

## **Decrease in protective capacity of rubber lining after long-term use in flue gas desulfurization scrubber**

# **Obniżenie zdolności ochronnej wykładziny gumowej w absorberze instalacji odsiarczania spalin po długotrwałej eksploatacji**

Please cite as: *Przem. Chem.* 2013, **92**, 7, 1372.

*The rubber linings used for more than 15 years as a protection of inner walls of steel absorber in flue gas desulfurization system were evaluated by impedance spectroscopy and scanning electron microscopy. The impedance measurements were well reproducible. Evident differences in the impedance spectra were related to different properties of the linings taken from different sites in the absorber. Despite the long time exposure in heavy corrosive environment, the rubber linings kept good dielec. properties and protection efficiency.*

**Przedstawiono wyniki badań wykładzin gumowych stosowanych ponad 15 lat jako ochrona wewnętrznych ścian stalowego absorbera w instalacji odsiarczania spalin. Wykładziny oceniano metodą spektroskopii impedancyjnej oraz przy użyciu mikroskopu skaningowego. Stwierdzono, że wyniki pomiarów impedancyjnych są dobrze odtwarzalne, a widoczne różnice w widmach impedancyjnych spowodowane są odmiennymi właściwościami wykładzin pobranych z różnych miejsc absorbera. Pomimo długiego czasu ekspozycji w ciężkich warunkach korozyjnych, wykładziny te zachowały dobre właściwości dielektryczne i ochronne.**

Najczęściej stosowaną w energetyce zawodowej metodą odsiarczania spalin jest metoda mokra wapienna. Pozwala ona na usunięcie z gazów do 95–98% SO<sub>2</sub> i ok. 90% HCl, HBr oraz HF. W absorberze,

głównym elemencie instalacji odsiarczania spalin (IOS), do absorpcji ditlenku siarki wykorzystuje się zawieszinę kamienia wapiennego. Ważną zaletą tej metody jest wykorzystanie komercyjnego produktu odpadowego czyli gipsu. W górnej części absorbera IOS znajduje się instalacja zraszająca na kilku poziomach, a w części dolnej układ napowietrzenia i mieszania cieczy sorpcyjnej. W ścianie bocznej powyżej poziomu cieczy doprowadzane są rurą wlotową spaliny surowe, a w części szczytowej znajduje się wylot gazów odsiarczonych.

Obecne w gazie spalinowym tlenki siarki (SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>), tlenki azotu, chlorki, fluorki, metale ciężkie (Hg, Pb, Cd, As, Se) i popioły w połączeniu z wodną zawiesziną, stwarzają bardzo duże zagrożenie korozyjne dla materiałów konstrukcyjnych, dodatkowo potęgowane ścierającym oddziaływaniem cząstek stałych i podwyższoną temperaturą. Najbardziej na korozję narażony jest absorber oraz kanały dolotowe do absorbera i kanały wylotowe. Ponadto w zależności od zastosowanych rozwiązań technologicznych (np. IOS z wymiennikiem krzyżowo-rurowym lub mieszaczem gazów, czy odprowadzanie spalin do chłodni kominowej) z różnym nasileniem atakowane są fragmenty instalacji w całym ciągu gazów spalinowych<sup>1–4</sup>). Dla elementów wykonanych z metali i stopów najbardziej niebezpieczna jest temperatura poniżej kwasowego punktu rosy (TKPR), gdy SO<sub>3</sub> tworzy z wodą kwas siarkowy(VI) kondensujący na wewnętrznej powierzchni urządzeń IOS. W największym stopniu występuje to w rejonie wlotu spalin nieodsiarczonych do absorbera, gdzie następuje gwałtowne oziębienie gazów. Typowa stal konstrukcyjna bez żadnych zabezpieczeń po roku eksploatacji ulega w tych warunkach całkowitemu zniszczeniu. Z tej przyczyny stal niestopowa stosowana w metodzie mokrej wapiennej jako materiał konstrukcyjny absorbera musi być powierzchniowo chroniona powłokami lub wykładzinami odpornymi na występujące środowisko. Najczęściej stosuje się wykładziny gumowe<sup>5</sup>) oraz wykładziny winyloestrowe zbrojone płatkami szklanymi w celu poprawy działania

Dr inż. Izidor DRELA – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr 6/2013, str. 986.

