

ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
ОДСЕК ЗА ПРОИЗВОДНО МАШИНСТВО
ПРОЈЕКТОВАЊЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ ТЕРМИЧКЕ ОБРАДЕ

КОНТРОЛИСАНЕ АТМОСФЕРЕ

- РАДНО -

ПРИРЕДИО: ДОЦ. ДР АЛЕКСАНДАР МИЛЕТИЋ

SADRŽAJ

1	UVODNE NAPOMENE	2
2	ATMOSFERE ČISTIH GASOVA	2
2.1	ARGON	2
2.2	AZOT	2
2.3	VODONIK.....	3
3	ATMOSFERE DOBIJENE SAGOREVANJEM GASA	4
3.1	ENDOTERMNE ATMOSFERE - ENDOGAS	5
3.1.1	<i>Proizvodnja endogasa.....</i>	<i>5</i>
3.1.2	<i>Sastav endogasa</i>	<i>6</i>
3.1.3	<i>Hlađenje atmosfere</i>	<i>8</i>
3.1.4	<i>Prednosti, nedostaci i primena.....</i>	<i>8</i>
3.2	EGZOTERMNE ATMOSFERE - EGZOGAS	9
3.2.1	<i>Proizvodnja egzogasa</i>	<i>9</i>
3.2.2	<i>Sastav egzogasa.....</i>	<i>10</i>
3.2.3	<i>Prednosti, nedostaci i primena.....</i>	<i>11</i>
4	ATMOSFERA DOBIJENA DISOCIJACIJOM AMONIЈАКА	12
4.1	PROCES DISOCIЈАЦИЈЕ.....	12
4.2	PREDNOSTI, NEDOSTACI I PRIMENA	13
5	OSNOVNE MERE BEZBEDNOSTI PRI RADU U POGONIMA TERMIČKE OBRADЕ.....	14
5.1	UGLЈEN MONOKSID.....	14
5.2	AMONIЈАК	14
5.3	UGLЈEN DIOKSID.....	16

1 UVODNE NAPOMENE

U toku termičke obrade odvija se niz reakcija između materijala koji se obrađuje i atmosfere koja ga okružuje. Pored materijala obratka, supstance iz atmosfere reaguju sa elementima peći, kao što su transporteri, obloga, šaržeri i drugi. Kako bi se sprečile, ili smanjile neželjene reakcije koriste se kontrolisane atmosfere. Kontrolisane atmosfere najčešće su sačinjene od više komponenti, a prema dejstvu se dele na:

- *zaštitne* – služe za zaštitu od razugljeničenja i oksidacije;
- *redukujuće* – služe za redukciju oksida sa površine metala pri svetlom žarenju;
- *aktivne* – namenjene su za termohemijske obrade kao što su cementacija, nitriranje i druge;
- *razugljeničavajuće* - služe za smanjenje udela ugljenika na površini čelika.

Prema načinu proizvodnje kontrolisane atmosfere se dele na:

- *atmosfera čistih gasova* – argon, vodonik, azot;
- *atmosfera dobijene sagorevanjem* – endotermne i egzotermne;
- *atmosfera dobijene disocijacijom* – na primer atmosfera dobijena disocijacijom amonijaka;
- *sintetičke atmosfere* – dobijene mešanjem gasova.

Izbor konkretne kontrolisane atmosfere zavisi od više faktora među kojima su:

- *vrsta termičke obrade* – različiti vidovi termičke obrade zahtevaju različite atmosfere. Na primer, za cementaciju se zahteva aktivna naugljeničavajuća atmosfera, dok se za kaljenje zahteva neutralna atmosfera;
- *vrste materijala* – pored toga što se razlikuju za čelike, aluminijum ili bakar, atmosfere se razlikuju i za različite vrste čelika;
- *temperatura i dužina trajanja procesa*.

2 ATMOSFERE ČISTIH GASOVA

2.1 ARGON

Neutralan je prema svim metalima i njihovim legurama. Može da se upotrebi za sve vidove termičke obrade kod kojih se zahteva neutralna atmosfera. Međutim, zbog male rasprostranjenosti i visoke cene ređe se koristi. Najčešće se upotrebljava kod svetlog žarenja nerđajućih čelika i termičke obrade legura titanijuma.

Argon mora biti veoma čist (99.9%). Kiseonika ne bi smelo biti više od 0.01%, dok bi temperatura tačke rose trebalo da bude ispod -50 °C (tolerisu se izuzetno mali udeli H₂O).

2.2 AZOT

Kada je u molekularnom stanju azot ne reaguje sa železom, dok u atomskom stanju u reakciji sa železom kreira nitride. No, pri uobičajenim temperaturama termičke obrade i uobičajenim vremenima trajanja procesa azot može uspešno da se koristi kao neutralna atmosfera. To ne važi za metale koji imaju veliki afinitet prema azotu kao što su titanijum, hrom, niobijum i drugi koji lako stvaraju nitride.

Azot nije pogodan za termičku obradu nerđajućih čelika kod kojih gradi nitride sa hromom. Stvaranje takvih nitrida dovodi do pada korozijske postojanosti čelika jer se smanjuje udeo hroma rastvorenog u čeličnoj osnovi. Za nerđajuće čelike pogodniji su argon, vodonik, ili njihova mešavina.

Azot u gasnom stanju, čistoće 99.8% može se kupiti u bocama. Po potrebi se doprema i u tečnom stanju i tada je visoke čistoće sa udelom O₂ + H₂O do oko 0.0005%. Veoma je važno da udeo vlage u azotu bude što

manji, jer vlaga dovodi do razugljeničenja površine čelika. Ovo je posebno značajno kod visokougljeničnih čelika. Stoga se azot suši pre uvođenja u radni prostor peći za termičku obradu.

Azot se često nalazi u atmosferi kao prateći gas. Na primer kod atmosfera dobijenih sagorevanjem, ili kod redukujućih $H_2 + N_2$ atmosfera. Pored toga, azot se koristi za ispiranje radnog prostora peći, pa je prisutan gotovo u svakom pogonu za termičku obradu.

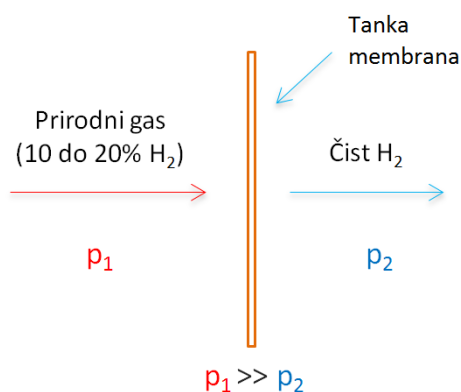
2.3 VODONIK

Predstavlja najčešće upotrebljavani gas za pravljenje redukujućih atmosfera. Upotrebljava se za procese svetlog žarenja, tj. uklanjanje oksidnog sloja sa površine čelika. Posebno je pogodan za nerđajuće čelike. Takođe se upotrebljava za razugljeničenje kod trafo limova i limova jezgra elektromotora.

Dobija se na više načina, a neki od njih su:

- *elektroliza vode,*
- *disocijacija amonijaka,*
- *industrijski način (upotreba membrana).*

Industrijski način - koriste se posebni uređaji koji sadrže paladijumske membrane. Paladijum deluje kao katalizator, izaziva razdvajanje molekula gasa na atome pri kontaktu sa površinom membrane. Atomi vodonika, usled razlike u pritiscima sa dve strane membrane, prolaze kroz membranu (slika 1). Nakon toga se ponovo spajaju i formiraju molekule vodonika. Proces se odvija na temperaturi od oko 400 °C, pri kojoj samo atomi vodonika mogu proći kroz membranu. Sve ostale supstance poput H_2O , O_2 , CO , N_2 , He , Ar i C_nH_m ostaju sa ulazne strane membrane. Dobija se vodonik visoke čistoće 99.9999999%.



