

DIE BIBLIOTHEK DER TECHNIK

224

Technologie der Salzschmelzen

Wärmebehandlung, Härtetechnik, Wärme-
übertragung, Reinigung



VERLAG
MODERNE
INDUSTRIE

Durferrit

Die Bibliothek der Technik
Band 224

Technologie der Salzschnmelzen

**Wärmebehandlung, Härtetechnik,
Wärmeübertragung, Reinigung**

Ulrich Baudis und Michael Kreutz



verlag moderne industrie

Inhalt

Die industrielle Bedeutung von Salzschnelzen	4
Flüssigkeiten und der schmelzflüssige Zustand	4
Salzschnelzen	5
Technische Anwendungen geschmolzener Salze	7
Herstellung von Salzgemischen	11
Salzschnelzen zur Wärmebehandlung von Metallen	19
Die Rolle des Werkstoffs Stahl und die Bedeutung der Wärmebehandlung	19
Wirtschaftliche Bedeutung der Wärmebehandlung.....	21
Grundlagen der Wärmebehandlung.....	21
Medien für die Wärmebehandlung.....	30
Thermische Behandlung von Metallen	32
Thermochemische Wärmebehandlung	44
Verfahren und Anwendungen im Überblick.....	53
Salzschnelzen zur Wärmeübertragung	54
Salzschnelzen zum Vulkanisieren	58
Salzschnelzen für die thermochemische Reinigung	63
Verfahrenstechnik und Anlagenbau	69
Sicherheit und Umweltschutz	74
Ausblick	81
Der Partner dieses Buches	83

Salzschmelzen zur Wärmeübertragung

Wärme ist die umgangssprachliche Bezeichnung der thermischen Energie. Die Einheit für die thermische Energie ist das Joule. Die Wärmemenge, die nötig ist, um ein Gramm eines Stoffs um 1 Grad Kelvin zu erwärmen, heißt spezifische Wärmekapazität. Wärme kann auf drei Arten übertragen werden:

Wärmeübertragungsarten

- Berührungslos durch Wärmestrahlung (Beispiel Sonne)
- Durch Wärmeleitung bei Stoffkontakt, wobei energiereichere Teilchen in Stoßprozessen Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie an kältere Teilchen abgeben
- Durch Konvektion (Wärmeströmung) in Flüssigkeiten und Gasen

Nach der kinetischen Theorie ist der Wärmehalt eines Stoffs gleichzusetzen mit der Summe aller Bewegungsenergien seiner kleinsten Teilchen. Das sind die Schwingungen der Atome in den Molekülen, die Rotationen der Moleküle sowie ihre Translationsbewegungen zueinander. Durch Wärmezufuhr werden viele chemische Reaktionen ausgelöst. Ein Beispiel ist das Garen, die »Wärmebehandlung« von Speisen. Bei der technischen Synthese chemischer Produkte ist neben der direkten elektrischen Beheizung die Wärmeübertragung durch Wasserdampf das mit Abstand gängigste Mittel, um Reaktionen auf hohem Temperaturniveau in Gang zu bringen. Allerdings erfordert die Anwendung von Wasserdampf eine druckfeste Auslegung der Anlagen, da Wasserdampf bereits bei 180 °C einen Druck von etwa 10 bar aufweist. Oberhalb von 200 °C wird die Anwendung von Wasserdampf problematisch.

Wärmeübertragungsmedien ...

... Wasser-
dampf, ...



