

Making our world more productive



# Kosteneinsparung bei Vergütungsatmosphären durch reduzierten CO- Gehalt

10.10.2019

Aachener Ofenbau- und Thermoprozess-Kolloquium

Linde Aktiengesellschaft

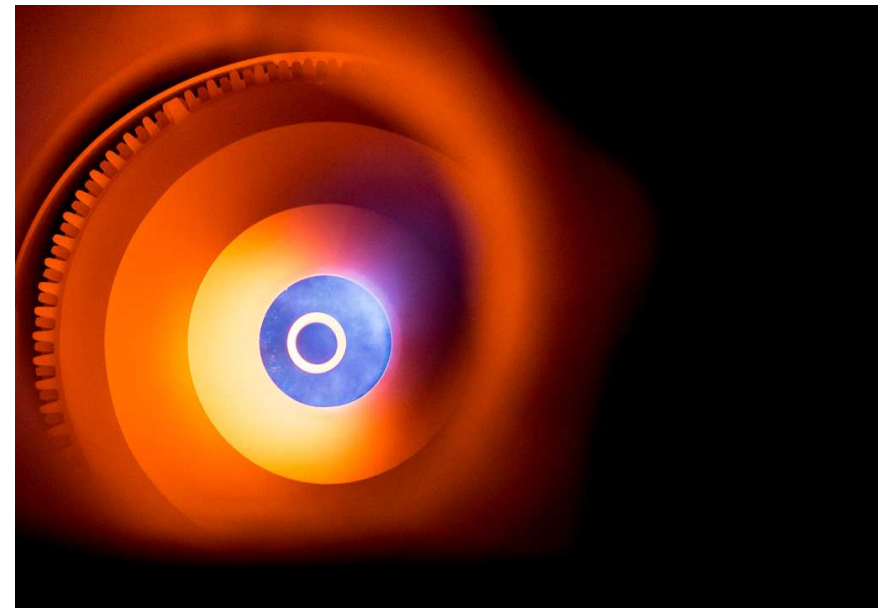
Dipl. Ing. Gerd Waning

[gerd.waning@linde.com](mailto:gerd.waning@linde.com)

Am Stadtholz 43

33609 Bielefeld

+49 172 3034 248





1. Schäden durch metal dusting
2. Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid
3. Kohlenstoffpegel
4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

## Inhalt



1. Schäden durch metal dusting
2. Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid
3. Kohlenstoffpegel
4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

## Hochtemperaturkorrosionsformen



Hochtemperaturkorrosion (HTK) metallischer Werkstoffe

Angriff einer Komponente durch

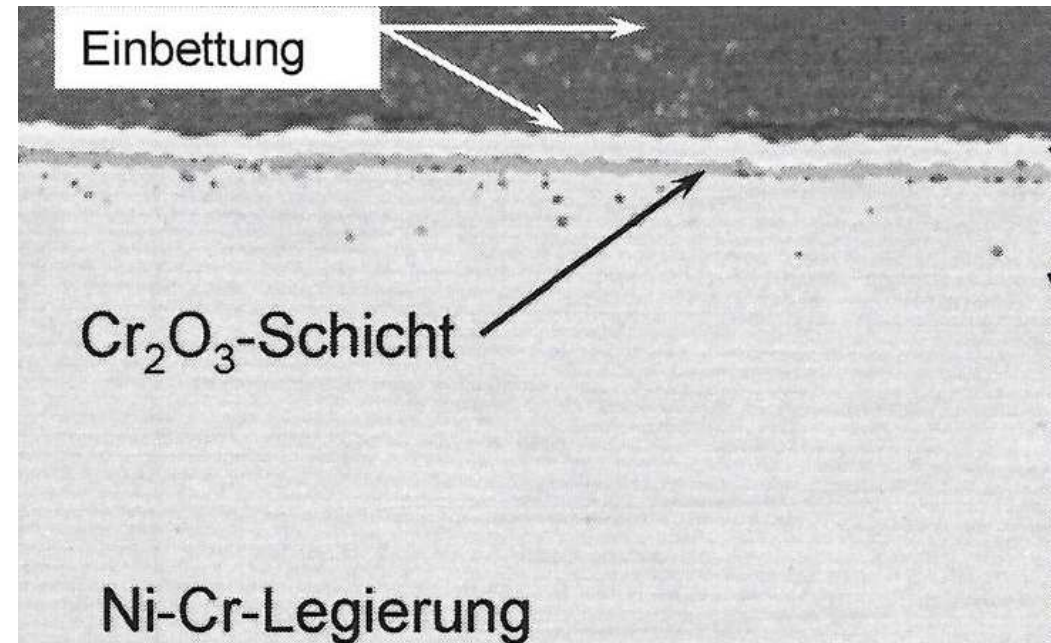
- Sauerstoff      ▶      Oxidation
- Stickstoff     ▶      Nitrierung
- Schwefel       ▶      Sulphidierung
- Chlor           ▶      Chlorierung
- Flüssige Metalle ▶      Lotbrüchigkeit
- Kohlenstoff    ▶      Aufkohlung, metal dusting

Häufig kommen Medienkombinationen vor! (z. B. Rauchgas in Müllverbrennungsanlagen)

## Hochtemperaturkorrosionsformen



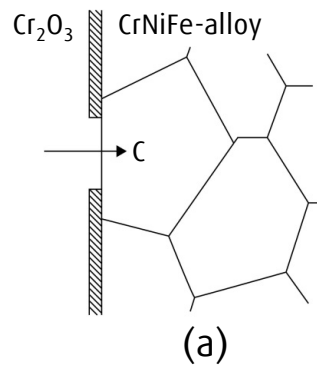
- Schutz vor HTK von metallischen Werkstoffen
- Nur eine oxidische Schutzschicht minimiert oder verhindert HTK:
  - thermochemisch stabil gegenüber der Umgebung (meist  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ )
  - fest haftend auf dem Grundwerkstoff
  - wenige oder keine Risse/Ungenzen



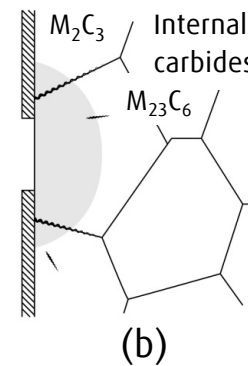
## Mechanismus des Metal-Dusting-Prozesses bei hochlegierten (austenitischen) Stählen und Ni-Basislegierung → Fe, CO, N

a) Fehler in schützender Oxidschicht;  
Zutritt von Kohlenstoff

(bei  $a_c > 1$ )

