

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 703 994 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

22.04.1998 Patentblatt 1998/17

(21) Anmeldenummer: **94917627.5**

(22) Anmeldetag: **13.05.1994**

(51) Int Cl.⁶: **C23C 8/20, C23C 8/30**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP94/01542

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/29491 (22.12.1994 Gazette 1994/28)

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM WÄRMEBEHANDELN VON WERKSTÜCKEN**

METHOD AND DEVICE FOR THE HEAT TREATMENT OF WORKPIECES

PROCEDE ET DISPOSITIF DE TRAITEMENT THERMIQUE DE PIECES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE SE

(30) Priorität: **03.06.1993 DE 4318400**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.04.1996 Patentblatt 1996/14

(73) Patentinhaber: **LOI Thermprocess GmbH**
45024 Essen (DE)

(72) Erfinder: **KÜHN, Friedhelm**
D-45472 Mülheim (DE)

(74) Vertreter: **Harlacher, Mechthild, Dipl.-Ing.**
Abt. TATP,
Ruhrgas AG,
Hut tropstrasse 60
45138 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 040 023 **DE-A- 2 419 997**
GB-A- 1 126 246 **GB-A- 2 082 634**
US-A- 1 817 345

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 188**
(C-295) (1911) 3. August 1985 & JP,A,60 056 059
(KOUYOU RINDOBAAGU) 1. April 1985

EP 0 703 994 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Wärmebehandeln von Werkstücken, wobei die Werkstücke mit Strahlungswärme erwärmt werden, die durch Verbrennen von gasförmigen Brennstoff, insbesondere von Erdgas, erzeugt wird, und wobei mindestens ein Teil der Werkstücke mit einer Karburieratmosphäre beaufschlagt wird.

Aus der DE 24 19 997 A1 ist ein Verfahren und eine Einrichtung zum Gasaufkohlen oder Nitrieren von Stahlteilen bekannt. Ein Mantelstrahlheizrohr ist als Exo-Generator ausgebildet und erzeugt ein Trägergas, das in den Behandlungsraum geleitet wird, wobei ein kohlen- oder stickstoffhaltiges Sekundärgas zugegeben werden kann.

Derartige Aufkohlungsverfahren und -vorrichtungen haben einen relativ hohen Energiebedarf. Dementsprechend ist ein ständiges Bestreben der Fachwelt, die Wirtschaftlichkeit der Aufkohlungsprozesse zu steigern. Gleichzeitig sind die Bedürfnisse des Umweltschutzes zu berücksichtigen. Der Verminderung der Schadstoffemissionen kommt ein entsprechend hoher Stellenwert zu. Allerdings sind diesbezügliche Maßnahmen kostenintensiv und dementsprechend gegenläufig zu den Wirtschaftlichkeitsbestrebungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Aufkohlungsprozeß unter diesen Gesichtspunkten zu optimieren, d. h. die Schadstoffemissionen zu senken und gleichzeitig die Prozeßführung zumindest so zu verbessern, daß keine wesentlichen wirtschaftlichen Einbußen hingenommen werden müssen.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist das Verfahren nach der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß aus dem bei der Verbrennung des gasförmigen Brennstoffs entstehenden Rauchgas Kohlendioxid abgetrennt wird, daß das Kohlendioxid mit kohlenwasserstoffhaltigem Gas gemischt wird und daß das Gasgemisch zur Erzeugung der Karburieratmosphäre erwärmt wird.

Durch das Abtrennen des Kohlendioxids aus den Rauchgasen der Strahlungsheizung vermindert sich die Umweltbelastung ganz erheblich. Der Anteil an Kohlendioxid im Rauchgas beträgt ca. 11 %. Hiervon kann der überwiegende Teil abgetrennt werden. Bei entsprechender Prozeßsteuerung enthält das Rest-Rauchgas nach der Behandlung nur noch weniger als 1 % Kohlendioxid.