Abb. 37:
Melaminsynthese-
reaktor

Muss man chemische Reaktionen auf noch höherem Temperaturniveau halten und in sehr groß dimensionierten Reaktoren (Abb. 37) täglich hunderte oder noch mehr Tonnen eines Stoffs erzeugen, sind andere Wärmeübertragungskonzepte erforderlich. Eine direkte Beheizung wäre unrentabel und würde für keine ausreichende Temperaturkonstanz sorgen. Die benötigte Energie wird deshalb an einem anderen Ort in so genannten Wärmegeneratoren oder »Erhitzern« durch Verbrennung von Erdgas, Kohle oder Erdöl erzeugt und durch ein spezielles Wärmeübertragungsmedium in den Synthesereaktor transportiert. Dazu eignen sich geschmolzene Wärmeübertragungssalze hervorragend. Im Temperaturbereich von 180 °C bis 450 °C werden Gemische aus Alkalinitrit und -nitrat angewendet, die im Neuzustand bei ca. 142 °C schmelzen und die im Prozess drucklos (!) betrieben werden. Spezielle Salze (eutektische Mischungen der Alkalicarbonate) können sogar bis 650 °C eingesetzt werden (Abb. 38). Ähnliches gilt auch für die Kühlung großtechnischer Anlagen, etwa in Kraftwerken.

... Salz-
schmelzen

Abb. 38:
Temperaturbereiche
von Wärmeüber-
tragungsmedien

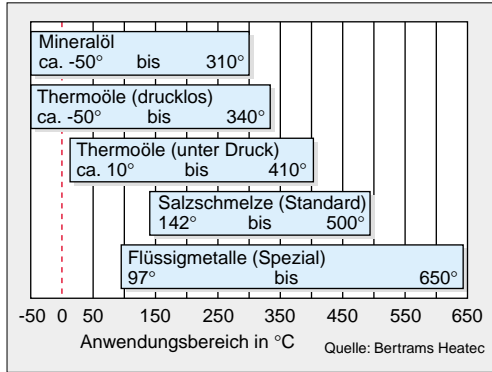
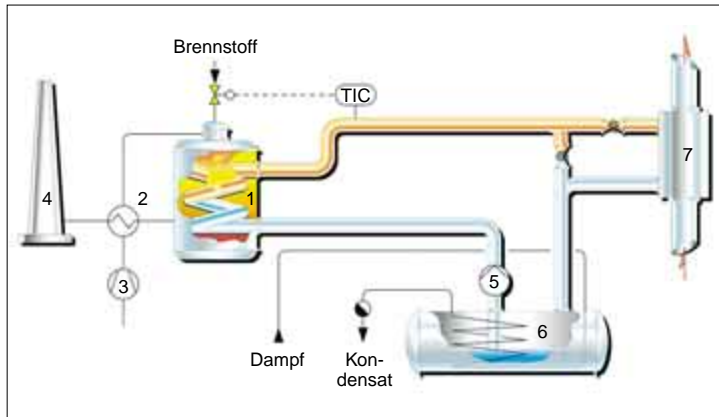


Abb. 39:
Wärmeübertragungs-
anlage für die
Verwendung von
Salzschnmelzen

- 1 Erhitzer für Salzschnmelze
 - 2 Wärmetauscher Abgase
 - 3 Verdichterpumpe
 - 4 Abgaskamin
 - 5 Salzschnmelze/ Vorlauf
 - 6 Salzbad-vorratsbehälter
 - 7 Synthesereaktor
- TIC Selbsttätige Temperaturregelung

Wärmeübertragungsanlagen (Abb. 39), in denen mit Salzschnmelzen gearbeitet wird, werden weltweit für unterschiedlichste chemische Prozesse eingesetzt und erfüllen im oberen Temperaturbereich chemischer Synthesen eine zentrale Aufgabe, wie etwa bei der Melamin-synthese und der Aluminiumoxid-Produktion. Neben Salzschnmelzen gibt es noch eine Reihe anderer Wärmeübertragungsmedien, z. B. Mineralöle und Silikonöle (Wärmeträgeröle), Glykole (Beispiel Autokühler) und spezielle