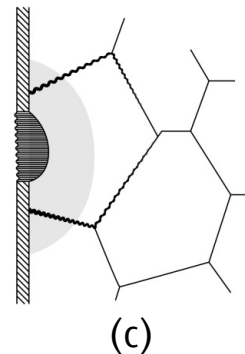


b) Innere Carbiddbildung  
( $M_{23}C_6$ ;  $M_7C_3$ )

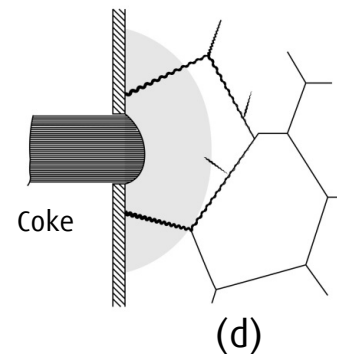


c) Übersättigung mit gelöstem Kohlenstoff

→ Ausscheidung von Graphit mit  
nachfolgendem innengerichtetem  
Wachstum



d) Auswärtswachstum  
von Graphit



## Metal Dusting





1. Schäden durch metal dusting
2. Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid
3. Kohlenstoffpegel
4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung



## Inhalt



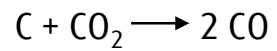
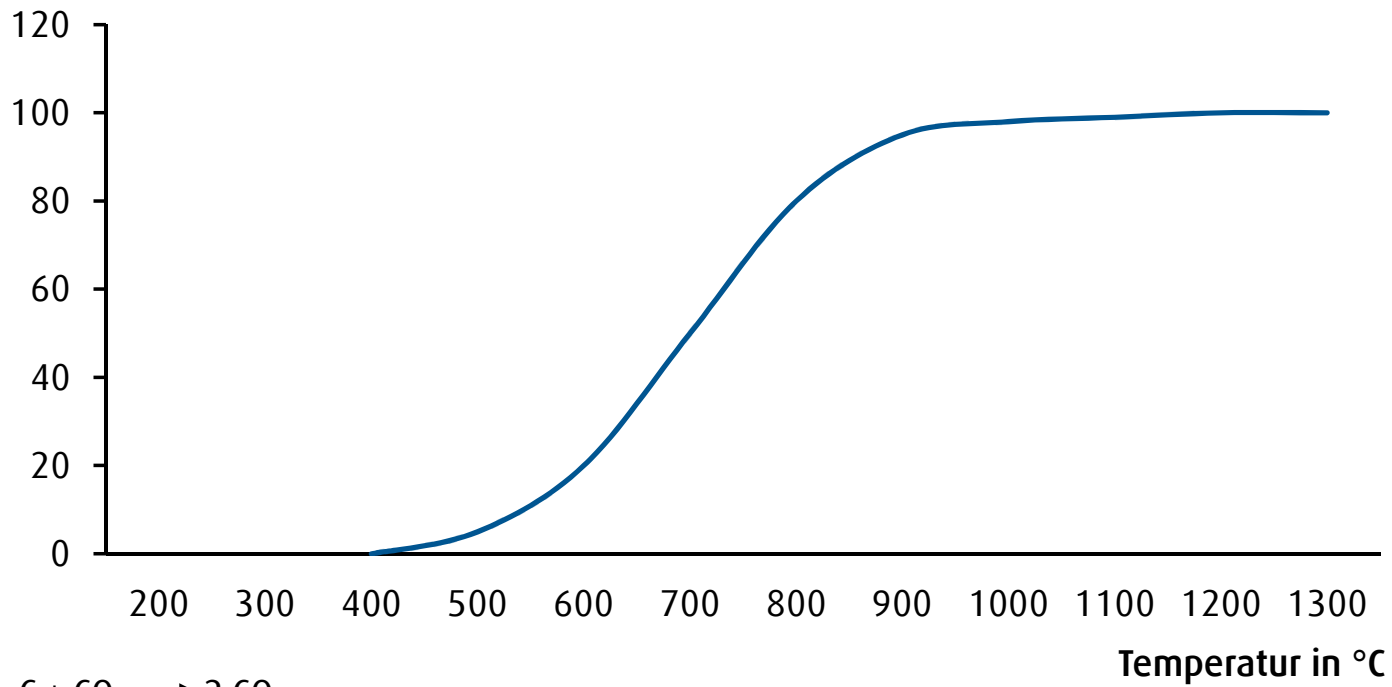
1. Schäden durch metal dusting
2. Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid
3. Kohlenstoffpegel
4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

## Eine wesentliche Ursache für Ruß



Volumen % CO

Boudouard-Gleichgewicht



$$K_p = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)}$$

## Rußgrenze

### Boudouard-Effekt an Rollenherddurchlaufofen





1. Schäden durch metal dusting
2. Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid
3. Kohlenstoffpegel
4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

## Inhalt



1. Schäden durch metal dusting
2. Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid
3. Kohlenstoffpegel
4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

# Kohlenstoffpegel

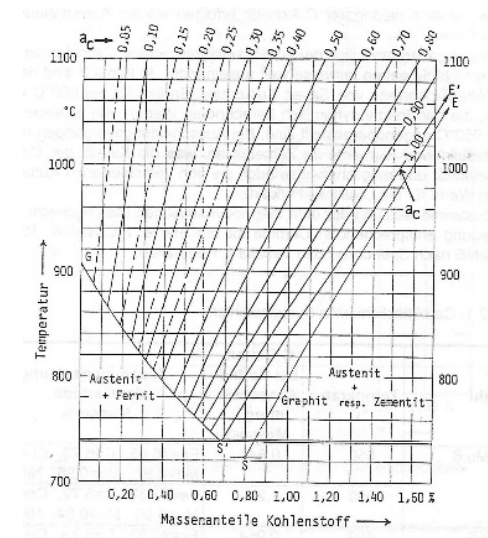


Zur Aufkohlung von Stahlwerkstoffen kommt es stets dann, wenn die Kohlenstoffaktivität in der umgebenden Ofenatmosphäre höher liegt als die im Stahl

$a_c$  Atmosphäre >  $a_c$  Stahl

???

Bekannt!

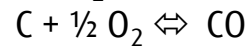
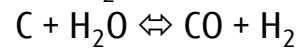
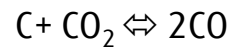


## Kohlenstoffpegel



Aufkohlung bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid in der Schutzgasatmosphäre.

