

Orientacijski izračun za sestavo nosilnega endo plina in plinske atmosfere za nikotriranje*

Orientation Calculations for the Composition of the Carrying Endo Gas and the Gaseous Atmosphere Used for Nitrotempering*

Borivoj Breže, TAM Gospodarska vozila, d.o.o.

Izračuni temeljijo na poenostavitvi, da se celotni ogljik v nosilcu nasičenih ogljikovodikov C_nH_{2n+2} (zemeljski plin, propan) za endo plin veže z razpoložljivim kisikom v CO, medtem ko deleže CO_2 , H_2O poleg CH_4 zanemarimo.

Kot izhodiščne vrednosti za izračune smo vzeli pretočne vrednosti na generatorju IPSEN G-1500-G in na mešalni bateriji za peč IPSEN TQF-7-EM za primer nikotriranja z endo plinom z generatorja IPSEN G-1500-G ali z endexo retorte. Z izračuni na osnovi gornje poenostavitve smo ugotovili, da je odčitani pretok zraka večji od izračunanega. Tako presega pretok zraka na generatorju IPSEN G-1500-G za endo plin iz zemeljskega plina izračunano vrednost za 16%, pretok zraka za endo plin iz propana z endexo retorte pa za 11%.

Na osnovi gornje poenostavitve je mogoče izračunati tudi okvirno sestavo endo plina oziroma plinske atmosfere za nikotriranje za primer, da se zviša delež propana v zemeljskem plinu oziroma butana v propanu pri sicer konstantnem pretoku zemeljskega plina (propana) in zraka. Po naših izračunih je lahko pri danih pretočnih nastavitvah v zemeljskem plinu največ 8% propana, v propanu pa največ 33% butana, sicer nastopi sajenje.

Vsebnost CO , H_2 , in N_2 , zračni faktor λ ter dušikovo vrednostno število $N_p = p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2}$ pri 25%-ni stopnji disociacije amonijaka so enakega razreda velikosti kot v literaturi. To velja za endo plin in plinsko atmosfero za nikotriranje iz čistega zemeljskega plina (propana) kot tudi za endo plin in plinsko atmosfero za nikotriranje z (nad)kritično vsebnostjo propana (v zemeljskem plinu) oz. butana (v propanu). Razlike v sestavi endo plina in velikosti dušikovega vrednostnega števila N_p so kljub veliki razliki v stopnji čistosti zemeljskega plina oz. propana relativno majhne.

Ključne besede: zemeljski plin, propan, pretok zraka, generator, endexo retorta, endo plin

The calculation is based on the simplification that the entire carbon in the carrier of saturated hydrocarbons C_nH_{2n+2} (natural gas, propane) for endo gas binds with the available oxygen in CO, whereas the volume parts of CO_2 , H_2O and CH_4 are neglected.

Flow values on the generator IPSEN G-1500-G and on the mixing battery for the furnace IPSEN TQF-7-EM used for NITEMPERING® with endo gas from the IPSEN G-1500-G generator or with the endexo retorte were taken as the initial values for our calculations. It has been established, on the basis of the above simplification, that the recorded air flow is greater than the calculated one: the air flow on the generator IPSEN G-1500-G for endo gas from natural gas exceeds the value for 16%, and the air flow for endo gas from propane using the endexo retorte for 11%.

On the basis of the above mentioned simplification it is possible to calculate the general composition of endo gas (or the gaseous atmosphere) for NITEMPERING® in cases when the

* postopek karboniranja na (pretežno) 570°C

share of propane in natural gas (or butane in propane) increases while the flow of natural gas (propane) and air is constant. According to our calculations the upper limit of propane in natural gas at given flow settings is 8%, and the maximal content of butane in propane for endo gas is 33%. Higher contents of propane in natural gas, and butane in propane respectively, cause sooting. The content of CO, H₂, and N₂, the air coefficient and the nitrogen potential $N_p = p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2}$ at a 25% degree of ammonia dissociation are of equal order of magnitude as cited in literature. This holds true for endo gas and the gaseous atmosphere for NITEMPERING® from pure natural gas (propane), as well as for endo gas and the gaseous atmosphere for NITEMPERING® at a (super) critical content of propane (in natural gas) or butane (in propane), respectively. The differences in the composition of endo gas and the value of the nitrogen potential N_p are relatively small despite the varying purity of natural gas and propane.

