

Making our world more productive



Kosteneinsparung bei Vergütungsatmosphären durch reduzierten CO- Gehalt

10.10.2019

Aachener Ofenbau- und Thermoprozess-Kolloquium

Linde Aktiengesellschaft

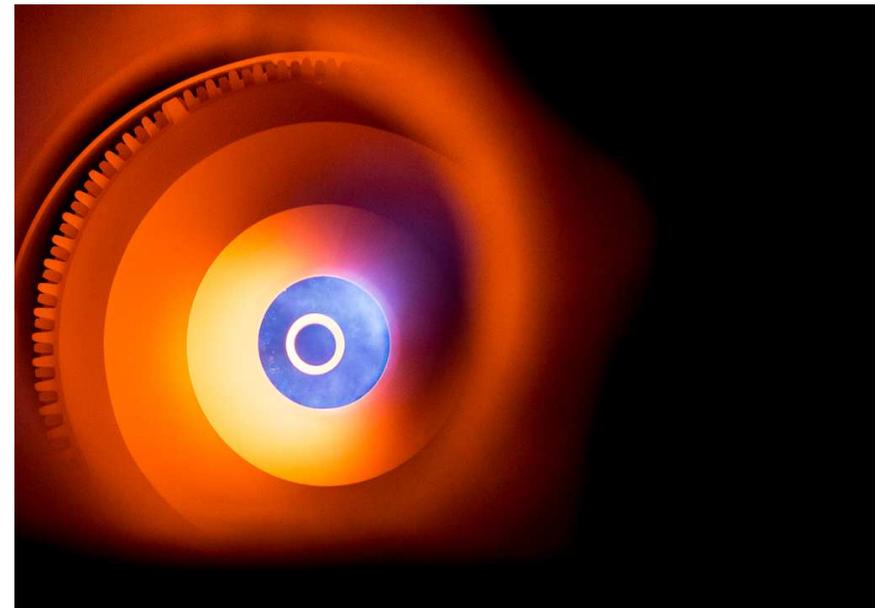
Dipl. Ing. Gerd Waning

gerd.waning@linde.com

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



Hochtemperaturkorrosion (HTK) metallischer Werkstoffe

Angriff einer Komponente durch

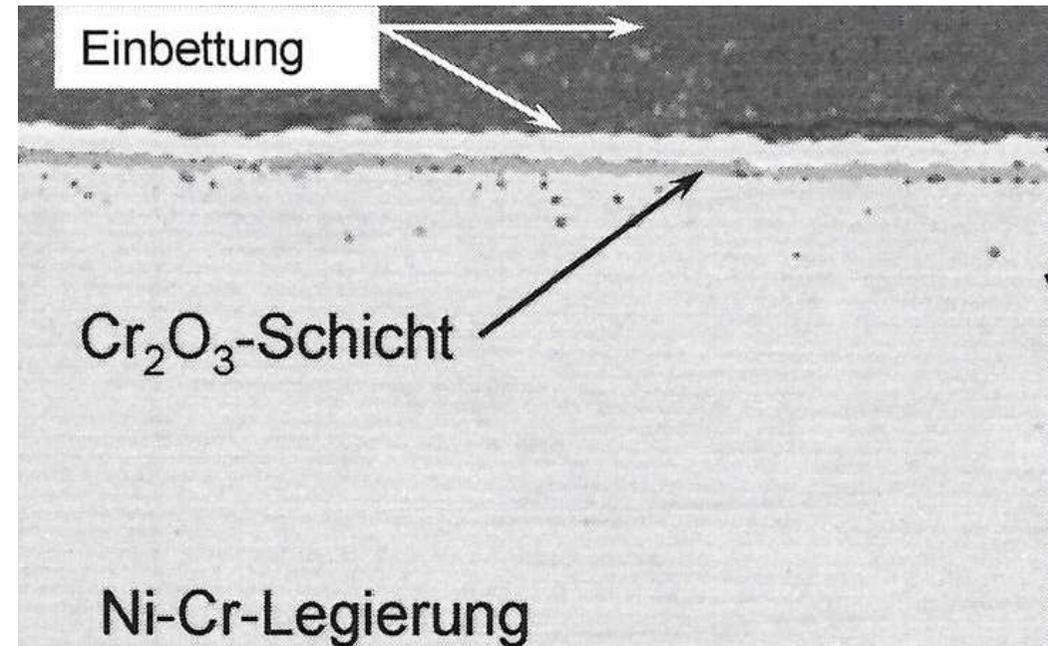
- Sauerstoff ▶ Oxidation
- Stickstoff ▶ Nitrierung
- Schwefel ▶ Sulphidierung
- Chlor ▶ Chlorierung
- Flüssige Metalle ▶ Lotbrüchigkeit
- Kohlenstoff ▶ Aufkohlung, metal dusting

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

Hochtemperaturkorrosionsformen



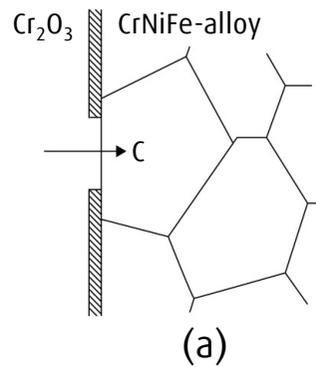
- Schutz vor HTK von metallischen Werkstoffen
- Nur eine oxidische Schutzschicht minimiert oder verhindert HTK:
 - thermochemisch stabil gegenüber der Umgebung (meist Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2)
 - fest haftend auf dem Grundwerkstoff
 - wenige oder keine Risse/Ungängen



