

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπονηθείσα μελέτη αφορά στη διερεύνηση της επίδρασης της καρβουόδραζίδης στην προστασία από διάβρωση των κυκλωμάτων νερού-ατμού των λεβήτων των ατμοηλεκτρικών σταθμών με παράλληλη χρήση διάφορων αλκαλοποιητικών μέσων και η επιλογή του πιο κατάλληλου από αυτά.

Στους σταθμούς ατμοπαραγωγής το θέμα της διάβρωσης των κυκλωμάτων νερού-ατμού των λεβήτων έχει ιδιαίτερη σημασία διότι σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος και τη διαθεσιμότητα των Μονάδων δεδομένου ότι μπορεί να προκαλέσει προσωρινές ή ακόμη και μόνιμες βλάβες σε καίρια μέρη του εξοπλισμού όπως οι λέβητες, οι στρόβιλοι και τα ψυγεία.

Για την προστασία από διάβρωση των κυκλωμάτων νερού-ατμού των λεβήτων στις μονάδες ατμοπαραγωγής, το νερό κατεργάζεται με φυσικές και χημικές μεθόδους έτσι ώστε οι παράμετροι ποιότητάς του να βρίσκονται εντός των καθορισμένων από τις προδιαγραφές ορίων. Η κατεργασία του νερού καθορίζεται αρχικά από τα χαρακτηριστικά σχεδιασμού κάθε Μονάδας και περαιτέρω από την κατάστασή της (παλαιότητα) και την εμπειρία εφαρμογής της, αλλά και εξελίσσεται παρακολουθώντας τις τεχνολογικές εξελίξεις και ακολουθώντας τις σχετικές διεθνώς αναγνωρισμένες οδηγίες.

Από την άποψη αυτήν, οι Ατμοηλεκτρικοί Σταθμοί πρέπει να προσαρμοστούν σε καινούργια δεδομένα έτσι ώστε να επιτευχθεί η εφαρμογή της βέλτιστης μεθόδου προστασίας από διάβρωση και κατεργασίας νερού-ατμού των λεβήτων με το μεγαλύτερο δυνατόν οικονομικό όφελος και το μικρότερο κόστος. Τα αποτελέσματα μιας τέτοιας εφαρμογής φαίνονται άμεσα από τη αύξηση των ωρών λειτουργίας των Μονάδων λόγω μείωσης της συχνότητας των διαρροών στους αυλούς λεβήτων ή της διάβρωσης στα διάφορα τμήματα των κυκλωμάτων.

Η υλοποίηση του έργου οδηγεί στην παραγωγή νέας γνώσης στις σχετικές επιστημονικές περιοχές δεδομένου ότι πραγματοποιείται για πρώτη φορά στην Ελλάδα σε Ατμοηλεκτρικό Σταθμό σε Μονάδες με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των τριών πειραματικών Μονάδων (παραγωγής 70, 125 και 125 MW αντίστοιχα). Για αυτή την εφαρμογή καινούργιων προσθέτων στην κατεργασία νερού λεβήτων χρειάστηκε να γίνει εξονυχιστική και μακροχρόνια παρακολούθηση όλων των παραμέτρων που επηρεάζονται από αυτά, καθώς και η επεξεργασία, η αξιολόγηση και η αποτίμηση αυτών για ένα ικανό χρονικό διάστημα (περίπου πέντε χρόνια), δεδομένου ότι δεν υπάρχουν ακόμη διεθνώς αναγνωρισμένες οδηγίες εφαρμογής αυτών των προσθέτων.

Τέλος θέλω να τονίσω ότι μετά από μακροχρόνια εμπειρία σε θέματα χημείας της κατεργασίας νερού στους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς ο κύριος λόγος που με οδήγησε στην ανάπτυξη αυτού του θέματος είναι η διαπίστωση της αναγκαιότητας καταγραφής αυτής της εφαρμογής, συλλογή σχετικών μετρήσεων μετά από μακροχρόνια παρακολούθηση και εκπόνηση θεωρητικής διερεύνησης με στόχο την πλήρη κατανόηση και επίλυση των προβλημάτων που σχετίζονται με αυτό. Ένας άλλος λόγος είναι η πεποίθησή μου ότι μια τέτοια εργασία μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη και τη διάδοση της σχετικής τεχνογνωσίας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το ερευνητικό έργο και η εκπόνηση της αντίστοιχης διδακτορικής διατριβής προκαλούν στο δημιουργό τους τα ίδια συναισθήματα και απαιτούν τις ίδιες προσπάθειες με κάθε άλλη εξερεύνηση του "αγνώστου", όπως π.χ. ένα ταξίδι στην άβατη ζούγκλα. Τα συναισθήματα που βιώνει είναι τα ίδια και έχουν την ίδια ένταση όπως η αγωνία της ανακάλυψης του καινούργιου, ο φόβος του κινδύνου και τα μέτρα προστασίας για την αποφυγή του, ο μόχθος άλλα και η πρόκληση να ξεπεραστούν οι δυσκολίες και τα εμπόδια, η ικανοποίηση της επίτευξης των στόχων. Το τελικό αποτέλεσμα δικαιώνει όμως πλήρως τον εξερευνητή και ξεπληρώνει όλες τις επίπονες προσπάθειές που κατέβαλε κατά τη δύσκολη και μακρόχρονη διαδρομή που διάνυσε. Με την ολοκλήρωση του έργου το συναίσθημα που επικρατεί τελικά είναι η ευχαρίστηση της προσφοράς και της συνεισφοράς στην απόκτηση, στην καταγραφή και στη διάδοση της γνώσης και στη χρησιμότητά τους. Στο ταξίδι του ο κάθε εξερευνητής χρειάζεται βοήθεια από ανθρώπους και χωρίς αυτούς δεν θα μπορούσε να φτάσει στο τέλος της διαδρομής του.

Στην παραπάνω παράγραφο προσπάθησα μέσω μιας μεταφοράς να καταθέσω τα προσωπικά μου συναισθήματα και εμπειρίες που βίωσα κατά τη διάρκεια του ερευνητικού μου έργου και της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής. Κλείνω αυτή τη κατάθεση με το πιο δυνατό από τα συναισθήματα, αυτό της βαθιάς μου ευγνωμοσύνης, διότι η πραγματοποίηση και η ολοκλήρωση αυτού του έργου θα ήταν αδύνατη χωρίς την ουσιαστική συμβολή καταξιωμένων δασκάλων, συναδέλφων και συνεργατών και της οικογένειάς μου, στους οποίους απευθύνω τις ακόλουθες ευχαριστίες:

Στον Επιβλέποντα της παρούσας διατριβής, Καθηγητή κ. Ιωάννη Μπάρτζη για την ουσιαστική υποστήριξη και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια των τριών ετών της άψογης συνεργασίας μας. Ήταν πάντα πρόθυμος να ακούει και να παρακολουθήσει με προσοχή την πορεία της διατριβής, να παρέχει τη μεστή επιστημονική του γνώση προς λύση κάθε προβλήματος που αντιμετώπισα, να ελέγχει λεπτομερώς την επιστημονική ακρίβεια της μελέτης και την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων και να παρέχει την ανεκτίμητη εμπειρία του στο πεδίο της πειραματικής έρευνας.