Slika 1. Uproštena šema izdvajanja vodonika pomoću membrana.

U tabeli xxx prikazan je udeo nečistoća u vodoniku dobijenom na različite načine. Jasno je da se propuštanjem kroz membrane dobija vodonik visoke čistoće. Danas je taj nivo čistoće još veći, kao što je navedeno u prethodnom pasusu.

Tabela 1. Prisustvo nečistoća u vodoniku dobijenom različitim metodama.

Način dobijanja	Nečistoće %			Temperatura tačke rose (°C)
	CO ₂	O ₂	CO ₂ + O ₂	
Elektroliza vode	< 0.0003	< 0.0001	< 0.0004	- 65
Elektroliza vode	< 0.03	< 0.0001	< 0.0301	- 18
Difuzija kroz Pd membrane	-	-	< 0.0001	- 80

Rezultati u tabeli datiraju iz 1984. godine.

3 ATMOSFERE DOBIJENE SAGOREVANJEM GASA

Najčešće su u upotrebi zbog niže cene u odnosu na druge tipove kontrolisanih atmosfera. Nastaju u procesu nepotpunog sagorevanja ugljovodonika (propan, butan, zemni gas). Vrsta ugljovodonika koji se koristi zavisi od njegove cene u nekoj konkretnoj oblasti.

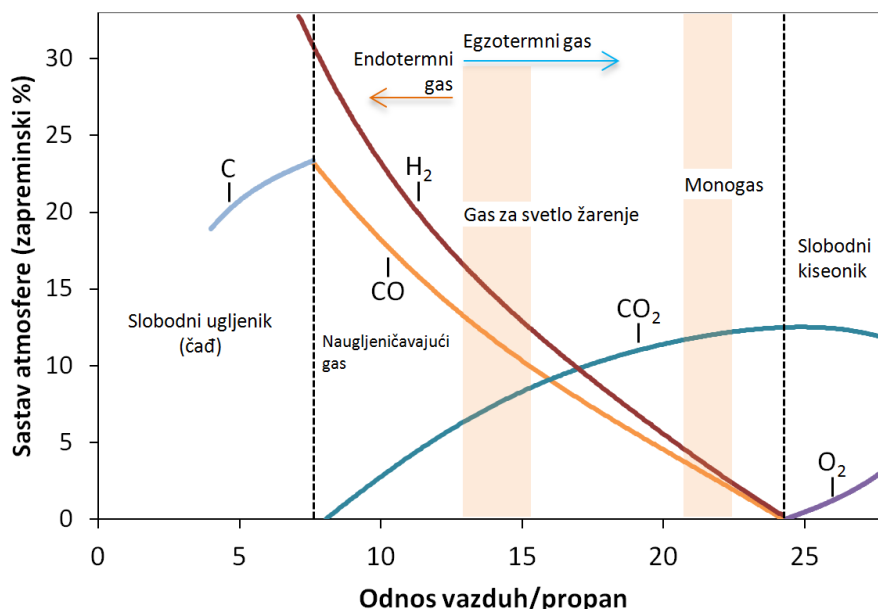
Sastav atmosfere dobijene nepotpunim sagorevanjem zavisi od udela ugljovodonika i kiseonika (vazduha). Postoji teoretska količina kiseonika neophodna za potpuno sagorevanje ugljovodonika. Kako se za sagorevanje koristi vazduh, a ne čisti kiseonik, određuje se teoretska količina vazduha za potpuno sagorevanje ugljovodonika ($V_{V_{teor.}}$). Stvarna količina vazduha je manja od teoretske, jer se atmosfere dobijaju u procesu nepotpunog sagorevanja. Stvarna i teoretska količina vazduha povezane su koeficijentom viška na sledeći način:

$$V_{V_{stvarno}} = \alpha \cdot V_{V_{teor.}} \dots \dots \dots Jed. 1$$

Kontrolom odnosa količine vazduha i gasa, tj. koeficijenta viška vazduha kontroliše se tip i sastav atmosfere:

- **endotermne atmosfere** - $\alpha = 0.25$ do 0.5 ;
- **egzotermne atmosfere** - $\alpha = 0.5$ do 1.0 .

Kada je koeficijent viška vazduha manji od 0.5 potrebno je dodatno zagrevanje da bi se održalo sagorevanje, pa se tako dobijene atmosfere zovu endotermne. Ukoliko je koeficijent viška vazduha veći od 0.5 sagorevanje je samoodrživo, odaje se toplota, a dobijna atmosfera naziva se egzotermna atmosfera. Pri potpunom sagorevanju gasa nastaju samo H_2O , CO_2 , N_2 i O_2 , kao i produkti sagorevanja nečistoća. Pri nepotpunom sagorevanju u atmosferi se nalaze još H_2 , CO i CH_4 . Na slici 2 može se videti koji produkti sagorevanja nastaju pri različitim odnosima vazduha i gasa kada se kao gas koristi propan. Ukoliko nema dovoljno vazduha stvara se čađ (ugljenik). Slični dijagrami postoje i za ostale gasove.



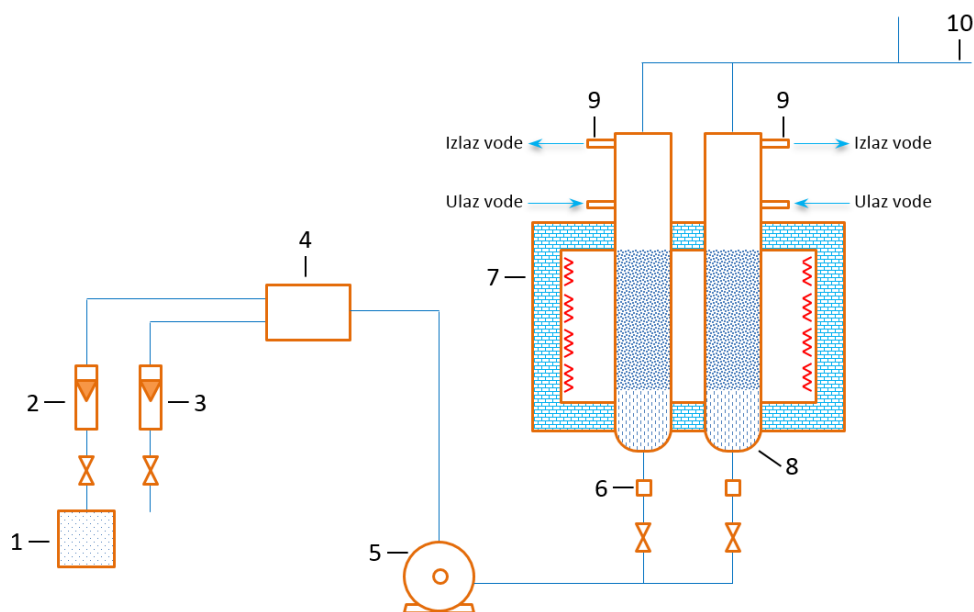
Slika 2. Dijagram sagorevanja za propan.

3.1 ENDOTERMNE ATMOSFERE - ENDOGAS

Endotermna atmosfera dobija se pri nepotpunom sagorevanju gasa, tj. nedovoljnom udelu vazduha za potpuno sagorevanje, pri čemu je koeficijent viška vazduha manji od 0.5. Kako količina vazduha nije dovoljna za održavanje sagorevanja, potrebno je dodavati toplotu da bi se održalo sagorevanje, pa se nastala atmosfera naziva endotermna.

