

Arvo Ots

PÕLEVKIVI JA KLOOR

Loeng Harri Tallermo mälestuseks

30. september 2019.a.

Alustuseks

Põlevkivi orgaanilises aines on kloori keskmiselt 0,75%.

Põlevkivi orgaanilise osa koostis, %.

Element	C	H	O	N	S	Cl
Piirid	77,11-77,80	9,49-9,82	9,68-10,22	0,30-0,44	1,68-1,95	0,60-0,96
Keskmine	77,45	9,70	10,01	0,33	1,76	0,75

Kloorisisaldus põlevkivi kuivaines on ligikaudu 1/3 kloorisisaldusest orgaanilises aines.

Põlevkivi tuhastamise saadavas tuhas on kloori keskmiselt 0,40 %.

Vaatamata tagasihoidlikule kloori hulgale põlevkivis on selle tähtsus katlas toimuvatele gaasipoolsetele protsessidele ülimalt suur.

Kloori toime lõppväljundina on kahene:

- mõjutab katla soojusvahetuspinna saastumise dünaamikat;**
- kiirendab katlatorude kõrgetemperatuurilist korrosiooni.**

Need mõlemad on omavahel seotud nähtused.

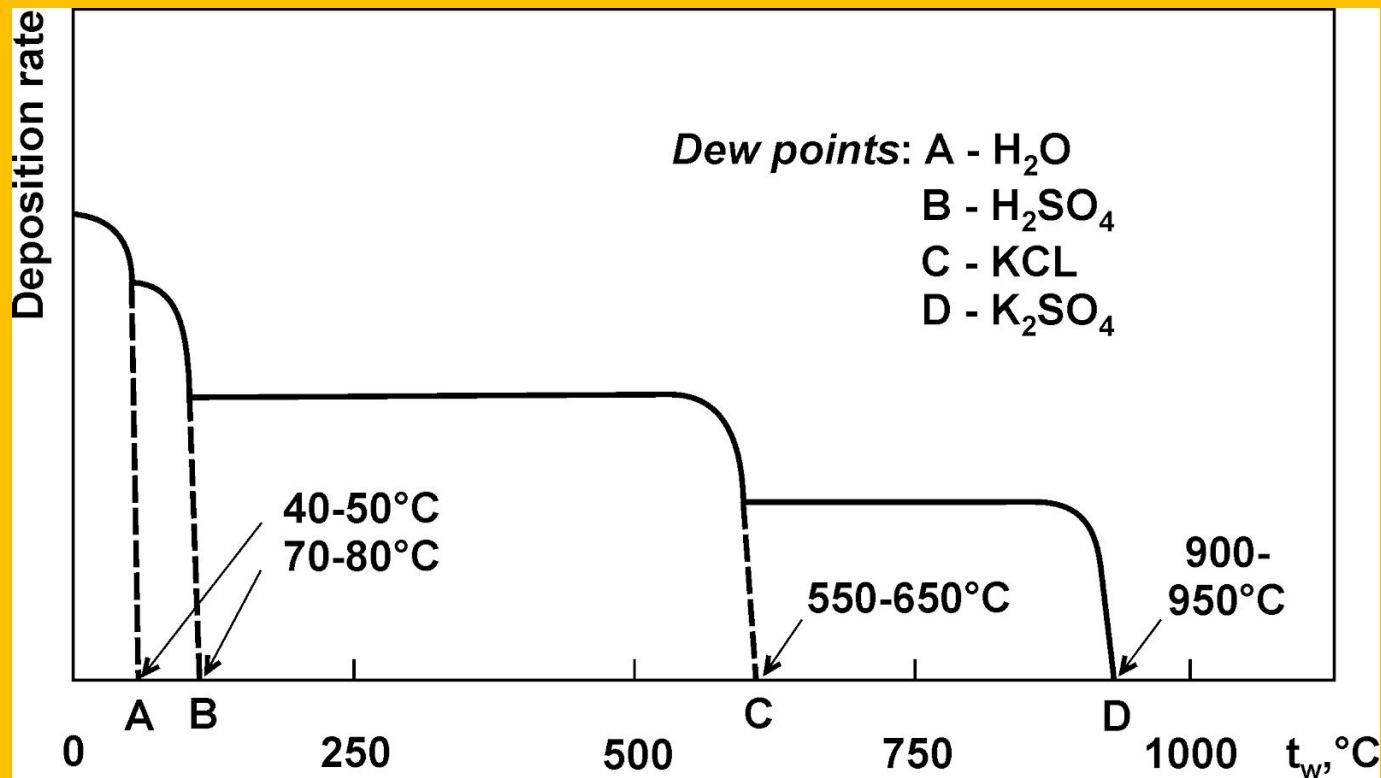
Mis toimub klooriga põlevkivi põlemisel

Kloor väljub põlevkivi põlemisel peamiselt kloorvesinikuna HCl.