Στα υπόλοιπα μέλη της Τριμελούς Επιτροπής κ. Ευστάθιο Κικκινίδη Αναπληρωτή Καθηγητή και κ. Γεώργιο Μαρνέλλο Επ. Καθηγητή, για τις πολύτιμες συμβουλές τους στην επεξεργασία και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και στην παρουσίαση της παρούσας διατριβής. Παρείχαν γενναιόδωρα το χρόνο τους και τις πολύτιμες επιστημονικές τους γνώσεις και εμπειρίες για τον επιμελή έλεγχο της εκπόνησης και της σύνταξης της μελέτης. Οι υποδείξεις και τα σχόλιά τους πάνω στην εργασία μου διαμόρφωσαν ουσιαστικά την εικόνα της παρούσας διατριβής.

Στον κ. Πέτρο Πηλαβάκη Καθηγητή, για την πολύτιμη βοήθεια και συμβολή του σε μια κρίσιμη και χρονοβόρα φάση της εξέλιξης της παρούσας διατριβής.

Στον κ. Γεώργιο Τζαβέλλα ο οποίος συνέβαλε καθοριστικά στην πορεία του πειραματικού μέρους με την τεχνική υποστήριξη που παρείχε και τον ευχαριστώ πολύ.

Στη συναδέλφισσά μου κ. Αργυρώ Καστανάκη για την ενθάρρυνση να καταγράψω και να παρουσιάσω λεπτομερώς αυτό το ερευνητικό έργο, καθώς και για τις πολύτιμες και εύστοχες συμβουλές της.

Στους συναδέλφους μου κ. Αναστάσιο Βούρα, Ιωάννη Τσαντικίδη και Σοφία Κουτρούδη για τη συμβολή τους στην υλοποίηση του πειραματικού μέρους.

Στους συναδέλφους μου κ. Χρήστο Καραμάνη, Αρσένιο Παπά, Ιωάννη Ταμπακάκο, Αναστάσιο Καραστογιάννη, Ελευθέριο Τσολάκη και Κοσμά Κυριακίδη για τις πολυάριθμες αναλύσεις παραμέτρων παρακολούθησης του έργου που πραγματοποίησαν.

Σε όλο το προσωπικό του Τομέα Χημικής Τεχνολογίας του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού Πτολεμαΐδας καθώς και σε όλους τους άλλους συνεργάτες και συναδέλφους οι οποίοι συνέβαλαν με κάθε τρόπο στην υλοποίηση αυτού του έργου.

Στον κ. Λάζαρο Μαλούτα για την καθοριστική βοήθειά του στο ξεκίνημα αυτής της διαδρομής.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου που με εμφύσηξαν την αγάπη για μελέτη και το μεράκι της προσφοράς και της πρωτοπορίας και μου πρόσφεραν τα πάντα.

Ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου το σύζυγό μου Μανώλη και την κόρη μου Καλλιόπη για την παρότρυνση, την ενθάρρυνση και τη στήριξή τους, αλλά κυρίως για την αγάπη, την κατανόηση και την υπομονή τους και ένα μεγάλο συγγνώμη για τις στιγμές που στέρησα από εμάς.

Τέλος, θα ήθελα να αναφερθώ ιδιαίτερα και να εκφράσω τη βαθιά μου ευγνωμοσύνη στη Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού Α.Ε. και συγκεκριμένα στη Διεύθυνση Παραγωγής, στη Διεύθυνση Εκμετάλλευσης Θερμοηλεκτρικών Σταθμών, στη Διεύθυνση Εκπαίδευσης και στη Διεύθυνση του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού Πτολεμαΐδας, διότι με εμπιστεύτηκαν και μου έδωσαν τη δυνατότητα της συμμετοχής στα Μεταπτυχιακά Προγράμματα της Επιχείρησης σε θεματικά πεδία που την ενδιαφέρουν, γεγονός καθοριστικό για την πραγματοποίηση και την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο κύριος σκοπός της μελέτης είναι η διερεύνηση και η ολοκληρωμένη ανάλυση της εφαρμογής της καρβουόδραζίδης σε συνδυασμό με διάφορα αλκαλοποιητικά μέσα καθώς και η επιλογή του πιο κατάλληλου από αυτά για τη βελτίωση της προστασίας από διάβρωση των κυκλωμάτων νερού-ατμού των Μονάδων I, II και III του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας μέσω της κατεργασίας νερού με αυτά τα χημικά. Η ιδιότητα της καρβουόδραζίδης να προστατεύει τα κυκλώματα λεβήτων από διάβρωση βασίζεται σε δύο δράσεις (άμεση και έμμεση) δέσμευσης του οξυγόνου και σε μια τρίτη παθητικοποίησης (κάλυψη της επιφάνειας των μετάλλων με ένα προστατευτικό στρώμα σταθερού οξειδίου) [1]. Η επίτευξη του παραπάνω στόχου πραγματοποιείται σε τέσσερις φάσεις ως εξής:

1. Παρακολούθηση και ανάλυση παραμέτρων μετρήσεων και ποιοτικών χαρακτηριστικών νερού-ατμού των κυκλωμάτων λέβητα κατά την αλλαγή του καθιερωμένου τρόπου κατεργασίας με την αρχική εφαρμογή της καρβουόδραζίδης σε συνδυασμό με την αμμωνία ως αλκαλοποιητικό μέσο. Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτής της εφαρμογής στην κατάσταση των αυλών των λεβήτων και στην απόδοση των Μονάδων.
2. Παρακολούθηση και ανάλυση παραμέτρων μετρήσεων και ποιοτικών χαρακτηριστικών νερού-ατμού των κυκλωμάτων λέβητα κατά την συνέχιση της εφαρμογής της καρβουόδραζίδης και της αλλαγής του αλκαλοποιητικού μέσου με τη χρήση ενός μίγματος δύο αμινών, την μεθοξυπροπυλαμίνη και την αιθανολαμίνη. Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτής της εφαρμογής.
3. Το ίδιο με το παραπάνω αλλά με άλλο αλκαλοποιητικό μέσο και συγκεκριμένα ένα μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης.
4. Αξιοποίηση της εμπειρίας που προκύπτει από την εφαρμογή των προσθέτων των προηγούμενων δοκιμών για την προσαρμογή της δοσολογίας τους ανάλογα με τις ανάγκες και τις ιδιαιτερότητες κάθε Μονάδας έτσι ώστε να παρέχεται η βέλτιστη προστασία από διάβρωση με την παράλληλη επίτευξη της σταθερής και συνεχούς τροφοδοσίας των προσθέτων με ταυτόχρονη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος σε επιθυμητά επίπεδα.