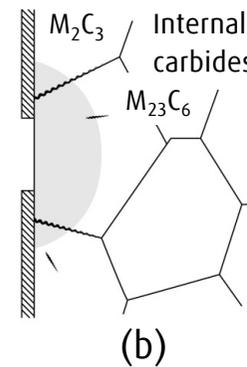
Mechanismus des Metal-Dusting-Prozesses bei hochlegierten (austenitischen) Stählen und Ni-Basislegierung → Fe, CO, N

a) Fehler in schützender Oxidschicht;
Zutritt von Kohlenstoff

(bei $a_c > 1$)

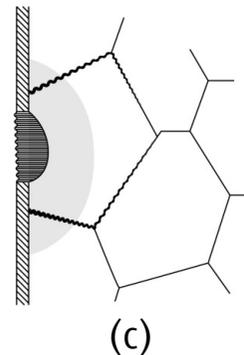


b) Innere Carbiddbildung
($M_{23}C_6$; M_7C_3)

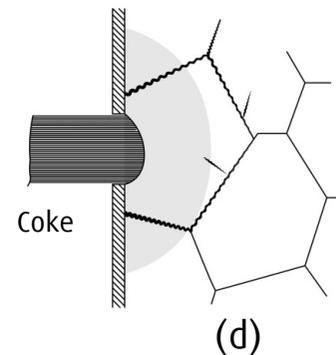


c) Übersättigung mit gelöstem Kohlenstoff

→ 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



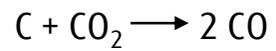
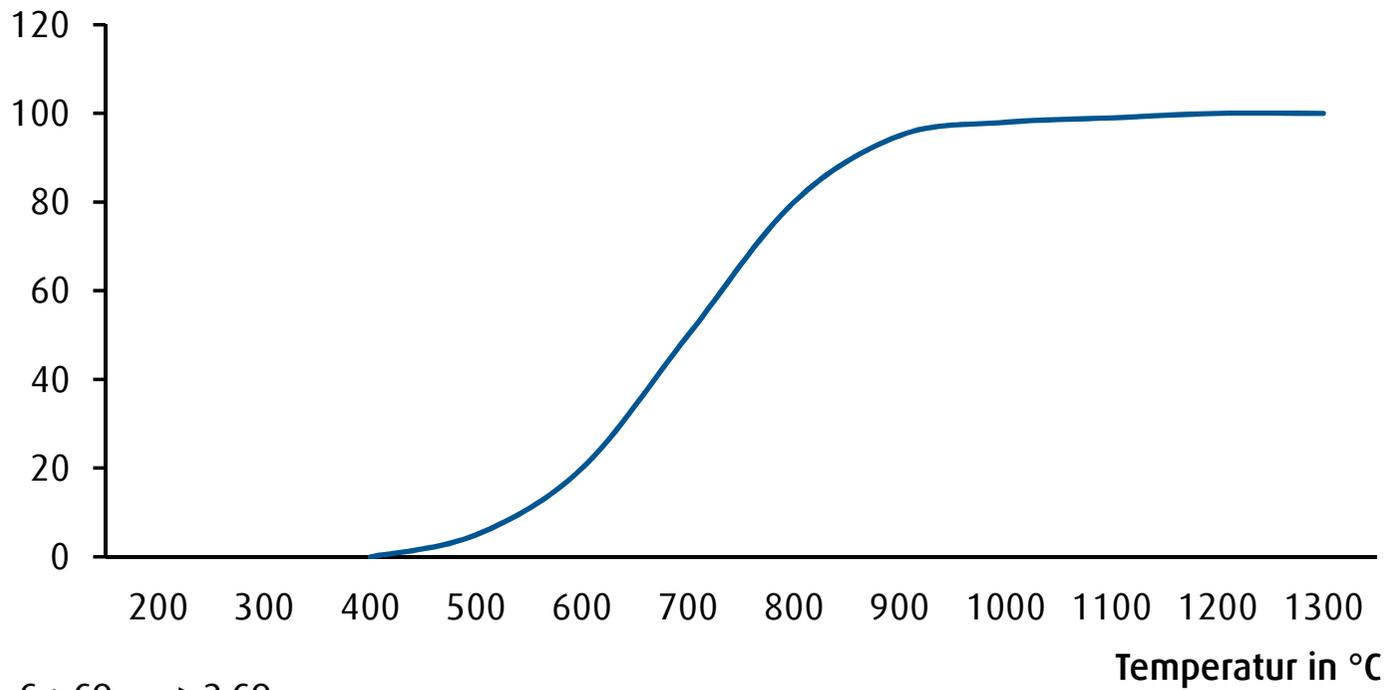
1. Schäden durch metal dusting
2. Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid
3. Kohlenstoffpegel
4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Eine wesentliche Ursache für Ruß