\* Autor do korespondencji:

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tel.: (71) 320-24-24, fax: (71) 320-24-86, e-mail: izydor.drela@pwr.wroc.pl

Dr hab. inż. Jan MASALSKI – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr 6/2013, str. 986.

barierowego lub blachę ze stali wysokostopowych i stopów niklu. W ostatnim czasie zastosowano rozwiązanie polegające na wykonaniu ściany absorbera z żelbetu pokrytego od wewnątrz zakotwiczoną w betonie warstwą polipropylenu<sup>6)</sup>.

W praktyce kanały dolotowe do absorbera spalin nieodsiaarczonych i kanały spalin oczyszczonych za absorberem chronione są np. wykładzinami winyloestrowymi, wymienniki krzyżowo-rurowe wykonuje się z modyfikowanych tworzyw fluorowych, a na kanały spalin za wymiennikiem nakłada się folie lub laminat z tych tworzyw. Absorber pokrywany jest wykładziną z gumy chlorobutyłowej lub bromobutyłowej (guma prewulkanizowana lub samowulkanizująca) o różnej grubości w zależności od miejsca i stopnia agresywnego oddziaływania środowiska. Wszystkie tworzywa polimerowe muszą odznaczać się wyjątkową odpornością na kwaśne środowisko i występującą w absorberze temperaturę. Niekontrolowany wzrost temperatury prowadzi do zniszczenia wykładziny i wielomilionowych strat.

Okres eksploatacji wykładzin z tworzyw polimerowych nie powinien być krótszy od 10 lat. W praktyce ich trwałość zależy od wielu czynników, a szczególnie od stabilnych warunków eksploatacji, prawidłowego doboru materiału, kultury przygotowania podłoża oraz sposobu wytworzenia i naniesienia wykładzin. Występujące uszkodzenia wykładzin winyloestrowych zwykle mają charakter lokalny i rozwijają się w miejscach występowania wad materiału podłoża, w obszarze spawów i nierówności powierzchni. Wykładziny gumowe ulegają uszkodzeniom mechanicznym, np. przez odrywające się nawisy osadów. W trakcie wieloletniej eksploatacji obserwuje się penetrację gumy przez parę wodną oraz jej powierzchniowy rozpad będący wynikiem starzenia. W przypadku penetracji wody przez całą grubość wykładziny, przestaje ona pełnić rolę ochronną, następuje utrata adhezji do stalowych ścian konstrukcji i bardzo intensywna korozja podłoża. Szybkość przenikania pary wodnej ulega znacznemu zmniejszeniu w przypadku zastosowania izolacji zewnętrznej absorbera lub usytuowania go wewnątrz budynku. W miejscach szczególnie narażonych na uszkodzenia mechaniczne (przy włazach, na dnie zbiornika) celowe jest zastosowanie drugiej warstwy gumy. Kontrola stanu wykładzin gumowych jest konieczna dla ograniczenia strat powodowanych przez korozję.

Celem prowadzonych badań była ocena stanu wykładzin gumowych eksploatowanych nieprzerwanie przez 15 lat jako wykładzina wewnętrznych ścian absorbera w instalacji odsiaarczania spalin elektrowni zawodowej. Jako punkt odniesienia zastosowano gumę tego samego typu bezpośrednio po jej wytworzeniu.

## Część doświadczalna

### Materiały

Do badań użyto próbek wykładzin gumowych absorbera dwukomorowego IOS, po 15 latach eksploatacji, pobranych z różnych jego miejsc. Absorber zbudowany był z dwóch komór. W pierwszej – „małej komorze” (MK) nieodsiaarczony gaz przepływa we współpracy z zawieszoną substancją absorbującą. W drugiej – „dużej komorze” (DK) media poruszają się w przeciwnym kierunku. Miejsca, z których pobrano wykładzinę do badań znajdowały się w obszarze zraszania

obu komór, na wysokościach 18, 21 i 24 m, licząc od dna absorbera. Z każdego miejsca pobierano po dwie próbki wstępnie wulkanizowanej, miękkiej wykładziny gumowej na bazie gumy chlorobutyłowej (CIIR), o grubościach 4,0, 5,0 i 8,0 mm.

### Metodyka badań

Jako metodę umożliwiającą porównanie poszczególnych próbek wykładzin wybrano spektroskopię impedancyjną (IS). Jest ona powszechnie stosowana w różnych aplikacjach, ale w przypadku badania materiałów o bardzo dużej rezystancji wykorzystywana jest wyjątkowo rzadko i z różnym skutkiem. Wykorzystując system pomiarowy zestawiony z wysokoczęstotliwościowego analizatora impedancji Agilent 4294A oraz niskoczęstotliwościowego analizatora impedancji z przetwornikiem prąd-napięcie Keithley 428, wyposażony w specjalną przystawkę do pomiaru materiałów elastycznych<sup>7)</sup>, otrzymywano widma impedancyjne w zakresie częstotliwości od 0,1 mHz do 10 MHz, przy pobudzeniu amplitudą 1 V<sub>RMS</sub>. System ten został opracowany w Wydziałowym Zakładzie Metrologii Mikro- i Nanostruktur na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej. Pozwalał on mierzyć impedancje dielektryków do 100 TΩ. Pomiaru wykonano w układzie dwuelektrodowym. Dane eksperymentalne analizowano korzystając z oprogramowania ZView 3.2c.