Das Kohlendioxid wird dem Aufkohlungsprozeß als Sauerstoff- und Kohlenstofflieferant zugeführt, und zwar mit dem Effekt,

daß die Aufkohlungszeit wesentlich reduziert wird, nämlich um 20 bis 40 %. Die Aufkohlungszeit hängt ab von der Temperatur, dem Diffusionskoeffizienten und dem Stoffübergangskoeffizienten. Bei vorgegebener Temperatur sind die beiden letztgenannten Koeffizienten geschwindigkeitsbestimmend, und zwar bei kleinen bis mittleren Aufkohlungstiefen (0,2 bis etwa 0,8 oder 1,0 mm) gleichrangig nebeneinander. In diesem Bereich

wirkt sich die Erfindung besonders günstig aus. Sie führt zu einer Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten etwa um den Faktor 2,5.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß der gesamte Prozeß kontinuierlich gefahren werden kann, wobei ggf. die Möglichkeit besteht, das abgetrennte Kohlendioxid zwischenzuspeichern. Vorzugsweise wird als kohlenwasserstoffhaltiges Gas Erdgas verwendet.

Die Karburieratmosphäre wird durch eine endotherme Reaktion erzeugt. Die hierzu erforderliche Wärme wird vorzugsweise der Strahlungswärme entnommen, die zur Beheizung der Werkstücke dient. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man das Gemisch aus Kohlendioxid und kohlenwasserstoffhaltigem Gas direkt in den Ofenraum einleitet. Allerdings besteht dabei die Gefahr, daß es zu einer unzulässigen Rußbildung kommt. Daher kann es vorteilhafter sein, das Gasgemisch über einen Katalysator zu leiten, der sicherstellt, daß die endotherme Reaktion ohne Rußbildung ablaufen kann. Der Katalysator sorgt gleichzeitig für eine optimale Durchmischung der Komponenten. Der Endogas-Generator kann außerhalb des Ofenraums angeordnet sein. Dabei wird allerdings in der Regel eine gesonderte Beheizung erforderlich. Dementsprechend kann es vorteilhafter sein, den Generator im Ofenraum anzuordnen, und zwar vorzugsweise im Deckenbereich, also dort, wo ein hohes Temperaturniveau herrscht und wo sich darüberhinaus die Ventilatoren befinden.

In Weiterbildung der Erfindung wird vorgeschlagen, das Kohlendioxid durch Druckwechsel aus dem bei der Verbrennung des gasförmigen Brennstoffs entstehenden Rauchgas abzutrennen. Dieses Verfahren nutzt die druckabhängigen Anlagerungseigenschaften des Kohlendioxids beispielsweise an Molekularsieben. Es läßt sich problemlos in den kontinuierlichen Prozeß einbinden und ist wirtschaftlich günstig.

Bei der Aufkohlungsreaktion entsteht Kohlendioxid und Wasser. Da diese Reaktion bei dem Verfahren nach der Erfindung besonders schnell abläuft, kann sich ein örtlicher Überschuß an Reaktionsprodukten ergeben, und zwar mit der Folge, daß es zu einer unerwünschten Randzonenoxidation der Werkstücke kommt. Um diesem Effekt zu begegnen, wird vorgeschlagen, die Karburieratmosphäre mit schwerem Kohlenwasserstoff zu impfen. Insbesondere das langsam reagierende Methan, das vorzugsweise in Form von Erdgas zur Verfügung gestellt wird, ist in der Lage, die Produkte der Aufkohlungsreaktion abzapuffern und an einer Oxidation des Werkstoffs zu hindern. Gleichzeitig wird dafür gesorgt, daß der Kohlenstoffpegel in der Karburieratmosphäre aufrechterhalten bleibt. Zur Verhinderung der Randzonenoxidation muß sichergestellt werden, daß der schwere Kohlenwasserstoff zu den Werkstücken gelangt, um die gefährdeten Oberflächen abzuschirmen. Hier sollte sich eine örtliche Kohlenwasserstoffkonzentration von 4 bis 6 % einstellen.

Das nach dem Abtrennen des Kohlendioxids verbleibende Rest-Rauchgas der Strahlungsheizung kann als Spülgas eingesetzt werden, beispielsweise zum Inertisieren von Schleusen. In wesentlicher Weiterbildung der Erfindung wird vorgeschlagen, dieses Rest-Rauchgas zum Nitro-Karburieren eines Teils der Werkstücke zu verwenden, und zwar unter Zusatz von Ammoniak. Normalerweise ist es üblich, für das Nitro-Karburieren neben dem Ammoniak käuflich erworbenen Stickstoff und käuflich erworbenes Kohlendioxid einzusetzen. Die beiden letztgenannten Bestandteile werden erfindungsgemäß durch das Rest-Rauchgas geliefert. Dies führt zu einer zusätzlichen Erhöhung der Wirtschaftlichkeit und damit zu einer beträchtlichen Steigerung des angestrebten Optimierungseffektes. Der Nitro-Karburierungsprozeß läßt sich ohne weiteres in den kontinuierlichen Gesamtprozeß einbinden. Die Kohlendioxidentnahme aus dem Rauchgas der Strahlungsheizung wird so eingestellt, daß sowohl den Bedürfnissen des Aufkohlungsprozesses als auch denen des Nitro-Karburierungsprozesses Rechnung getragen werden kann. Insgesamt ergibt sich ein äußerst wirtschaftliches Verfahren von extremer Umweltfreundlichkeit.