Volumen % CO

Boudouard-Gleichgewicht



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

Rußgrenze

Boudouard-Effekt an Rollenherddurchlauföfen





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

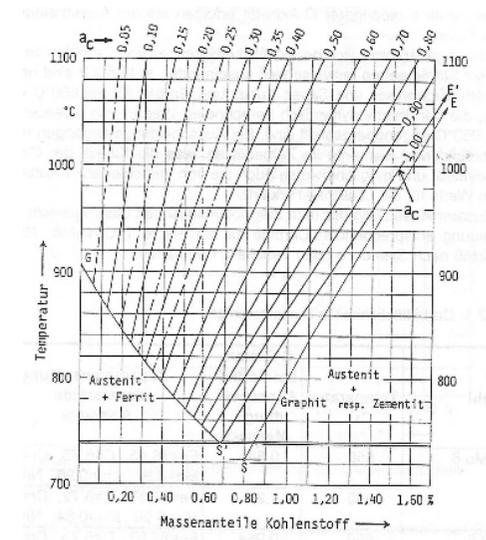


Zur Aufkohlung von Stahlwerkstoffen kommt es stets dann, wenn die Kohlenstoffaktivität in der umgebenden Ofenatmosphäre höher liegt als die im Stahl

a_c Atmosphäre > a_c Stahl

???

Bekannt!

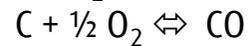
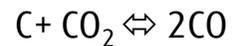