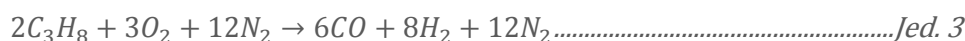
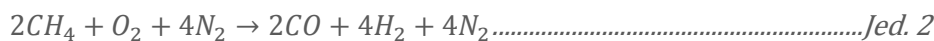
3.1.1 PROIZVODNJA ENDOGASA

Priprema endogasa vrši se u posebnim postrojenjima koji se zovu endogeneratori. Na slici 3 prikazana je šema jednog endogeneratora. Profiltirani vazduh i gas dovode se do mešača (4), odakle odlaze do kompresora (5), koji ih dalje potiskuje ka reaktoru (7). U reaktoru se nalaze gasni ili električni grejači koji vrše zagrevanje do temperature između 980 i 1040 °C. Retorte (8) u kojima se vrši sagorevanje gasa ispunjene su katalizatorom koji ubrzava reakciju. Odmah na izlazu iz reaktora dobijena gasna mešavina hladi se vodom ili vazduhom pod pritiskom (9). Hlađenje se mora sprovesti odmah kako se CO ne bi pretvorio u čađ. Nepovratni ventil (6) obezbeđuje sistem od povratka gasa i eksplozije.



Slika 3. Šematski prikaz generatora endotermne atmosfere: 1 - filter vazduha, 2 - protokomer za vazduh, 3 - protokomer za gas, 4 - mešač, 5 - kompresor, 6 - nepovratni ventil, 7 - izolovana komora za grejanje, 8 - retorta sa katalizatorom, 9 - hlađenje gasa, 10 - izlaz za endogas.

Kao gorivi gasovi koriste se prirodni gas, propan i butan. Ukoliko se koristi prirodni gas sagorevanje se odvija prema jednačini 2, a kada se koristi propan prema jednačini 3.



Pored ovih reakcija odvijaju se i druge reakcije koje su značajne za krajnji sastav endogasa. Te reakcije predstavljene su jednačinama od 4 do 6.



3.1.2 SASTAV ENDOGASA

Sastav endogasa zavisi od više faktora, među kojima su vrsta gorivog gasa, odnos vazduha i gasa, čistoća katalizatora i drugi. Okvirno se može reći da se endogas sastoji od 20% CO, 40% H₂ i 40% N₂.

Uticao vrste gorivog gasa

Jednačine 2 i 3 pokazuju da vrsta gorivog gasa značajno utiče na sastav endogasa. Za kvalitetnu kontrolu sastava endoatmosfere mora se poznavati tačan sastav gorivog gasa. Različite vrste gasova (propan, butan, prirodni gas) međusobno se ne mešaju. Gas koji se koristi u domaćinstvima nije pogodan za pravljenje endoatmosfere upravo jer predstavlja mešavinu propana i butana. Sastav endogasa koji se dobija pri sagorevanju prirodnog gasa i pri sagorevanju propana prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2. Približan sastav endogasa zavisno od vrste gorivog gasa.

Gorivi gas	Vazduh/gas	CO (%)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	TTR (°C)	CH ₄ (%)
Prirodni gas (CH ₄)	2.6/1	19.6	38.9	40.9	0.4	20	0.2
Propan (C ₃ H ₈)	7.8/1	23.3	35.5	40.9	0.1	-10	0.2

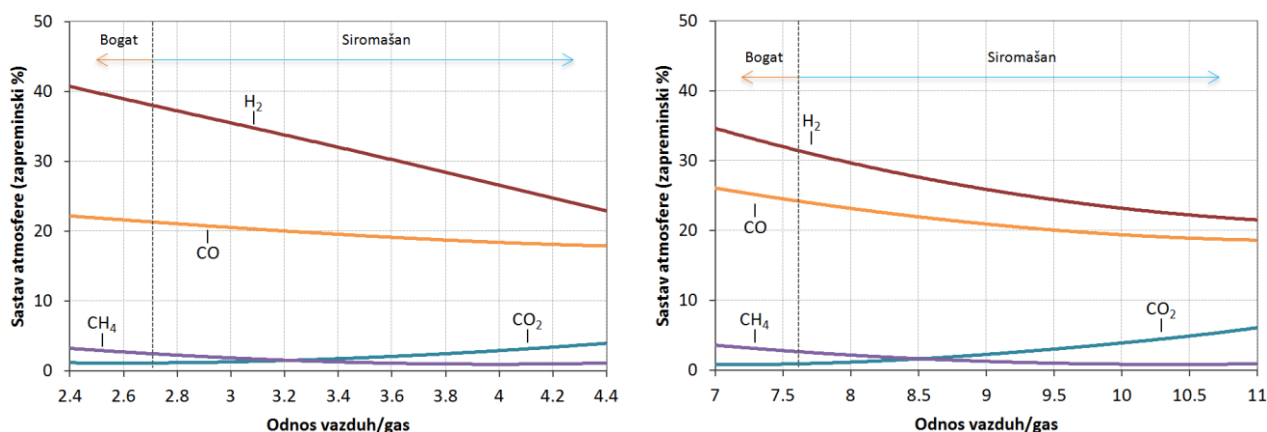
Uticao odnosa vazduh-gas

Sastav atmosfere može se regulisati promenom odnosa vazduha i gorivog gasa. Mala promena ovog odnosa dovodi do značajne promene sastava atmosfere. Uređaji za podešavanje odnosa vazduha i gasa moraju biti veoma precizni i pouzdani kako bi se postigli neophodni kvalitet i sastav endoatmosfere.

Tabela 3. Odnos vazduha i gasa za dobijanje endo atmosfere za različite vrste gasova.

Gorivi gas	Vazduh/gas
Prirodni gas (CH ₄)	2.5/1
Propan (C ₃ H ₈)	7/1
Butan (C ₄ H ₁₀)	9.5/1

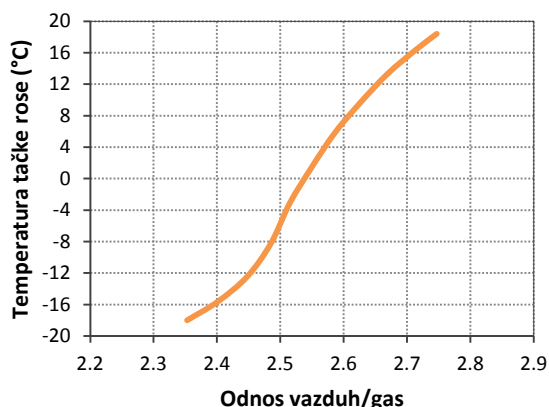
U tabeli 3 prikazan je okvirni odnos vazduha i gorivog gasa za dobijanje endogasa, dok su na slici 4 predstavljeni dijagrami koji detaljnije pokazuju promenu sastava endogasa sa promenom odnosa vazduha i gorivog gasa.



Slika 4. Sastav endogasa u zavisnosti od odnosa vazduha i gasa za: a) prirodni gas (90% CH₄, 5% C₂H₆, 5% N₂), b) propan (C₃H₈).

Predstavljene tabele i dijagrami pokazuju da endoatmosferu većinski sačinjavaju ugljen monoksid, vodonik i azot. Iako je udeo ugljen dioksida i vodene pare mali, ove komponente igraju veoma važnu ulogu u određivanju ugljeničnog potencijala atmosfere. Proizvodnja endogasa najčešće se kontroliše upravo praćenjem udela ugljen dioksida i vodene pare.

Jednačine 4 do 6 pokazuju da se CO₂ i H₂O u atmosferi endogasa nalaze pre svega zbog prisustva viška vazduha u gasnoj mešavini. Dijagram na slici 5 pokazuje da već pri malom povećanju količine vazduha u mešavini, tj. odnosa vazduha i gasa, dolazi do naglog povećanja temperature tačke rose koja je mera prisustva vodene pare u atmosferi. Niža temperatura tačke rose ukazuje na manji udeo vodene pare.



Slika 5. Približan odnos između temperature tačke rose i odnosa vazduh-gorivi gas (prirodni gas). Napomena: Temperatura tačke rose za određeni odnos vazduh-gas zavisi od sastava gorivog gasa, temperature tačke rose vazduha, temperature u komori generatora, stanja katalizatora i brzine protoka vazduha i gasa.