Κατά τη διάρκεια και των τεσσάρων φάσεων είναι απαραίτητη η διεξαγωγή αντίστοιχων ερευνητικών δραστηριοτήτων ως εξής:

- Συγκέντρωση των απαραίτητων στοιχείων για την τοξικότητα, τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των προσθέτων και την επίδρασή τους στο κύκλωμα
- Συγκέντρωση των απαραίτητων στοιχείων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και της κατανάλωσης προσθέτων σε ημερήσια βάση
- Όλα τα υπόλοιπα στοιχεία που απαιτούνται για τον έλεγχο και τη ρύθμιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος νερού-ατμού λεβήτων
- Στατιστικά στοιχεία για την εξέλιξη της συχνότητας εμφάνισης διαρροών στους αυλούς των λεβήτων
- Στοιχεία για τον έλεγχο της κατάστασης των εσωτερικών επιφανειών διάφορων σημείων των δικτύων

- Στοιχεία κόστους των δοκιμών
- Διεξαγωγή αναλύσεων προσδιορισμού διάφορων μεγεθών που επηρεάζονται από την προσθήκη αυτών των χημικών
- Επεξεργασία όλων αυτών των στοιχείων

Εκτός από τη δράση για προστασία από διάβρωση η χρήση της καρβουδραζίδης έχει αποκτήσει ενδιαφέρον λόγω του γεγονότος ότι η υδραζίνη που χρησιμοποιείται ευρέως μέχρι σήμερα στους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς ως δεσμευτικό οξυγόνου, συμπεριλήφθηκε στις λίστες των χημικών ουσιών που θεωρούνται ύποπτες για καρκινογέννηση [18],[20], οπότε τίθεται θέμα διερεύνησης δυνατοτήτων αντικατάστασής της με άλλα χημικά λιγότερο επικίνδυνα.

Επιπλέον η επιλογή του πιο κατάλληλου αλκαλοποιητικού μέσου παρουσιάζει σημασία διότι πρέπει να βρεθεί αυτό που να έχει τη δυνατότητα διατήρησης του βέλτιστου ΡΗ σε όλα τα σημεία του δικτύου και παράλληλα σε συνδυασμό με την καρβουδραζίδα να επιτυγχάνονται τα καλύτερα αποτελέσματα σε ότι αφορά στις παραμέτρους ποιότητας του νερού των κυκλωμάτων όπου προστίθενται. Σημειώνεται εδώ ότι στην περίπτωση στροβίλων υψηλής πίεσης είναι σημαντική η προστασία στις περιοχές πρώτης συμπύκνωσης (κοινώς γνωστές ως ζώνη Wilson) όπου τα οργανικά οξέα χαμηλής πτητικότητας που τυχόν υπάρχουν στο δίκτυο δημιουργούν όξινες συνθήκες.

Η παρούσα εργασία, με τα στοιχεία που παρέχει μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη της σχετικής τεχνογνωσίας δεδομένου ότι δεν υπάρχουν ακόμη διεθνώς αναγνωρισμένες οδηγίες εφαρμογής αυτών των προσθέτων [88].

3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΤΟ ΤΡΕΧΟΝ ΕΠΙΠΕΔΟ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΓΝΩΣΙΑΣ

3.α ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

3.α.1 Η διαβρωτικότητα του νερού

Τα μέταλλα έχουν την ιδιότητα όταν βρίσκονται σε επαφή με το νερό να παρουσιάζουν μια τάση για διάλυση, η γνωστή ηλεκτροδιαλυτική τάση η οποία προκαλεί τη διάβρωσή τους. Επιπλέον μπορούν να αντιδράσουν με διάφορες ουσίες που βρίσκονται διαλυμένες στο νερό με αποτέλεσμα επίσης τη διάβρωσή τους [24]. Τα κυκλώματα ατμού - νερού των Μονάδων ατμοπαραγωγής αποτελούνται από κράματα μετάλλων όπου κυριαρχούν ο σίδηρος και ο χαλκός, οπότε έχει ιδιαίτερη σημασία το φαινόμενο της διάβρωσής τους και ο έλεγχος αυτού, καθώς και των παραγόντων που το επηρεάζουν.

3.α.2 Προστασία από διάβρωση – παθητικοποίηση μετάλλων

Αυτό το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα σημαντικό διότι δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν τα μέταλλα και τα κράματά τους ως υλικά κατασκευής λεβήτων, στροβίλων, ψυγείων, κ.τ.λ. [26].

Η παθητικοποίηση των μετάλλων είναι η κάλυψη της επιφάνειάς τους με ένα προστατευτικό στρώμα σταθερού οξειδίου. Σε αυτές τις συνθήκες η ταχύτητα της διάβρωσης ελαττώνεται σε πολύ μικρές τιμές.

Αυτό το στρώμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό, πυκνό, συμπαγές (χωρίς πόρους) και με καλή πρόσφυση έτσι ώστε να απομονώνει το μέταλλο από το διαβρωτικό περιβάλλον. Διαφοροποιείται από το βασικό μέταλλο λόγω του χρώματός του, π.χ., για τους χάλυβες, το προστατευτικό στρώμα αποτελείται από το μαγνητίτη (Fe_3O_4) το οποίο έχει μαύρο χρώμα.

Η παθητικοποίηση των μετάλλων του κυκλώματος νερού - ατμού λεβήτων πραγματοποιείται με το σχηματισμό των προστατευτικών στρωμάτων των πιο σταθερών οξειδίων χαμηλότερου βαθμού οξειδωσης όπως του τεταρτοξειδίου του σιδήρου (Fe_3O_4) και του οξειδίου του μονοσθενή χαλκού (Cu_2O), σύμφωνα με αντιδράσεις που θα αναφερθούν παρακάτω.

3.α.3 Αντιδράσεις του σιδήρου με το οξυγόνο

Όταν ο σίδηρος έρχεται σε επαφή με το νερό αντιδρά με το οξυγόνο που βρίσκεται διαλυμένο σε αυτό και κάτω από ευνοϊκές συνθήκες και ανάλογα με αυτές σχηματίζει διάφορα οξείδια όπως:

α) FeO (Βουσίτης). Για το σχηματισμό αυτού του οξειδίου απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και γενικά μεγάλες καταπονήσεις του υλικού. Το οξείδιο αυτό δεν αποτελεί προστατευτικό στρώμα.

β) Fe_2O_3 (Αιματίτης). Ένα ακόμη οξειδίο του σιδήρου χωρίς προστατευτικές ικανότητες.

γ) Fe_3O_4 (Μαγνητίτης). Σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από $150\text{ }^\circ\text{C}$) και δημιουργεί ένα προστατευτικό, συμπαγές και προσκολλημένο στην επιφάνεια αυλών στρώμα του οποίου ο σχηματισμός δίνει τη δυνατότητα χρήσης του χάλυβα ως κατασκευαστικό υλικό λεβήτων.

