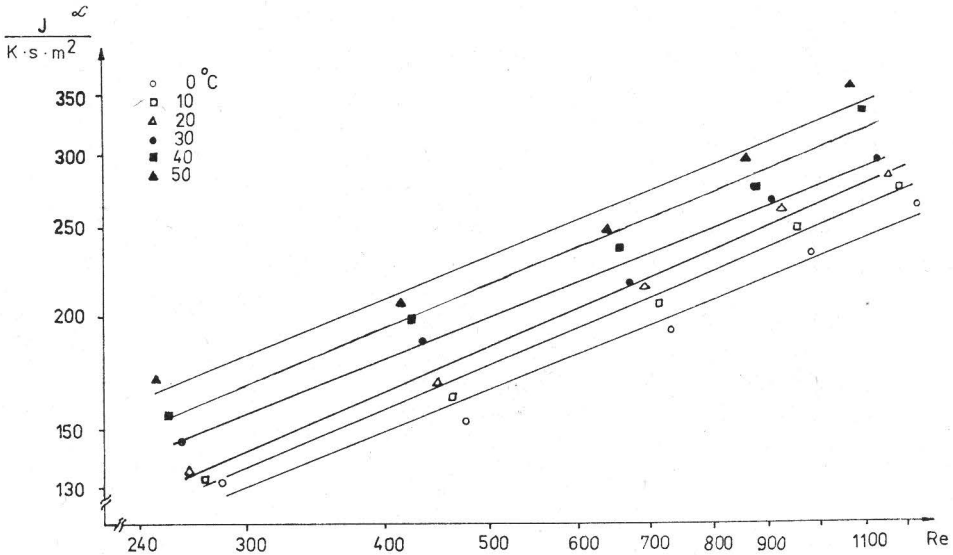


Abb. 7. Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl ( $\alpha$ ) von der Reynolds-Zahl und der Temperatur der strömenden Luft

stoffe deutlich erkennen: Aus den von uns erhaltenen Abkühlungskurven ergibt sich, daß unterschiedliche Prillgefüge besonders bei solchen modifizierten Harnstoffprills auftreten, denen ganz verschiedene Unterkühlungen zugeordnet werden können.

Überwiegend treten grobdendritische Strukturen auf, die stark verzahnt sind (Abb. 8). Außerdem finden sich Prills mit divergent- bis wirrstrahligen (Abb. 9) oder sphärolithischen Gefügen (Abb. 10). Aus stark unterkühlten Schmelzen entstehen auch Prills mit glasigem Gefüge, in dem nur wenige Kristallnadeln beobachtet werden können (Abb. 11).

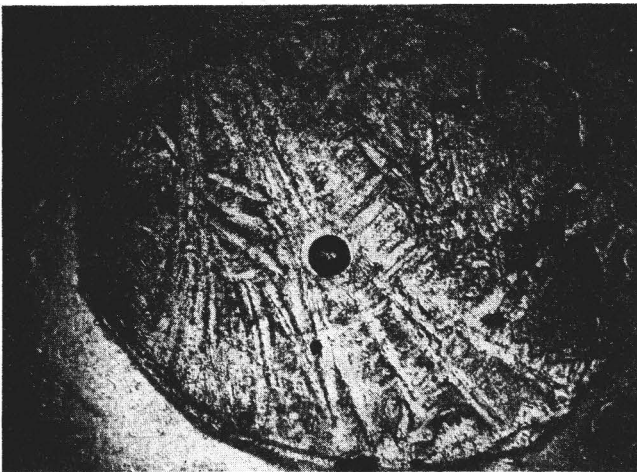


Abb. 8. Grobdendritische, stark verzahnte Struktur.  
 Re 928,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $T_{\Gamma} = 19,4\text{ K}$ , Zusatz von 0,1 % Piafol