Die Erfindung schafft ferner eine Vorrichtung zum Wärmebehandeln von Werkstücken mit mindestens einer Ofenkammer, die mit gasbetriebenen Strahlheizrohren versehen ist, und mit einem Generator zum Erzeugen von Karburiergas für die Ofenkammer, wobei diese Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, daß die Strahlheizrohre mit ihren Rauchgasleitungen an eine Druckwechseleinrichtung angeschlossen sind und daß die Druckwechseleinrichtung mit ihrer Kohlendioxid-Auslaßleitung an den Generator angeschlossen ist. Die Druckwechseleinrichtung trennt Kohlendioxid aus dem Rauchgas der Strahlheizrohre ab, worauf das Kohlendioxid als Sauerstoff- und Kohlenstofflieferant in den Generator gelangt, um dort mit einem kohlenwasserhaltigem Gas, vorzugsweise Erdgas, endotherm zu reagieren. Der Generator ist zu seiner Beheizung vorteilhafterweise in der Ofenkammer angeordnet, und zwar in deren Deckenbereich.

In wesentlicher Weiterbildung der Erfindung wird vorgeschlagen, die Druckwechseleinrichtung mit ihrer Rest-Rauchgas-Auslaßleitung an eine zweite Ofenkammer anzuschließen, die eine Ammoniak-Einlaßleitung aufweist und dazu dient, einen Teil der Werkstücke, die nicht aufgekohlt werden sollen, zu Nitro-Karburieren. Eine gemeinsame Steuerung sorgt dafür, die einzelnen Prozesse aufeinander zu synchronisieren und kontinuierlich ablaufen zu lassen.

Zur Beheizung der zweiten Ofenkammer wird man in der Regel ebenfalls gasbetriebene Strahlheizrohre einsetzen. Dabei ist es dann besonders vorteilhaft, deren Rauchgasleitungen auch an die Druckwechseleinrichtung anzuschließen, so daß das Rauchgas derselben Behandlung unterworfen wird wie das Rauchgas der in der Aufkohlungskammer arbeitenden Strahlheizrohre.

Als erfindungswesentlich offenbart gelten auch solche Kombinationen der erfindungsgemäßen Merkmale, die von den vorstehend diskutierten Verknüpfungen abweichen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels einer erfindungsgemäßen Vorrichtung im Zusammenhang mit der beiliegenden Zeichnung näher erläutert. Die Zeichnung zeigt ein schematisches Blockschaltbild.

Demnach weist die Vorrichtung eine erste Ofenkammer 1 auf, die zum Aufkohlen von Werkstücken 2 dient und von gasbetriebenen Strahlheizrohren 3 beheizt wird. Letztere sind über ihre Rauchgasleitungen 4 an eine Druckwechseleinrichtung 5 angeschlossen.

In der Druckwechseleinrichtung 5 wird Kohlendioxid aus dem Rauchgas der Strahlheizrohre 3 abgetrennt. Das Kohlendioxid gelangt über eine Auslaßleitung 6 zu einem Generator 7, der außerdem über eine Leitung 8 mit Erdgas beschickt wird. Da sich der Generator 7 innerhalb der Ofenkammer befindet, wird er von den Strahlheizrohren 3 beheizt. Im Generator 7 reagiert das Erdgas mit dem Kohlendioxid. Das dabei erzeugte Endogas gelangt in die Ofenkammer 1 und bewirkt dort an den Werkstücken 2 die Aufkohlungsreaktion.

Auf diese Weise wird zum einen das Rauchgas der Strahlheizrohre 3 von Kohlendioxid befreit. Daraus resultiert eine Verminderung der Umweltbelastung. Andererseits dient das Kohlendioxid zur Erzeugung des Endogases, wobei durch Anhebung des Stoffübergangskoeffizienten eine beträchtliche Steigerung der Aufkohlungsgeschwindigkeit erzielt wird. Dadurch erhöht sich die Wirtschaftlichkeit des Aufkohlungsprozesses.