3.α.4 Αντιδράσεις του σιδήρου με το νερό

Εκτός από το σχηματισμό των παραπάνω οξειδίων ο σίδηρος, όταν βρίσκεται σε επαφή με το νερό, αντιδρά με αυτό σχηματίζοντας υδροξειδία. Π.χ. σε θερμοκρασίες μικρότερες των $150\text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζεται το υδροξείδιο του δισθενή σιδήρου σύμφωνα με την αντίδραση:



Αυτό το υδροξείδιο έχει μειωμένη διαλυτότητα και επικάθεται υπό μορφή σκόνης κόκκινου χρώματος το οποίο δεν προσκολλάται στην επιφάνεια. Δεν είναι χημικά σταθερό και γι' αυτό έχει την τάση του μετασχηματισμού σε άλλη ενεργειακά σταθερή ένωση, δηλαδή σε υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες των $100\text{ }^\circ\text{C}$) διασπάται σχηματίζοντας μαγνητίτη σε προστατευτικό στρώμα (αντίδραση Schikorr) ως εξής :



Αν το νερό περιέχει οξυγόνο αυτό αντιδρά με το υδροξείδιο του δισθενή σιδήρου μετατρέποντάς το σε υδροξείδιο του τρισθενή σιδήρου. Αυτό είναι αδιάλυτο σε νερό και επικάθεται στην επιφάνεια οδηγώντας σε συνεχή διάβρωση διότι δεν δημιουργείται πια το προστατευτικό στρώμα του μαγνητίτη:



3.α.5 Ο μαγνητίτης – δημιουργία, παράγοντες που επηρεάζουν το πάχος επίστρωσής του

Ο Μαγνητίτης είναι μια ένωση πολύ πιο σταθερή από το $\text{Fe}(\text{OH})_2$ και σχηματίζεται από αυτό σύμφωνα με την αντίδραση Schikorr όπως αναφέρθηκε παραπάνω απουσία οξυγόνου στο νερό. Επιπλέον, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $150\text{ }^\circ\text{C}$ ο σίδηρος αντιδρά απευθείας με το νερό και σχηματίζεται μαγνητίτης σύμφωνα με την αντίδραση:



3.α.5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν το πάχος της επίστρωσης του μαγνητίτη:

α) Η ποιότητα του υλικού
Γενικά οι κοινοί χάλυβες σχηματίζουν ένα παχύ στρώμα μαγνητίτη, ενώ οι χάλυβες με ευγενείς προσμίξεις (κράμα) λεπτό στρώμα.

β) Η θερμοκρασία
Η ανάπτυξη της επίστρωσης του μαγνητίτη εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι ανάλογη προς αυτή.

γ) Η διάρκεια λειτουργίας του λέβητα

Το πάχος του στρώματος είναι ανάλογο προς το χρόνο λειτουργίας του λέβητα.

Ο υπολογισμός του πάχους της επίστρωσης του μαγνητίτη γίνεται με το γενικό τύπο:

$$d^2 = K \times t$$

d – Πάχος

t - Χρόνος

K – Συντελεστής που εξαρτάται από την ποιότητα του υλικού και τη θερμοκρασία

3.α.5.2 Αιτίες που προκαλούν την καταστροφή της προστατευτικής επίστρωσης μαγνητίτη

Είναι αξιοσημείωτο ότι το στρώμα του μαγνητίτη δεν έχει ελαστικότητα όπως ο χάλυβας και σπάει με ευκολία όταν καταπονείται (π.χ. κατά τις εκκινήσεις και κρατήσεις του λέβητα). Είναι αυτονόητο ότι το σπάσιμο αυτό της επίστρωσης θα γίνει ευκολότερα όσο πιο παχιά είναι, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται μεγάλες ποσότητες από λέπια μαγνητίτη που μεταφέρονται και αποτίθενται. Ταυτόχρονα το υλικό από το χάλυβα καταναλώνεται για το σχηματισμό μιας νέας επίστρωσης μαγνητίτη. Για τους λόγους αυτούς είναι απαραίτητο το πάχος του στρώματος μαγνητίτη να βρίσκεται υπό έλεγχο.

Σε γενικές γραμμές όταν καταστρέφεται η προστατευτική στρώση του μαγνητίτη ξεκινά το φαινόμενο της διάβρωσης.

Οι αιτίες που προκαλούν την καταστροφή της επίστρωσης του μαγνητίτη είναι πολλές και εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως είναι ο σχεδιασμός κάθε λέβητα, οι συνθήκες θερμοκρασίας – πίεσης που επικρατούν σε αυτόν, ο τρόπος λειτουργίας του, η συχνότητα εκκινήσεων - κρατήσεων και η κατεργασία του νερού – ατμού.

3.α.6 Τύποι διάβρωσης

Οι διάφοροι τύποι διάβρωσης που παρουσιάζονται στους λέβητες ατμοπαραγωγής είναι οι εξής:

- Διάβρωση από Υπερθέρμανση
- Διάβρωση υπό φορτίο (On load corrosion)
- Διάβρωση Υδρογόνου
- Σχηματισμός αποθέσεων αλάτων
- Διάβρωση από Χλωριόντα
- Διάβρωση από Διοξειδίο του Άνθρακα
- Μηχανική διάβρωση (Erosion)
- Παρουσία του Χαλκού
- Διάβρωση από Οξυγόνο
- Διάβρωση από άλατα του Μαγνησίου
- Υδροξυλιακή Διάβρωση (Caustic Corrosion)
- Διάβρωση από φωσφορικά
- Διάβρωση από την πλευρά των καυσαερίων
- Διάβρωση λόγω χαμηλού PH
- Διάβρωση λόγω κόπωσης υλικού (Fatigue Corrosion)

- Διάβρωση υπό τάση (Stress Corrosion)
- Διάβρωση λόγω επιτάχυνσης της ροής (Flow-Accelerated Corrosion)
- Διάβρωση λόγω αστοχίας υλικού
- Διάβρωση λόγω αστοχίας συγκολλήσεων

Από όλους τους παραπάνω τύπους διάβρωσης των λεβήτων παρουσιάζονται αναλυτικά μόνο αυτοί στους οποίους θα γίνει αναφορά στη συνέχεια του κειμένου της παρούσας μελέτης:

1. Η Διάβρωση από Υπερθέρμανση
2. Η Διάβρωση υπό φορτίο (on load corrosion)
3. Η Διάβρωση Υδρογόνου
4. Ο Σχηματισμός αποθέσεων αλάτων
5. Η Διάβρωση από Χλωριόντα
6. Η Διάβρωση από Διοξείδιο του Άνθρακα
7. Η Μηχανική διάβρωση
8. Η Παρουσία του Χαλκού
9. Η Διάβρωση από Οξυγόνο

3.α.6.1 Διάβρωση από Υπερθέρμανση

Ο μαγνητίτης σε θερμοκρασίες πάνω από 570 °C γίνεται θερμικά ασταθής και αρχίζει να μεταβάλλεται σε βουσιτίτη και αιματίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο βουσιτίτης και ο αιματίτης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, δεν προστατεύουν το χάλυβα και επομένως το μέταλλο διαβρώνεται. Η δε επιστροφή του βουσιτίτη είναι πορώδης και εύθραυστη και για αυτό το λόγο σπάει εύκολα και μεταφέρεται με το ρεύμα του νερού για να αποθεθεί σε άλλα σημεία όπου ευνοείται η απόθεση και όπου πλέον θα παρατηρηθεί διάβρωση άλλου τύπου (π.χ. διάβρωση υπό φορτίο - on load corrosion).