Kohlenstoffpegel



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**

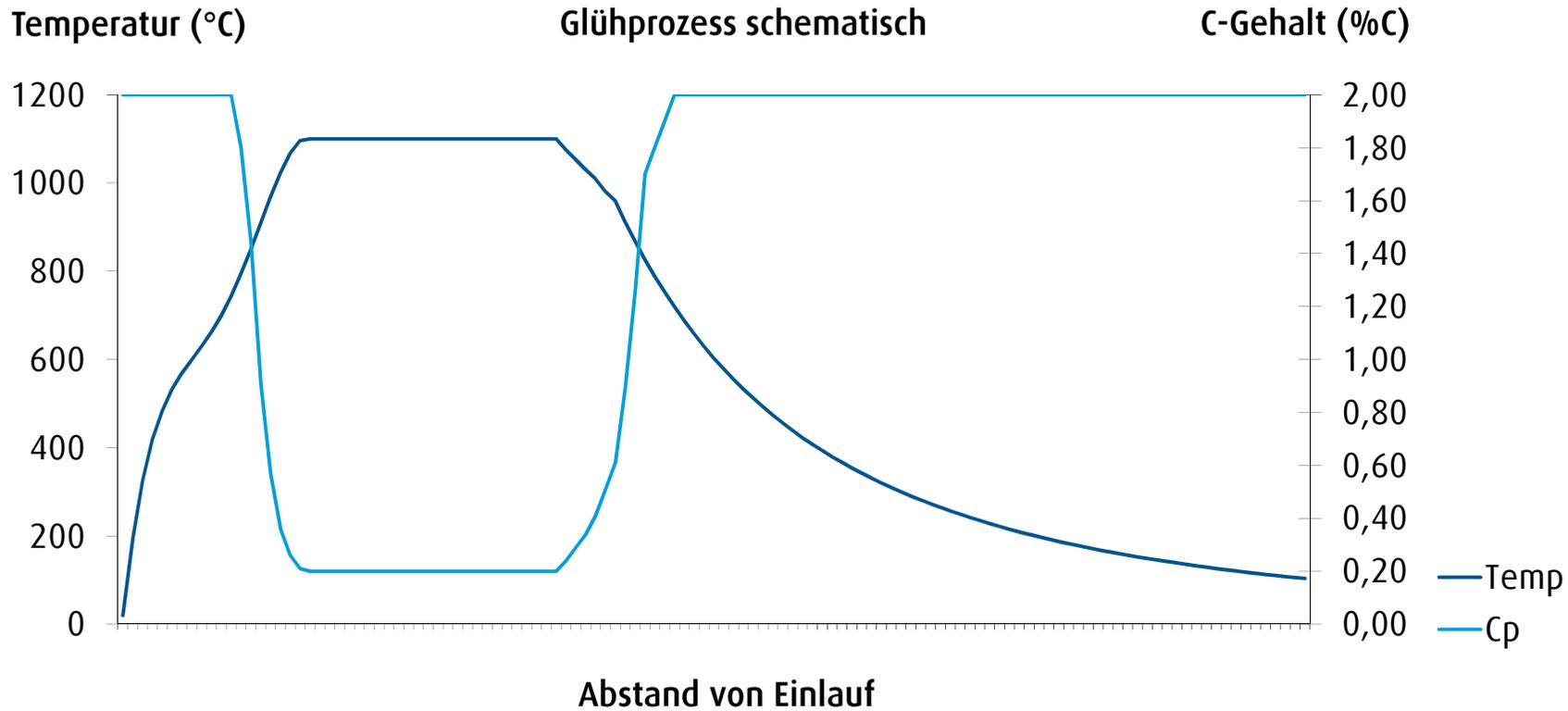


$$\lg(a_c) = \lg(p \text{CO} / (p \text{O}_2)^{1/2}) - 5927/T - 4,545$$

Nach DIN 17022

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

Übertragung auf Durchlauföfen



Rußgrenze



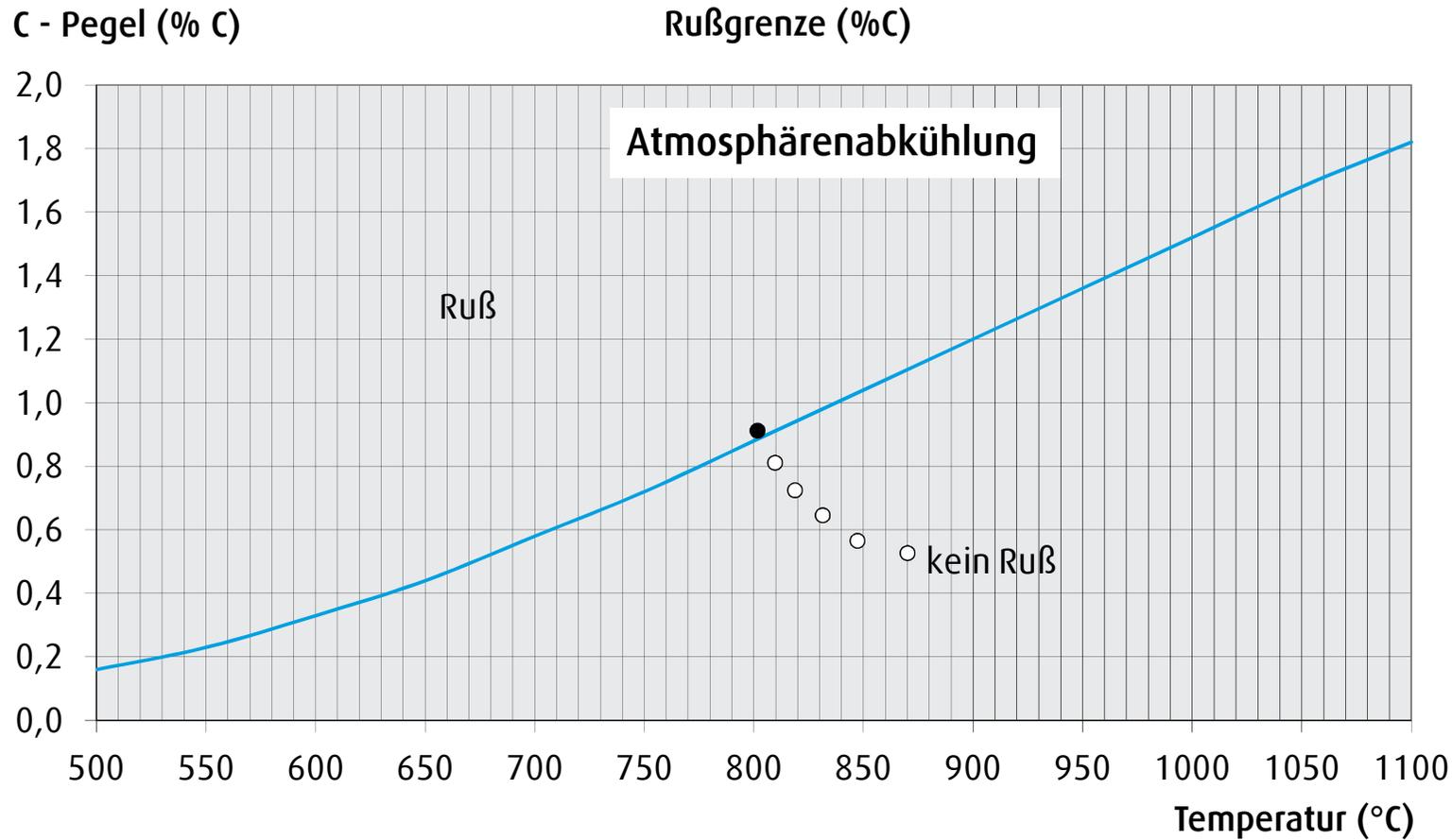
Kohlenstoffbildung durch Zerfall von Kohlenmonoxid