Tabela 4 pokazuje da se regulacijom udela vodene pare, tj. temperature tačke rose, može regulisati ugljeniči potencijal peći za termičku obradu. U ovoj tabeli informativno su prikazane vrednosti ugljeničnog potencijala endogasa nakon uvođenja u peć pri različitim temperaturama tačke rose i za različite temperature peći.

Tabela 4. Veza između udela vodene pare (temperature tačke rose) i ugljeničnog potencijala u peći.

Temperatura tačke rose (°C)	Ugljeniči potencijal u peći		
	t _{peći} = 816 °C	t _{peći} = 871 °C	t _{peći} = 927 °C
-1	1.1	0.8	0.55
4.5	0.85	0.6	0.4
10	0.6	0.4	0.25

Katalizator

Za dobijanje odgovarajućeg sastava endogasa prisustvo katalizatora u retorti je obavezno. Katalizator ubrzava reakcije i obezbeđuje potpuno razlaganje ugljovodonika. Kao katalizator najčešće se koristi nikl. Veoma je važno da gasna mešavina bude u kontaktu sa katalizatorom po što većoj površinim, pa se tanak sloj katalizatora najačešće nalazi na sitnim šupljikavim elementima (kuglice, valjčići). Razlaganje metana na katalizatoru obavlja se putem sledeće reakcije:



Katalizator je osetljiv na prisustvo sumpornih jedinjenja. U ulaznom gasu ne sme da se nađe više od 25 mg/m³ sumpornih jedinjenja.

Veoma je važno da se u procesu sagorevanja sprovede potpuna reakcija gasa (ne mešati sa potpunim sagorevanjem). Potpuna reakcija gasa podrazumeva da je količina nerazloženog ulaznog gasa u proizvedenom gasu manja od 0.5%. Ovde važnu ulogu igraju veličina retorte i temperatura u reaktoru. Ukoliko temperatura nije dovoljno visoka stvaraće se čađ na površini katalizatora. Izdvajanje ugljenika u vidu čađi najkritičnije u intervalu od 400 do 800 °C. Stoga se gas mora zagrejati iznad kritične temperature za veoma kratko vreme od 0.05 do 0.1 sekundi.

Kada se katalizator uprlja, njegova efikasnost opada što dovodi do promene u sastavu proizvedene atmosfere koja sadrži veće količine ulaznog gasa, ugljen dioksida i vodene pare. Ne samo da tada nije moguća kontrola procesa, već metan koji nije reagovao u reaktoru dolazi u peć gde dovodi do čađenja, što značajno poskupljuje održavanje peći. Stoga se katalizator čisti po potrebi tako što se produva vazduhom tako da dođe do sagorevanja štetnih komponenti. Retorta koja se čisti se isključuje iz sistema, gas iz nje ne odlazi u peć, već direktno u atmosferu pogona. Endogeneratori najčešće su opremljeni sa dve ili tri retorte, kako bi se obezbedio nesmetan rad i u toku čišćenja jedne od njih.

Sa jedne strane višak vazduha u mešavini je nepoželjan zbog povećanog udela ugljen dioksida i vodene pare, dok je sa druge strane nedostatak vazduha glavni razlog za stvaranje čađi u retortama.

3.1.3 HLAĐENJE ATMOSFERE

Tek proizvedena endoatmosfera mora obavezno da se hladi kako bi se izbeglo stvaranje čađi koje se odvija prema sledećim reakcijama:



Ove reakcije odvijaju se veoma brzo pri temperaturama između 480 i 700 °C. Veoma je važno da se endoatmosfera što pre ohladi sa izlazne temperature od 1040 °C do oko 150 °C kako bi se smanjila mogućnost izdvajanja čađi. Pri temperaturama nižim od 150 °C energija u gasu nije dovoljno velika za odvijanje gore navedenih reakcija.

3.1.4 PREDNOSTI, NEDOSTACI I PRIMENA

Startna cena generatora i cena njegovog održavanja su relativno niske, iako je cena katalizatora nešto veća, pa je i time endotermna atmosfera relativno niske cene. Endogas može da se koristi za neutralnu termičku obradu (kaljenje, žarenje, normalizacij) bez oksidacije, naugljeničenja, ili razugljeničenja. Takođe se upotrebljava kao noseći gas pri cementaciji, karbonitriranju i nitrocementaciji. Endogas nije pogodan za termičku obradu čelika koji sadrže veće količine hroma, kao što su nerđajući i vatrootporni čelici kod kojih u kontaktu sa atmosferom nastaju karbidi hroma. Na nižim temperaturama termičke obrade problem predstavlja izdvajanje ugljenika u vidu čađi. Takođe, endotermne atmosfere su eksplozivne zbog većeg udela vodonika i ugljen monoksida.

3.2 EGZOTERMNE ATMOSFERE - EGZOGAS

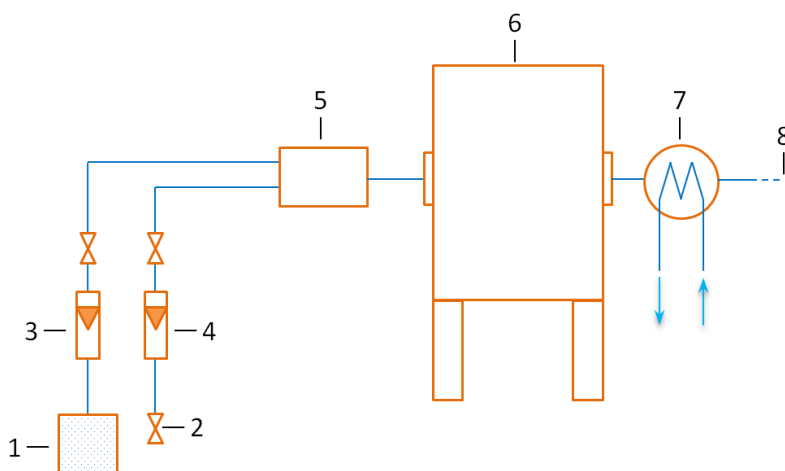
Kao i endotermne atmosfere, egzotermne atmosfere se dobijaju pri nepotpunom sagorevanju gasa, s tim da je koeficijent viška vazduha veći od 0.5. Pri sagorevanju se odaje toplota u dovoljnoj količini za odvijanje sagorevanja bez dodatnog zagrevanja, pa se atmosfere zovu endotermne. Međutim, kada je koeficijent viška vazduha između 0.5 i 0.8 potrebno je prvo zagrejati komoru u kojoj se vrši sagorevanje, dok to nije neophodno kada ima dovoljno vazduha, tj. kada je koeficijent viška vazduha veći od 0.8.

3.2.1 PROIZVODNJA EGZOGASA

Egzogas se proizvodi u uređajima koji se zovu egzogeneratori. Zavisno od količine vazduha u gasnoj mešavini, tj. vrednosti koeficijenta viška vazduha, razlikuju se generatori:

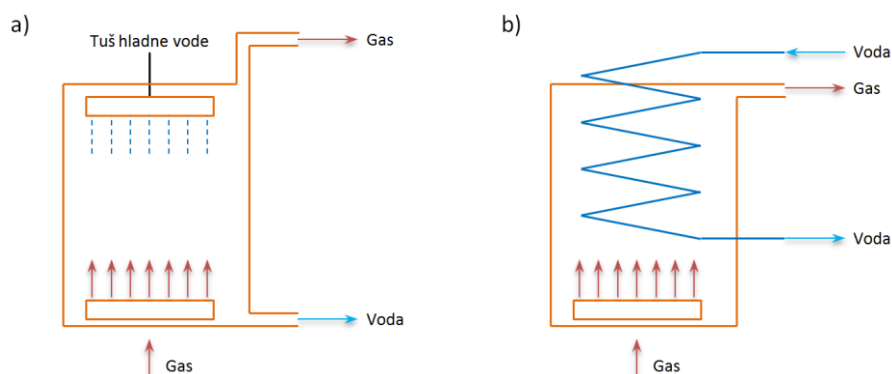
- *bogate egzotermne atmosfere* - koeficijent viška vazduha od 0.5 do 0.8;
- *siromašne egzotermne atmosfere* - koeficijent viška vazduha veći od 0.8.