Kloori kõrval põlevkivis üheks aktiivseteks komponentideks on kaalium.

Kaalium on lähtematerjalis seotud termiliselt suure stabiilsuse ortoklass mineraaliga $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{K}_2\text{O}$.

Ortoklass kõrgel temperatuuril ($> 1100 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) laguneb. Väljundiks on gaasifaasis aktiivsed kaaliumi ühendid, mis ühinevad klooriga, andes samuti gaasilises olekus kaaliumkloriidi KCl .



Põlevkivi põlemisgaasi kondenseeruvate ühendite kastepunktid

Kaaliumkloriidi kondenseerumine pinnale on võimalik temperatuuril, mis on kastepunktist madalam.

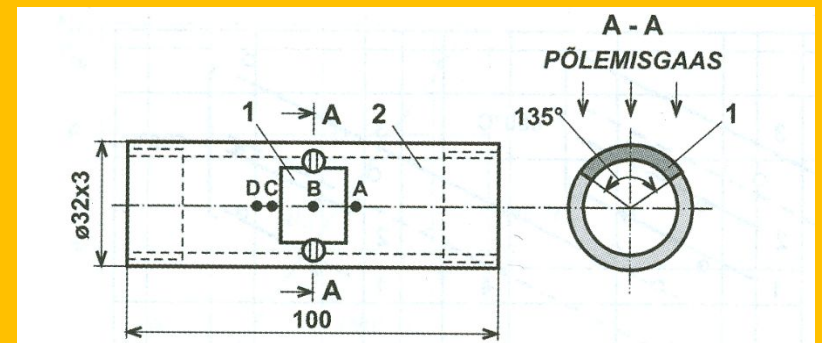
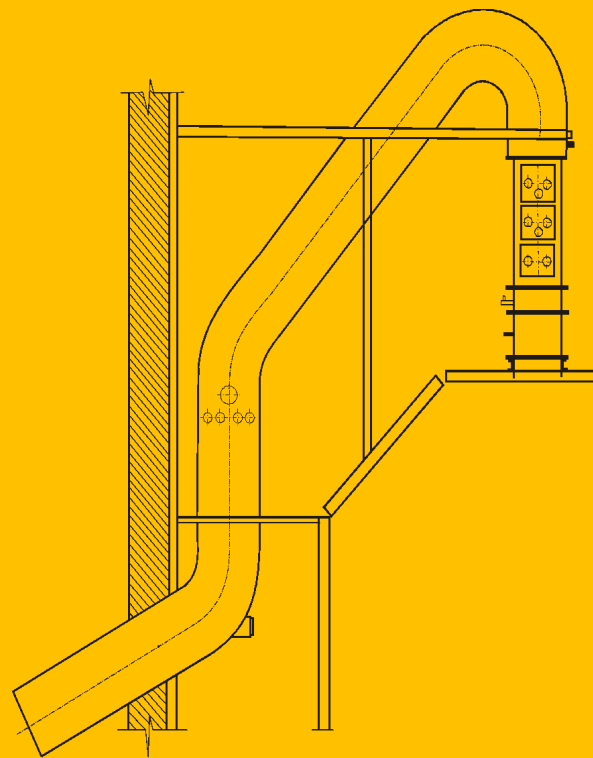
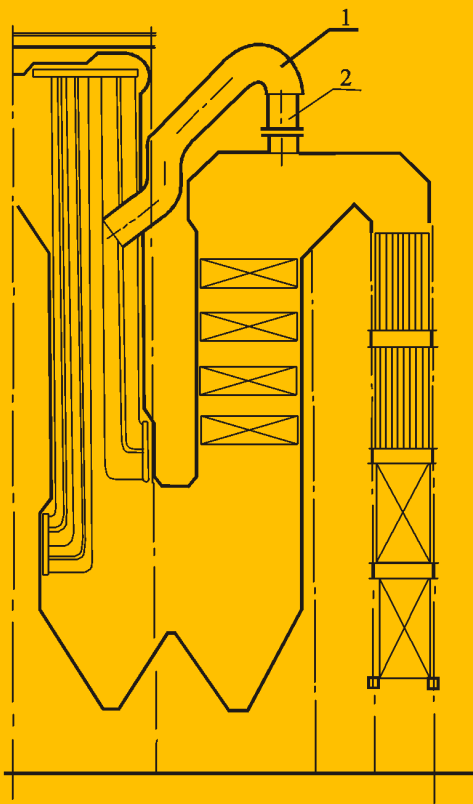
Kuidas kloor mõjutab tuhasadestise teket

Põlemisgaasis sisalduvate vääveloksiidide toimel KCl konverteerub kaaliumsulfaadiks reaktsioonide kohaselt



Nende reaktsioonidega kirjeldavad on ajas kulgevad nähtused.