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

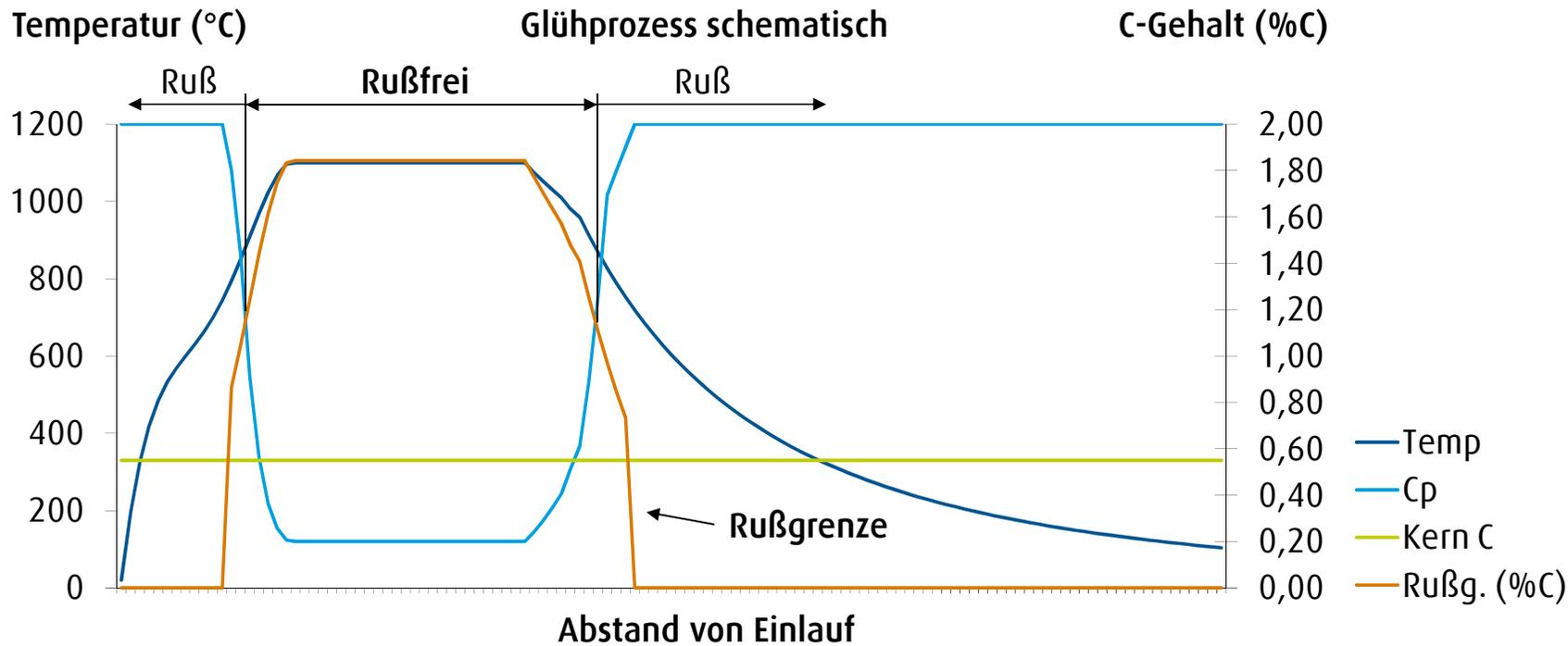
Berechnung des C-Pegels

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

Rußgrenze



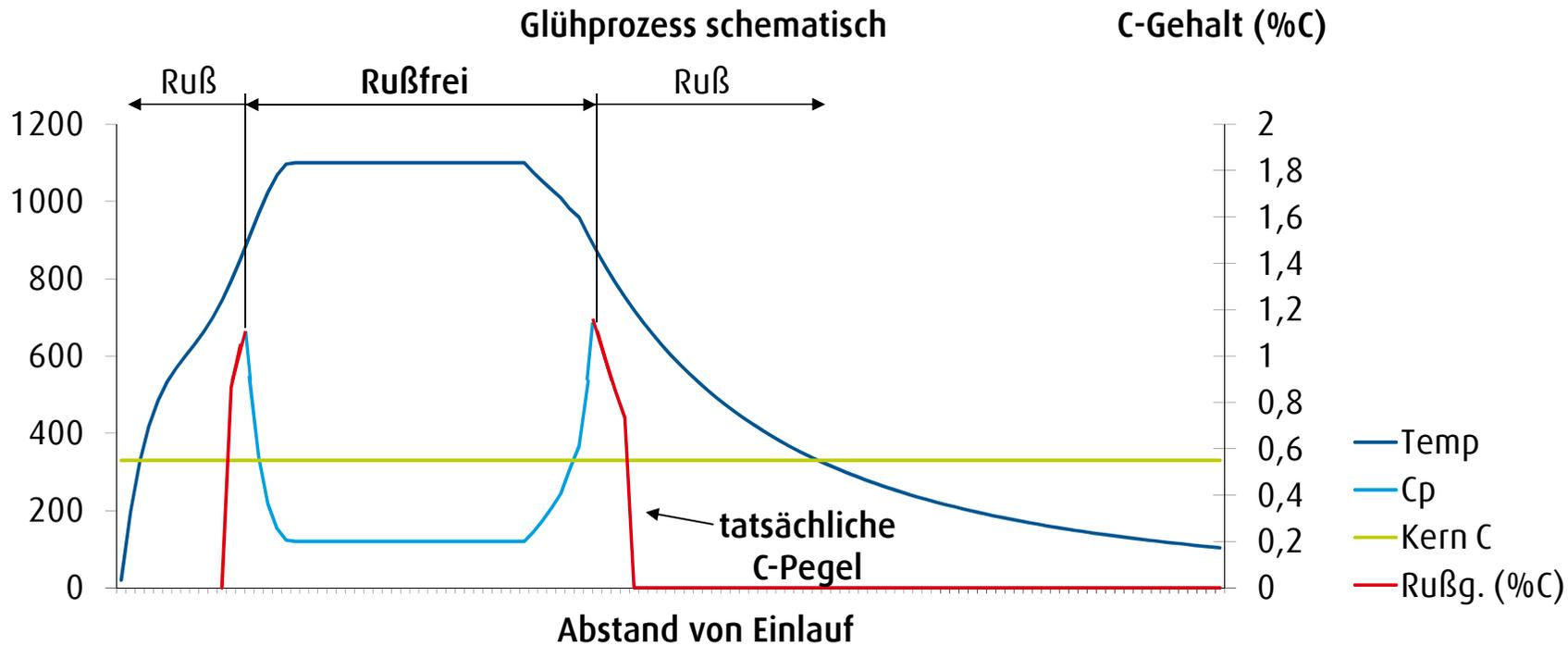
Übertragung auf Durchlauföfen



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+CO₂)

—→ Kohlungsneutralität bleibt erhalten.