Durch die Beschleunigung der Aufkohlung kann sich an den Werkstoffoberflächen ein örtlicher Überschuß an Kohlendioxid und Wasserdampf bilden. Zur Abpufferung dieses Überschusses wird an geeigneter Stelle - schematisch angedeutet durch eine Leitung 9 - Methan in die Ofenkammer 1 eingeleitet.

Die Vorrichtung verfügt ferner über eine zweite Ofenkammer 10, die zum Nitro-Karburieren von Werkstücken 11 dient. Die Beheizung der zweiten Ofenkammer erfolgt über Strahlheizrohre 12. Diese sind mit ihren Rauchgasleitungen 13 ebenfalls an die Druckwechseleinrichtung 5 angeschlossen. Dementsprechend tragen sie dazu bei, den Generator 7 mit Kohlendioxid zu versorgen.

Die Druckwechseleinrichtung 5 weist eine Auslaßleitung 14 auf, die dazu dient, das Rest-Rauchgas der Strahlheizrohre 3 und 12 in die zweite Ofenkammer einzuleiten. Das Rest-Rauchgas enthält noch einen Anteil an Kohlendioxid und ferner einen Anteil an Stickstoff. In Verbindung mit Ammoniak, der über eine Leitung 15 zugeführt wird, bildet das Rest-Rauchgas die Atmosphäre zum Nitro-Karburieren der Werkstücke 11.

Eine nicht dargestellte Steuerung sorgt dafür, daß der Kohlendioxidgehalt der Rauchgase in der Druckwechseleinrichtung entsprechend den jeweiligen Anforderungen auf die Ofenkammern 1 und 10 aufgeteilt wird.

Ferner bewirkt die Steuerung eine Synchronisierung der einzelnen Abläufe, und zwar derart, daß der Gesamtprozeß kontinuierlich betrieben werden kann.

Im Rahmen der Erfindung sind durchaus Abwandlungsmöglichkeiten gegeben. So kann auf die zweite Ofenkammer 10 verzichtet werden. Anstelle dessen kann das aus der Druckwechseleinrichtung 5 stammende Rest-Rauchgas zum Inertisieren von Schleusen o. dgl. Verwendung finden. Ferner kann der Generator 7 außerhalb der Ofenkammer 1 angeordnet werden, wobei dann allerdings eine zusätzliche Beheizung erforderlich wird. Auf den Generator 7 kann auch ganz verzichtet werden. Das aus der Druckwechseleinrichtung 5 kommende Kohlendioxid wird unter diesen Umständen mit dem Erdgas gemischt direkt in der Ofenkammer eingegeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Wärmebehandeln von Werkstücken, wobei die Werkstücke mit Strahlungswärme erwärmt werden, die durch Verbrennen von gasförmigem Brennstoff, insbesondere von Erdgas, erzeugt wird, und wobei mindestens ein Teil der Werkstücke mit einer Karburieratmosphäre beaufschlagt wird, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem bei der Verbrennung des gasförmigen Brennstoffs entstehenden Rauchgas Kohlendioxid abgetrennt wird, daß das Kohlendioxid mit kohlenwasserstoffhaltigem Gas gemischt wird und daß das Gasgemisch zur Erzeugung der Karburieratmosphäre erwärmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als kohlenwasserstoffhaltiges Gas Erdgas verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch mit der zur Erwärmung der Werkstücke dienenden Strahlenwärme erwärmt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch über einen Katalysator geleitet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid durch Druckwechsel aus dem bei der Verbrennung des gasförmigen Brennstoffs entstehenden Rauchgas abgetrennt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Karburieratmosphäre mit schwerem Kohlenwasserstoff geimpft wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das nach dem Abtrennen des Kohlendioxid verbleibende Rest-Rauchgas zum Nitro-Karburieren eines Teils der Werkstücke verwendet wird, und zwar unter Zusatz von Ammoniak.
8. Vorrichtung zum Wärmebehandeln von Werkstücken mit mindestens einer Ofenkammer, die mit gasbetriebenen Strahlheizrohren versehen ist, und mit einem Generator zum Erzeugen von Karburiergas für die Ofenkammer, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlheizrohre (3, 12) mit ihren Rauchgasleitungen (4, 13) an eine Druckwechseleinrichtung (5) angeschlossen sind und daß die Druckwechseleinrichtung mit ihrer Kohlendioxid-Auslaßleitung (6) an den Generator (7) angeschlossen ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckwechseleinrichtung (5) mit ihrer Rest-Rauchgas-Auslaßleitung (14) an eine zweite Ofenkammer (10) angeschlossen ist, die eine Ammoniak-Einlaßleitung (15) aufweist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Ofenkammer (10) gasbetriebene Strahlheizrohre (12) aufweist, die mit ihren Rauchgasleitungen (13) an die Druckwechseleinrichtung (5) angeschlossen sind.