Kloori sisaldus sadestises väheneb samaaegse kaaliumsulfaadi hulga suurenemisega, mis kajastub väävli kontsentratsioon ajaliskasvu.

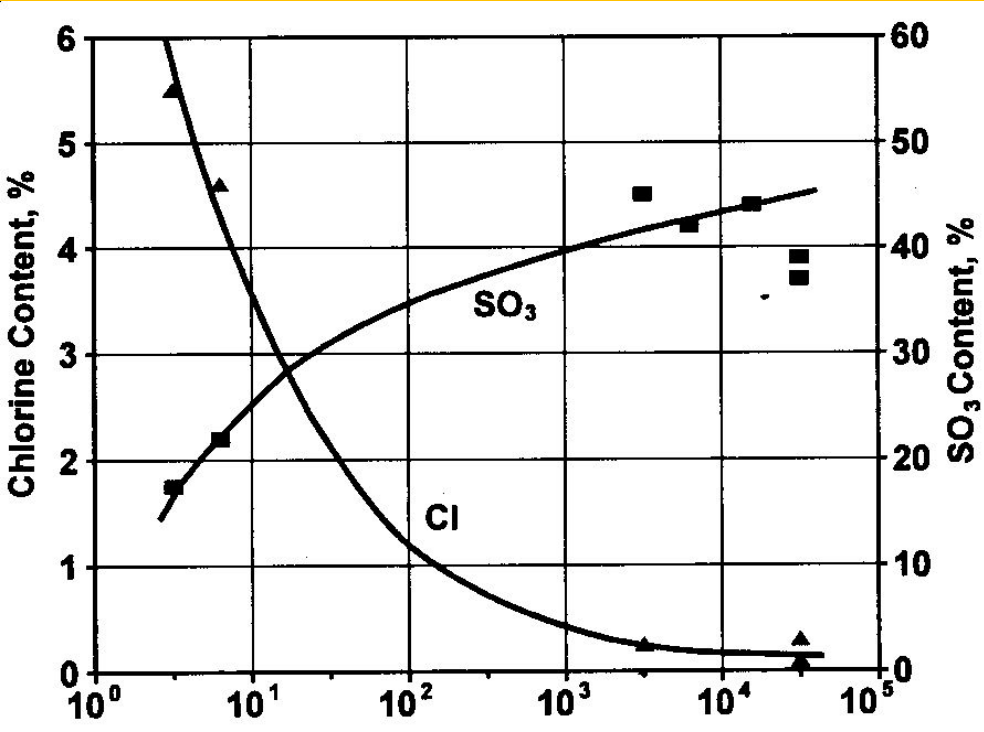
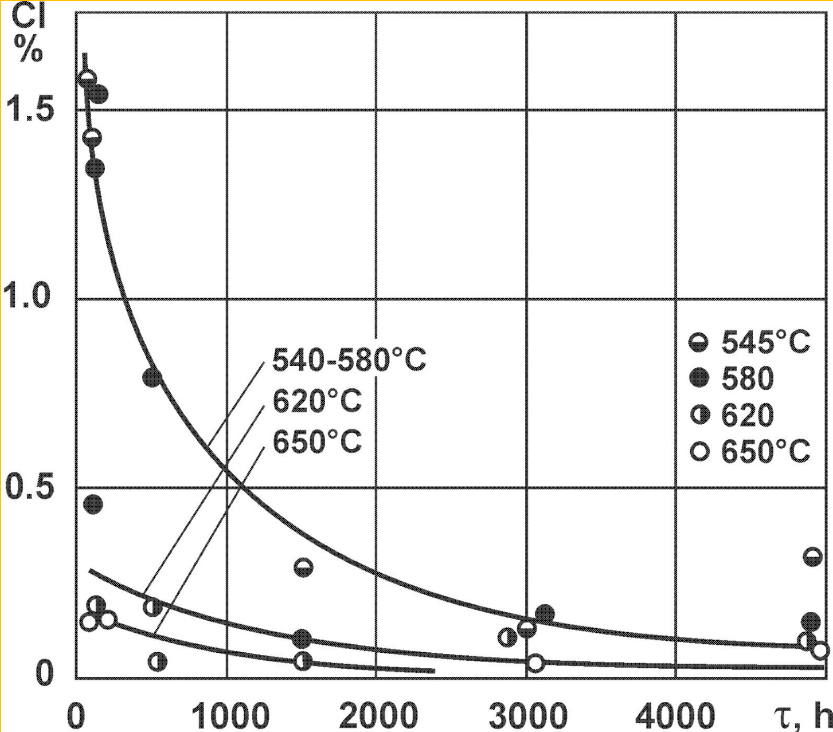