	Vorteile	Nachteile
Wasser	Idealer Wärmeträger mit günstigen Eigenschaften, höchste spezifische Wärmekapazität, niedrig viskos, ungiftig, unbrennbar, billig, stabil.	Flüssig nur bis 90 °C einsetzbar, darüber bis max. 200 °C/16 bar (Druckanlagen). Ablagerungen, Korrosion, Einfriergefahr.
Mineralöle	Bis 300 °C drucklos flüssig verwendbar, geringe Korrosivität, im Allgemeinen ungiftig, aber wassergefährdend.	Viskos, bei starker Erhitzung entflammbar, Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme geringer als Wasser, rasche Alterung durch Oxidation, Verharzung, Cracken.
Synth. Öle und organische Medien	Bis 250 °C drucklos flüssig, bis 350 °C als Dampf. Mittlere Viskositäten und wärmetechnische Stoffwerte.	Schon ab 60 °C Zersetzung und Oxidation (Lebensdauer gering), teuer.
Wärmeträgersalz	Im Einsatzbereich von 180 °C bis 450 °C drucklos flüssig. Spezielle Salze bis 650 °C einsetzbar. Bis 450 °C mit unlegiertem Stahl verträglich. Lange Lebensdauer. Gute wärmetechnische Stoffwerte. Erstarrt bei Leckage, geringe Umweltgefahren.	Oberhalb 450 °C spezielle Werkstoffe erforderlich (Nickelbasis) und beginnende Zersetzung der Nitratre (Schmelzpunkterhöhung). Erfordert Begleitheizungen und Schnellablasssysteme.

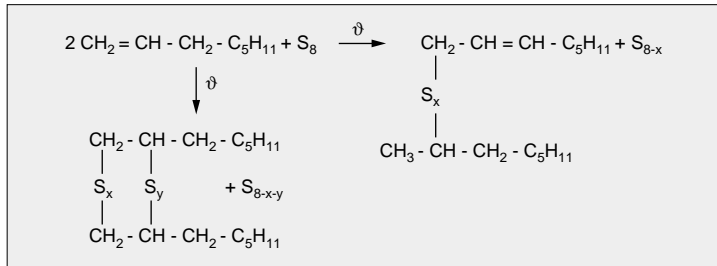
organische Verbindungen, etwa das so genannte Diphy®, ein Gemisch aus Diphenyl und Diphenyloxid, das als ungiftig gilt. Die wesentlichen Vor- und Nachteile der verschiedenen Wärmeübertragungsmedien sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tab. 5:
Eigenschaften von
Wärmeübertragungs-
medien

Salzschmelzen zum Vulkanisieren

Unter Vulkanisieren versteht man die Überführung von plastischen kautschukartigen, doppelbindungshaltigen Polymeren in den gummielastischen Zustand durch Vernetzung mit Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen oder Peroxiden unter Anwendung von Wärme. Sehr vereinfacht könnte man von einem »Härten« von Kautschuk sprechen. Schwefel bildet dabei »Brücken« zwischen den einzelnen polymeren Fadenmolekülen (Abb. 40). Neben Schwefel werden bei der

Abb. 40:
Vernetzungsreaktion von Kautschuk
(Quelle: Prof. Dr. M. Häberlein, Kautschuktechnologie Kap. 4.1, Vorlesungsmanuskript, Fachhochschule Frankfurt/Main, 2001)



Vulkanisierung viele Hilfsstoffe eingesetzt, etwa Beschleuniger (Xanthogenate, Dithiocarbamate, Thiazole usw.) ebenso wie Vulkanisationsverzögerer (organische Säuren wie Benzoe-, Salicylsäure, Phthalsäureanhydrid u. a.). Die Vulkanisationsverfahren sind außerordentlich vielfältig. Man kann aber drei Grundprinzipien unterscheiden: Bei der *Pressenvulkanisation* (Beispiel Autoreifen) wird die Kautschukmasse in eine Stahlform gepresst und gleichzeitig erhitzt, während bei der *Kesselvulkanisation* vorgefertigte noch plastische Bauteile in einen Druckkessel chargiert werden, der mit Dampf, Heißluft usw. aufgeheizt