Uporštena šema endogeneratora prikazana je na slici 6. Profiltrirani vazduh i gas se mešaju u mešaču (5) i potom uvode u komoru za sagorevanje (6). Proizvodi sagorevanja odlaze u uređaj za hlađenje vodom (7). Hlađenje se na prvom mestu obavlja radi uklanjanja vodene pare iz dobijene atmosfere. Na ovaj način se dobija atmosfera sa temperaturom tačke rose između 20 i 30 °C.



Slika 6. Uproštena šema generatora egzotermne atmosfere: 1 - filter vazduha, 2 - ventil za gas, 3 - protokomer za vazduh, 4 - protokomer gasa, 5 - mešač, 6 - komora za sagorevanje, 7 - hlađenje gasa, 8 - uređaji za dodatno hlađenje i sušenje.

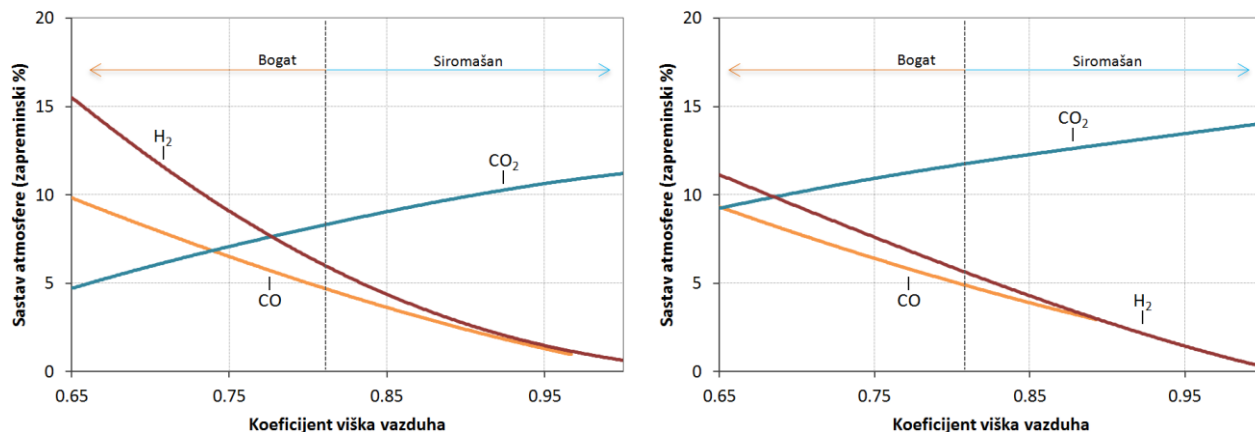
Hlađenje atmosfere se može vršiti direktno (otvoreni sistem) i indirektno (zatvoreni sistem). Kod otvorenog sistema (slika 7a) atmosfera se hladni direktno tušem hladne vode koja kondenzuje paru i tako suši gas. Nedostatak ovakvog hlađenja je povećanje udela kiseonika u atmosferi, koji se mora naknadno ukloniti pomoću posebnih uređaja. Sa ovog stanovišta je bolji zatvoreni sistem hlađenja (slika 7b), ali je cena hlađenja značajno veća zbog neprestanog protoka vode.



Slika 7. Šematski prikaz sistema za hlađenje: a) otvoreni sistem, b) zatvoreni sistem.

3.2.2 SASTAV EGZOGASA

Pri sagorevanju gasa u egzogeneratorima odvijaju se iste reakcije kao i pri sagorevanju gasa u endogeneratorima, a te reakcije predstavljene su jednačinama od 2 do 6. Razlika je ta što se egzotermne atmosfere dobijaju sagorevanjem mešavine koja sadrži veće količine vazduha. Količina vazduha u mešavini je glavni faktor kojim se kontroliše sastav egzotermne atmosfere. Na slici 8 prikazan je sastav atmosfere zavisno od odnosa vazduh-gas za prirodni gas (metan) i propan.



Slika 8. Sastav egzogasa u zavisnosti od odnosa vazduha i gasa za: a) prirodni gas, b) propan.

Kao i endogas, egzogas se sastoji od redukujućih CO i H₂, oksidišućih CO₂ i H₂O, neutralnog N₂, a može da sadrži i manje količine nerazloženih ugljovodonika (tabela 5). Međutim, koncentracije ovih komponenti se razlikuju za egzotermne i endotermne atmosfere.

Zavisno od odnosa vazduha i gasa, tj. koeficijenta viška vazduha, egzotermne atmosfere se dele na bogate i siromašne. Bogate endoatmosfere sadrže veće količine redukujućih gasova (CO i H₂) u poređenju sa siromašnim (tabela 5), ali su siromašne jeftinije jer se za njihovu proizvodnju troši manje gorivog gasa. Egzotermne atmosfere sadrže veće količine vodene pare, a temperatura tačke rose nakon hlađenja vodom kreće se oko sobne temperature (20 do 30 °C).

Tabela 5. Sastav i temperatura tačke rose egzotermnih atmosfera.

Vrsta atmosfere	Sastav (%)					Temperatura tačke rose (°C)
	CO	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	
Siromašna	1.5	1.2	86.2	10.5	-	4 ^a
Bogata	10.5	12.5	71.5	5.0	0.5	4 ^a

^a Nakon hlađenja vodom temperatura tačke rose odgovara sobnoj temperaturi. Ova vrednost se može smanjiti na oko 4 °C hlađenjem, ili na -45 °C dehidracijom pomoću adsorbenata.

Hlađenje i sušenje

Količina vlage, tj. temperatura tačke rose, može se smanjiti dodatnim hlađenjem ili sušenjem pomoću adsorbenata. Dodatno hlađenje se vrši nakon što atmosfera napusti osnovni uređaj za hlađenje vodom (stavka 7 na slici 6). Za hlađenje se koriste posebni uređaji za sabijanje atmosfere. U njima se atmosfera komprimuje do pritiska od 6 do 15 atm, a potom se hladi vodom. Nakon ovakvog hlađenja temperatura tačke rose pada na 4 °C. Kod izvedbe endogeneratora sa adsorbentima atmosfera nakon izlaska iz uređaja za hlađenje (stavka 7, slika 6) odlazi u uređaj za sušenje putem adsorpcije vlage. Uređaj za sušenje sadrži spremnike u kojima se nalazi adsorbent (najčešće silika gel). Obično idu dva spremnika u paru. Za vreme sušenja atmosfere u jednom spremniku, drugi spremnik se oslobađa od vlage tako što se reaktivira toplim gasom i potom hladi pri čemu se para kondenzuje i odlazi iz sistema. Ovakvim sušenjem temperatura tačke rose snižava se na -45 °C.

Uklanjanje kiseonika

Ukoliko se tokom žarenja, ili kaljenja želi ostvariti što svetlija površina potrebno je ukloniti kiseonik iz proizvedene atmosfere. Kiseonik u atmosferu dolazi iz vazduha koji se koristi za sagorevanje, a usled nepotpune reakcije, kao i iz vode koja se koristi za hlađenje. Za uklanjanje kiseonika koriste se posebni katalizatori preko kojih struji atmosfera. Pri tome dolazi do zagrevanja atmosfera, koja se nakon izdvajanja kiseonika mora ohladiti.