Harri Tallermo katsekanal

Lendtuha ja algsadestise keemiline koostis, %

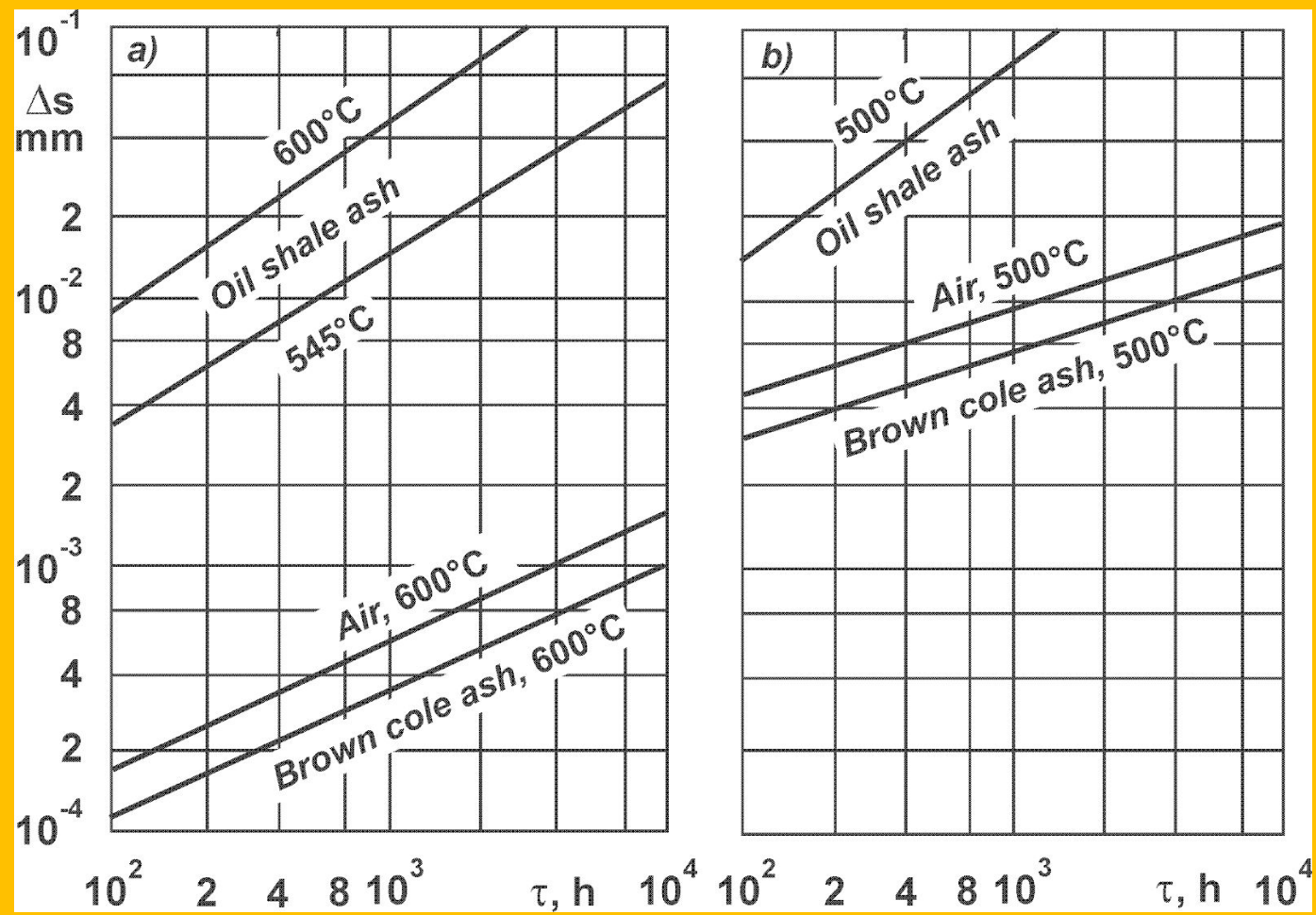
Proovi iseloomustus	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃ Ü	Cl	k_{SO_3}
Lendtuhk	30,9	5,0	8,8	42,9	3,9	4,1	0,1	5,8	0,3	0,10
	32,9	5,3	9,4	45,6	4,1	4,4	0,1	-	-	-
Lendtuha peenike fraktsioon	34,6	4,3	11,4	29,4	3,0	8,0	0,2	11,3	0,9	0,23
	38,1	4,8	12,3	32,5	3,3	8,8	0,2	-	-	-
Lendtuha jäme fraktsioon	30,4	5,1	8,1	44,7	4,0	3,6	0,1	5,1	0,2	0,08
	31,6	5,3	8,5	46,6	4,2	3,7	0,1	-	-	-
Sadestis, $t_p = 500$ °C, $\tau = 2 - 6$ h	13,8	5,9	5,5	21,3	1,9	25,3	0,4	17,3	10,3	0,55
	18,7	8,0	7,4	28,9	2,5	34,0	0,5	-	-	-
Sadestis $t_p = 600$ °C, $\tau = 2 - 6$ h	8,1	16,0	5,3	24,9	1,3	9,8	0,2	30,6	2,3	0,69
	12,3	24,3	8,0	38,1	1,9	15,0	0,4	-	-	-
Sadestis, $t_p = 500$ °C, $\tau = 24$ h	11,0	4,0	4,6	21,4	1,6	20,4	0,2	27,9	6,4	0,69
	17,5	6,4	7,2	33,9	2,5	32,2	0,3	-	-	-
Sadestise harjad	20,4	4,3	6,4	35,1	2,2	7,4	0,1	23,6	1,0	0,71

