

Prof.dr.sc. Mladen Stupnišek, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu,
Ivana Lučića 1, tel.: 6168-346, fax: 6157-109, e-mail: mladen.stupnisek@fsb.hr

Dario Karlovčan, dipl.ing., PROplin d.o.o., član INA grupe
Savska cesta 41/II, Zagreb, tel:2411-706; fax: 2411-705, e-mail: d.karlovc@proplin.hr

PRIMJENA UKAPLJENOG NAFTNOG PLINA PRI TOPLINSKOJ OBRADI METALA

APPLICATION OF LNG IN HEAT TREATMENT OF METALS

Sažetak:

Ukapljeni naftni plin (UNP) se koristi u tehnologijama toplinskih obrada metala za zagrijavanje ali i kao sirovina za proizvodnju plinskih atmosfera sa specifičnim kemijskim djelovanjem. Kod većine postupaka primjena je vezana s posebnim tehničkim zahtjevima koji su različiti od onih kod primjene UNP-a kao klasičnog energenta.

Opisani su karakteristični primjeri primjene UNP-a pri toplinskim obradama metala s posebnostima zahtjeva na kvalitetu plina. Za plameno površinsko kaljenje opisan je utjecaj sastava plina na tehnološke parametre procesa i rezultate kaljenja. Za proizvodnju aktivnih plinskih atmosfera u plinskim generatorima opisan je utjecaj sastavnih komponenti plina na procese u generatoru zbog čega je nužna primjena čistog propana bez odoriranja.

Abstract:

LNG is used in technologies for heat treatment of metals for heating and as source for gas atmosphere production with specific chemical activity. Application is connected with specific technical requirements, which are different to the application of LNG as usual energy source. Some characteristic examples of application of LPG in heat treatment of metal are described with specific requirements on gas quality. Influence of gas composition on process parameters for flame hardening is also described. For a production of active gas atmospheres in gas generators influence of gas components on process in generator is described and why of application of pure propane without odorizing is necessary.

Ključne riječi: toplinska obrada metala, plameno površinsko kaljenje, generatorski plin.

Key words: heat treatment of metals, flame hardening, generator gas.