Uklanjanje sumpora

Sumpor nije uopšte poželjan u pećima za termičku obradu, a posebno su osetljivi nikl i čelici sa većim sadržajem nikla, kao što su vatrootporni čelici i martenzitno stareći čelici. Bakar, legure bakra i drugi neželezni materijali takođe su osetljivi na prisustvo sumpora u atmosferi. Jedinjenja sumpora najčešće se uklanjaju pomoću adsorbenata. Na primer, H_2S se može ukloniti pomoću oksida železa. Kako je količina sumpora koja se izdvaja iz atmosfere mala u poređenju sa količinom oksida železa u uređaju za uklanjanje sumpora, ti uređaji mogu raditi neprekidno mesecima bez potrebe za zamenom adsorbenta.

3.2.3 PREDNOSTI, NEDOSTACI I PRIMENA

Glavna prednost im je niska cena, pogotovo kod siromašnih atmosfera kod kojih je potrošnja gorivog gasa minimalna. Egzotermne atmosfere mogu da se koriste za svetlo žarenje železnih i neželeznih materijala, kao što su niskougljenični čelici i bakar. Ugljenični potencijal ovih atmosfera je mali, pa se ne mogu koristiti za termičku obradu čelika sa većim sadržajem ugljenika. Ponekad se čak koriste i za raugljeničenje, npr. kod magnetnih materijala. Pošto sadrže veće količine oksidišućih komponenti (CO_2 i H_2O) nisu pogodne za termičku obradu čelika sa većim udelom hroma, nerđajućih čelika, vatrootpornih čelika i čelika koji sadrže silicijum i aluminijum, kod kojih može lako doći do pojave oksida hroma i oksida aluminijuma. Sa druge strane, CO_2 i H_2O ne deluju oksidišuće na bakar, pa su egzotermne atmosfere pogodne za svetlo žarenje bakra.

4 ATMOSFERA DOBIJENA DISOCIJACIJOM AMONIJAKA

Iz amonijaka atmosfera se ne dobija sagorevanjem u prisustvu kiseonika, već razlaganjem na sastavne komponente azot i vodonik. U pripremljenoj atmosferi nalazi se 25% azota i 75% vodonika, pri tome je udeo kiseonika $\leq 0.0001\%$. Sastav atmosfere može se menjati tako što se naknadno sagori vodonik. Naknadnim sagorevanjem dobijaju se atmosfere sa manjim sadržajem vodonika i većim sadržajem azota.

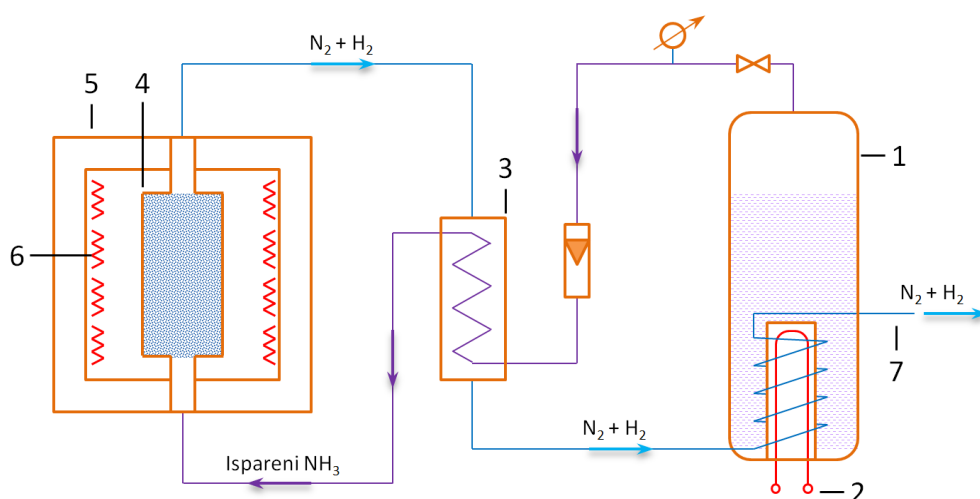
Proces disocijacije amonijaka veoma je pogodan za dobijanje azota i vodonika u situacijama u kojima se zahtevaju veće količine ovih gasova, kao i tamo gde postoje strogi zahtevi sa stanovišta udela kiseonika u njima. Na primer, jedna boca komprimovanog azota teži oko 70 kg, dok se iz jedne boce tečnog amonijaka, težine oko 40 kg, može se dobiti 17 boca azota.

4.1 PROCES DISOCIJACIJE

Da bi došlo do razlaganja amonijak je potrebno zagrejati u prisustvu Fe ili Ni katalizatora na temperaturu od najmanje 300 °C. Brzina razlaganja i količina razloženog amonijaka se povećavaju sa temperaturom, pa je viša temperatura poželjna. Međutim, kod suviše visokih temperatura skraćuje se životni vek opreme za disocijaciju. Najčešće se proces disocijacije odvija pri temperaturi od 900 do 980 °C. Reakcija po kojoj se odvija disocijacija:



Šema uređaja za disocijaciju prikazana je na slici 9. Tečni amonijak pretvara se u paru u isparivaču (1). Toplota do tečnog amonijaka dovodi se pomoću grejača (2). Jedan deo toplote dolazi iz proizvedene atmosfere. Ispareni amonijak prolazi kroz regulator pritiska i dolazi u izmenjivač toplote (3) gde se dodatno zagreva. Nakon toga ulazi u retortu sa katalizatorom (4), koja se nalazi u komori za zagrevanje (5). U retorti dolazi do razlaganja amonijaka na azot i vodonik. Proizvedena atmosfera iz retorte odlazi u izmenjivač toplote (3) gde se delimično hladi. Atmosfera se dodatno hladi u tečnom amonijaku, a potom izlazi iz uređaja (7). Na izlazu se može naći uređaj za dodatno hlađenje atmosfere u cilju smanjenja udela vodene pare u atmosferi.



Slika 9. Šematski prikaz uređaja za disocijaciju amonijaka: 1 - isparivač, 2 - grejač, 3 - izmenjivač toplote, 4 - retorta sa katalizatorom, 5 - komora za zagrevanje, 6 - grejači, 7 - izlaz disociranog gasa.

Pored azota i vodonika, u atmosferi je uvek prisutan nerazloženi amonijak. Prisustvo amonijaka u atmosferi je nepoželjno jer sa kiseonikom gradi eksplozivnu smešu, a u pećima za termičku obradu se razlaže na atomarni azot što za posledicu može imati nitriranje metala koji se termički obrađuje. Nerazloženog amonijaka ne bi smelo biti više od 0.01 do 0.02 %. Amonijak se iz atmosfere uklanja pomoću molekularnih filtera.

4.2 PREDNOSTI, NEDOSTACI I PRIMENA

Velika prednost atmosfere dobijene disocijacijom amonijaka je njena visoka čistoća. Ovakva atmosfera gotovo da ne sadrži ugljen monoksid i ugljen dioksid, kiseonika je manje od 0.0001%, uz nisku temperaturu tačke rose. Kao takva pogodna je za termičku obradu čelika i neželjenih materijala kod kojih CO i CO₂ mogu dovesti do neželjenih reakcija na površini, kao i kada se zahteva visok kvalitet površine. Koristi se kao zamena za čist vodonik kod svetlog žarenja. Za postizanje svetle površine temperatura tačke rose mora biti ispod - 40 °C, što se u normalnim uslovima može postići i bez posebne opreme za sušenje.

Atmosfera dobijena disocijacijom amonijaka koristi se za svetlo žarenje legiranih čelika koji sadrže veće količine elemenata koji imaju visoki afinitet prema kiseoniku, kao što su hrom, silicijum i aluminijum. Takvi su nerđajući i vatrootporni čelici kod kojih se zahteva izuzetno čista atmosfera. Takođe, moguća je primena kod žarenja retkih metala kao što su tantal i niobijum.