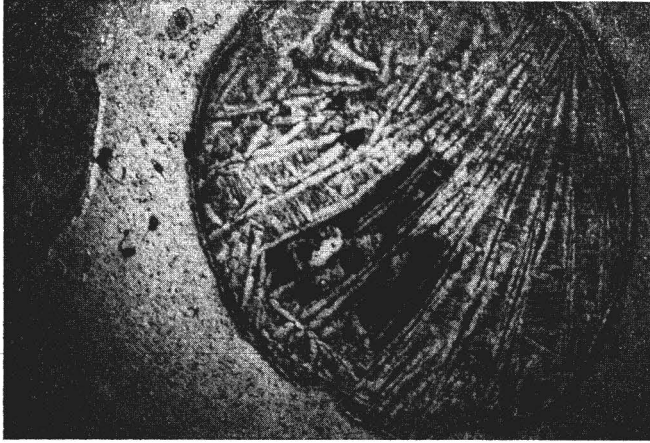


Abb. 9. Divergent- bis wirrstrahlige Struktur.  
 Re 928,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_U = 18,6\text{ K}$ , Zusatz von  $0,1\text{ }^{\circ}\text{‰}$  Metaborsäure

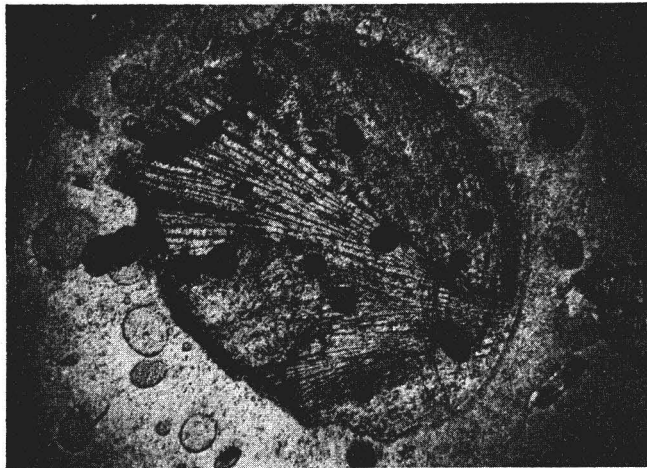


Abb. 10. Sphärolithische Struktur.  
 Re 928,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_U = 34,3\text{ K}$ , Zusatz von  $0,1\text{ }^{\circ}\text{‰}$  Piafol

### Diskussion

Für einen Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Theorie des Wärmeüberganges wurden die Nusselt-Zahlen aus den experimentell erhaltenen Werten nach der Gleichung

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$$

$d$  = Tropfendurchmesser in m (arithmetisches Mittel aus 20 Versuchen),

$\alpha$  = Wärmeübergangszahl in  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , (Autorenkollektiv

$\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit in  $\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  1979)

berechnet und mit den über verschiedene Kriteriengleichungen erhaltenen Nu-Zahlen verglichen [vgl. Rowe-Claxton-Lewis (1965), Kirillov (1970), Kazakova et al. (1974),

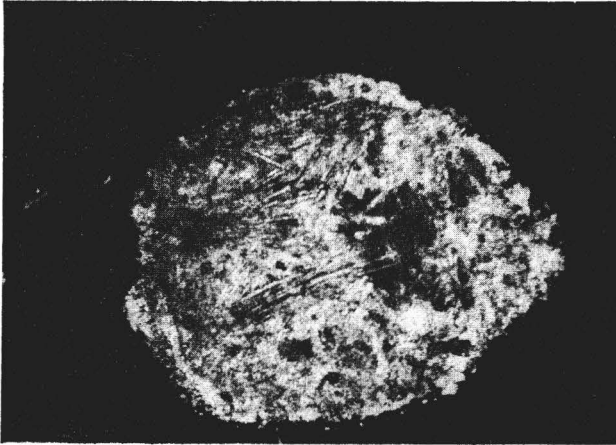


Abb. 11. Kristallnadeln in glasiger Grundmasse.  
 Re 928,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_U = 53,5\text{ K}$ , Zusatz von  $0,4\text{ }^{\circ}/_0$  Piafol

Gnielinski (1975), Brauer-Sucker (1976), Vauck-Müller 1978)]. Der Vergleich zeigt, daß sich die Versuchsergebnisse am besten mit der Gleichung

$$\text{Nu} = 2 + \sqrt{\text{Nu}_{\text{lam.}}^2 + \text{Nu}_{\text{turb.}}^2}$$

von Gnielinski (1975) beschreiben lassen. Dabei ist:

$$\text{Nu}_{\text{lam.}} = 0,664 \cdot \text{Pr}^{1/3} \cdot \text{Re}^{1/2},$$

$$\text{Nu}_{\text{turb.}} = \frac{0,037 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Pr}}{1 + 2,443 \cdot \text{Re}^{-0,1} \cdot (\text{Pr}^{2/3} - 1)}$$

Pr = Prandtl-Zahl,

Re = Reynolds-Zahl.