Key words: natural gas, propane, air flow, generator, endexo retorte, endo gas

1 Uvod

Vpliv posameznih veličin in njihovih sprememb na potek nikotiranja lahko ocenjujemo v praksi v glavnem le na osnovi podatkov iz literature ali izkušenj. V določenih primerih pa je mogoče s poenostavljenimi izračuni vsaj nakazati velikost sprememb vplivnih veličin, ki so bistvenega pomena za nikotiranje. V praksi je dobro znan primer spremembe sestave endo plina zaradi spremembe nosilca nasičenih ogljikovodikov C_{n2n+2} (zlasti propana), ne da bi se pri tem spremenil njegov pretok ali pa pretok zraka. Sistemi za nikotiranje namreč še nimajo za industrijsko rabo vgrajenih sklopov za merjenje in avtomatsko regulacijo potenciala plinske atmosfere^{1,2,3,4,5}. Če se v nosilcu ogljikovodikov poveča delež ogljikovodika z višjim deležem ogljika, lahko pride do sajjenja, ki lahko povsem zavre nikotiranje. Kritično vsebnost višjega ogljikovodika v osnovnem nosilcu, pri kateri že lahko nastopi sajjenje, lahko ugotovimo računsko.

Uporabnost izračunov bomo skušali preveriti na dveh primerih endo plina:

- endo plina iz zemeljskega plina in
- endo plina iz propana

Izračune za sestavo endo plina, ki jih uporabimo v ta namen so lahko uporabni tudi v širšem smislu.

2 Vhodni podatki

2.1 Primer 1:

Nikotiranje z endo plinom iz zemeljskega plina z generatorja IPSEN G-1500-G v peči IPSEN TQF-7-EM.

Delovna temperatura generatorja: 980-1000°C. Pri izhodu iz generatorja se endo plin ohladi na temperaturo okolice.

Max. teoretična kapaciteta generatorja: 30 Nm³ endo plina/h.

Generator IPSEN G-1050-G oskrbuje lahko hkrati 4 peči: IPSEN TQF-7-EM, IPSEN DAC-8, IPSEN TQF-8-GRM in IPSEN TQFR-11-EM.

Temperatura nikotiranja v peči IPSEN TQF-7-EM: 570°C.

a. Nastavitev pretokov na generatorju:

Pretok zemelj. plina: $\phi_{CH_4} = 5,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Pretok zraka: $\phi_{zrak} = 13,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Pretočno (volumsko) razmerje:

$\phi_{CH_4} : \phi_{zrak} = 1 : 2,76$

b. Nastavitev pretokov na mešalni bateriji za peč:

Pretok endo plina z generatorja: 5,0 Nm³/h

Pretok amonijaka: 5,0 Nm³/h

Pretočno (volumsko) razmerje:

$\phi_{\text{endo pl.}} : \phi_{NH_3} = 1 : 1$

2.2 Primer 2:

Nikotiranje z endo plinom iz propana z endexo retorte, vgrajene v večnamensko potisno peč IPSEN TQF7-EM.

Temperatura v endexo retorti: 1050°C.

Temperatura nikotiranja v peči: 570°C.

Nastavitev pretokov na mešalni bateriji:

Pretok propana: 0,3 Nm³/h

Pretok zraka: 2,4 Nm³/h

Pretok amonijaka: 5,0 Nm³/h

Pretočno (volumsko) razmerje:

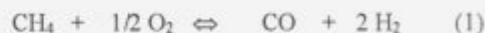
$\phi_{C_3H_8} : \phi_{zrak} = 1 : 8,0$

3 Računski del

3.1 Izhodišča

Računi temeljijo na naslednjih predpostavkah in poenostavitvah:

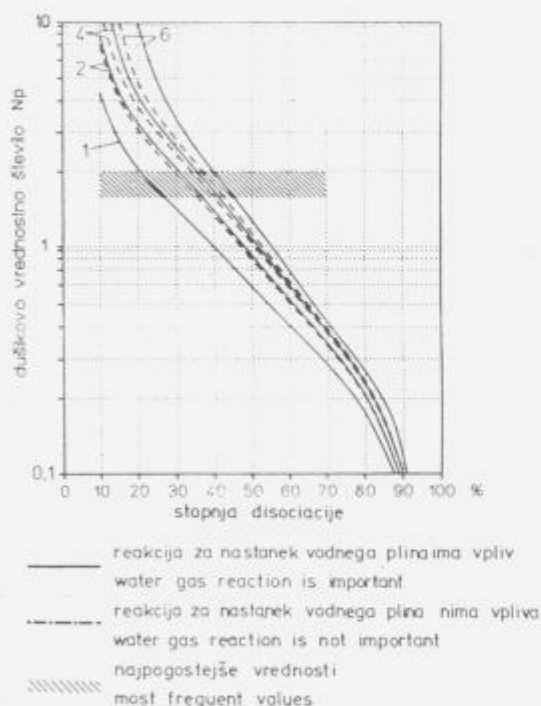
1. V zemeljskem plinu je edina primes propan C₃H₈, ostalo je izključno metan CH₄. V propanu C₃H₈ je edina primes butan C₄H₁₀.
2. V endo plinu zanemarimo deleže CO₂, H₂O_p in CH₄. Kisik se spaja z ogljikom z nosilca ogljikovodikov v CO po formulah:



3. Za endo plin iz čistega zemeljskega plina ali propana lahko izračunamo tudi vsebnosti CO₂ in H₂O_p, ki so dokaj blizu tistim iz literature, če upoštevamo, da se kisik iz prebitnega zraka veže s produkti termične disociacije zemeljskega plina ali propana v CO₂ in H₂O_p, s preostankom saj pa v CO.

Tabela 1. Sestava endo plina iz literature

zap. št. literatura	SESTAVA						OPOMBE	
	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O _p	CH ₄	N ₂		
1 ⁶	21,0	nizka vsebnost	39,0	nizka vsebnost	0,7	ostanek		endo plin iz zemeljskega plina
2 ⁷	20,0	-	38,0	-	0,5	41,5	1:2,4 zraka rosišče: -23,3°C	
3 ⁸	18...20	0...1	32...50	-	1...2	24...48	rosišče: +20 do -25°C	-
4 ⁹	22,8	0,37	29,9	0,95	-	46,0	zr. faktor λ = 0,32	endo plin iz C ₃ H ₈
5 ¹⁰	23,7	-	31,4	-	-	-	z dodatkom C ₃ H ₈	
6 ⁶	28,0	nizka vsebnost	33,0	nizka vsebnost	0,8	ostanek		



Slika 1: Odvisnost dušikovega vrednostnega števila Np od stopnje disociacije amonijaka⁹;

1 - endo plin sestave 4⁹ v tabeli 1;
2.6 - exo, mono plini

Figure 1: The relation between the nitrogen potential and the degree of ammonia dissociation⁹;

1 - endo gas of composition 4⁹ in table 1;
2.6 - exo, mono gases

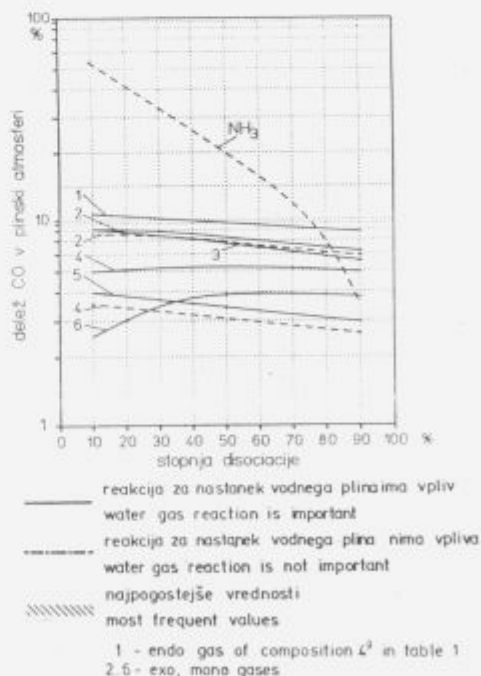
- Iz literature⁹ smo privzeli 25%-no stopnjo disociacije amonijaka, ker je navedena kot optimalna vrednost.
- Volumen dušika N₂, ki se adsorbira na površino obdelkov, zanemarimo.

3.2 Metodologija izračunov

Volumski delež primesi C₃H₈ v zemeljskem plinu oz. C₄H₁₀ v propanu nad katero nastopi sajenje, smo za primera 1 in 2

ugotovili računsko z metodo variacije %-nega deleža osnovnega nosilca nasičenih ogljikovodikov (zemeljski plin in/ali propan) in %-nega deleža primesi (propana ali butana).

Ustrezno rešitev predstavlja tista kombinacija obeh deležev, pri kateri se ogljik v celoti porabi za vezavo s kisikom iz zraka. Za preverjanje uporabnosti računskega postopka, smiselnosti predpostavk in za analizo rezultatov smo uporabili tabelo 1., empirično formulo (4) in diagrama na slikah 1 in 2 iz literature.