Pressenvulkanisation

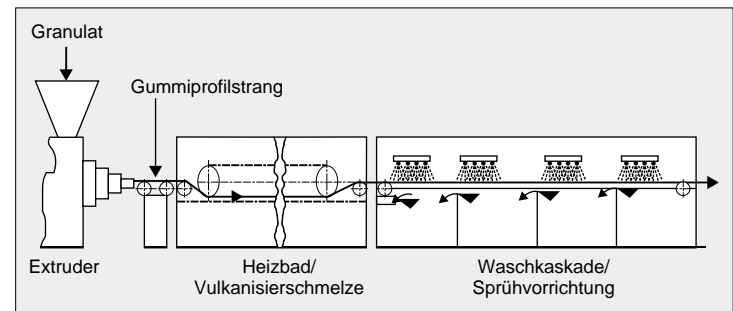
Kesselvulkanisation

wird. Beide Verfahren arbeiten diskontinuierlich. Die dritte wesentliche Verfahrensgruppe stellen die *kontinuierlichen Vulkanisationsverfahren* dar, mit denen sich besonders wirtschaftlich Bänder, Dichtungen, Profile, Kabel usw. herstellen lassen. Dabei wird die plastische Kautschukmasse zusammen mit allen Zusätzen über einen Extruder ausgepresst. Der Extruder arbeitet im Prinzip wie ein Fleischwolf. Im Bereich der Schnecke erfolgt die Mischung und die Verdichtung der Masse, die anschließend mit hohem Druck durch eine Form gepresst wird und dabei das gewünschte Profil erhält. Das in Form eines Endlosstrangs austretende noch weiche Profil muss nun erhitzt werden. Neben der Ultrahochfrequenz-Erhitzung (UHF) durch Mikrowellen und der Erhitzung im Dampfrohr (meist für Elektrokabel) nimmt die Salzbadvulkanisierung (LCM/Liquid Curing Method) einen herausragenden Platz ein. Während die UHF-Technik zu porösen, oft ungleichmäßigen Oberflächen führt, kann man mit der Salzbadvulkanisierung sehr glatte, dichte Oberflächen erzeugen, wie sie für Tür- und Fensterdichtungen im Automobilbau, im Baugewerbe, für Wischerblätter, Antriebsriemen etc. benötigt werden. Das Prinzip einer solchen Anlage ist in Abbildung 41 dargestellt.

Kontinuierliche Vulkanisationsverfahren

Vorteile der Salzbadvulkanisation

Abb. 41:
Prinzipdarstellung einer Salzbadvulkanisierungsanlage (LCM)

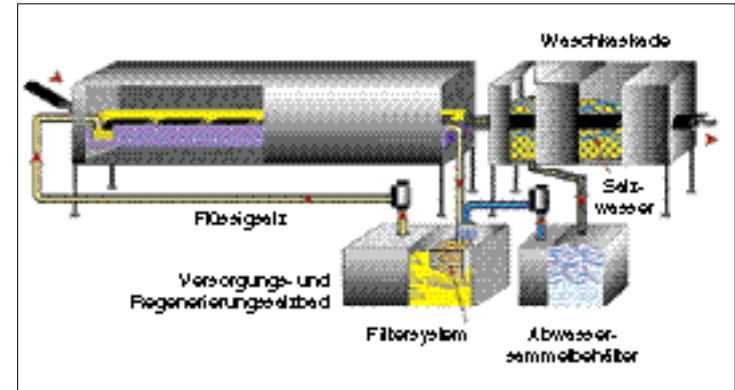


Funktionsweise einer Salzbadvulkanisieranlage

Nachgeschaltete Heißluftöfen, die bei anderen Verfahren zur Vervollständigung der Vernetzungsreaktion oft nötig sind, können bei der Salzbadtechnologie entfallen. Man arbeitet mit geschmolzenen Alkalinitraten und Nitriten oder – nitritfrei – nur mit geschmolzenen Nitraten bei Temperaturen von 240 °C bis 280 °C.