3.α.6.2 Διάβρωση υπό φορτίο - on load corrosion

Το είδος αυτό της διάβρωσης οφείλεται σε αποθέσεις οξειδίων του σιδήρου. Σε σημεία όπου υπάρχουν μεγάλες θερμικές καταπονήσεις (περιοχή καυστήρων) και εφόσον οι αυλοί δεν ψύχονται επαρκώς (κακός σχεδιασμός) ή υπάρχει μεγάλη ατμοποίηση, αποτίθενται τα αιωρούμενα σε νερό στερεά (π.χ. τα οξείδια του σιδήρου). Αφού υπάρχει πια η εστία αποθέσεως αυτό ευνοεί και την παραπέρα απόθεση πρόσθετων αιωρούμενων οξειδίων. Η απόθεση συνεπάγεται τοπική υπερθέρμανση η οποία, με τη σειρά της, ευνοεί το σχηματισμό του μαγνητίτη προς το εσωτερικό του μετάλλου με αποτέλεσμα η μάζα των οξειδίων που αποτέθηκαν να αυξάνει προς το εσωτερικό και με το σχηματισμό πρόσθετου μαγνητίτη και ο χάλυβας να εξασθενεί στο σημείο εκείνο συνεχώς μέχρι τη διάρρηξή του.

3.α.6.3 Διάβρωση Υδρογόνου

Εκεί όπου σχηματίζεται μαγνητίτης παράγεται ως γνωστό υδρογόνο κατά την αντίδραση:



Ο ρυθμός της αντίδρασης του ατμού με το σίδηρο και κατά συνέπεια η παραγόμενη ποσότητα του υδρογόνου είναι χαμηλές σε θερμοκρασίες κάτω των 500 °C, αλλά πάνω από αυτή τη θερμοκρασία η ποσότητα του υδρογόνου είναι σημαντική. Στους λέβητες η δράση αυτήν περιορίζεται επειδή η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από το προστατευτικό στρώμα του μαγνητίτη.

Το υδρογόνο, όταν παράγεται σε μικρές ποσότητες δεν είναι απαραίτητα βλαβερό και ένα ποσοστό από αυτό διαχέεται στο νερό, ενώ ένα μικρό ποσοστό διεισδύει στο εσωτερικό του μετάλλου προς την θερμή πλευρά του αυλού (εστία).

Αν η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα με ρυθμό μεγαλύτερο του φυσιολογικού και η ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται είναι μεγάλη, τότε ένα μέρος από αυτό αντιδρά με το καρβίδιο του σιδήρου (το οποίο προσδίδει στο χάλυβα την ελαστικότητά του) σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:



σχηματίζοντας σίδηρο και μεθάνιο. Στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν, το μεθάνιο που δημιουργείται προκαλεί την έκρηξη του αυλού (κλατάρισμα).

3.a.6.4 Σχηματισμός αποθέσεων αλάτων

Στις μεγάλες Μονάδες ατμοπαραγωγής χρησιμοποιείται για το κύκλωμα του λέβητα αφαλατωμένο νερό υψηλής καθαρότητας. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν περιπτώσεις που, λόγω εισόδου ψυκτικού νερού από διαρροές, μπαίνουν στο κύκλωμα διάφορα άλατα που σχηματίζουν στη συνέχεια αποθέσεις σε διάφορα σημεία. Οι αποθέσεις αλάτων αποτελούνται κυρίως από άλατα του ασβεστίου (CaCO_3 , CaSO_4), πυριτικά, κ.α. και αποτελούν ένα μονωτικό στρώμα με αποτέλεσμα να υπερθερμαίνεται το σημείο εκείνο όπου υπάρχουν οι αποθέσεις και να καταστρέφεται ο μαγνητίτης.

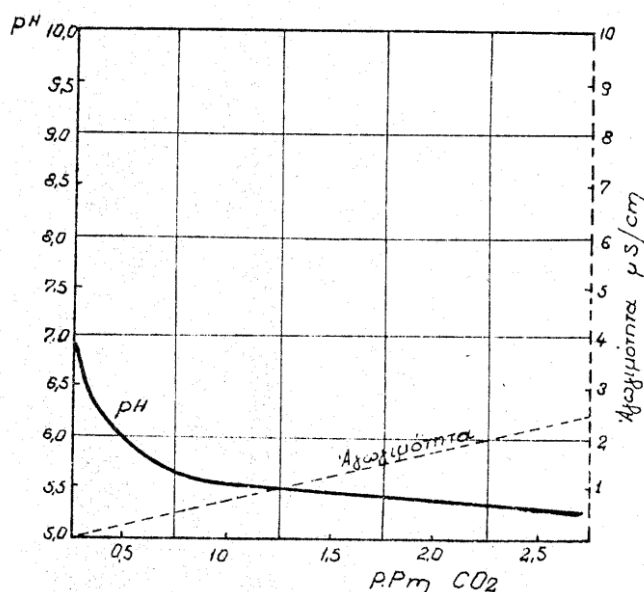
Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στη μεγάλη διαφορά των συντελεστών θερμικής αγωγιμότητας των εναποθεθειμένων αλάτων σχετικά με των αντίστοιχων του μαγνητίτη και του χάλυβα και συγκεκριμένα είναι 10 και 50 φορές αντίστοιχα μικρότερο.

3.a.6.5 Διάβρωση από Χλωριόντα

Όταν υπάρχουν χλωριόντα στο κύκλωμα τότε αντιδρούν με το μαγνητίτη και σχηματίζουν δισθενή και τρισθενή άλατα του σιδήρου (FeCl_2 και FeCl_3). Όταν αυτά επικάθονται στην επιφάνεια του μετάλλου και επειδή είναι ισχυρά διαβρωτικά συνεισφέρουν στην άμεση καταστροφή του αυλού.

3.a.6.6 Διάβρωση από το Διοξειδίο του Άνθρακα

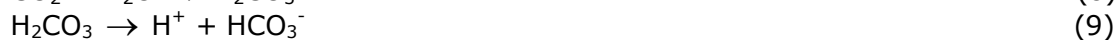
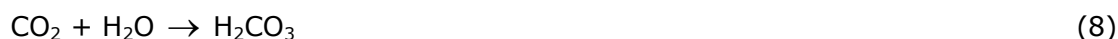
Η παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα στο νερό τροφοδοσίας οφείλεται είτε στην είσοδο του αέρα σε δεξαμενές που συγκοινωνούν με την ατμόσφαιρα, είτε σε διάσπαση ανθρακικών αλάτων που μπορεί να εισέλθουν στο νερό του λέβητα από εισροή ψυκτικού νερού (π.χ. από διαρροές του κυρίου ψυγείου). Η κύρια δράση του αφορά στην ελάττωση της τιμής του PH στο νερό αφού, κατά τη διάλυσή του, παράγεται ανθρακικό οξύ ενώ παράλληλα αυξάνει την αγωγιμότητα του νερού. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η επίδραση του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα στο PH και την αγωγιμότητα του νερού:



Σχήμα 1: ΡΗ και αγωγιμότητα του νερού με διαλυμένο CO₂ στους 20 °C [24]

Αντιδράσεις διάβρωσης από το Διοξείδιο του Άνθρακα (CO₂)