	27,1	5,7	8,5	46,7	2,9	9,8	0,1	-	-	-
--	------	-----	-----	------	-----	-----	-----	---	---	---

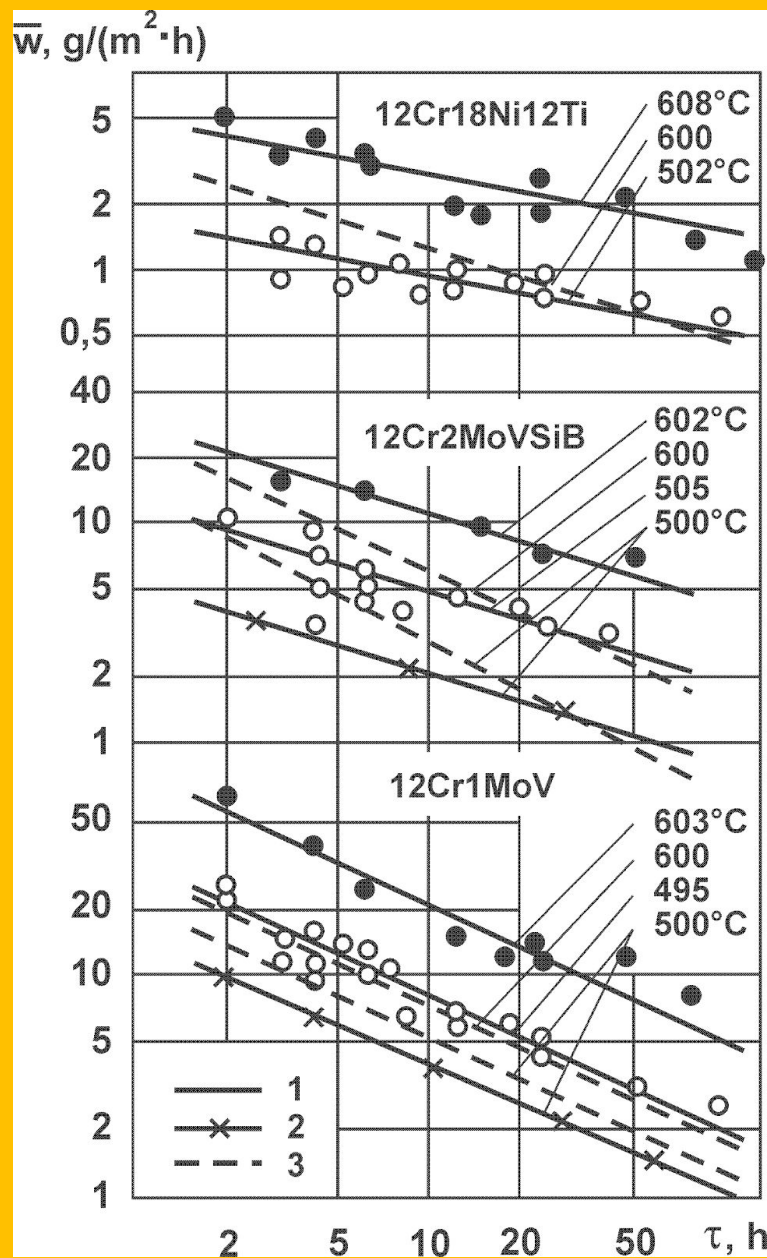


Kloori ja väevli ajaline muutus tuhasadestises

**Kuidas kloor mõjutab katlatorude
korrosiooni**

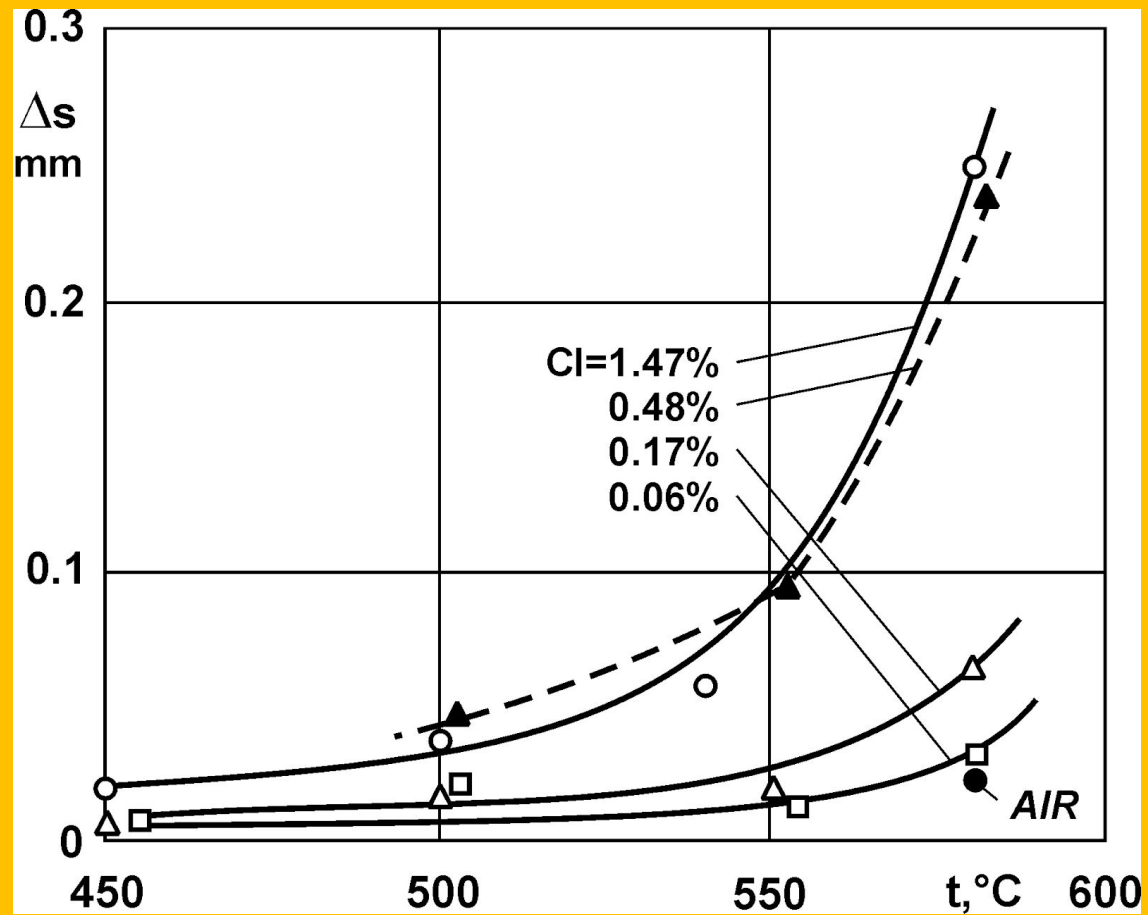


**Teraste korrosioonisügavuse võrdlusdiagramm.
 a – austeniit-teras, b – perliit-teras**



**Teraste korrosioonikiirus
algsadestise toimet. Katsed
Harri Tallermo kanalil**

1- toru esikülg
2 – toru tagakülg
3 - lendtuhk