### Wesentliche Kohlungsreaktionen



Von diesen Formeln ausgehend lassen sich folgende Formeln zur Bestimmung der Kohlenstoffaktivität entwickeln

$$a_c = K_I \cdot (P^2 \text{CO} / \text{PCO}_2)$$

$$a_c = K_{II} \cdot (\text{PCO} \cdot \text{PH}_2 / \text{PH}_2\text{O})$$

$$a_c = K_{III} \cdot (\text{PCO} / \text{PO}_2^{1/2})$$

In Gleichgewichtsatmosphären ist das Ergebnis  $a_c$  immer das Gleiche!



## Aufkohlung bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid in der Schutzgasatmosphäre.

Hierbei gilt:  $a_{c \text{ Atmosphäre}}$

– **Boudouardgleichgewicht**



$$\lg(a_c) = \lg(p^2 \text{CO} / p \text{CO}_2) + 8817/T - 9,071$$

– **Wassergasgleichgewicht**



$$\lg(a_c) = \lg(p \text{CO} * p \text{H}_2 / p \text{H}_2\text{O}) + 7100/T - 7,496$$

– **Sauerstoffgleichgewicht**



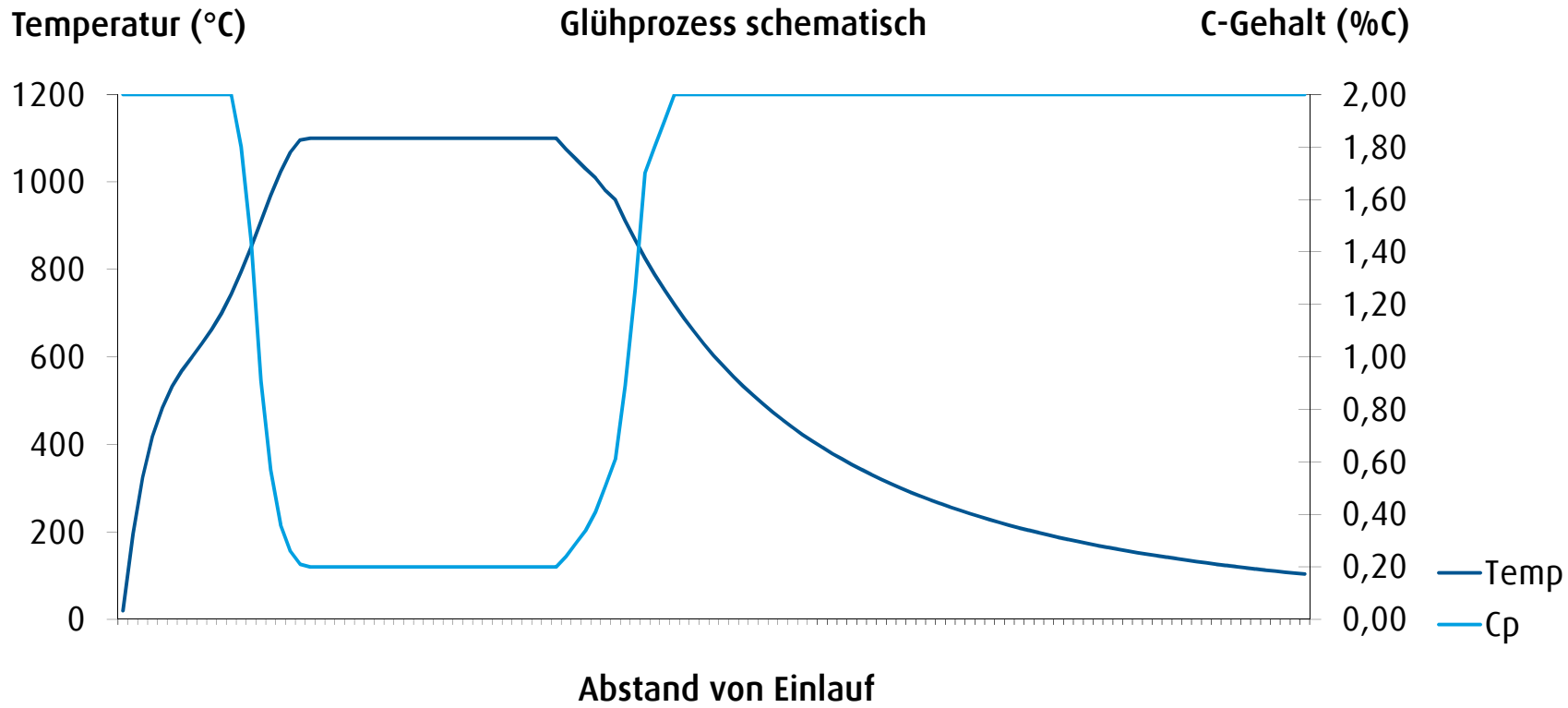
$$\lg(a_c) = \lg(p \text{CO} / (p \text{O}_2)^{1/2}) - 5927/T - 4,545$$