Wykładziny dwuwarstwowe (8 mm) przed pomiarem rozdzielano, ponieważ warstwa kleju i widoczne w niej na fotografiach pustki w znaczny sposób wpływały na wyniki pomiarów impedancyjnych.

Wygląd wykładzin gumowych na ich przekroju poprzecznym (w objętości) analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego VEGA II SBH (TESCAN). Przed pomiarem na powierzchnię przygotowanych próbek napyłano ciekłą warstwę węgla.

### Omówienie wyników i dyskusja

W wykładzinach gumowych, mających strukturę warstwową (rys. 1a) lub dwufazową (rys. 1b), następowało gromadzenie się ładunków elektrycznych na powierzchniach granicznych. Zwiększały one pojemność tworzących się kondensatorów dzięki dodatkowej polaryzacji.

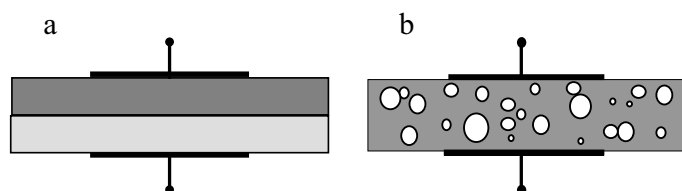


Fig. 1. Laminar structure (a) and biphase structure (b) of dielectrics

Rys. 1. Struktura warstwową (a) i dwufazową (b) dielektryków

Wybrany szeregowy, elektryczny model równoważny stosowany do analizy otrzymanych wyników w pomiarach impedancyjnych (rys. 2) posiadał 3 stałe czasowe:  $\tau_1 = R_1 C_1$ ,  $\tau_2 = R_2 CPE_2$  i  $\tau_3 = R_3 CPE_3$ , w wyniku czego występowały 2 maksima współ-



Prof. dr hab. inż. Karol NITSCH w roku 1968 ukończył studia na Wydziale Elektroniki Politechniki Wrocławskiej. Pracuje na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki tej uczelni na stanowisku profesora zwyczajnego. Specjalność – mikroelektronika, badania materiałów elektronicznych, technicznych oraz biologicznych metodą spektroskopii impedancyjnej.



Dr inż. Tomasz PIASECKI w roku 2000 ukończył studia na kierunku Elektronika i Telekomunikacja Wydziału Elektroniki Politechniki Wrocławskiej. Od 2005 r. jest zatrudniony na tymże Wydziale, obecnie na stanowisku adiunkta. Specjalność – elektryczne metody w diagnostyce materiałów oraz struktur biologicznych, czujnikowe zastosowania spektroskopii impedancyjnej w detekcji mikroorganizmów i warstw biologicznych.

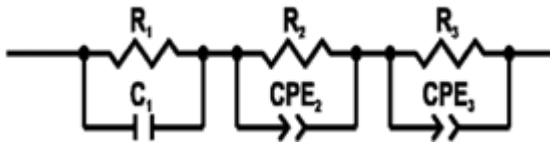


Fig. 2. Series electrical equivalent model for analysis of results;  $R$  – resistance,  $C_1$  – capacity,  $CPE$  – constant phase component

Rys. 2. Szeregowy elektryczny model równoważny stosowany do analizy wyników pomiarów;  $R$  – oporność,  $C_1$  – pojemność,  $CPE$  – element stałofazowy

czynnika strat  $\text{tg}\delta$  ( $D$ ). Istniały zatem 2 czasy relaksacji związane z polaryzacją na powierzchniach granicznych, w objętości lub w obszarach przyelektrodowych badanych próbek. Starzenie się dielektryków w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności otoczenia powodowało zmiany na jego powierzchni oraz tworzenie się dodatkowych ścieżek słabego przewodnictwa stałoprądowego, reprezentowanego w modelu przez sumę rezystancji  $R_{DC} = R_1 + R_2 + R_3$ .