UVOD

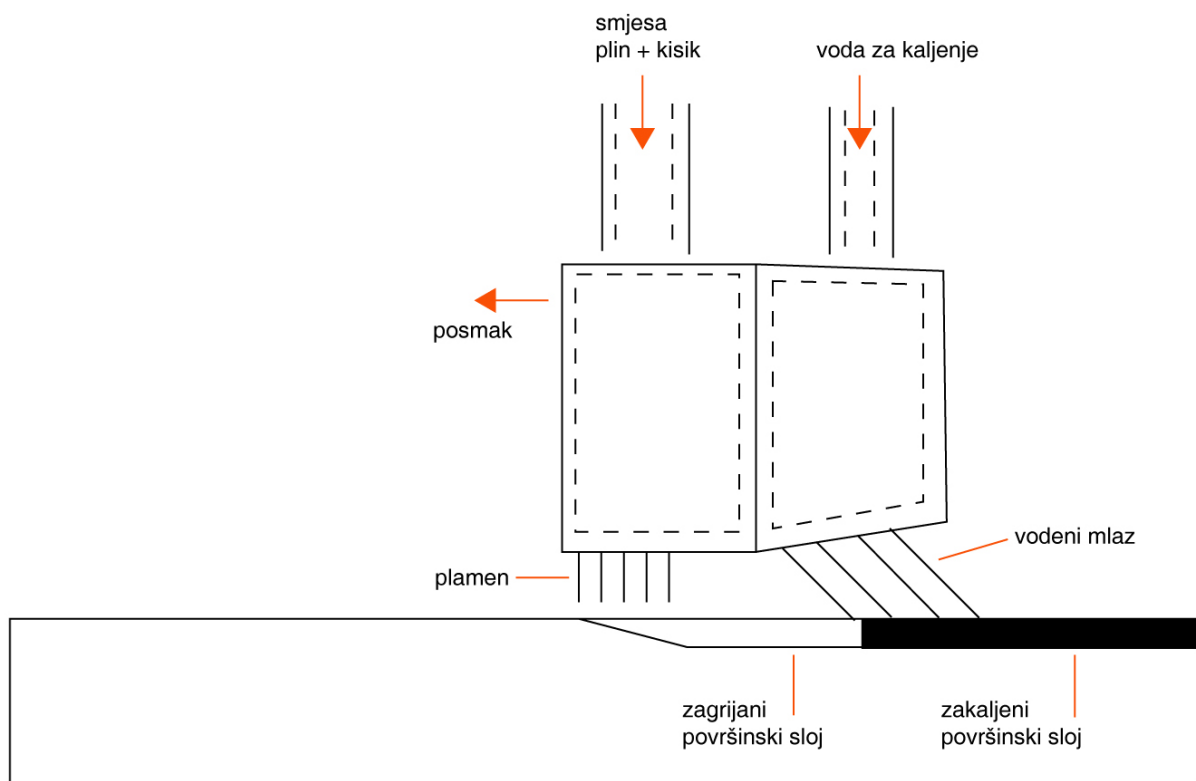
Ukapljeni naftni plinovi se koriste i na području tehnologija toplinske obrade metala u metaloprerađivačkoj industriji. Njihova primjena je raznolika a može se podijeliti na primjenu UNP-a kao energenta za zagrijavanje peći za toplinsku obradu metala kao i za formiranje aktivnih plinskih atmosfera za provođenje postupaka toplinskog i toplinsko-kemijskog modificiranja površina metalnih dijelova, prvenstveno čeličnih konstrukcijskih dijelova u strojogradnji. Kod tehnologija toplinskog i toplinsko-kemijskog modificiranja površina primjena UNP-a bitno je drugačija od njegove primjene kao klasičnog energenta te su i zahtjevi na isporuku plina drugačiji i za svako područje specifični. Zahtjevi se odnose na konstantnost sastava osnovnih komponenti plina, ograničavanje udjela viših ugljikovodika kao i na isključenje sredstava za odoriranje štetnim dodacima. Odstupanja od specifičnih zahtjeva uzrokuju ozbiljne poteškoće u tehnologiji primjene i česti su uzročnici nesporazuma između isporučioaca i korisnika ukapljenog plina. U odnosu na značajniju primjenu ukapljenog naftnog plina kao energenta, specifična primjena na području toplinske obrade metala je po iznosu veoma mala te ju je teže ostvariti kroz uobičajenu distribuciju. Objektivne poteškoće korisnika sa specifičnim zahtjevima, ali malih količina, često su razlogom traženja drugačijih tehnoloških rješenja bez primjene UNP-a. Kod većih količina lakše je pronaći zajednički interes isporučioaca i korisnika kao što je to slučaj u inozemstvu. U mnogim slučajevima primjena UNP-a je ekonomičnija od alternativnih tehnoloških rješenja a u nekim slučajevima je i nezamjenjiva kod sadašnje razine tehnoloških rješenja.

Od nekoliko specifičnih primjera primjene UNP-a pri toplinskoj obradi metala odabrana su dva primjera:

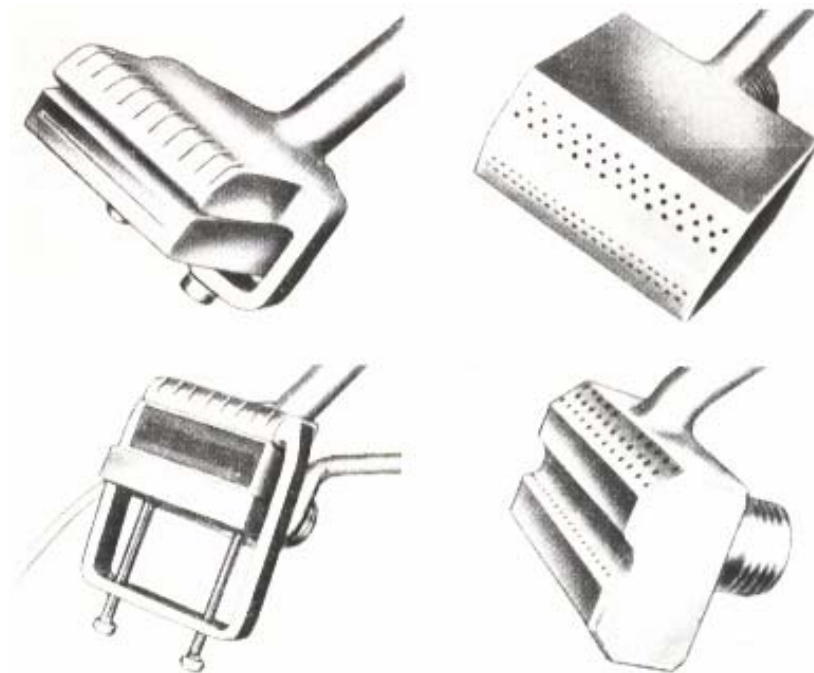
1. PLAMENO POVRŠINSKO KALJENJE

U skupini postupaka toplinskog modificiranja plameno površinsko kaljenje je najstarija tehnologija obrade konstrukcijskih dijelova i unatoč razvoju drugih postupaka (indukcijsko kaljenje, lasersko i elektronskim snopom) zadržalo se još u primjeni zbog prednosti koje još nudi prema ostalim postupcima. Plameno površinsko kaljenje provodi se primjenom plamenika pomoću kojih se nakon isparivanja UNP miješa s kisikom te izgara proizvedeći plamen visoke temperature i visoke gustoće energije kojim se u kratkom vremenu površinski sloj čeličnog dijela ugrijava do temperature kaljenja nakon čega slijedi gašenje čime se postiže promjena mikrostrukture kod koje se postiže visoka tvrdoća i otpornost prema tribološkom trošenju. Ugljikovodici (propan i butan) s kisikom iz zraka izgaraju stvarajući ugljikov dioksid CO_2 i vodenu paru H_2O a pri malom pretičku zraka preostaje jedan dio slobodnog kisika O_2 . Za stehiometrijsko izgaranje propana C_3H_8 odnosno butana C_4H_{10} potrebne su različite specifične količine kisika, postižu se različiti sastavi izgorenih plinova, različite su temperature i oblik (dužina) plamena. Zbog toga su i učinci ugrijavanja različiti kod primjene različitih plinova što se odražava na tehnološke parametre kaljenja te otežava odvijanje postupka kaljenja pri promjeni sastava UNP-a. Promjena sastava smjese UNP-a utječe na promjenu temperature na površini kaljenog dijela te na dubinu progrijavanja što ima za posljedicu postizanje različite tvrdoće i dubine kaljenja koji su propisani u zadanim granicama. I kod korištenja ukapljene smjese preko isparivača tehnološke poteškoće se ne otklanjaju jer su i unutar granica smjese propana i butana 35/65 % razlike u sagorijevanju veće od dopuštenih dok korištenje smjese slobodnim isparivanjem uopće ne dolazi u obzir zbog selektivnog isparavanja propana i butana. Za plameno površinsko kaljenje se zato

primjenjuje samo čisti propan, inad 95 % a za izgaranja tehnički čisti kisik. Na priloženim slikama navedeni su primjeri konstrukcijskih oblika plamenika namijenjenih plamenom površinskom kaljenju.



Slika 1. : Prikaz jednog od načina plamenog površinskog kaljenja čeličnih dijelova.