Nach DIN 17022

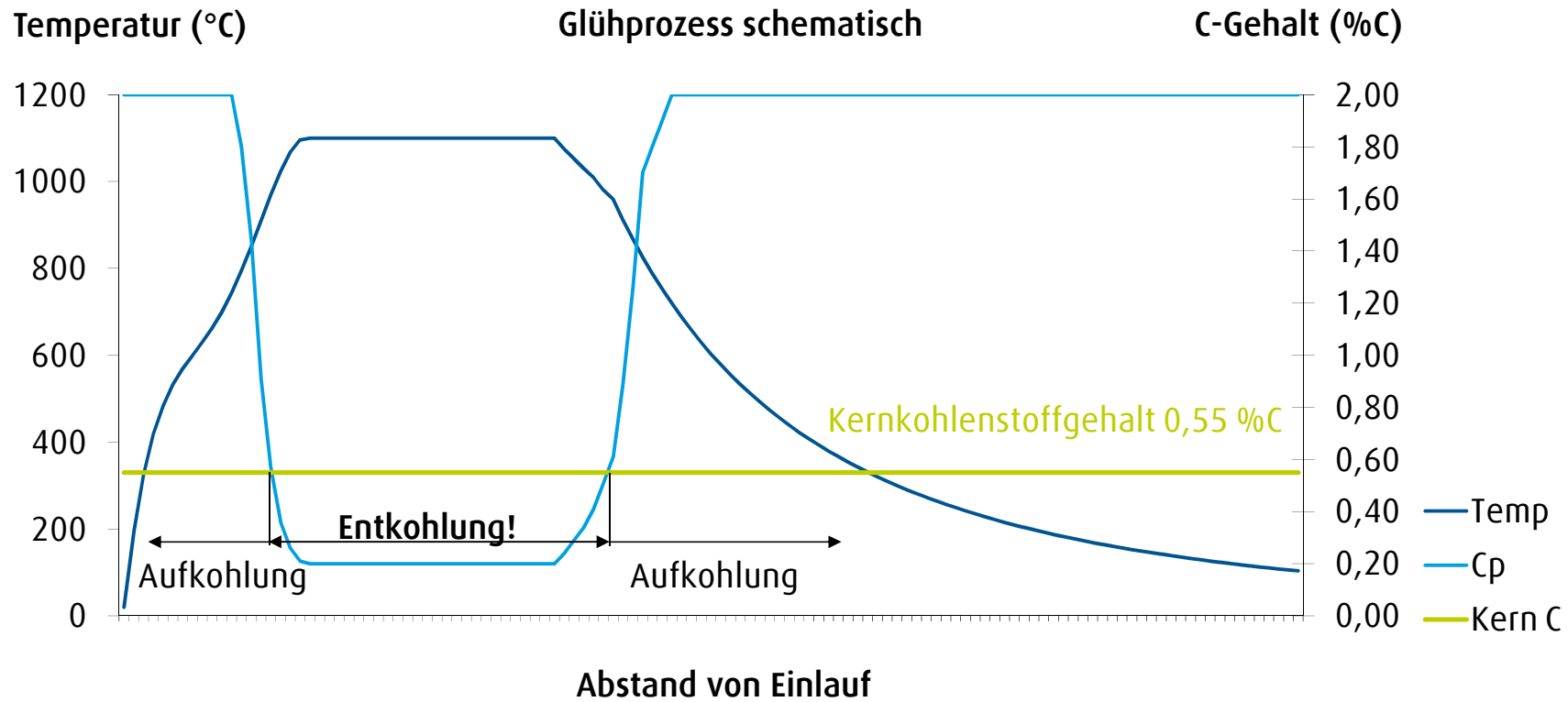
$$\lg a_c = 2300/T - 2,21 + 0.15 * C_p + \lg(C_p)$$



# Übertragung auf Durchlauföfen



# Übertragung auf Durchlauföfen



Beachte:

- Kalte Bauteile führen lokal zu einer Abkühlung der Ofenatmosphäre!

## Rußgrenze



### Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid

$$\text{CO Zerfall} = f(T, P_{\text{CO}}, P_{\text{CO}_2})$$

### Berechnung des C-Pegels

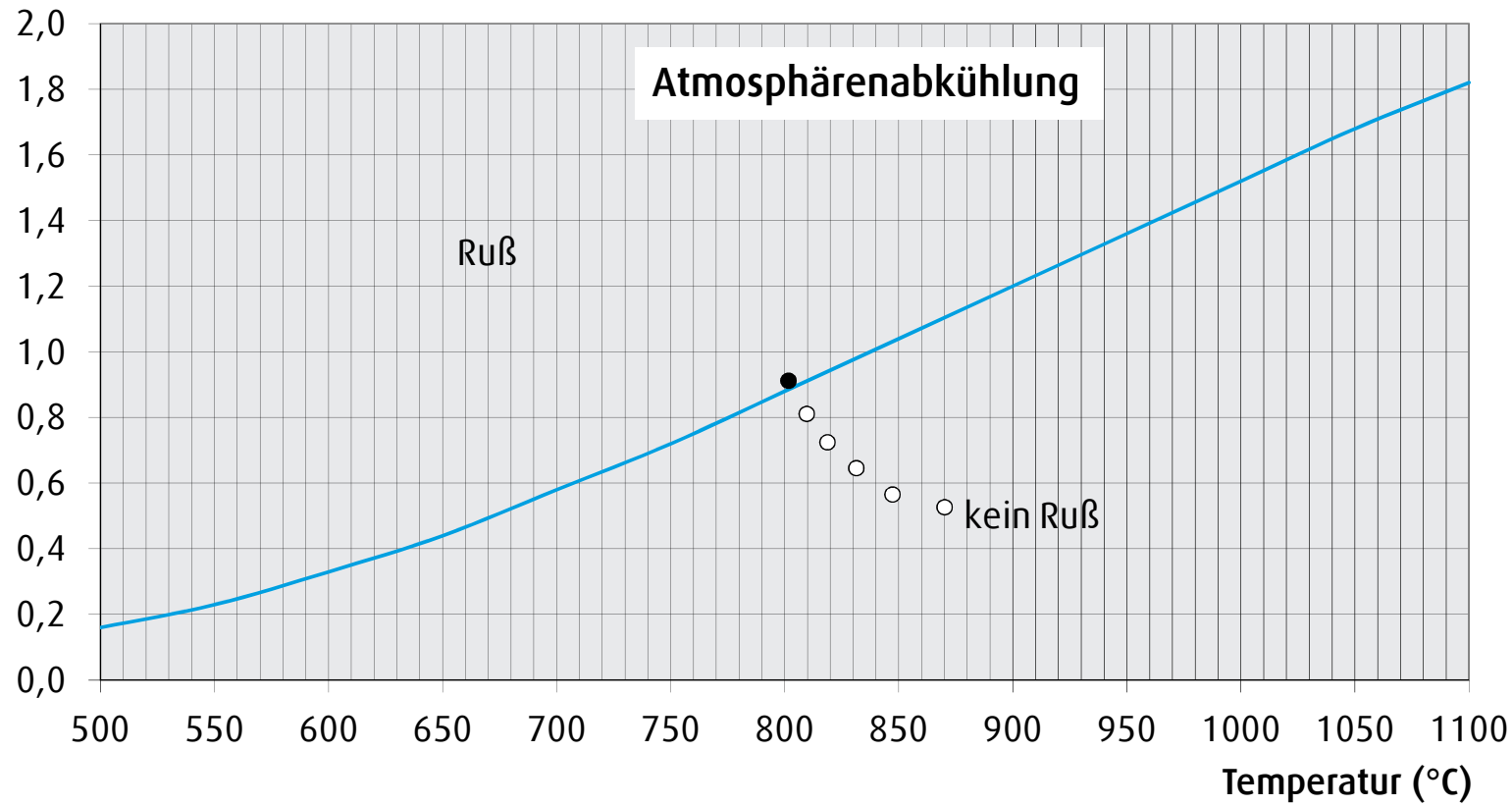
$$C_p = f(T, P_{\text{CO}}, P_{\text{CO}_2})$$