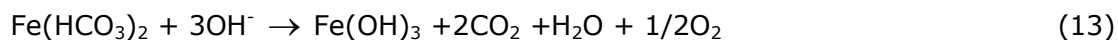
Η ελάττωση της τιμής του ΡΗ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού διάβρωσης σιδήρου. Ο μηχανισμός αυτής της διάβρωσης είναι ο εξής:



Μέρος του H₂CO₃ διασπάται ως εξής:



Τα υδροξύλια που σχηματίζονται δρουν με το όξινο ανθρακικό σίδηρο και παράγουν υδροξείδιο του σιδήρου, το οποίο στη συνέχεια διασπάται σε οξειδίο του τρισθενούς σιδήρου και νερό:

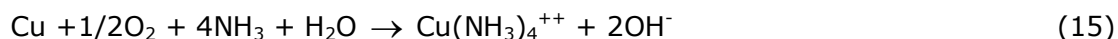


3.α.6.7 Μηχανική διάβρωση

Στα σημεία των αυλών όπου υπάρχουν καμπύλα τμήματα και γενικά σε θέσεις όπου επικρατούν ειδικές συνθήκες ροής παρουσιάζεται η μηχανική διάβρωση, η οποία όμως στην ουσία είναι ένας μόνιμος σχηματισμός και καταστροφή της επιστρώσης του μαγνητίτη. Όπως ήδη αναφέρθηκε η επιστρώση του μαγνητίτη είναι εύθραυτη. Σε ορισμένες θέσεις όπου προσκρούει το νερό, λαμβάνει χώρα η ρήξη της επιστρώσης και μεταφέρεται το οξειδίο με τη ροή. Στη θέση αυτήν που αποκαλύφθηκε η ελεύθερη επιφάνεια του μετάλλου ξεκινά άμεσα ο σχηματισμός μιας νέας στρώσης μαγνητίτη για να καταστραφεί και αυτή με τη σειρά της και να απομακρυνθεί. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι την ολική καταστροφή του αυλού σε εκείνο το σημείο.

3.α.6.8 Η παρουσία του Χαλκού

Στα κυκλώματα μικτής μεταλλουργίας (όπου συνυπάρχουν τα κράματα σιδήρου και χαλκού), όπως είναι τα κυκλώματα ορισμένων Μονάδων Ατμοηλεκτρικών Σταθμών, ο χαλκός προέρχεται από τους αυλούς των συμπυκνωτών και προθερμαντών. Η παρουσία του οξειγόνου στο νερό τροφοδοσίας προκαλεί τη διάβρωση των κραμάτων χαλκού σε συνδυασμό με την παρουσία αμμωνίας σύμφωνα με την αντίδραση:



Επομένως μια μικρή δόση αμμωνίας ευνοεί τα κράματα του χαλκού αλλά επηρεάζει αρνητικά τα κράματα του σιδήρου (χαμηλό PH), ενώ μια μεγάλη δόση έχει αντίστοιχα αντίθετη δράση. Γι' αυτό το λόγο στα κυκλώματα μικτής μεταλλουργίας η ποσότητα της αμμωνίας πρέπει να ελέγχεται αυστηρά.

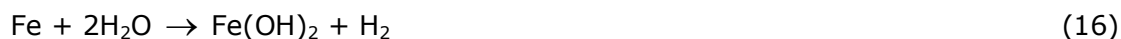
Εφόσον ο χαλκός μεταφέρεται σε μορφή ιόντων προκαλεί τη διάβρωση των αυλών του λέβητα, αλλά δεν συμβαίνει αυτό όταν μεταφέρεται σε μορφή οξειδίων. Επίσης, δεν είναι ακόμα διαπιστωμένο αν ο χαλκός σε μεταλλική μορφή είναι υπαίτιος για τη διάβρωση. Είναι γεγονός όμως ότι ο χαλκός σε μεταλλική μορφή (ροζ βελονάκια) βρίσκεται διασκορπισμένος σ' ολόκληρη την επιφάνεια του μαγνητίτη. Συγκεντρώνεται στις μικρές κοιλότητες που υπάρχουν στην επιφάνεια των αυλών και δεν είναι ξεκαθαρισμένο αν αυτός είναι υπαίτιος για τη διάβρωση ή απλώς μεταφέρθηκε και αποτέθηκε εκεί. Είναι όμως σίγουρο ότι οι μεγάλες συγκεντρώσεις χαλκού στο νερό τροφοδοσίας προκαλούν τη διάβρωση των αυλών του λέβητα. Ακόμα, όταν ο χαλκός βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να μεταφέρεται με τον ατμό και να αποτίθεται στα πτερύγια του στροβίλου.

3.α.6.9 Διάβρωση από οξυγόνο

3.α.6.9.1 Αντιδράσεις διάβρωσης από οξυγόνο

Όπως είναι γνωστό το οξυγόνο είναι διαλυτό στο νερό και η διαλυτότητά του αυξάνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας και την αύξηση της πίεσης. Στο κύκλωμα του τροφοδοτικού νερού του λέβητα, το οξυγόνο εισρέει μέσω του συμπληρωματικού νερού που είναι κορεσμένο σε οξυγόνο αλλά και από εισροές αέρα στα μέρη του κυκλώματος που είναι υπό κενό.

Ο μηχανισμός αυτής της διάβρωσης είναι ο εξής (απαραίτητη προϋπόθεση το οξυγόνο να είναι διαλυμένο στο νερό):



Τα δύο αυτά οξείδια του σιδήρου αντιδρούν μερικώς και μεταξύ τους σχηματίζοντας μαγνητίτη:



Ο μαγνητίτης αντιδρά και ο ίδιος με το οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο αιματίτης είναι ένα οξειδίο πολύ λιγότερο συμπαγές από ότι ο μαγνητίτης και δεν προσφύεται σταθερά στην επιφάνεια του μετάλλου με αποτέλεσμα να μεταφέρεται με το ρεύμα του νερού. Στην επιφάνεια του αυλού παρουσιάζονται μικροί πόροι σαν τσιμπήματα βελόνας (Pittings).

3.α.6.9.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση από οξυγόνο

3.α.6.9.2.1 Το PH του νερού και η θερμοκρασία

Όσο χαμηλότερο είναι το PH του νερού, τόσο περισσότερο αυξάνει η διάβρωση από το οξυγόνο σε συνάρτηση και με τη θερμοκρασία. Ο ρυθμός διάβρωσης του σιδήρου από οξυγόνο σε θερμοκρασία 90 °C γίνεται 500 φορές μεγαλύτερος σε σχέση με τους 0 °C. Για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C η διάβρωση δεκαπλασιάζεται. Ο μεγαλύτερος ρυθμός διάβρωσης λαμβάνει χώρα στους 71 – 82 °C. Αυτό συμβαίνει όταν το νερό βρίσκεται σε ανοιχτό δοχείο και οφείλεται στο γεγονός ότι πάνω από τους 80 °C η διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό μειώνεται σημαντικά και φτάνει στο μηδέν στους 100 °C όταν το νερό βράζει. Έτσι, παρ' όλο που η θερμοκρασία επιτείνει τη διάβρωση πάνω από 80 °C, δεν υπάρχει πια το απαραίτητο οξυγόνο για να την προκαλέσει. Αντίθετα αν το δοχείο είναι κλειστό (π.χ. λέβητας), το οξυγόνο δεν μπορεί να διαφύγει και η διάβρωση αυξάνεται σημαντικότερα με τη θερμοκρασία.