Bei 15Nm³/h **1,06 kg**/h Kohlenstoff

Bei 15Nm³/h **0,27 kg**/h Kohlenstoff

Einfluß der Schutzgaszusammensetzung auf β



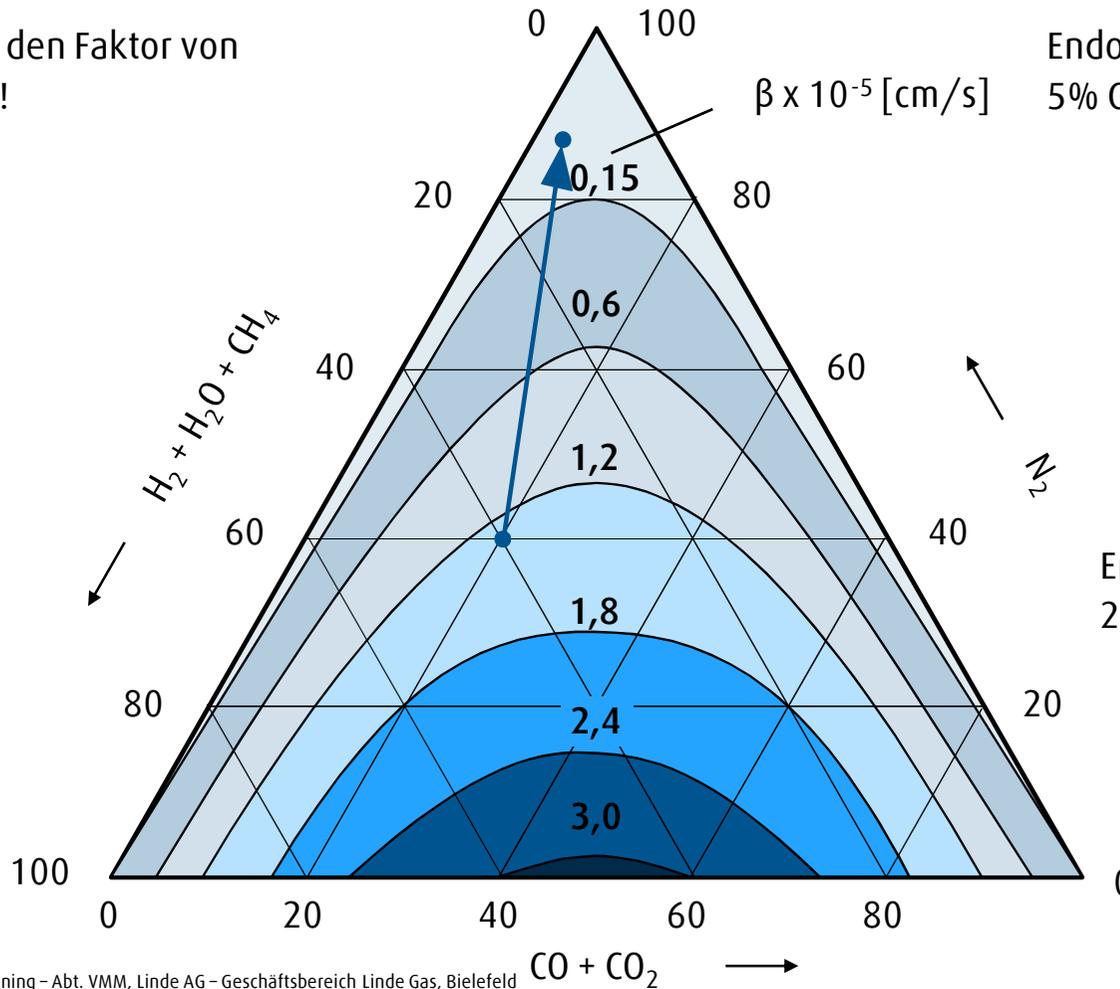
Kohlenstoffübergang bei Aufkohlung

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

C-Pegel Berechnung, β - Wert nach Wyss



β - Wert um den Faktor von 10 verringert!