# Rußgrenze

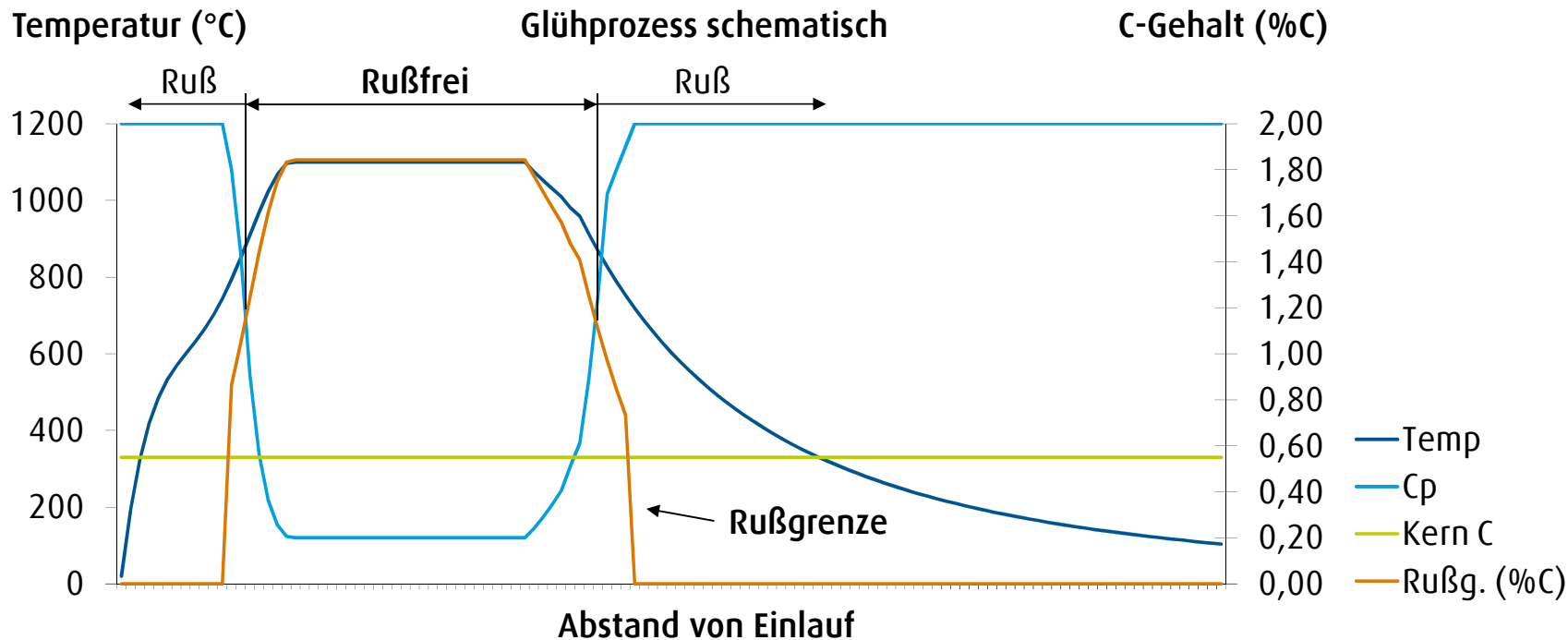


C - Pegel (% C)

Rußgrenze (%C)



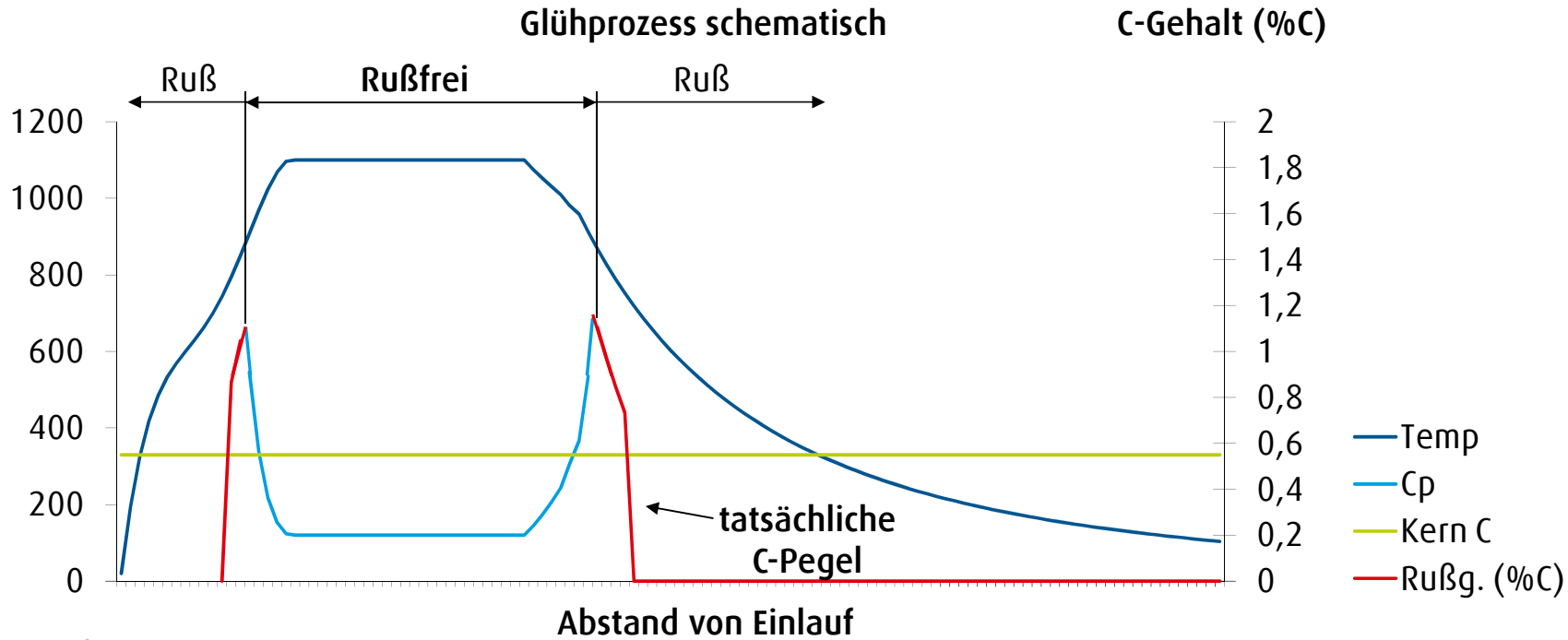
# Übertragung auf Durchlauföfen



Beachte:

- Kalte Bauteile führen lokal zu einer Abkühlung der Ofenatmosphäre!
- Ölschleier saugt Atmosphäre an und kühlt diese ab! (Ruß im Öl.)
- Je mehr CO in der Atmosphäre ist, um so mehr CO fällt aus!