Funktionsweise und Aufbau einer Salzbadvulkanisieranlage lassen sich am besten verstehen, wenn man den Weg des Profils und den Weg des Salzes durch das bis zu 30 m lange, trogförmige, nicht beheizte aber sehr gut isolierte Salzbad verfolgt. Das ausgepresste Profil wird von einem Profileinlaufband zur Schmelze geführt. Die Profile werden zunächst mit flüssiger Schmelze zur Anvulkanisation breitflächig und drucklos von allen Seiten besprüht. Antriebsrollen oder Stahlförderbänder führen danach die Gummiprofile unter die Salzbadoberfläche, wo die Ausvulkanisation erfolgt. Am Ende der Salzbadstrecke wird ein großer Teil des anhaftenden Salzes mit Heißluft abgeblasen, bevor das Profil in die drei- bis vierstufige Wasch- und Kühlkaskade einläuft. Zuletzt verlässt das Profil die Anlage absolut salzfrei und trocken und kann von einer Wickelvorrichtung übernommen werden.

Nur ein Teil der Vulkanisierschmelze befindet sich in dem lang gestreckten Vulkanisieretrog und strömt langsam durch diesen. Am Ende fließt sie in ein zentrales Versorgungs- und Regenerierungssalzbad ab. Dieses stellt das Herzstück der Anlage dar. In diesem »Heizkessel« befindet sich die Hauptmasse der Schmelze. Hier werden Gummipartikel herausgefiltert und eine gleichbleibende Schmelzentemperatur eingestellt. Von Zeit zu Zeit wird die konzentrierte salzbehaftete Spüllösung aus der Waschkaskade auf das Salzbad aufgesprüht, das Wasser verdampft und das Salz bleibt im Stoffkreislauf (Abb. 42). Über eine



Pumpe wird das auf 1 bis 2 Grad genau temperierte Salz ständig diesem zentralen Versorgungsbad entnommen und dem Vulkanisieretrog zugeführt. Die Schmelze fließt sozusagen im Kreis. So lässt sich eine hervorragende Temperaturkonstanz erzielen. Die Anlagen besitzen modernste Steuer- und Regeleinrichtungen. Verweildauer, Temperatur usw. können leicht den Erfordernissen unterschiedlicher Gummimischungen angepasst werden. Mit Salzschnelzen lassen sich wegen der hohen Wärmeübertragungsleistung hohe Auspressgeschwindigkeiten der Profile (bis zu 60 Meter pro Minute) realisieren.

Salzbadvulkanisieranlagen sind ein typisches Beispiel für ein vorbildliches prozessintegriertes Recycling der Salze mit Minimierung des Stoff- und Energieeinsatzes. Die Anlagenteile sind gekapselt und sehr gut isoliert. Das hochkonzentrierte Waschwasser aus der ersten Spülkaskade wird gesammelt und diskontinuierlich dem zentralen Versorgungssalzbad zugeführt. Abwasser fällt praktisch nicht mehr an. Das Salz wird schmelzflüssig wiedergewonnen, der Wasserdampf ins Freie geführt. Im Filterkorb des Salzurückgewinnungsofens

Abb. 42: Stoffkreislauf in einer Salzbadvulkanisieranlage

Hohe Temperaturkonstanz

Prozessintegriertes Salzrecycling

sammeln sich geringe Mengen an Carbonaten und Gummipartikeln, die abfiltriert und nach geltenden Richtlinien und Gesetzen für die Entsorgung fester oxidierend wirkender Salzurückstände schadlos deponiert werden. Die Abluft wird wegen der unangenehmen Gerüche (Schwefel!), die bei der Vulkanisierung auftreten, über einen Nasswäscher mit Zyklon geführt.

Salzschnelzen für die thermochemische Reinigung

Der Stellenwert der industriellen Bauteilreinigung nimmt innerhalb der Bearbeitungskette vom Roh- zum Fertigteil stetig zu. Beispielsweise müssen Präzisionsgussteile für Hydraulikaggregate, die nahezu keine mechanische Nachbearbeitung mehr erfahren, so sauber sein, dass Schäden durch Form- und Kernsandreste ausgeschlossen werden können.