Widma impedancyjne próbek przedstawiono w kilku układach współrzędnych. Podstawowym widmem była charakterystyka impedancji Bode'go (wykresy a i c na rys. 3 i rys 4). Dyspersja pojemności (wykres b) oraz maksymalna współczynnika strat (wykres d) wskazują na istnienie w materiale wykładziny makroskopowych relaksacji dielektrycznych związanych z jej strukturą, a zwiększanie się współczynnika strat dla małych częstotliwości sugeruje istnienie wpływu stałoprądowego, który dokładnie widać na wykresie konduktancji od częstotliwości (wykres e). Wykres modułu dielektrycznego na płaszczyźnie zespolonej (wykres f) pozwala na łatwe określenie liczby procesów relaksacji dielektrycznej zachodzących w badanym obiekcie przez zaobserwowanie liczby zafalowań widma impedancyjnego w tym układzie współrzędnych. Na tej podstawie przyjęto, że model musi uwzględniać dwa lub trzy takie procesy.

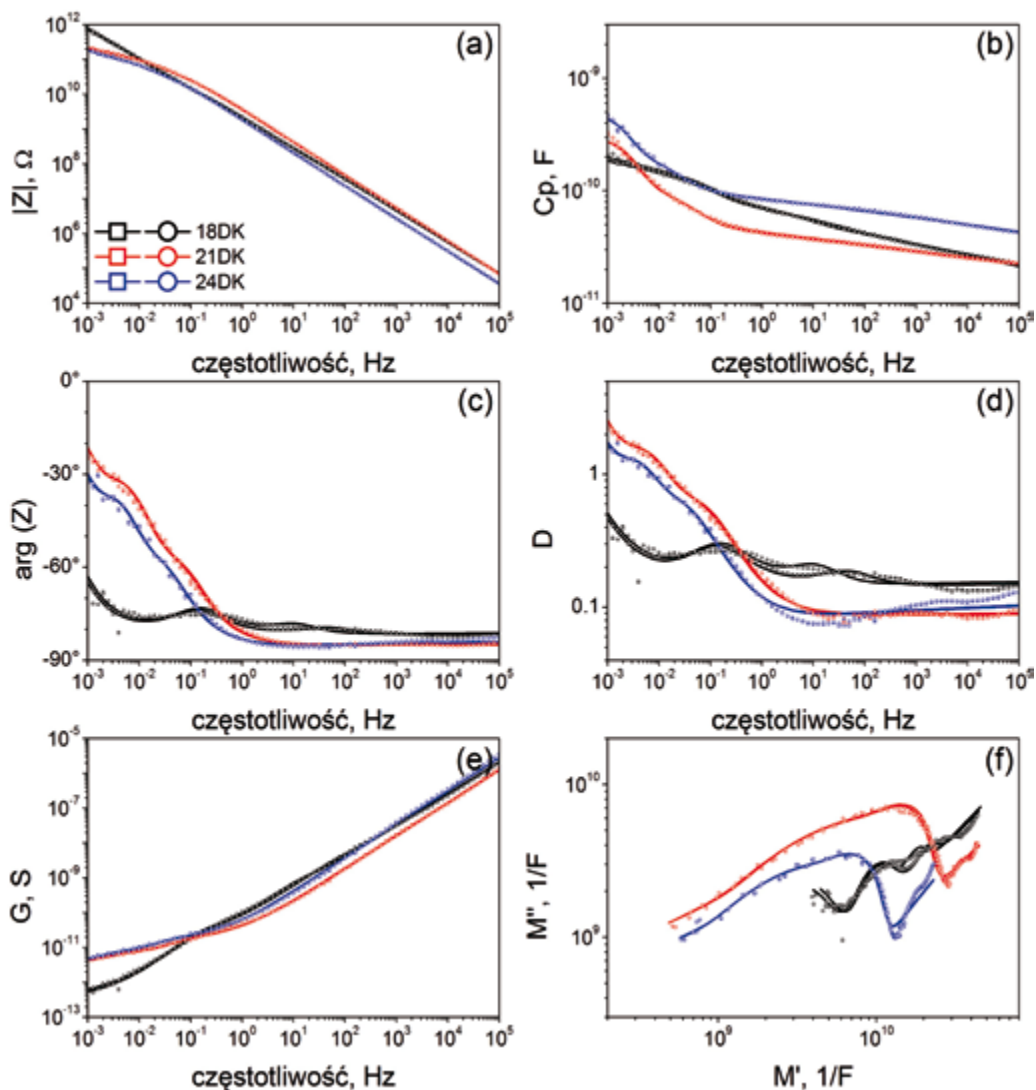


Fig. 3. Measured (points) and fitted (lines) impedance spectra for wall linings from big chamber (DK): a) the magnitude of impedance ( $|Z|$ ), c) impedance argument ( $\text{arg}(Z)$ ), b) capacity ( $C_p$ ), d) dissipation factor ( $D$ ), e) conductance ( $G$ ) and f) dielectric module ( $M''$ )