# Übertragung auf Durchlauföfen



Beachte:

- Kalte Bauteile führen lokal zu einer Abkühlung der Ofenatmosphäre!
- Ölschleier saugt Atmosphäre an und kühlt diese ab! (Ruß im Öl.)
- Je mehr CO in der Atmosphäre ist, um so mehr CO fällt aus!



### C-Pegel-Berechnung (T+CO+CO<sub>2</sub>)

—→ Kohlungsneutralität bleibt erhalten.

Bei 15Nm<sup>3</sup>/h **1,06 kg**/h Kohlenstoff

Bei 15Nm<sup>3</sup>/h **0,27 kg**/h Kohlenstoff

## Einfluß der Schutzgaszusammensetzung auf $\beta$



### Kohlenstoffübergang bei Aufkohlung

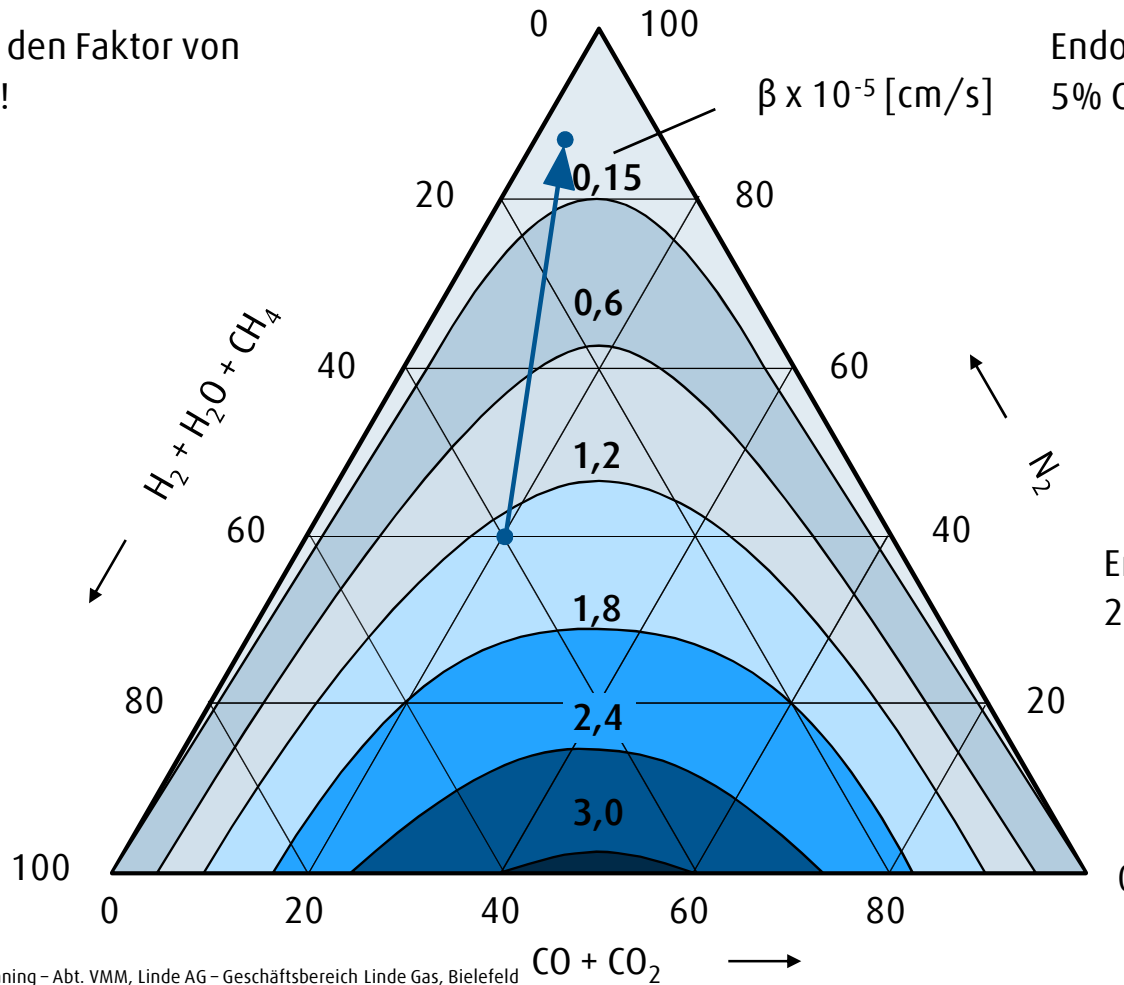
$$\dot{m} = \beta \cdot (C_P - C_R) \cdot 0,0785 \quad \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$



# C-Pegel Berechnung, $\beta$ - Wert nach Wyss



$\beta$  - Wert um den Faktor von 10 verringert!