Claims

1. A method for the heat treatment of workpieces, wherein the workpieces are heated with radiant heat which is generated through the combustion of gaseous fuel, in particular natural gas, and wherein at least some of the workpieces are subjected to a carburisation atmosphere, characterised in that carbon dioxide is separated out of the flue gas formed during the combustion of the gaseous fuel, that the carbon dioxide is mixed with hydrocarbon-containing gas and that the gas mixture is heated to produce a carburisation atmosphere.
2. A method according to claim 1, characterised in that natural gas is used as the hydrocarbon-containing gas.
3. A method according to claim 1 or 2, characterised in that the gas mixture is heated with the radiant heat used to heat the workpieces.
4. Method according to any one of claims 1 through 3, characterised in that the gas mixture is passed over a catalyst.
5. A method according to any one of claims 1 through

4, characterised in that the carbon dioxide is removed by pressure-change from the flue gas formed during the combustion of the gaseous fuel.

6. A method according to any one of claims 1 through 5, characterised in that the carburisation atmosphere is injected with heavy hydrocarbon.

7. A method according to any one of claims 1 through 6, characterised in that the flue gas remaining after the removal of the carbon dioxide is used for nitrocarburisation of some of the workpieces, ammonia being added.

8. A device for the heat treatment of workpieces with at least 1 furnace chamber, which is provided with gas-operated radiant heating tubes, and with a generator for producing carburisation gas for the furnace chamber, characterised in that the radiant heating tubes (3, 12) are connected by their flue gas pipes (4, 13) to a pressure-change device (5) and that the pressure-change device is connected by its carbon dioxide outlet pipe (6) to the generator (7).

9. A device according to claim 8, characterised in that the pressure-change device (5) is connected by its remaining flue gas outlet pipe (14) to a second furnace chamber (10) which has an ammonia inlet pipe (15).

10. A device according to claim 9, characterised in that the second furnace chamber (10) has gas-operated radiant heating tubes (12) which are connected by their flue gas pipes (13) to the pressure-change device (5).

Revendications

1. Procédé pour le traitement thermique de pièces d'oeuvre, les pièces étant chauffées à l'aide de la chaleur radiante produite par la combustion d'un combustible gazeux, en particulier du gaz naturel; une partie au moins de ces pièces étant exposée à une atmosphère de carburation, caractérisé par le fait que le gaz carbonique est séparé des fumées qui se forment lors de la combustion du combustible gazeux, que le gaz carbonique est mélangé avec du gaz à teneur d'hydrocarbures et que le mélange de gaz est chauffé pour produire l'atmosphère de carburation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit gaz à teneur d'hydrocarbures est du gaz naturel.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caracté-

sé par le fait que le mélange est chauffé à l'aide de la chaleur radiante servant à chauffer les pièces d'oeuvre.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le mélange de gaz passe par un catalyseur.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que par un changement de la pression, le gaz carbonique est séparé des fumées produites lors de la combustion du combustible gazeux.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'atmosphère de carburation est enrichie d'hydrocarbures lourds.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que les fumées résiduelles après séparation du gaz carbonique sont utilisées pour la nitrocarburation d'une partie des pièces d'oeuvre en additionnant de l'ammoniac.

8. Dispositif pour le traitement thermique de pièces d'oeuvre comprenant au moins une chambre de four, munie de tubes radiants fonctionnant au gaz, et un générateur produisant le gaz de carburation pour la chambre de four, caractérisé par le fait que les tubes radiants (3, 12) sont raccordés par leurs conduites des fumées (4, 13) à un dispositif de changement de pression (5) et que ce dispositif de changement de pression est raccordé au générateur (7) par sa conduite d'évacuation du gaz carbonique (6).