Rys. 3. Zmierzone (punkty) i dopasowane (linie) widma impedancyjne wykładzin ze ścian dużej komory (DK): a) moduł impedancji ( $|Z|$ ), c) argument impedancji ( $\text{arg}(Z)$ ), b) pojemność ( $C_p$ ), d) współczynnik strat ( $D$ ), e) konduktancja ( $G$ ) oraz f) moduł dielektryczny ( $M''$ )

Właściwości obu próbek pobranych z jednego miejsca w absorberze praktycznie nie różniły się między sobą. Tylko dla próbki 18 MK widoczne są niewielkie różnice (rys. 4 c, d, f). Wzrost współczynnika strat dla małych częstotliwości można tłumaczyć degradacją materiału. Silnie zdegradowane zostały próbki pobrane z absorbera na wysokości 24 m (nad poziomem dysz zraszających) dla obu komór i z wysokości 21 m (poziom dysz) dla komory dużej.

W tabeli zestawiono wartości parametrów elektrycznego modelu równoważnego (rys. 2), dopasowanego do widm impedancyjnych dla wszystkich badanych par próbek. Na rys. 5–8



Mgr inż. Ireneusz SOWA w roku 1994 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Obecnie jest pracownikiem PGE GiEK S.A., Oddział Elektrownia Opole.

Prof. dr hab. inż. Bogdan SZCZYGIEL – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr 6/2013, str. 987.