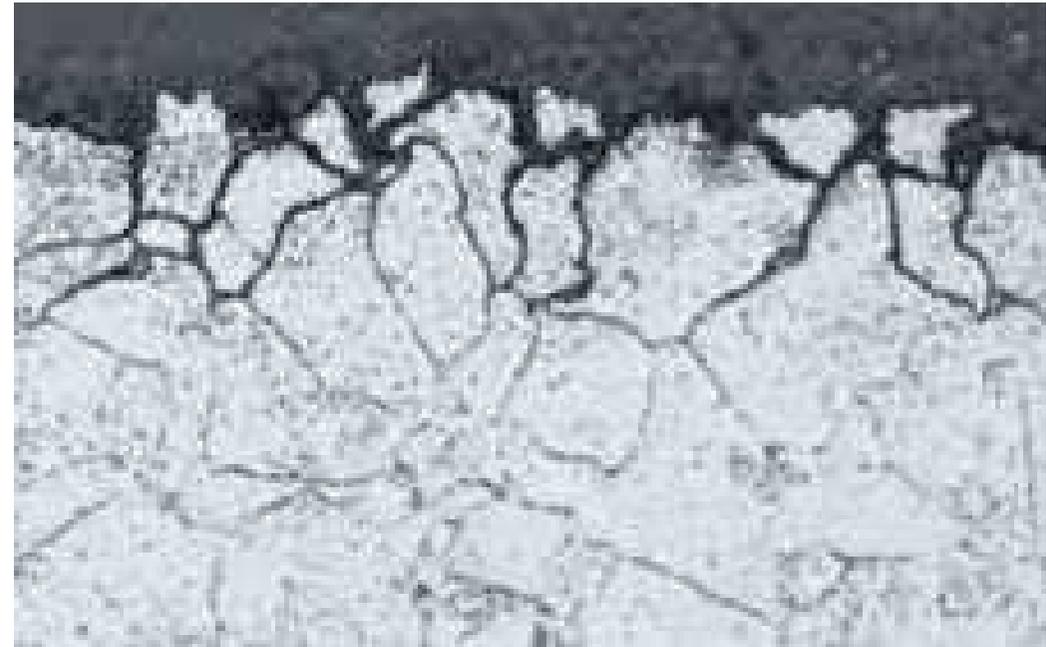
Endogas/Carbothan®
5% CO; $\beta \approx 0,1 \times 10^{-5}$ [cm/s]

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

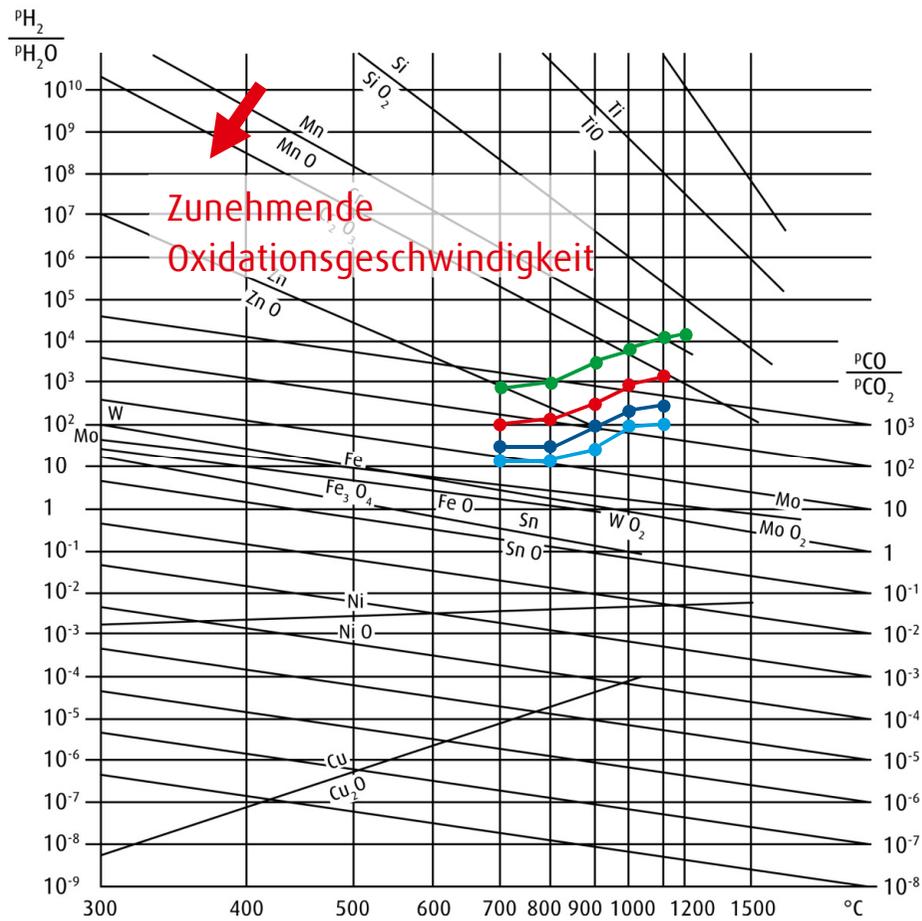
Randoxidation



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 Nm³/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
- N₂/H₂ mit 10% H₂

Vergleich unterschiedlicher Verfahren



Methanol ca. 20% CO (Status quo)

- Cp-Regelung mittels herkömmlicher O₂ Sonde und CO Festwert
- Keine Änderungen
- Keine Investitionen
- Hoher Rußanfall
- **Bewährter Prozess**

Vergleich unterschiedlicher Verfahren



Methanol ca. 5% CO

- Cp-Regelung mittels herkömmlicher O₂ Sonde und CO Festwert 5%
- Wenig Änderungen
- Keine Investitionen
- Geringer Rußanfall
- Ähnlicher Prozess

