

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 271 901 A1

4(51) C 05 C 1/00
C 23 F 11/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 05 C / 315 828 8	(22)	17.05.88	(44)	20.09.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuerer 126, Wittenberg-Piesteritz, 4602, DD
(72)	Doll, Hartmut, Dr. Dipl.-Chem.; Leithoff, Siegfried, Dipl.-Ing.; Peuker, Rüdiger; Wachsmuth, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. Dipl.-Chem.; Nieß, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.; Föhrigen, Falko, Dr. Dipl.-Chem.; Schmidt, Jürgen, DD

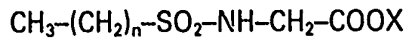
(54)	Korrosionsinhibierter Stickstoffflüssigdünger
------	---

(55) korrosionsinhibierter Stickstoffflüssigdünger, Ammoniumnitrat-Harnstofflösung, zuverlässiger Schutz, TUL-Einrichtungen, unlegierter Baustahl, lokaler Korrosionsangriff, Alkylsulfonylglycin

(57) Die Erfindung betrifft einen korrosionsinhibierten Stickstoffflüssigdünger, insbesondere Ammoniumnitrat-Harnstofflösung. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, einen zuverlässigen Schutz von TUL-Einrichtungen aus unlegiertem Baustahl sowohl gegen ebenmäßigen als auch lokalen Korrosionsangriff zu erreichen und damit die Lebensdauer dieser TUL-Einrichtungen bedeutend zu erhöhen. Dies wird durch einen Stickstoffflüssigdünger erreicht, der erfindungsgemäß 0,001 bis 0,05 % Alkylsulfonylglycin der allgemeinen Formel $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOX}$ enthält, worin $n = 8$ bis 24 und $X = \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$ bedeuten.

Patentanspruch:

Korrosionsinhibierter Stickstoffflüssigdünger, insbesondere Ammoniumnitrat-Harnstofflösung, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,001 bis 0,05% Alkylsulfonylglycin der allgemeinen Formel



enthält, worin $n = 8$ bis 24 und $X = \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ bedeuten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen korrosionsinhibierten Stickstoffflüssigdünger, insbesondere Ammoniumnitrat-Harnstofflösung (AHL).

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Wäßrige Stickstoffflüssigdüngemittel besitzen gegenüber unlegiertem Baustahl eine hohe Aggressivität. Es sind deshalb nur chemisch resistente, aber teure Werkstoffe einsetzbar. Um dennoch einen kostengünstigen Materialeinsatz unter Verwendung von unlegiertem Baustahl zu erreichen, werden dem Stickstoffflüssigdünger allgemein gebräuchlich Korrosionsinhibitoren zugesetzt, die die Aggressivität gegenüber unlegiertem Baustahl vermindern.

Bekannte Inhibitoren sind Dicyandiamid, Chromate, Dichromate, Ammoniak, Borate, Arsenverbindungen, Kupferverbindungen, anorganische Phosphate, Thio-Sulfate, Melaminkomplexe, Glukonsäuren, Ligninsulfonate und Alkylphosphorsäuremono-/diestergemische. Alkylphosphorsäuremono-/diestergemische sind die derzeit am häufigsten angewendeten Inhibitoren für Stickstoffflüssigdünger. Sie zeigen gegenüber den anderen bisher angewendeten Korrosionsinhibitoren Wirksamkeitsvorteile. Ihr Nachteil liegt jedoch in ihrer Wasserunlöslichkeit und dem unzureichenden Schutz gegen Lokalkorrosion.

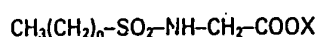
Wasserunlöslichkeit dieser Inhibitoren bedeutet, trotz sonstiger Vorteile, aufwendige technologische Schritte zur Erreichung einer ausreichenden Dispergierung der Substanzen im Flüssigdünger. Die erzeugten Dispersionen sind nur über einen bestimmten Zeitraum stabil, so daß Entmischungerscheinungen auftreten können, die von einer Minderung der korrosionsinhibierenden Wirkung begleitet sind. Daneben kann der entmischte Inhibitor bei Akkumulation zu technologischen Störungen führen. Auch hat die Anwendung der bisher gebräuchlichen Inhibitoren gezeigt, daß zwar größtenteils verläßlich der ebenmäßige Korrosionsangriff und damit Ausfällungen von Korrosionsprodukten und Verfärbungen der AHL unterbunden werden können, daß jedoch Lokalkorrosionserscheinungen, vorrangig an Phasengrenzflächen bzw. „bevorzugten“ Werkstoffregionen, wie z. B. Schweißnähten oder Wärmeeinflußzonen von Schweißnähten, nicht in jedem Fall wirksam unterdrückt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Stickstoffflüssigdüngers, der eine verringerte Korrosivität gegenüber unlegiertem Baustahl, insbesondere hinsichtlich lokaler Korrosion, aufweist und damit hohe Standzeiten der TUL-Einrichtungen gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Zusatz geeigneter Substanzen einen Stickstoffflüssigdünger zu schaffen, der problemlos in Aggregaten aus unlegiertem Baustahl transportiert, umgeschlagen und gelagert werden kann, ohne daß Erscheinungen der ebenmäßigen oder lokalen Korrosion auftreten. Der korrosionsinhibierte Stickstoffflüssigdünger soll homogen sein, d. h. keine Emulsion bzw. Dispersion darstellen, und allen Anforderungen an einen hochwertigen Flüssigdünger, wie keine Schäumneigung, keine störenden Verfärbungen bzw. Ausfällungen, keine phytotoxischen Beeinflussungen, gerecht werden. Außerdem soll er verträglich mit korrosionsinhibierten Stickstoffflüssigdüngern anderer Hersteller sein und bei der Mischung mit diesen Stickstoffflüssigdüngerqualitäten, die vorzugsweise Phosphorsäureester, anorganisches Phosphat bzw. andere handelsübliche Inhibitoren enthalten können, zu keinem Rückgang der korrosionsinhibierenden Eigenschaften führen. Es wurde gefunden, daß ein Stickstoffflüssigdünger, insbesondere AHL, welcher 0,001 bis 0,05%, vorzugsweise 0,01 bis 0,025%, eines Alkylsulfonylglycins der allgemeinen Formel