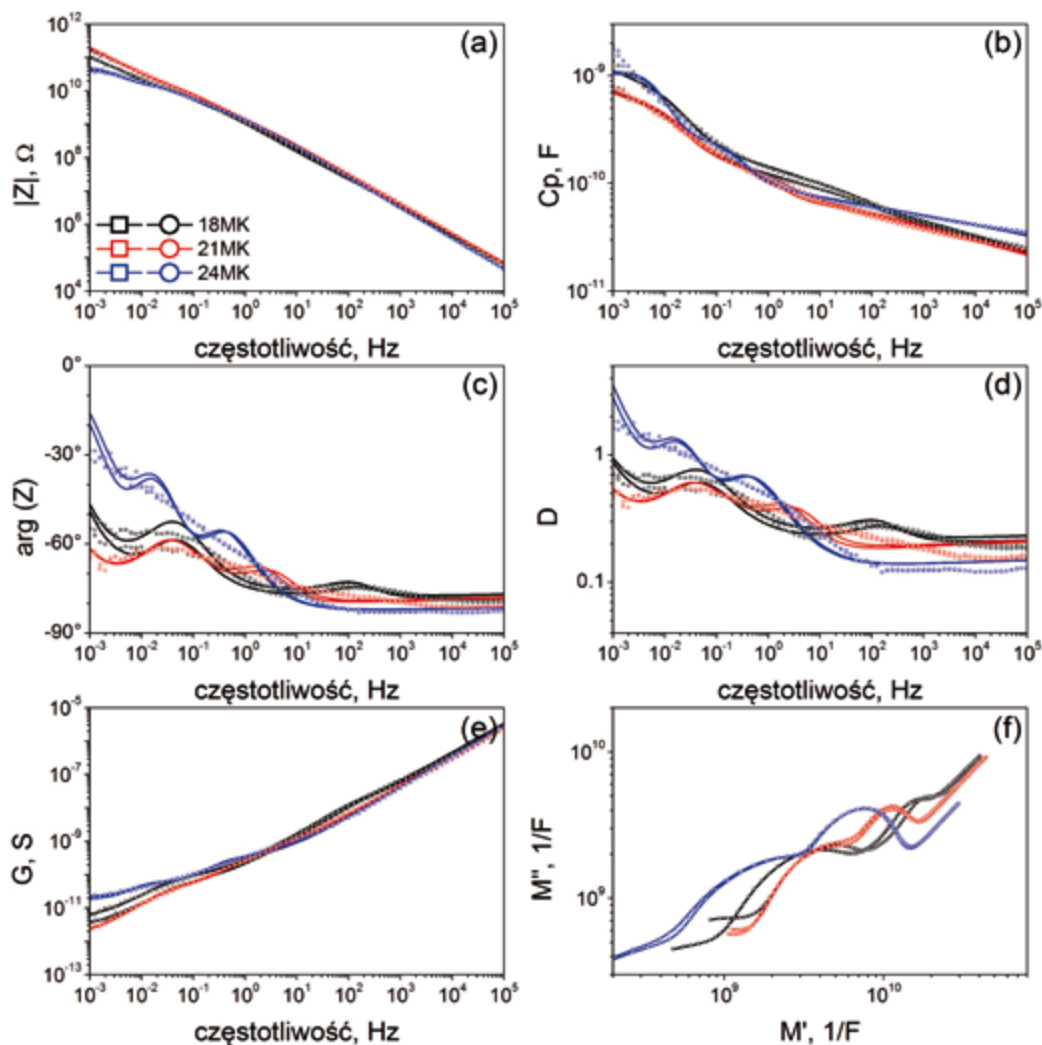


Fig. 4. Measured (points) and fitted (lines) impedance spectra for wall linings from small chamber (MK): a) the magnitude of impedance ( $|Z|$ ), c) impedance argument ( $\arg(Z)$ ), b) capacity ( $C_p$ ), d) dissipation factor ( $D$ ), e) conductance ( $G$ ) and f) dielectric module ( $M''$ )

Rys. 4. Zmierzone (punkty) i dopasowane (linie) widma impedancyjne wykładzin ze ścian małej komory (MK): a) moduł impedancji ( $|Z|$ ), c) argument impedancji ( $\arg(Z)$ ), b) pojemność ( $C_p$ ), d) współczynnik strat ( $D$ ), e) konduktancja ( $G$ ) oraz f) moduł dielektryczny ( $M''$ )

Table. Electrical parameters of the equivalent mode, fitted to the impedance spectra for all studied sample pairs

Tabela. Wartości parametrów elektrycznego modelu równoważnego, dopasowanego do widm impedancyjnych dla wszystkich badanych par próbek

| Próbka |   | $R_1$ , $\Omega$ | $C_1$ , pF | $R_2$ , G $\Omega$ | $CPE_2$                       |       | $R_3$ , $\Omega$ | $CPE_3$                       |       |
|--------|---|------------------|------------|--------------------|-------------------------------|-------|------------------|-------------------------------|-------|
|        |   |                  |            |                    | $Q_2$ , $Ss^n \cdot 10^{-12}$ | $n_2$ |                  | $Q_3$ , $Ss^n \cdot 10^{-12}$ | $n_3$ |
| DK18   | 1 | 4,56M            | 599        | 2,63               | 348                           | 0,927 | 2,85T            | 111                           | 0,896 |
|        | 2 | 23,9M            | 503        | 2,27               | 354                           | 0,934 | 2,41T            | 115                           | 0,890 |
| DK21   | 1 | 146G             | 836        | 16,4               | 91,3                          | 0,939 | 93,3G            | 114                           | 0,943 |
|        | 2 | 147G             | 791        | 15,1               | 89,4                          | 0,941 | 88,1G            | 111                           | 0,943 |
| DK24   | 1 | 166G             | 1039       | 19,6               | 154                           | 0,920 | 63,7G            | 303                           | 1     |
|        | 2 | 175G             | 1066       | 20,9               | 153                           | 0,919 | 66,4G            | 311                           | 1     |
| MK18   | 1 | 2,48M            | 433        | 5,61               | 309                           | 0,859 | 222G             | 525                           | 0,830 |
|        | 2 | 1,61M            | 454        | 5,82               | 309                           | 0,874 | 377G             | 341                           | 0,845 |
| MK21   | 1 | 205M             | 247        | 7,80               | 305                           | 0,862 | 844G             | 346                           | 0,852 |
|        | 2 | 117M             | 287        | 6,98               | 319                           | 0,860 | 823G             | 363                           | 0,849 |
| MK24   | 1 | 41,4G            | 1820       | 1,79               | 153                           | 0,894 | 10,3G            | 375                           | 1     |
|        | 2 | 32,6G            | 1939       | 1,59               | 153                           | 0,894 | 10,3G            | 360                           | 1     |

przedstawiono zdjęcia skanin-gowe poprzecznego przekroju wybranych wykładzin gumowych. Na rys. 5 widoczne jest miejsce sklejania dwóch warstw wykładzin gumowych o grubości 4 mm (sumaryczna grubość wykładziny wynosiła 8 mm), pobranych z wysokości 18 m w małej komorze. W spoinie klejowej widoczne są stosunkowo duże wolne przestrzenie, które zakłócały pomiary impedancyjne i mogły być miejscami gromadzenia się kondensującej pary wodnej.