Diese Gleichungen entsprechen unseren Versuchsbedingungen und werden für die Berechnung mittlerer Wärme- und Stoffübergangszahlen für laminar und turbulent überströmte Einzelkörper angegeben.

Die von uns bereits früher (1983) gefundenen Zusammenhänge zwischen der fallenden Tendenz der Unterkühlung bei konstanter Temperatur der strömenden Luft und steigenden Re-Zahlen zeigten sich auch bei noch höheren und zugleich praxisrelevanten Strömungsgeschwindigkeiten. Wir finden die niedrigsten Unterkühlungen im Bereich der höchsten Reynolds-Zahlen. Ähnliches gilt für die Wärmeübergangszahlen, die bei niedrigen Unterkühlungen ihre höchsten Werte aufweisen.

Andererseits zeigt die Auswertung der Dünnschliffbilder, daß bei den hohen Strömungsgeschwindigkeiten kein Zusammenhang mehr zwischen der Ausbildung bestimmter Prillgefüge und der Re-Zahl besteht. Dagegen besteht ein Zusammenhang zwischen der Temperatur der strömenden Luft und der Zahl und Größe der am Aufbau der Prills beteiligten Kristallite. Mit steigender Lufttemperatur wächst die Zahl der Mikrokristalle, während ihre Größe abnimmt. Günstige, d. h. stabile Prillgefüge ergeben sich bei Verwendung von Zusatzstoffen, z. B. von Piafol oder Metaborsäure.

Für die Überlassung von Proben modifizierter Harnstoffprills danken wir DC K. von Kurnatowski.



## Schrifttum

- Autorenkollektiv: Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik. 1. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig 1979.
- Brauer, H., und D. Sucker: Stoff- und Wärmeübergang an umströmten Platten, Zylindern und Kugeln. Chem.-Ing.-Techn. **48** (1976) H. 9, 737-826.
- Deresch, J.: Untersuchung des Abkühlverhaltens reiner und modifizierter Harnstoffschmelztropfen. Dissertation, MLU Halle, WB Techn. Chemie 1983.
- Gaedecke, R., F. Wolf und R. Otto: Zur Beeinflussung des Gefüges von Harnstoffprills durch Abkühlung von Schmelztropfen unter definierten Ausströmbedingungen. Teil 1. Hercynia N. F., Leipzig **20** (1983) H. 4, 403-410.
- Gnielinski, V.: Berechnung mittlerer Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten an laminar und turbulent überströmten Einzelkörpern mit Hilfe einer einheitlichen Gleichung. Forsch. Ing.-Wes. **41** (1975) 145-153.
- Kazagova, E. A., G. A. Minaeva, M. S. Kozlova und T. N. Kozlova: Issledovanie ochlashdenija kristalliznjustschichsja kapel plavov azotnych udobrenii metodom skorostnoij termografii. Tr. Gos. Nauchno-Issled. Proekt. Inst. Azotn. Prom.-sti. Prod. Org. Sint. **25** (1974) 83-99.
- Kirillov, V. A.: Autorreferat Kand. Diss., Nowosibirsk, Institut Kataliza, SO AN CCCR 1970, zitiert in Vajnberg, A. M., et al., 1976.
- Otto, Rita: Untersuchungen zur Beeinflussung des Gefüges von Harnstoffprills. Diss. MLU Halle. WB Techn. Chemie 1978.
- Rowe, P. N., K. T. Claxton and I. B. Lewis: Heat and mass transfer from a single sphere in an extensive flowing fluid. Trans. Instn. Chem. Engrs. **43** (1965) T 14 - T 31.
- Vajnberg, A. M., V. I. Mukosej und V. S. Beskov: Matematičeskoe modelirovanie prozessa granuljacji iz rasplvov i ego primenenii pri proektirovanii granuljacionnych bašen. Tr. GIAP, Moskau **40** (1976) 48-58.
- Vauck, W. R. A., und H. A. Müller: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. 5. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1978.

Dr. Rudolf Gaedecke  
 Prof. Dr. Friedrich Wolf  
 Dr. Jürgen Deresch  
 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
 Sektion Chemie  
 WB Technische Chemie  
 DDR - 4020 H a l l e (Saale)  
 Schloßberg 2