enthält, worin $n = 8$ bis 24, vorzugsweise 12 bis 17, und $X = \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ bedeuten, deutlich verringerte Korrosivität gegenüber unlegiertem Baustahl aufweist. Es werden sowohl alle Erscheinungen der ebenmäßigen Korrosion unterdrückt als auch lokale Korrosionserscheinungen weitgehend vermieden und damit die Standzeiten der TUL-Einrichtungen aus unlegiertem Baustahl erhöht. Der erfindungsgemäße korrosionsinhibierte Stickstoffflüssigdünger ist homogen, da das darin enthaltene Alkylsulfonylglycin gut löslich ist.

Mischungen des erfindungsgemäßen Stickstoffflüssigdüngers mit Stickstoffflüssigdüngerqualitäten, die z.B. Alkylphosphorsäuremono/diestergermische oder anorganische Phosphate enthalten, zeigen keine Verringerung der korrosionshemmenden Eigenschaften.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

In Ammoniumnitrat-Harnstofflösungen der Zusammensetzung 30% Harnstoff, 40% Ammoniumnitrat, 30% Wasser und Spuren freien Ammoniaks, die entsprechende zu testende Zusatzstoffe enthalten, wurden Bleche aus unlegiertem Baustahl der Güte St38 mit und ohne Schweißnaht eingehangen. Ungeschweißte Bleche wurden zusätzlich halb bzw. gänzlich getaucht. Folgende Prüfbedingungen wurden bei den Testserien gewählt:

- Testzeit 32 Tage
- Raumtemperatur
- pH-Konstanz der AHL

Zur Beurteilung der Wirksamkeit hinsichtlich des Schutzes gegen ebenmäßige Korrosion wurde über die Gewichtsänderung der Probe und den daraus ermittelten linearen Abtrag der Schutzwert gegenüber einer nicht inhibierten AHL-Probe ermittelt (als Mittelwert aller Testserien). Lokalkorrosionserscheinungen wurden nach Beendigung der Versuchszeit durch mikroskopische bzw. metallographische Untersuchungen der Proben beurteilt.

Testserie	Zusatzstoff	Konzentration in %	Schutzwert in %	Bemerkungen zur mikroskopischen bzw. metallographischen Untersuchung
1	ohne	—	0	Lokalkorrosion vorzugsweise an Phasengrenze bei halb getauchten Proben. Teilweise verstärkter Korrosionsangriff an Schweißnähten.
2	A	0,1*	92	Lokalkorrosion an Phasengrenzfläche bzw. unter Feststoffablagerungen
3	B	0,075*	65	Lokalkorrosion an Phasengrenzfläche
4	C	0,02*	97	Lokalkorrosion an Schweißnähten und Wärmeeinflußzone
5	D	0,02	98	keine Lokalkorrosion erkennbar
6	A + D	0,05 + 0,01	97	keine Lokalkorrosion erkennbar
7	C + D	0,01 + 0,01	98	keine Lokalkorrosion erkennbar

* in der Praxis gebräuchliche Anwendungskonzentrationen

Die Testserien 1–4 dienen als Vergleichsversuche und charakterisieren den Stand der Technik.

Die Testserie 5 zeigt die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen AHL. Die Testserien 6 und 7 zeigen Kombinationen der erfindungsgemäßen AHL mit anderen AHL-Qualitäten.

A — Diammonphosphat

B — Ligninsulfonat

C — 2-Ethylhexylphosphorsäureester/Di-2-ethylhexylphosphorsäureestergemisch im molaren Verhältnis 5:4

D — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{COONa}$