Perliit-terase korrosiooni karakteristik
Katse kestvus 500 tundi

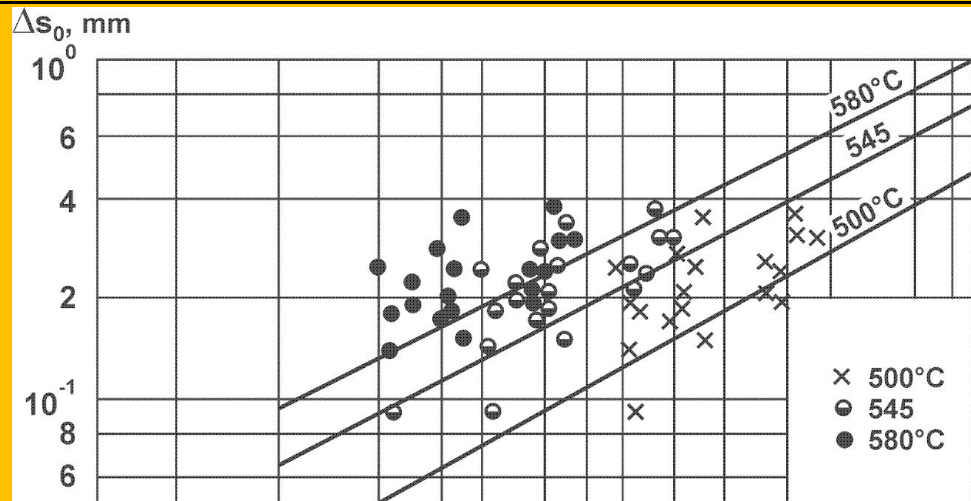
Terase korrosiooni protsessi kulgemine ajas jaguneb kaheks piirkonnaks:

- algsadestise mõjul, mida iseloomustab kloori kontsentratsiooni ajaline vähenemine sadestises;**
- stabiilne piirkond, kus kloorisisaldus sadestisee on püsiv.**

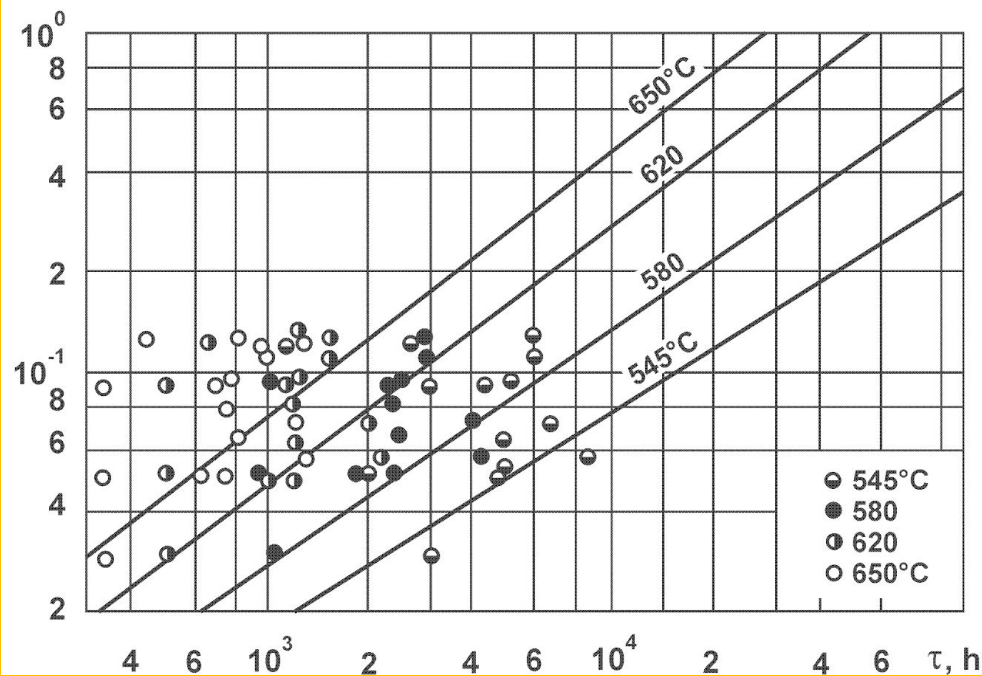
Metalli korrosiooni kiirus logaritmilisel skaalal algstaadiumis aeglustub, stabiilse sadestise piirkonnas on konstantne.

Metalli korrosiooni sügavus on üldjuhul kirjeldatav logaritmilise seaduse kaudu

$$\ln \Delta s_0 = \ln k_0 + E(RT)^{-1} + n \ln \tau$$



a)



b)

Näide teraste (*a* – perliit, *b* – austeniit) korrosiooni-karakteristikatest stabiilse sadestise mõjul.

Kombinatsioon laboratoorsetest ja tööstusuuringutest.

Oksiidikihi purunemise mõju metalli kulumisele

Metalli korrosioonikiirus antud tingimustel alati ajaliselt väheneb. Põhjus - metalli pinda katva korrosiooni pidurdava oksiidikihi pidev kasv.