3.α.6.9.2.2 Η παρουσία διοξειδίου του άνθρακα

Η διάβρωση από οξυγόνο παρουσία CO₂ επιταχύνεται διότι από τη δράση της διάβρωσης από CO₂ υπάρχει έκλυση οξυγόνου που θα δράσει και αυτό προσθετικά με τη σειρά του. Ο μηχανισμός της διάβρωσης από CO₂ αναφέρθηκε προηγουμένως.

3.α.6.9.3 Η απομάκρυνση του οξυγόνου

Η απομάκρυνση του οξυγόνου από το κύκλωμα του λέβητα επιτυγχάνεται με φυσική (μηχανική) και χημική απαερίωση.

Φυσική ή μηχανική απαερίωση

Ένας πρώτος απαεριωτής στο κύκλωμα είναι ο Κύριος Συμπυκνωτής όπου τα αέρια που δεν συμπυκνώνονται με τον ατμό αφαιρούνται με αντλίες κενού.

Στη συνέχεια γίνεται μια δεύτερη απαερίωση στην Τροφοδοτική Δεξαμενή (Storage) που λειτουργεί και σαν Απαεριωτής. Το νερό μέσα στην Τροφοδοτική Δεξαμενή οδηγείται με εγχυτήρες που το διαμερίζουν σε πολύ λεπτά σταγονίδια (spray) και ταυτόχρονα πραγματοποιείται έγχυση ατμού μέσα στο νερό. Με την εκκένωση και την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται περαιτέρω η συγκέντρωση του οξυγόνου.

Χημική απαερίωση

Η τελική απαερίωση πραγματοποιείται με χημικά μέσα. Στους λέβητες υψηλής πίεσης, από το 1950 χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για τη δέσμευση του οξυγόνου η υδραζίνη (N₂H₄). Πιο πρόσφατα εμφανίστηκαν στην αγορά και άρχισαν να χρησιμοποιούνται τα υποκατάστατα της υδραζίνης, στα οποία θα αναφερθούμε αναλυτικά παρακάτω.

3.β ΧΗΜΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ ΝΕΡΟΥ - ΑΤΜΟΥ ΤΩΝ ΛΕΒΗΤΩΝ ΑΤΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

3.β.1 Εισαγωγή

Η γνωστή μεθοδολογία για την προστασία από διάβρωση των κυκλωμάτων νερού ατμού λεβήτων περιέχει τις εξής διεργασίες:

- Εξευγενισμός του νερού (τροφοδοσίας και συμπλήρωσης) μέσω ιοντοεναλλαγής
- Απομάκρυνση των αερίων με απαερίωση (φυσική και χημική)
- Αύξηση του ΡΗ με την προσθήκη των αλκαλοποιητικών μέσων

3.β.2 Πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την προστασία από διάβρωση των λεβήτων

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την προστασία από διάβρωση των λεβήτων είναι τα εξής:

- Μονοβασικό Φωσφορικό Νάτριο
- Πολυφωσφορικά
- Μορφολίνη
- Υδραζίνη
- Αμμωνία

Οι κανόνες, οι εξισώσεις και οι θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί γι' αυτά τα πρόσθετα παρουσιάζονται στη σχετική βιβλιογραφία. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως διαλύματα σε διάφορες εμπορικές παραλλαγές.

3.β.3 Αξιολόγηση των χημικών κατεργασίας νερού λεβήτων

3.β.3.1 Γενικά

Υπάρχουν δύο κατηγορίες χημικών κατεργασίας νερού λεβήτων:

- Δεσμευτικά οξυγόνου
- Αλκαλοποιητικά μέσα

Στο εμπόριο κυκλοφορούν πολλά προϊόντα που περιέχουν αυτά τα χημικά ή τα μίγματά τους με πολλές ονομασίες. Πριν την εφαρμογή αυτών των προϊόντων θα πρέπει να εξεταστούν προσεκτικά οι ιδιότητές τους και να ελεγχθούν στοιχεία από προγενέστερη εφαρμογή του καθενός.

3.β.3.2 Τα κριτήρια αξιολόγησης των χημικών κατεργασίας νερού λεβήτων

Για να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα εφαρμογής ενός χημικού κατεργασίας νερού λεβήτων θα πρέπει να εξεταστούν διάφορα στοιχεία σχετικά με τη χημική του συμπεριφορά και την αναλυτική επίδρασή του στο κύκλωμα, τα προϊόντα διάσπασης, τη διάβρωση των υλικών του κυκλώματος, τις αποθέσεις που μπορεί να δημιουργηθούν κ.α.. Παρουσιάζονται παρακάτω τα κριτήρια αξιολόγησης των χημικών κατεργασίας νερού λεβήτων του EPRI (Electric Power Research Institute) [3]:

- Η υδροθερμική σταθερότητα του κυκλώματος
- Η κινητική των αντιδράσεων
- Τα προϊόντα διάσπασης και η επίδρασή τους
- Η παρακολούθηση και ο έλεγχος
- Η τοξικότητα του προϊόντος, των προϊόντων διάσπασης, των αποθέσεων
- Η επίδραση στο ΡΗ, στην αγωγιμότητα, στη συγκέντρωση σιδήρου και χαλκού
- Η σταθερότητα του προϊόντος κατά την αραίωση και την αποθήκευσή του
- Η διαλυτότητα και η πτητικότητα του προϊόντος και των προϊόντων διάσπασης
- Η συμπεριφορά των αποθέσεων (αποθέσεις σε αναθερμαντές, υπερθερμαντές, στροβίλους, κόλλημα βαλβίδων)
- Η συμπεριφορά σε συνθήκες μικρής ή μεγάλης διάρκειας συντήρησης ή κατά την εκκίνηση (διάσπαση – σχηματισμός οξέων, δημιουργία αποθέσεων, κ.τ.λ.) [3].

3.β.4 Δεσμευτικά Οξυγόνου και η εφαρμογή της καρβουδραζίδης

3.β.4.1 Εισαγωγή

Ο έλεγχος του διαλυμένου οξυγόνου έχει ιδιαίτερη σημασία για την καλή λειτουργία ενός κυκλώματος λέβητα. Η μηχανική απαερίωση μειώνει το οξυγόνο σε πολύ χαμηλά επίπεδα (7-40 ppb), συναρτήσε των προδιαγραφών του εξοπλισμού απαερίωσης. Το υπόλοιπο οξυγόνο πρέπει να απομακρυνθεί χημικά.

Βασικά υπάρχουν δύο τύποι χημικών που δεσμεύουν το οξυγόνο, αυτοί που παρέχουν και παθητικοποίηση και δέσμευση οξυγόνου και αυτοί που είναι μόνο δεσμευτές οξυγόνου. Η βελτιστοποίηση της προστασίας από διάβρωση ενός δεσμευτή οξυγόνου πραγματοποιείται μέσω εφαρμογής ενός προγράμματος παθητικοποίησης [7].