Kostenvergleich relevante Faktoren



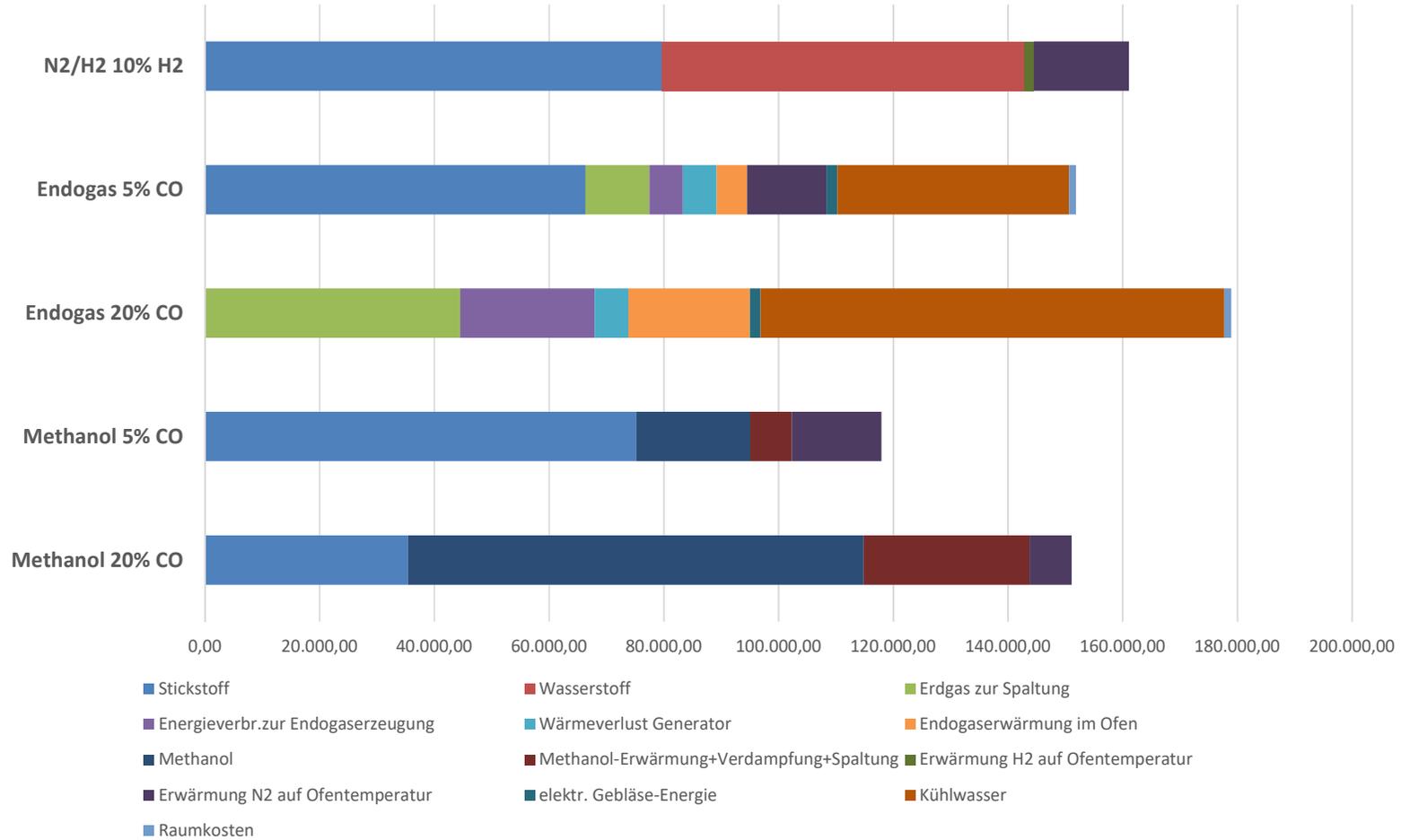
- Stickstoff
- Wasserstoff
- Erdgas zur Spaltung
- Energieverbrauch zur Endogaserzeugung
- Wärmeverlust Endogasgenerator
- Endogaserwärmung im Ofen
- Methanol
- Methanolerwärmung, Verdampfung und Spaltung
- Erwärmung H₂ auf Ofentemperatur
- Erwärmung N₂ auf Ofentemperatur
- Elektrische Gebläseenergie Endogasgenerator
- Kühlwasser
- Raumkosten

Kostenvergleich



Beispielrechnung	5 Plattenbandöfen zu je 15 Nm ³ /h Schutzgasbedarf (jährliche Kosten, ohne Abschreibung und Wartung)				
	Methanol 20% CO	Methanol 5% CO	Endogas 20% CO	Endogas 5% CO	N ₂ /H ₂ 10% H ₂
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 ₂ auf Ofentemperatur	0,00	0,00	0,00	0,00	1.727,00
Erwärmung N ₂ 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
Summe Stoff- und Energiekosten	151.093,76	117.930,64	178.924,38	151.843,92	161.095,63

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 CO₂ Ausstoß

Making our world more productive



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Linde Aktiengesellschaft
Gerd Waning
Tel +49 521 3034 127
gerd.waning@linde.com
www.linde.com