Slika 2: Vpliv stopnje disociacije amonijaka na vol. delež CO v plinski atmosferi⁹;

1 - endo plin sestave 4⁹ v tabeli 1;
2.6 - exo, mono plini

Figure 2: The influence of the degree of ammonia dissociation of the volume part of CO in the gaseous atmosphere⁹;

1 - endo gas of composition 4⁹ in table 1;
2.6 - exo, mono gases

Z uporabo empirične formule lahko izračunamo orientacijsko vrednost pretoka (volumna) endo plina iz propana:

$$\phi_{\text{endo pl.}} = 1,5 \dots 1,6 (\phi_{\text{C}_3\text{H}_8} + \phi_{\text{zrak}}) \quad (4)$$

kjer pomeni ϕ volumni pretok v Nm^3/h , posredno pa tudi volumen v Nm^3 .

4 Rezultati

Rezultate izračunov za primera 1 in 2 (glej 2.1 in 2.2) podajamo v tabelarni obliki. Stolpca A in B v obeh tabelah veljata za sestavo endo plina brez primesi. V stolpcu A je ves kisik iz zraka vezan v CO po (1) ali (2). V stolpcu B je prebitni kisik vezan v CO_2 in v H_2O_p . V stolpcih C in D je ves kisik vezan v CO tako kot v stolpcu A. V stolpcu C je podana sestava endo plina s kritično vsebnostjo primesi: C_3H_8 v zemeljskem plinu oziroma C_4H_{10} v propanu. V stolpcu D je podana sestava endo plina iz katerega se že izločajo saje.

Tabela 2. Sestava endo plina in plinske atmosfere za nikotiranje za primer 1.

Endo plin iz zemeljskega plina									
Primesi propan[%]	0	0	8	10	Relativna razlika				
Zračni faktor λ [Nm^3/Nm^3] \oplus	0,25	0,29	0,29	0,29					
Zr. pribitek n [Nm^3/Nm^3] \oplus	1,00	1,16	1,16	1,16					
Vol. delež [%]	A	B	C	D	$\frac{B-A}{A} \cdot 100\%$	$\frac{C-B}{B} \cdot 100\%$	$\frac{D-C}{C} \cdot 100\%$		
CO	20,4	20,2	21,0	21,0	-1	4,0	0		
CO ₂	-	0,4	-	-	-	-	-		
H ₂	41,0	37,2	39,3	39,6	-9,3	5,6	0,8		
H ₂ O _p	-	0,8	-	-	-	-	-		
N ₂	38,6	41,4	39,7	39,4	7,3	-4,1	-0,8		
Skupaj	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	-		
Saje [grC/Nm^3 zmesi $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$]	-	-	-	22	-	-	-		
Plinska atmosfera za nikotiranje $\alpha_{\text{NH}_3} = 25\%$									
Razmerje endo pl. NH ₃ [Nm^3/Nm^3]	1:1	1:1	1:1	1:1	Relativna razlika				
Vol. delež [%]	A	B	C	D	$\frac{B-A}{A} \cdot 100\%$	$\frac{C-B}{B} \cdot 100\%$	$\frac{D-C}{C} \cdot 100\%$		
CO	9,1	8,9	9,3	9,3	-2,2	4,5	0		
CO ₂	-	0,2	-	-	-	-	-		
H ₂	34,8	33,3	34,2	34,3	-4,3	2,7	0,3		
H ₂ O _p	-	0,4	-	-	-	-	-		
N ₂	22,8	24,1	23,2	23,1	5,7	-3,7	-0,4		
NH ₃	33,3	33,1	33,3	33,3	-0,6	0,6	0		
Skupaj	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	-		
Dušikovo vrednostno število N_p	1,62	1,72	1,67	1,67	6,2	-2,9	0		

5 Analiza rezultatov in diskusija

Volumen zraka, ki ga dobimo računsko na osnovi reakcij (1) in (2), se razmeroma malo razlikuje od vrednosti, ki smo jih odčitali neposredno z merilca za pretok zraka. Ali tudi: kisika v zraku za endo plin v primeru 1 je za 16%, v zraku za endo plin v primeru 2. pa za 11% več kot bi ga dobili z izračuni reakcij (1) in (2) (glej vrstico za zračni faktor λ v tabelah 2 in 3).