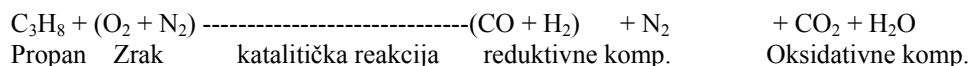


Slika 2. : Primjeri izvedbi plamenika za plameno površinsko kaljenje

2. PROIZVODNJA GENERATORSKOG PLINA

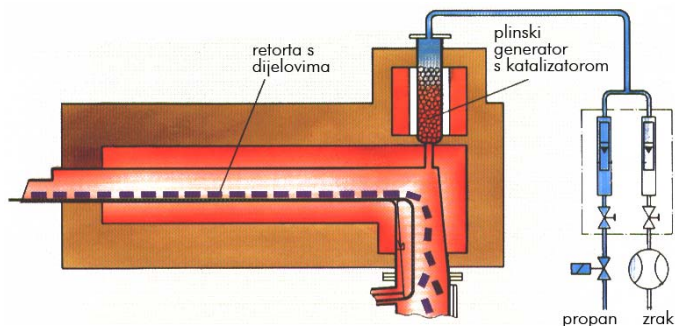
Toplinske obrade metalnih materijala najčešće se provode pri povišenim temperaturama kada ih je potrebno provoditi u plinskim atmosferama radi sprječavanja oksidacije i drugih štetnih pojava na površini obrađivanih dijelova ali i u slučajevima kada se namjerno želi provesti toplinsko-kemijsko modifikiranje površine u postupku tzv. pougljičavanja. Kod takovih tehnologija primjenjuju se aktivne plinske atmosfere koje se proizvode u plinskim generatorima djelomičnim izgaranjem ugljikovodika s kisikom iz zraka ali u području nižem od stehiometrijskog izgaranja i uz djelovanje katalizatora. U takovim uvjetima ugljikovodici (metan, propan, butan) ne izgaraju potpuno do CO_2 i H_2O nego u tim uvjetima nastale plinske atmosfere sadrže i CO i H_2 koji su reduktivne plinske komponente dok su CO_2 i H_2O oksidativne plinske komponente. Kod većeg omjera zrak/plin proces djelomičnog izgaranja termodinamički je egzoterman (oslobađa se toplina) dok je kod nižeg omjera proces endoterman (nužno je dovođenje topline što se ostvaruje grijanjem generatora). Prema takovoj termodinamičkoj karakteristici, generatorski plinovi nazivaju se egzotermnim odnosno endotermnim. Pri još manjem omjeru zrak/plin u generatoru bi se izlučivao elementarni ugljik u obliku čađe što se mora spriječiti. Ovisno o omjeru količine zraka prema količini plina mijenja se omjer komponenata u nastalom generatorskom plinu. Utjecaj omjera zraka prema plinu na sastav generatorskog plina značajno se razlikuje ovisno o primjenjenom plinu (propanu ili butanu) što pokazuju priloženi dijagrami. To praktično znači da kod istog omjera zrak/plin promjena vrste plina ima za posljedicu promjenu sastava plinskih komponenti u proizvedenom generatorskom plinu. Generatorski plin se iz plinskog generatora vodi u retortu peći za toplinsku obradu gdje kao aktivna plinska atmosfera sudjeluje u toplinsko-kemijskim procesima na površini metalnih dijelova. Promjena sastava plinske atmosfere značajno utječe na tijek toplinsko-kemijskih procesa obrade čelika što se očituje i na rezultatima obrade. Radi toga je potrebno održavati sastav plinske atmosfere u uskim granicama a on se postiže primjenom osnovnog plina sa sastavom u uskim granicama jer jedino to osigurava ujednačenost kvalitete obrade i otklanja poteškoće u upravljanju procesom.

U priloženim slikama opisan je princip proizvodnje generatorskog plina, usporedba sastava kod primjene butana i propana kao osnovnog plina za proizvodnju kao i primjer računalne simulacije procesa pougljičavanja čelika za odabranu plinsku atmosferu dobivenu od čistog propana.