Na rys. 6 przedstawiono przekrój poprzeczny wykładziny od strony wewnętrznej absorbera pobranej z wysokości 24 m w komorze dużej. Widoczne są na nim liczne otwory i szczeliny spowodowane wieloletnim oddziaływaniem składników oczyszczanych gazów i podwyższonej temperatury. Takich uszkodzeń gumy było znacznie mniej w wykładzinie od strony podłoża stalowego (rys. 7), gdzie penetracja pary wodnej była znacznie utrudniona. Dla porównania wyglądu gumy po długoletniej eksploatacji z nową wykładziną gumową tego samego typu, zamieszczono fotografię tej ostatniej wykładziny na rys. 8. Widać na niej, że struktura gumy nieużywanej była zbliżona do struktury gumy od strony metalu po ok. 15 latach eksploatacji.

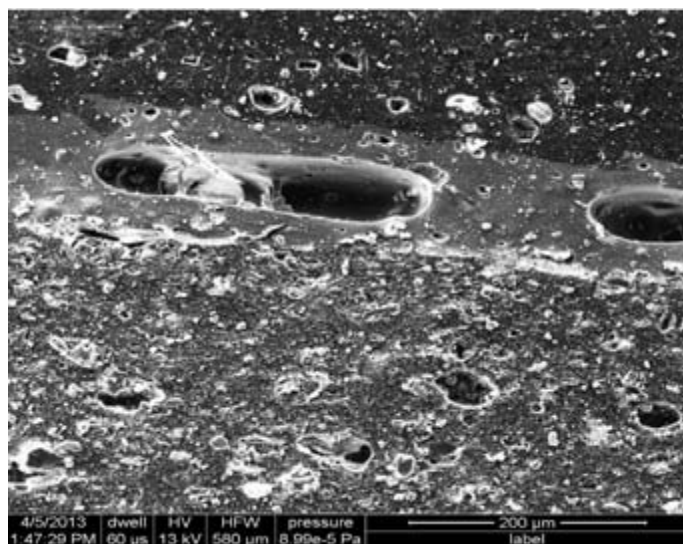


Fig. 5. SEM cross section image for double lining rubber (seam), taken from a small chamber absorber height of 18 m

Rys. 5. Fotografia SEM poprzecznego przekroju podwójnej wykładziny gumowej (miejsce klejenia), pobranej z małej komory absorbera na wysokości 18 m

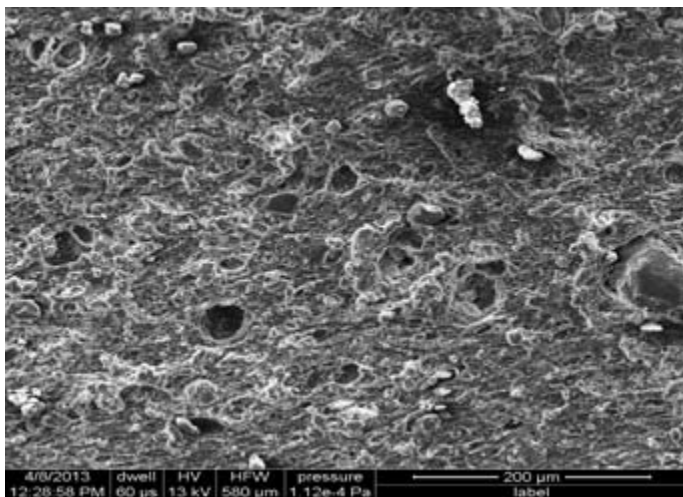


Fig. 6. SEM cross section image for the rubber lining taken from large chamber at a height of 24 m, for the inner side of the absorber

Rys. 6. Fotografia SEM poprzecznego przekroju wykładziny gumowej, pobranej z dużej komory na wysokości 24 m, od strony wewnętrznej absorbera