Kemijska sestava endo plina v stolpcih B je neverjetneje še najbližje dejanski (pretok zemeljskega plina ali propana in pretok zraka smo odčitali). Ker gre za orientacijske izračune, sestave v stolpcu B za nadaljne izračune nismo upoštevali (glej stolpca C in D v tabelah 2 in 3). Sestavo v stolpcu B smo kot

najbolj realno varianto uporabili za primerjavo s sestavo v stolpcu A.

Tabela 3. Sestava endo plina iz propana in plinske atmosfere za nikotiranje za primer 2.

Endo plin iz propana									
Primesi butan[%]	0	0	33	40	Relativna razlika				
Zračni faktor λ [Nm^3/Nm^3] \oplus	0,30	0,3	0,3	0,3					
Zr. pribitek n [Nm^3/Nm^3] \oplus	1,00	1,1	1,1	1,1					
Vol. delež [%]	A	B	C	D	$\frac{B-A}{A} \cdot 100\%$	$\frac{C-B}{B} \cdot 100\%$	$\frac{D-C}{C} \cdot 100\%$		
CO	23,7	23,2	23,8	23,8	-2,1	2,6	0		
CO ₂	-	0,3	-	-	-	-	-		
H ₂	31,6	28,9	31,0	31,1	-8,5	7,3	0,3		
H ₂ O _p	-	0,7	-	-	-	-	-		
N ₂	44,7	46,9	45,2	45,1	4,9	-3,6	-0,2		
Skupaj	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	-		
Volumen (pretok) [$\text{Nm}^3, \text{Nm}^3/\text{h}$]	3,80	4,05	4,20	4,23	-6,6	3,7	0,3		
Saje [grC/Nm^3 zmesi $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$]	-	-	-	37	-	-	-		
Plinska atmosfera za nikotiranje $\alpha_{\text{NH}_3} = 25\%$									
Razmerje endo pl. NH ₃ [Nm^3/Nm^3]	1:1	1:1	1:1	1:1	Relativna razlika				
Vol. delež [%]	A	B	C	D	$\frac{B-A}{A} \cdot 100\%$	$\frac{C-B}{B} \cdot 100\%$	$\frac{D-C}{C} \cdot 100\%$		
CO	8,9	9,1	9,6	9,6	2,2	5,5	0		
CO ₂	-	0,1	-	-	-	-	-		
H ₂	30,6	29,6	30,4	30,5	-3,3	2,7	0,3		
H ₂ O _p	-	0,3	-	-	-	-	-		
N ₂	23,2	24,5	24,2	24,2	5,6	-1,2	0		
NH ₃	37,3	36,4	35,8	35,8	-2,4	-1,6	0		
Skupaj	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	-		
Dušikovo vrednostno število N_p	2,21	2,26	2,13	2,13	2,3	-5,8	0		

¹ zračni faktor λ predstavlja razmerje med kisikom:

$$\lambda = \frac{O_{2(\text{min})}}{O_{2(\text{max})}} \quad (5a)$$

ali

$$\lambda = \frac{O_{2(\text{zrak})}}{O_{2(\text{min})}} \quad (5b)$$

kjer pomeni

$O_{2(\text{min})}$ –kisik za vezavo v CO po enačbah (1) in (2) v Nm^3 ,

$O_{2(\text{zrak})}$ –kisik iz zraka na pretočnem merilcu na generatorju ali na mešalni bateriji izražen kot volumen v Nm^3 ,

$O_{2(\text{max})}$ –kisik, ki je potreben za vezavo celotnega ogljika in vodika v ogljikovodiku v CO_2 in H_2O_p (popolna oksidacija)

² prebitek zraka n predstavlja razmerje med kisikom:

$$n = \frac{O_{2(\text{zrak})}}{O_{2(\text{min})}} \quad (6)$$

kjer sta

$O_{2(\text{min})}$ in $O_{2(\text{zrak})}$ enako definirana kot v opombi 2

Delež CO_2 ali H_2O_p naj ne presega 1% (glej stolpec B v tabelah 2 in 3). Če vzamemo, da se ves prebitni kisik v zraku veže v CO_2 ali v H_2O_p , bi znašal v tabelah 2 in 3 delež CO_2 v endo plinu 1-1,5%, delež H_2O_p pa 2-3%. Oba deleža sta glede

na vrednosti v tabeli 1 previsoka, zato ju je treba z ustreznim izračunom znižati.