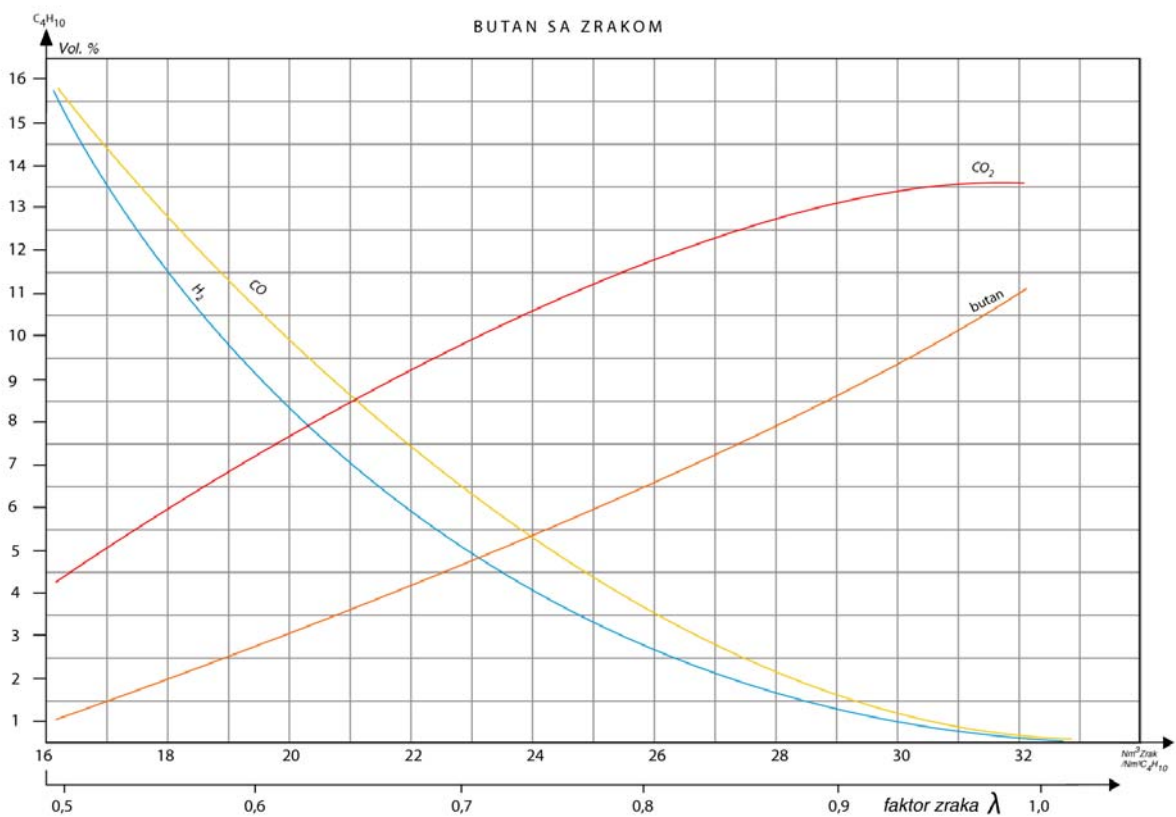
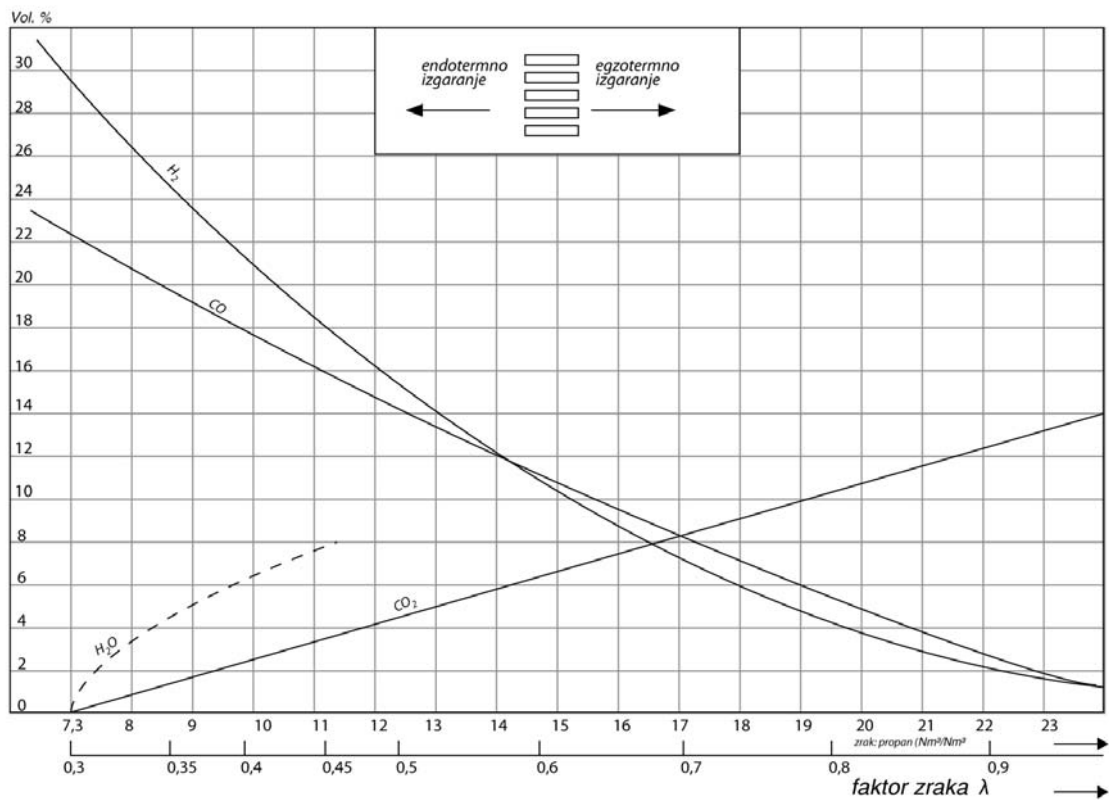