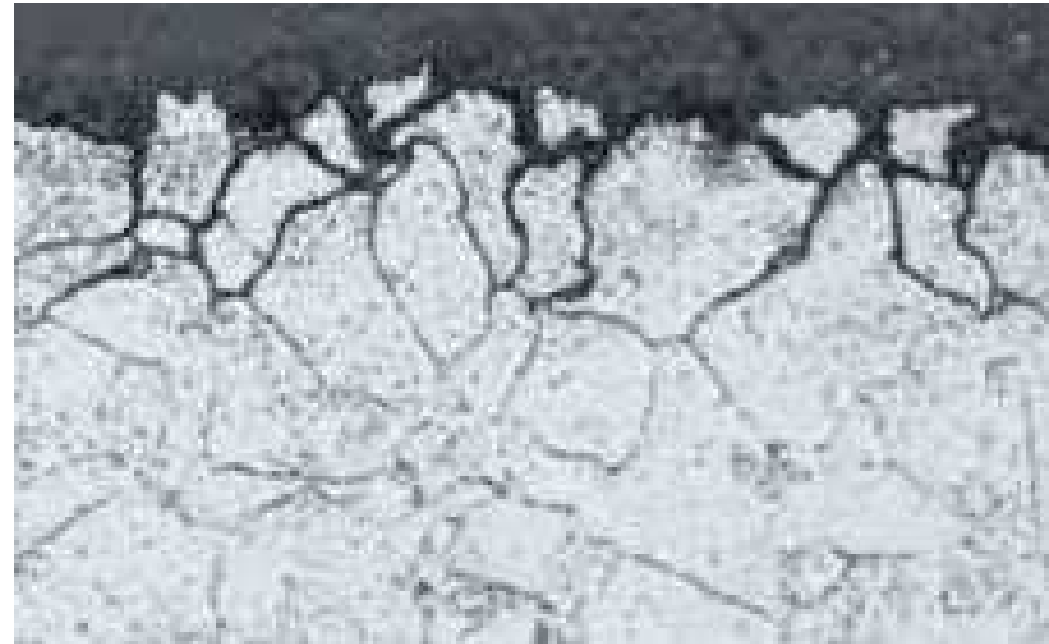
Endogas/Carbothan®  
5% CO;  $\beta \approx 0,1 \times 10^{-5}$  [cm/s]

Endogas/Carbothan®  
20% CO;  $\beta \approx 1,1 \times 10^{-5}$  [cm/s]

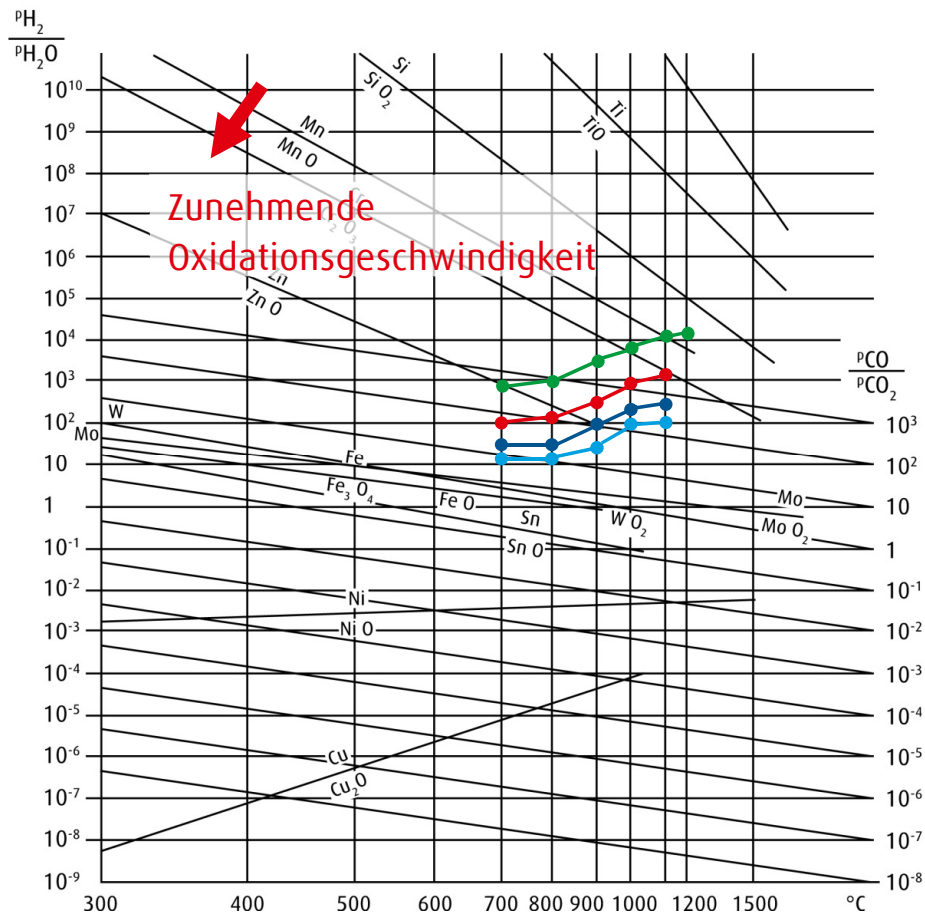
## Randoxidation



Unerwünschte Anreicherung von Metalloxiden der Legierungselemente an den Korngrenzen der Randschicht eines Werkstückes.



# Randoxidation



0,5% CO, 1% Cp

5% CO, 1% Cp

20% CO, 1% Cp

50% CO, 1% Cp

➡ Sogar Chromoxide lassen sich bei hinreichend niedrigem CO-Gehalt und definiertem C-Pegel reduzieren!



1. Schäden durch metal dusting
2. Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid
3. Kohlenstoffpegel
4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

## Inhalt



1. Schäden durch metal dusting
2. Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid
3. Kohlenstoffpegel
4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

## Aufgabenstellung



### Vergüten von Schrauben in 5 Plattenbandöfen

#### Rahmendaten:

- Schutzgasbedarf: 15 Nm<sup>3</sup>/h pro Ofen
- Temperatur: 860 °C
- Betrieb: 8424 h/a

## Vergleich unterschiedlicher Verfahren



### Mögliche Verfahren:

- Methanol ca. 20% CO (Status quo) ←
- Methanol ca. 5% CO ←
- Endogas 20% CO
- Endogas 5% CO
- N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mit 10% H<sub>2</sub>

## Vergleich unterschiedlicher Verfahren



### Methanol ca. 20% CO (Status quo)

- Cp-Regelung mittels herkömmlicher O<sub>2</sub> Sonde und CO Festwert
- Keine Änderungen
- Keine Investitionen
- Hoher Rußanfall
- **Bewährter Prozess**



## Vergleich unterschiedlicher Verfahren



### Methanol ca. 5% CO

- Cp-Regelung mittels herkömmlicher O<sub>2</sub> Sonde und CO Festwert 5%
- Wenig Änderungen
- Keine Investitionen
- Geringer Rußanfall
- Ähnlicher Prozess