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le dispositif de changement de pression (5) est raccordé par sa conduite d'évacuation des fumées résiduelles (14) à une seconde chambre de four (10), dotée d'une conduite d'introduction d'ammoniac (15).

10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé par le fait que la seconde chambre de four (10) est munie de tubes radiants fonctionnant au gaz (12) dont les conduites des fumées (13) sont raccordées au dispositif de changement de pression (5).

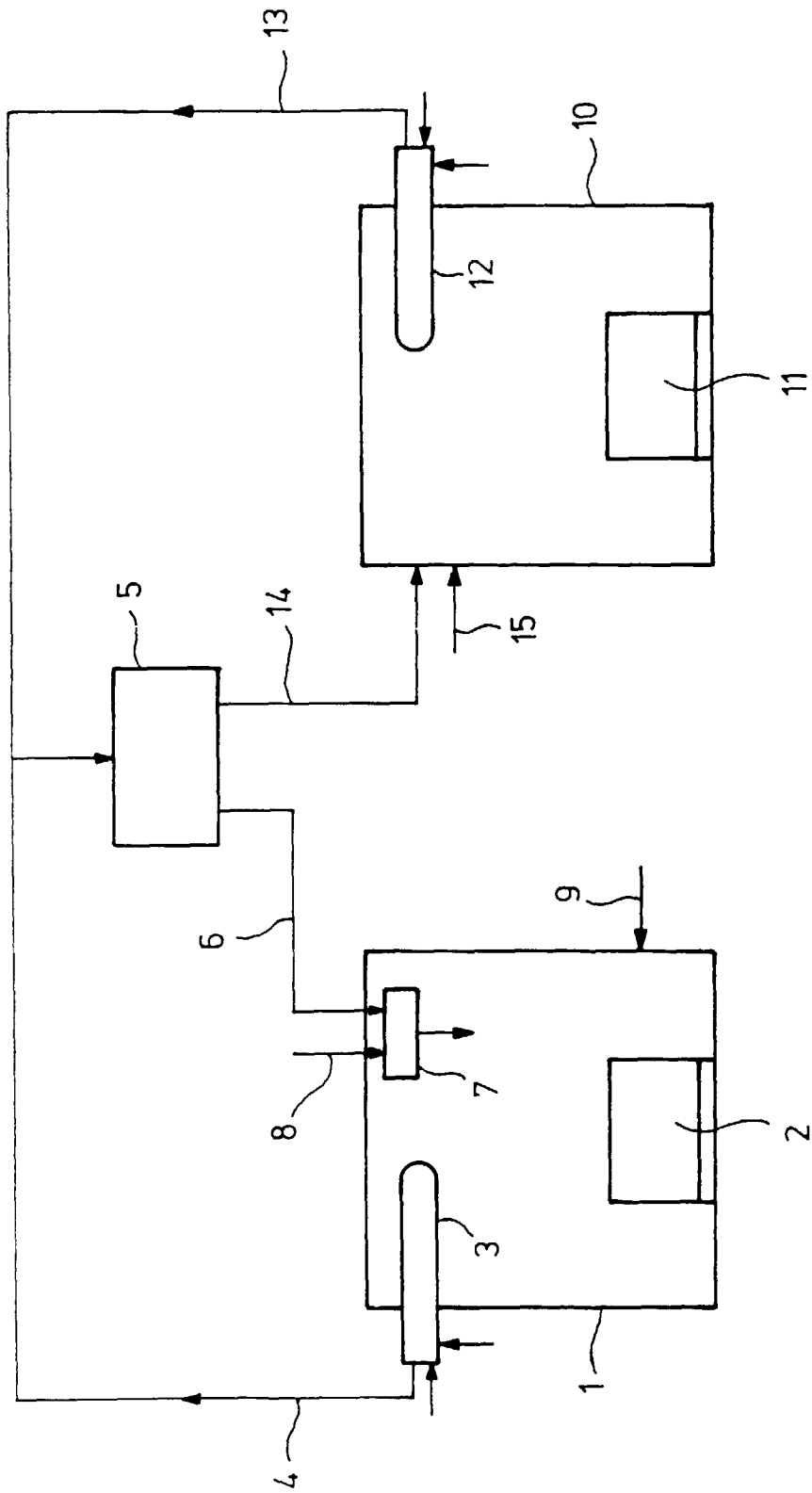


Fig.1