Primenom paladijumskih katalizatora i molekularnih filtera dobijaju se atmosfere sa udelom CO₂ < 0.0003 % (3 ppm), CO < 0.0001 (1 ppm), sa temperaturom tačke rose manjom od - 65 °C. Sa takvom atmosferom može se dobiti visok kvalitet površine, čak i pri nižim temperaturama termičke obrade od oko 500 °C, jer ne dolazi do čađenja koje se često javlja kod atmosfera koje sadrže ugljen monoksid.

Zbog visokog udela vodonika atmosfera je zapaljiva. Amonijak je otrovan, eksplozivan i korozivan. Cena je veća u odnosu na atmosfere dobijene sagorevanjem jer se disocijacijom proizvodi atmosfera isključivo od kupljenog amonijaka, dok se kod egzogasa i endogasa veći deo atmosfere dobija iz vazduha.

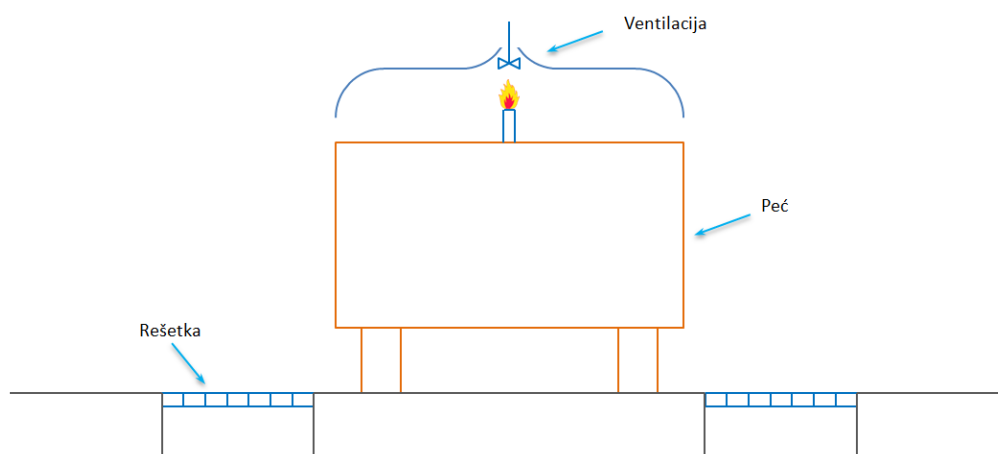
5 OSNOVNE MERE BEZBEDNOSTI PRI RADU U POGONIMA TERMIČKE OBRADU

5.1 UGLJEN MONOKSID

Ugljen monoksid se ne javlja u prirodi, već nastaje nepotpunim sagorevanjem. Otrovan je, ali ga čovek ne može detektovati. Koncentracija od svega 700 ppm (0.07 %) može biti smrtonosna. Ovaj gas je bez mirisa, ukusa, boje i ne izaziva iritacije disajnih puteva. Kako se ne bi našao u okruženju peći za termičku obradu, gde se kreću radnici, na vrhu peći se pravi otvor gde se postavlja plamenik ili trajno žareći element koji trenutno pali ugljen monoksid. Pri tome nastaje ugljen dioksid koji se izdvaja iz hale.

U pećima je uvek nešto veći pritisak od atmosferskog, čime se sprečava ulazak vazduha u peć i obezbeđuje izlazak ugljen monoksida kroz gornji otvor peći. Plamen koji nastaje pri sagorevanju ugljen monoksida predstavlja pokazatelj kvaliteta atmosfere. Ukoliko nema promena u atmosferi, plamen se ne menja. Do promene u izgledu plamena najčešće dolazi pri otvaranju peći, kao i pri sagorevanju nečistoća (masti) koje se unose sa radnim predmetima.

Ugljen monoksid je teži od vazduha, pa se oko peći postavljaju kanali u koje ulazi ugljen monoksid. Kanale je potrebno produvati sa vremena na vreme.



Slika 10. Šematski prikaz bezbednosnih mera za smanjenje opasnosti izlaganja dejstvu ugljen monoksida.

5.2 AMONIYAK

Vrlo je problematičan jer je otrovan, eksplozivan i korozivan. U tabeli 6 navedeni su različiti simptomi koje izaziva amonijak zavisno od koncentracije u vazduhu.

Tabela 6. Simptomi koji se javljaju pri izlaganju dejstvu vazduha koji sadrži različite koncentracije amonijaka.

Udeo NH ₃ (ppm)	Udeo NH ₃ (%)	Simptomi
53	0.0053	Najmanja koncentracija pri kojoj se oseti miris
100	0.01	Najveća dozvoljena koncentracija kojoj se može biti izloženo duže vreme
300 - 500	0.03 - 0.05	Najveća dozvoljena koncentracija kojoj se može biti izloženo od 0.5 do 1.0 časova
408	0.0408	Najmanja koncentracija koja dovodi do iritacije grla
698	0.0698	Najmanja koncentracija koja dovodi do iritacije očiju
1720	0.172	Najmanja koncentracija koja izaziva kašalj
2500 - 4500	0.25 - 0.45	Opasna koncentracija i kod kratkog izlaganja (pola časa)
5000 - 10000	0.5 - 1.0	Brz nastup smrti

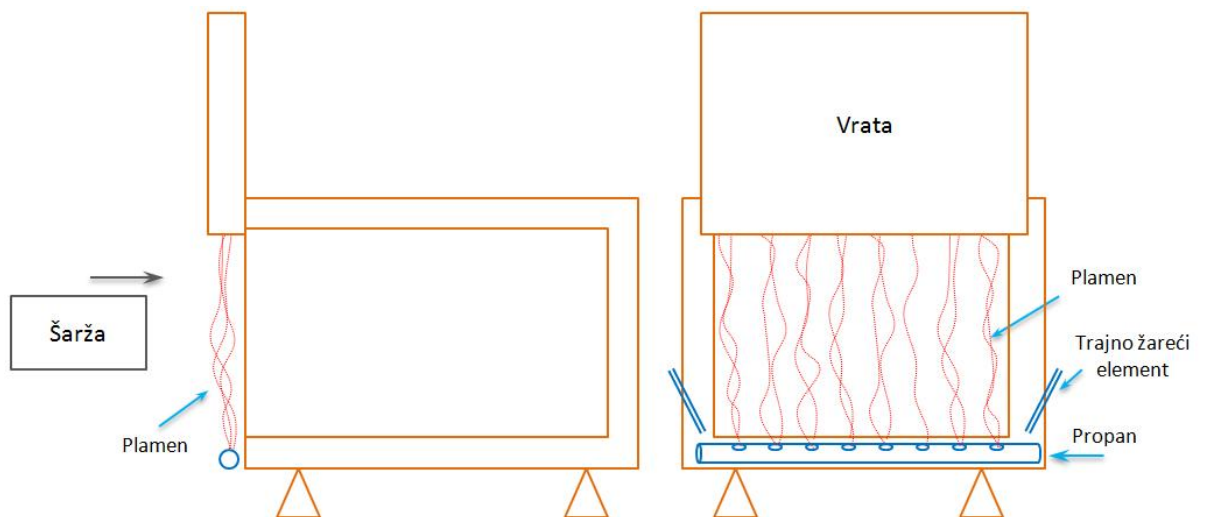
Eksplzivna smeša nastaje mešanjem 4 do 95 % gasovitog amonijaka i vazduha, na temperaturama između 20 i 760 °C. Ukoliko je temperatura u peći iznad 760 °C ne postoji opasnost od nastanka eksplozije.

Amonijak je izuzetno korozivan prema bakru i legurama bakra, nagriza gumu. Mora se voditi stroga pažnja pri izboru materijala za skladištenje amonijaka i uređaja za njegovu preradu kako bi se sprečili korozija i curenje.