## Kostenvergleich relevante Faktoren



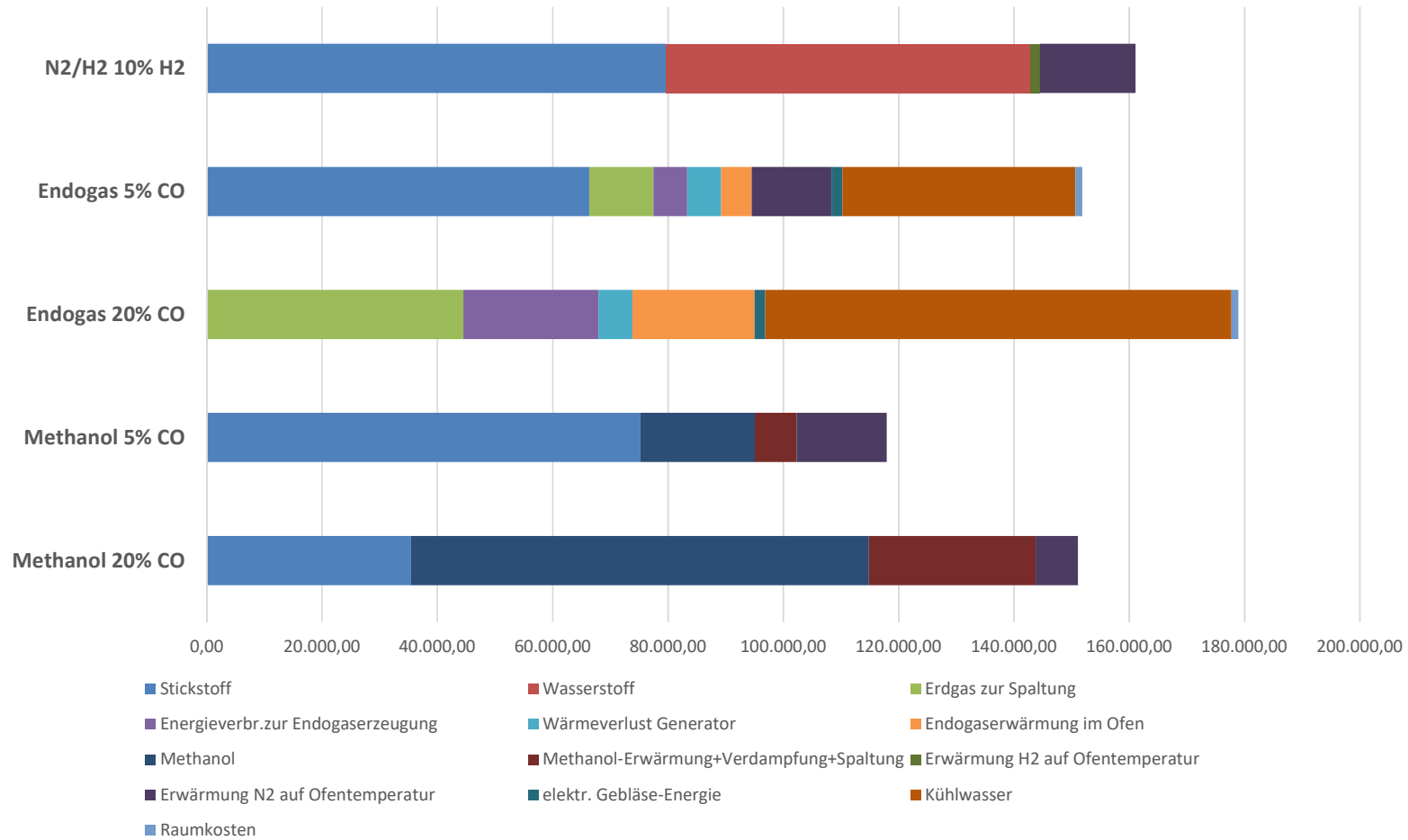
- Stickstoff
- Wasserstoff
- Erdgas zur Spaltung
- Energieverbrauch zur Endogaserzeugung
- Wärmeverlust Endogasgenerator
- Endogaserwärmung im Ofen
- Methanol
- Methanolerwärmung, Verdampfung und Spaltung
- Erwärmung H<sub>2</sub> auf Ofentemperatur
- Erwärmung N<sub>2</sub> auf Ofentemperatur
- Elektrische Gebläseenergie Endogasgenerator
- Kühlwasser
- Raumkosten

## Kostenvergleich



Beispielrechnung	5 Plattenbandöfen zu je 15 Nm <sup>3</sup> /h Schutzgasbedarf (jährliche Kosten, ohne Abschreibung und Wartung)				
	Methanol 20% CO	Methanol 5% CO	Endogas 20% CO	Endogas 5% CO	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 10% H <sub>2</sub>
Stickstoff	35.380,80	75.184,20	0,00	66.339,00	79.606,80
Wasserstoff	0,00	0,00	0,00	0,00	63.180,00
Erdgas zur Spaltung	0,00	0,00	44.478,72	11.119,68	0,00
Energieverbr.zur Endogaserzeugung	0,00	0,00	23.422,09	5.855,52	0,00
Wärmeverlust Generator	0,00	0,00	5.896,80	5.896,80	
Endogaserwärmung im Ofen	0,00	0,00	21.169,14	5.292,28	0,00
Methanol	79.447,90	19.861,98	0,00	0,00	0,00
Methanol- Erwärmung+Verdampfung+Spaltung	28.895,35	7.223,84	0,00	0,00	0,00
Erwärmung H <sub>2</sub> auf Ofentemperatur	0,00	0,00	0,00	0,00	1.727,00
Erwärmung N <sub>2</sub> auf Ofentemperatur	7.369,70	15.660,62	0,00	13.818,20	16.581,83
elektr. Gebläse-Energie	0,00	0,00	1.886,98	1.886,98	0,00
Kühlwasser	0,00	0,00	80.870,40	40.435,20	0,00
Raumkosten	0,00	0,00	1.200,00	1.200,00	0,00
<b>Summe Stoff- und Energiekosten</b>	<b>151.093,76</b>	<b>117.930,64</b>	<b>178.924,38</b>	<b>151.843,92</b>	<b>161.095,63</b>

# Kostenvergleich





Bei Vergütungsprozessen sollte somit aus folgenden Gründen ein niedriger CO-Gehalt in der Atmosphäre gewählt werden:

- Häufig niedrigere Schutzgaskosten
- Geringere Randoxidation
- Verlängerte Standzeit von Feuerfestmaterial und Stahleinbauten (Ketten, Bänder etc.)
- Geringere Rußbildung im Ofenraum
- Weniger Ruß im Öl
- Weniger CO<sub>2</sub> Ausstoß

Making our world more productive



**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!**

Linde Aktiengesellschaft  
Gerd Waning  
Tel +49 521 3034 127  
[gerd.waning@linde.com](mailto:gerd.waning@linde.com)  
[www.linde.com](http://www.linde.com)