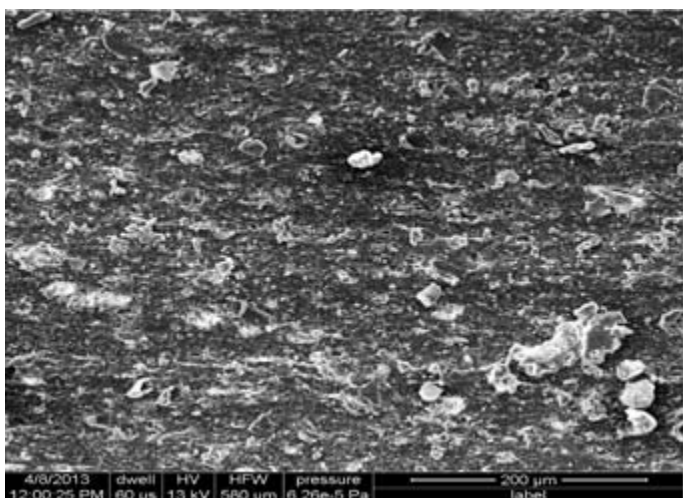


Fig. 7. SEM cross section image for the rubber lining taken from large chamber at a height of 24 m, for the steel side of lining

Rys. 7. Fotografia SEM poprzecznego przekroju wykładziny gumowej, pobranej z dużej komory na wysokości 24 m, od strony stalowego podłoża

### Podsumowanie

Z porównania widm zmierzonych dla próbek wykładzin gumowych, pobranych z tego samego miejsca absorbera IOS po wieloletniej eksploatacji wynika, że metoda spektroskopii impedancyjnej może być stosowana do oceny ich jakości i stopnia degradacji. Wyniki pomiarów impedancyjnych są dobrze odtwarzalne, a także zgodne są wartości elementów modelu równoważnego dla zdublo-

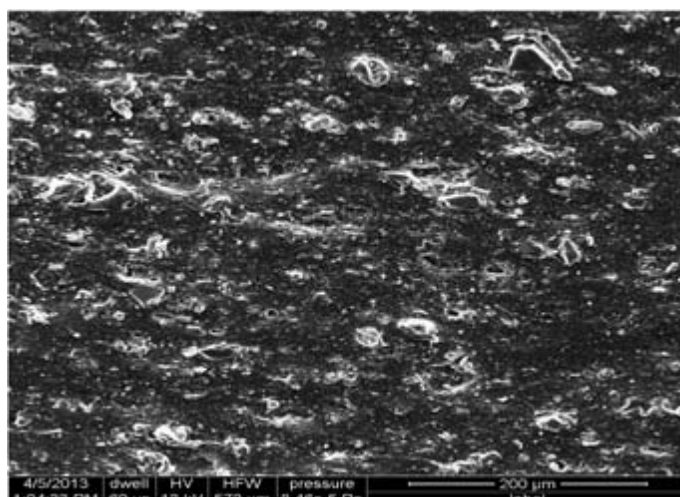


Fig. 8. SEM cross section image for the new rubber lining

Rys. 8. Fotografia SEM poprzecznego przekroju nowej wykładziny gumowej

wanych próbek. Wynika z tego, że widoczne różnice w widmach impedancyjnych spowodowane są odmiennymi właściwościami wykładzin pobranych z różnych miejsc absorbera. Dokładne powiązanie parametrów elektrycznych pokrycia ze zmianami strukturalnymi wymagają dalszych badań.

Otrzymane wyniki badań impedancyjnych pozwalają stwierdzić, że badane próbki pokryć gumowych, pomimo narażeń na ostre warunki korozyjne i erozyjne, a także na podwyższoną temperaturę, nie uległy znaczącej destrukcji podczas ok. piętnastoletniej eksploatacji oraz zachowały dobre właściwości dielektryczne i ochronne.

*Praca dofinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju zgodnie z umową nr SP/E/1/67484/10 – projekt strategiczny „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii”.*

Otrzymano: 10-06-2013

### LITERATURA

1. P. Cordoba, R. Ochoa-Gonzales, O. Font i in., *Fuel* 2012, **92**, 145.
2. H. Wang, Q. Song, Q. Yao, C. Chen, *Mat. konf. „International Technical Conference on Lean Coal and Fuel Systems”* 2010, **35**, 1350.
3. R.J. Jaworowski, A.W. Langeland, *Mat. konf. „7th Power Plant Air Pollutant Control 'Mega' Symposium 2008”*, 25–28 sierpnia 2008 r., t. 2, 1341.
4. M. Jaschik, J. Jaschik, K. Warmuziński, W. Wasilewski, J. Mrozowski, *Przem. Chem.* 2003, **82**, 1382.
5. J. Fenner, *Materials Performance* 1997, **36**, 33.
6. Concrete scrubber construction lined with polypropylene, *Mat. inf. firmy „Steuler-KCH”*, maj 2011 r.
7. I. Dreła, J. Masalski, K. Nitsch, T. Piasecki, B. Szczygieł, *Archiwum Energetyki* 2012, **42**, 27.

www.przemchem.pl