Reakcija pougljičenja: $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$

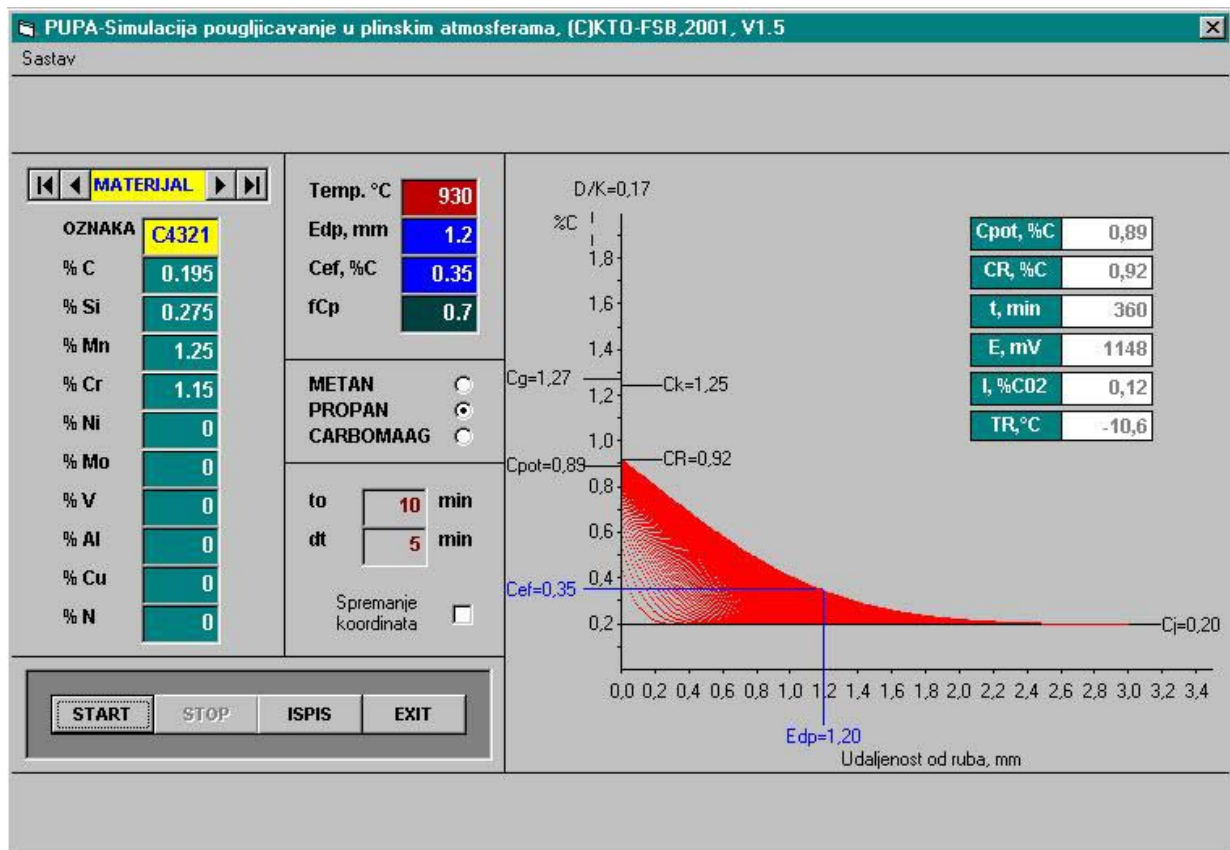
$$\text{Konstanta reakcije pougljičenja: } K = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{a_{\text{C}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = f(T)$$