Ein Spezialgebiet der Technologie der Salzschnelzen ist die thermochemische Reinigung. Dabei handelt es sich um chemische Prozesse, die bei erhöhten Temperaturen im schmelzflüssigen Milieu stattfinden, um fest anhaftende Verunreinigungen von Metalloberflächen zu entfernen. Die Domäne der Salzschnelzen sind bestimmte technisch besonders schwierige Reinigungsprobleme, die mit herkömmlichen Verfahren wie wässrige Reinigung, Reinigung mit KW oder CKW, Beizen, Strahlen oder pyrolytisches Reinigen (Verbrennen) nicht gelöst werden können.

Einsatz bei schwierigen Reinigungsaufgaben



Abb. 43:
Mit Polyamid verunreinigte Spinddüsen nach und vor der Salzbadreinigung

Der Partner dieses Buches

Durferrit GmbH

Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau

Tel. +49-(0) 61 81-59-61 28

Fax +49-(0) 61 81-59-20 20

Internet: www.durferrit.com

The logo for Durferrit GmbH, featuring the word "durferriT" in a blue, lowercase, sans-serif font. The letter 'T' is significantly larger than the other letters and is positioned at the end of the word.

Der Name Durferrit steht für die moderne, umweltfreundliche und wirtschaftliche Wärmebehandlung von Metallen in Salzschnmelzen. Das Unternehmen setzt mit rund 125 Mitarbeitern an zwei Standorten in Mannheim und Hanau jährlich ca. 55 Mio. DM um. Die Vertriebsaktivitäten sind global ausgerichtet. Die Geschichte des Unternehmens ist ein Stück Geschichte der Salzbadhärtetechnik überhaupt. Im Jahre 1925 gründete die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt eine Entwicklungsabteilung, die 1928 als »Durferrit GmbH für Glüh- und Härtetechnik« selbstständig wurde. Das Ergebnis der damals begonnenen Aktivitäten ist die Salzbadtechnik, wie wir sie heute kennen. Das Programm umfasst:

- Salze und Hilfsmittel für die klassischen Wärmebehandlungsverfahren Nitrocarburieren (TENIFER[®]-QPQ), Aufkohlen (DUROFER[®]), Carbonitrieren
- Salze zum Glühen und Härten, Abschrecken und Anlassen
- Salze für die Wärmeübertragung und zum Vulkanisieren
- Salze zum Glühen und Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen
- Salze für die thermochemische Reinigung
- Feste Glüh- und Kohlungsmittel, Boriermittel, Härteschutzmassen
- Abschreckfluids, Korrosionsschutz- und Brüniermittel
- Salzbadanlagen vom Standardtiegelofen bis zur vollautomatischen, elektronisch gesteuerten und gekapselten Großanlage
- LCM-Salzbadanlagen zum Vulkanisieren von Gummiprofilen
- Zubehör wie Schmelzenfilter, Pumpen, mess- und regeltechnische Geräte, Absaugungen, Abwasserverdunster, Recyclinganlagen

Zum Kundenkreis der Durferrit GmbH gehören die Automobil- und Landmaschinenindustrie und deren Zulieferer, die Luft- und Raumfahrt, Getriebe- und Motorenwerke, Kugellager-, Werkzeug- und Waffenfabriken, Lohnhärtereien, die Gummiindustrie, die Chemische Industrie und der Chemische Apparatebau.

Mit Anlagen und Produkten erhält der Kunde eine qualifizierte anwendungstechnische Beratung. Schulungen, chemisch-analytische und metallographische Labordienstleistungen werden ebenso angeboten wie spezielle im Technikum ausgearbeitete Wärmebehandlungsvorschläge. Angestrebt wird stets die auf das Problem des Kunden zugeschnittene Komplettlösung – Anlage, Verfahren, Einsatzstoffe, Umweltschutz.