Zaradi vezave prebitnega kisika z ogljikom iz zemeljskega plina ali propana v CO₂ (glej stolpec B v tabelah za primera 1 in 2), bi se znižal delež CO glede na sestavo endo plina v stolpcih A ali C za razred velikosti 10%. Znižanje deleža CO je kompenzirano z deležem CO, ki nastopa s spajanjem kisika iz prebitnega zraka s sajami.

Volumen (pretok) v stolpcu A v tabeli 3 je za 5% manjši od spodnje mejne vrednosti, določene z empirično formulo (4) tj. 4,05 Nm³/h, volumen (pretok) v stolpcu B pa ji je enak.

Dušikovo vrednostno število N_P in delež CO v plinski atmosferi za nikotriranje v tabelah 2 in 3 sta zelo blizu vrednosti v diagramih na slikah 1 in 2. To podobnost si lahko razlagamo tudi tako, da so spremembe v sestavi endo plina oziroma plinske atmosfere za nikotriranje na 570°C kljub reakciji za nastanek vodnega plina, kljub Boudouardovi reakciji, adsorbciji atomarnega dušika na površino obdelkov ipd. velike le v relativnem, ne pa tudi v absolutnem smislu. Zelo zanimiva je tudi naslednja ugotovitev: razlike v sestavi endo plina in velikosti dušikovega vrednostnega števila N_P so kljub veliki razliki v stopnji čistosti zemeljskega plina oz. propana relativno majhne.

Kritični vsebnosti propana C₃H₈ v metanu CH₄ in butana C₄H₁₀ v propanu sta tako visoki, da je spričo čistosti zemeljskega plina in propana iskati vzrok za sajenje v nepravilnem delovanju generatorja ali peči.

6 Zaključek

Primerjava zračnega faktorja, sestave in volumna (pretoka) endo plina s podatki iz literature, velikost izračunanega dušikovega vrednostnega števila N_P in deleža ogljikovega monoksida CO v plinski atmosferi za nikotriranje kažejo glede na privzeto stopnjo disociacije amonijaka na to, da so rezultati orientacijskih izračunov za sestavo endo plina in plinske atmosfere dokaj blizu vrednostim, ki jih navaja literatura.

Razmeroma preprosti orientacijski izračuni so v marsičem izostrili našo kvantitativno predstavo, obenem pa nas opozarjajo kako pomembno je za izvajanje kvalitetnega nikotriranja poznati osnovno sestavo nosilca ogljikovodikov (zemeljskega plina ali propana), zlasti pa kemijsko sestavo plinske atmosfere v peči (kisikov potencial!) in stopnjo disociacije amonijaka.

7 Literatura

- 1 V.B.Modylevky, P.S.Movchan, ..., Gas nitriding with automatic control of dissociation of ammonia, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 1976, 9, 32-34;
- 2 H.Kluemper-Westkamp, F.Hoffmann, P.Mayr, B.Edenhofer, *Sensorkontrolliertes Nitrocarburieren*, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 46, (1991),6, 367-374;
- 3 H.J.Berg, H.J.Spies, S.Boehmer, *Einsatz eines Nitriersensors fuer die praezisere Steuerung von Gasnitrierprozessen*, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 46, (1991),6, 375-378;
- 4 R.Hoffmann, *Nutzung von Sauerstoffsonden zur Kontrolle und Steuerung von Nitrier- und Nitrocarburieratmosphaer-*

en, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 48, (1993),4, 255-258;

- 5 H.Zimdars, H.J.Berg, H.J.Spies S.Boehmer, *Einsatz von Sauerstoffmeßzellen zur Kontrolle von Ofenatmosphaeren beim Nitrieren und Nitrocarburieren*, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 48, (1993),4, 259-262;
- 6 *Waermebehandlung unter kontrollierter Atmosphaere im IPSEN-Ofen*, III-A-01.01- navodila za delo s pečmi f.IPSEN;
- 7 I.Pantelić, *Tehnologija termičke obrade čelika 1. del*, Novi Sad 1974, str. 259, tabela C.22;
- 8 *Metallurški priročnik*, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana 1972, str.782, tabela 6;
- 9 R.Hoffmann, *Aspekte des Kurzzeitnitrierens*, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 31, (1976),3, 152-156;
- 10 G.Spur, Th.Stoeflerle, *Waermebehandeln*, *Handbuch der Fertigungstechnik*, 4/2, Carl Hanser, Muenchen (1987), 830 sl.184;