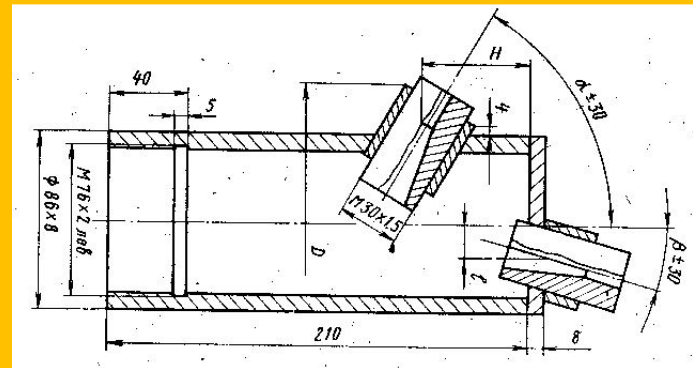
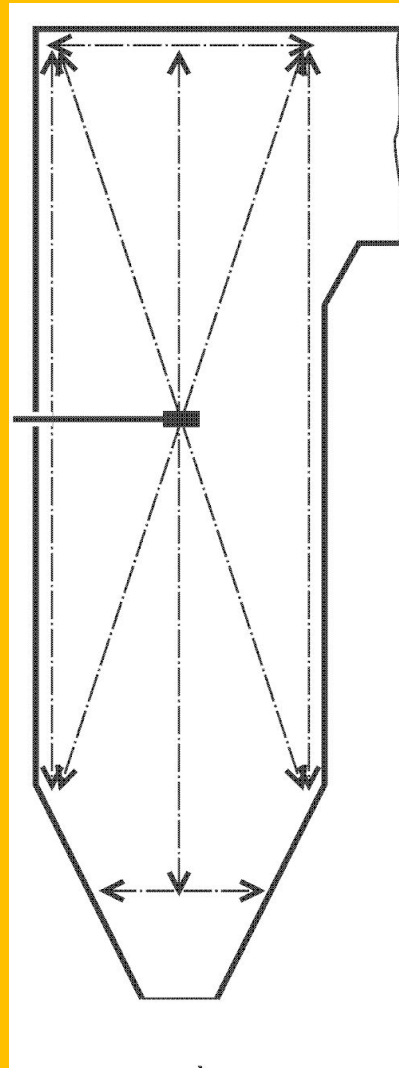
Soojusvahetuspinna torudelt tuhasadestise eemaldamiseks on kasutusel mitmed üksteisest erinevad puhastustehnikad.

Soojusvahetuspinna puhastustsükli torupinnale mõjuv jõud ei eemalda mitte ainult sadestist, vaid võib vähendada oksiidikihi kaitsvat toimet. Oksiidikiht võib puruneda.

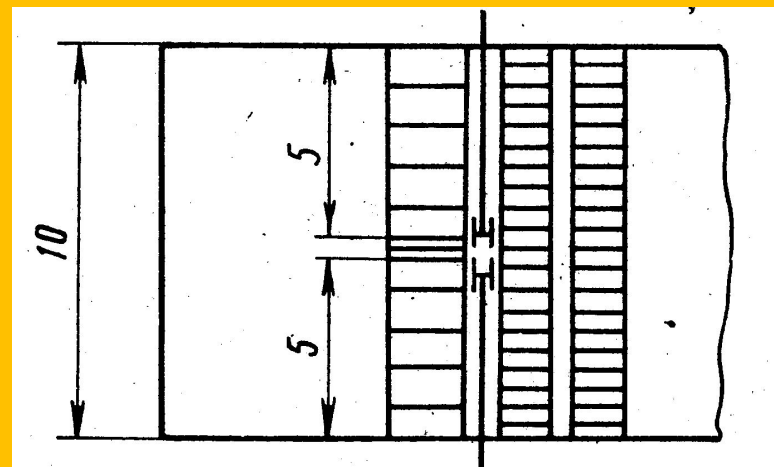
Oksiidikihi purunemine kasvatab hüppeliselt korrosiooni.

Soojusvahetuspinna puhastustsükli eemaldub vähese kloori sisaldusega ning asendub uue suurema kloorisisaldusega korrosiooniaktiivse sadestisega.

Korrosiooniprotsessi kiirenemist oksiidikihi mõjutuste kaudu tuntaks metalli korrosioon-erosiivse kulumisena.



b)



Tehases ILMARINE koostöös STI-ga väljatöötatud ja laialdaselt kasutatav veepuhur kui OTI puhastussüsteemi element

Üldistus

Kirjeldatu uuringute alusel on tuletatu üldistatud valem katlatorude kulumissügavuse arvutamiseks :

$$\Delta s = [1 + \xi(Bm^{1-n} - 1)]\Delta s_0$$

Δs_0 – minimaalselt võimalik kulumissügavus,

m – oksiidikihi olekut mõjutav tsüklite arv,

B – ajast sõltuv esialgse saastakihi aktiivsuse vähenemist väljendav tegur,

ξ – oksiidikihi purunemisaste puhastustsükliks,

n – ajategur.

Valem on üldine, ei kehti mitte ainult põlevkivi põletavate agregaatide kohta.