Mere bezbednosti koje se preduzimaju pri upotrebi amonijaka:

- **hermetičnost peći** - peć mora biti potpuno hermetična;
- **nadpritisak u peći** - pravi se blagi nadpritisak u peći kako bi se onemogućio ulazak kiseonika;
- **otvor (plamen) na peći** - boja plamena ukazuje na sastav atmosfere, a njegova visina na protok gasa i vrednost nadpritiska u peći. Boja i visina menjaju se pri sagorevanju masti koja se u peć unosi sa radnim predmetima;
- **plamena zavesa** - sprečava ulazak kiseonika u peć pri vađenju i ubacivanju radnih predmeta.

Plamena zavesa se pravi paljenjem gasa pomoću trajnožarećih elemenata koji se nalaze na ulazu u peć. Visina plamena mora da odgovara visini ulaza u peć (slika 11).



Slika 11. Šematski prikaz i fotografija peći sa zaštitnom plamenom zavesom.

Pri zagrevanju amonijak se naglo širi. Iz tog razloga spremnici u kojima se nalazi amonijak ne smeju da se izlažu sunčevom zračenju, niti da se nađu blizu vatre. Prostor u kome se nalazi amonijak ne sme da se zagreje na temperaturu višu od 50 °C. Posude se nikada ne pune do vrha, jer postoji opasnost od eksplozije pri naglom porastu zapremine amonijaka. Kada je posuda popunjena do vrha, povećanje temperature od svega 5 °C dovodi do eksplozije. U principu, posuda se mora čuvati u obezbeđenom odvojenom prostoru u koje može ući samo ovlašćeno lice.

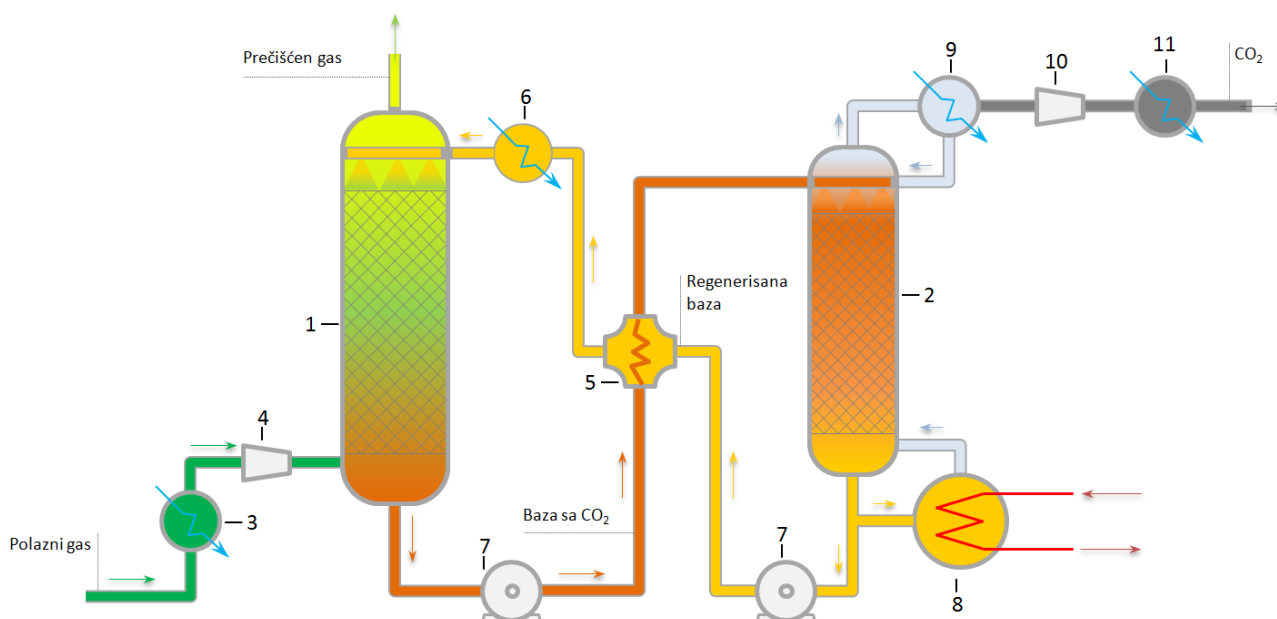
5.3 UGLJEN DIOKSID

Ugljen dioksid je sastavni deo zemljine atmosfere. Neophodan je biljkama, a kod ljudi i životinja nastaje u procesu disanja. Može biti otrovan u velikim koncentracijama, ali trovanje ugljen dioksidom je veoma retko. U zemljinoj atmosferi ga u proseku ima oko 400 ppm. Za zatvorene prostorije se predlaže da najveća koncentracija bude 1000 ppm. Radnici na poslu ne bi trebalo da se izlažu koncentracijama većim od 5000 ppm. Pri koncentraciji od 10000 ppm izaziva pospanost, dok pri 80000 ppm (8%) može biti smrtonosan.

U pogonima za termičku obradu, ugljen dioksid se uklanja pre svega zbog njegovog štetnog uticaja na proces termičke obrade. Uklanjanje se može ukloniti na više načina:

- **mešanje sa H₂O pod pritiskom** - najjednostavniji način uklanjanja kod koga se gas ispira vodom pod pritiskom, pri čemu CO₂ odlazi sa vodom;
- **molekularno filtriranje** - koriste se filteri na bazi kalijuma kod kojih su pore veličine 3 angstrema, kao i filteri na bazi natrijuma kod kojih su pore veličine 4 angstrema. Ovi filteri adsorbuju ugljen dioksid i vlagu iz gasa. Obe vrste filtera mogu se regenerisati i ponovo koristiti. U obliku su kuglica, ili valjčića (peleta).
- **bazno pranje** - ispiranje gasa vrši se pomoću jedinjenja baznog karaktera.

Bazno pranje koristi se za veće sisteme (uređaje). Šema uređaja za bazno pranje prikazana je na slici 12.



Slika 12. Šematski prikaz uređaja za bazno pranje: 1 - adsorber, 2 - uređaj za regeneraciju baze, 3 - hladnjak polaznog gasa, 4 - ventilator, 5 - izmenjivač toplote, 6 - hladnjak regenerisane baze, 7 - pumpe, 8 - sistem za zagrevanje baze, 9 - hladnjak, 10 - kompresor, 11 - hladnjak.

Proces ispiranja obavlja se u adsorberu (1). Polazni gas se hladi (3) pre ulaska u adsorber. Radna temperatura adsorbera je najčešće oko 50 °C. Pri nižim temperaturama mali je efekat uklanjanja CO₂, dok više temperature dovode do isparavanja i gubitka bazne tečnosti. Polazni gas ulazi u adsorber u donjem delu. Ventilator (4) služi da se poveća pritisak polaznog gasa, kako bi isti mogao proći do vrha adsorbera. Bazna tečnost u adsorber ulazi odozgo, kreće se ka dole, upija CO₂ i izlazi kroz dno adsorbera. Potom baza koja sadrži CO₂ odlazi u uređaj za regeneraciju (2), gde se zagreva i oslobađa od ugljen dioksida. Ugljen dioksid napušta uređaj za regeneraciju sa gornje strane. Jedan deo baze odlazi sa ugljen dioksidom, pa se vrši hlađenje izlaznog gasa (9) kako bi se baza kondenzovala i vratila u sistem i time smanjili preveliki gubici bazne tečnosti. Pre napuštanja sistema CO₂ se komprimuje (10), a potom šalje u spremnike.

Regenerisana bazna tečnost izlazi na donjem delu uređaja za regeneraciju, a potom prolazi kroz izmenjivač toplote gde razmenjuje toplotu sa bazom koja nosi CO₂ i koja je tek napustila adsorber. Toplota se izmenjuje kako bi se regenerisana baza ohladila pre ulaska u adsorber, a baza sa CO₂ zagrejala radi naknadne regeneracije.