Slika 3. : Princip proizvodnje generatorskog plina za formiranje aktivnih plinskih atmosfera.



Slika 4.: Usporedba rezultata nepotpunog izgaranja propana i butana sa zrakom na sastav generatorskih plinskih atmosfera.



Slika 5. : Primjer računalne simulacije procesa pougljičavanja čelika u aktivnoj plinskoj atmosferi proizvedenoj od propana u endotermnom plinskom generatoru.

Poseban problem primjene UNP-a kod proizvodnje generatorskog plina za toplinsku obradu je djelovanje odoranata u UNP-u na proces pretvorbe ugljikovodika u generatorski plin. Reakcijski prostor u generatoru ispunjen je nikalnim katalizatorom koji u području visokih temperatura (oko 1000 °C) utječe na odvijanje reakcija djelomičnog izgaranja u željenom smjeru. Sumpor u sredstvima za odoriranje UNP-a (merkaptani) reagira s niklom katalizatora i brzo ga uništava i onemogućuje pravilan tijek reakcija u generatoru. Zbog toga se mora koristiti samo neodorirani ukapljeni naftni plin i to čisti propan.

Zaključak:

Primjena ukapljenog naftnog plina pri toplinskoj obradi metala vezana je sa specifičnostima utjecaja kemijskog sastava smjese na termodinamičke i kemijske reakcije što se značajno razlikuje od uobičajenih zahtjeva za primjenu kao energenta. Zbog toga se tehnički zahtjevi na isporuke UNP-a bitno razlikuju od uobičajenih zato je najsigurniji oblik dobave direktno od proizvođača. Ovisno o tehnologiji toplinske obrade zahtjevi se razlikuju a najčešće se zahtjeva čisti propan a kod primjene plinskih generatora propan ne smije biti odoriran.

Ukapljeni naftni plin se primjenjuje u tehnologijama toplinske obrade metala ali je prema klasičnoj energetske namjeni količina beznačajna što otežava distribuciju za male korisnike. Primjena uobičajene komercijalne smjese vezana je s velikim tehnološkim poteškoćama tako da se zato čak i izbjegava njegova primjena na područjima gdje bi morala biti opravdana. Detaljnije poznavanje specifičnog ponašanja ukapljenog naftnog plina trebalo bi doprinjeti čim većoj primjeni i na ovom području.

Literatura:

1. M. Stupnišek, B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala”. Zbornik savjetovanja “Toplinska obradba metala i inženjerstvo površina” Zagreb, 08.06.2000., 53-62.
2. M. Stupnišek: Plameno površinsko kaljenje kliznih staza od sivog lijeva u gradnji alatnih strojeva. *Strojarstvo* 13(1971)1-4,27-33.
3. Groenegres H.W.: *Brennhaerten*, Springer Verlag, B.G.H 1982.
4. www.mvsengg.com
5. Mahler: *Schutzgas Taschenbuch*, Mahler, Esslingen, 1990.
6. B. Matijević, M. Stupnišek: Diffusion Forming of Carbide Layers to Reduce Abrasive Wear, ”, Proceedings of the 1st International conference on materials & tribology 2002. (on CD-ROM), Dublin, 12.-13. 09. 2002.