Τα προγράμματα παθητικοποίησης βασίζονται στην εφαρμογή της υδραζίνης και των υποκατάστατων της. Λόγω της επικινδυνότητας της υδραζίνης (συμπεριλαμβάνεται στις λίστες χημικών υπόπτων για καρκινογέννηση) προωθούνται τελευταία τα υποκατάστατά της που παρέχουν και δέσμευση οξυγόνου και παθητικοποίηση μετάλλων και είναι πιο ασφαλή στη χρήση.

3.β.4.2 Η Υδραζίνη

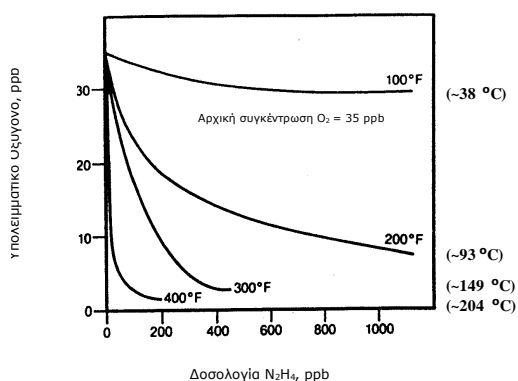
Η υδραζίνη είναι ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο που αντιδρά με το διαλυμένο στο νερό οξυγόνο στις συνθήκες που επικρατούν στο λέβητα και παράγει νερό και αδρανές άζωτο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο ρυθμός της αντίδρασης υδραζίνης – οξυγόνου αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά και καταλύεται από ίχνη μεταλλικών αλάτων (π.χ. CuSO_4).

Η αντίδραση της Υδραζίνης με το Οξυγόνο συναρτήσκει της θερμοκρασίας

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει την επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της αντίδρασης υδραζίνης με το οξυγόνο. Φαίνεται ότι η υδραζίνη αντιδρά αργά με το διαλυμένο οξυγόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά. Σημειώνεται ότι η υδραζίνη διασπάται θερμικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 200 °C και στους 315 °C μετατρέπεται ουσιαστικά σε αμμωνία, άζωτο και υδρογόνο.



Σχήμα 2: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της αντίδρασης υδραζίνης με το οξυγόνο (χρόνος 0,83 min σε αυλό από κοινό χάλυβα) [12].

Η παθητικοποίηση των μεταλλικών επιφανειών του λέβητα

Η υδραζίνη ως αναγωγικό μέσο, όταν υπάρχει σε περίσσεια έναντι του οξυγόνου στο νερό του λέβητα, είναι ικανή να ανάγει τα οξειδία ορισμένων μετάλλων σε οξειδία χαμηλότερου βαθμού οξειδωσης όπως το Fe_2O_3 σε Fe_3O_4 και το CuO σε Cu_2O . Η ιδιότητα αυτή της υδραζίνης θεωρείται ως ένα σημαντικό πλεονέκτημα επειδή τα κατώτερα οξειδία είναι πιο σταθερά και προστατεύουν καλύτερα τα αντίστοιχα μέταλλα (παθητικοποίηση) [12].

3.β.4.3 Χημικά Υποκατάστατα της Υδραζίνης

3.β.4.3.1 Γενικά

Από την εισαγωγή της το 1950 η Υδραζίνη ήταν το πιο δημοφιλές χημικό για την απομάκρυνση του υπολειμματικού οξυγόνου από το νερό λεβήτων των ατμοηλεκτρικών Σταθμών. Η Υδραζίνη έχει το πλεονέκτημα ότι τα προϊόντα διάσπασής της είναι πτητικά και δεν προσθέτει διαλυμένα στερεά στο κύκλωμα του λέβητα. Συνεχίζει να χρησιμοποιείται παρόλο που είναι τοξική (συμπεριλαμβάνεται στις λίστες χημικών υπόπτων για καρκινογέννηση). Τα τελευταία χρόνια έχει επικεντρωθεί το ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων δεσμευτών οξυγόνου και κατά συνέπεια έχουν εκπονηθεί κάποιες μελέτες που συγκρίνουν τα διάφορα χημικά

υποκατάστατα της Υδραζίνης όπως αυτήν της CEGB (Central Electrical Generating Board -UK) [13] που θα αναφερθεί παρακάτω.

Οι δοκιμές έγιναν σε έναν λιγνιτικό Σταθμό που διαθέτει λέβητες τυμπάνου που λειτουργούν στους 340 °C (146 bars), προθερμαντές χαμηλής και υψηλής πίεσης και σύστημα απαερίωσης.

Η μελέτη λαμβάνει υπόψη πέντε χημικά ως πιθανά υποκατάστατα της Υδραζίνης. Λεπτομέρειες σχετικές με την ονομασία τους, τα χαρακτηριστικά τους και τη δοσολογία τους για τη δέσμευση του οξυγόνου αποτυπώνονται στον παρακάτω πίνακα [13]:

Πίνακας 1: **Σύγκριση διάφορων δεσμευτών οξυγόνου**

Δεσμευτής οξυγόνου	Μοριακό βάρος	Βάρος Δεσμευτή στο εμπορικό προϊόν, %	Συνιστώμενη δοσολογία από τον προμηθευτή	
			mg Δεσμευτή ανά mg Οξυγόνου	Αναλογία, mole Δεσμευτή: Οξυγόνου
Υδραζίνη	32,02	35	1,0	1
Καρβουϋδραζίδη	90,09	6	1,4	0,5
Διαιθύλο υδροξυλαμίνη	89,14	25	3,0	1
Μεθύλοαιθύλο κετοξίμη	87,12	100	5,4	2
Υδροκινόνη	110,11	12	12	3,5
Ερυθροβικό Οξύ (άλας αμμονίου)	176,13	25	11	2

Για λειτουργικούς λόγους η επιλογή των χημικών για πλήρη δοκιμή σε εργασιακή κλίμακα περιορίστηκε σε δύο από τους πέντε δεσμευτές οξυγόνου και συγκεκριμένα σε αυτούς που χρειαζόταν τη μικρότερη δοσολογία, η καρβουϋδραζίδη και η καταλυτική Διαιθύλο Υδροξυλαμίνη (DEHA).

3.β.4.3.2 Τα κριτήρια που λήφθηκαν υπόψη για την αξιολόγηση των δεσμευτών οξυγόνου

Για την αντικειμενική αξιολόγηση των υπό εξέταση χημικών πρέπει να ληφθούν υπόψη τόσο πρακτικοί όσο και τεχνικοί παράγοντες.

Πρακτικοί παράγοντες:

- Διαθεσιμότητα στην αγορά
- Κόστος
- Μεταχείριση και αποθήκευση
- Επικινδυνότητα για την υγεία
- Εξοπλισμός παρακολούθησης και ελέγχου δοσिमέτρησης

Τεχνικοί παράγοντες:

- Η ποσότητα του οξυγόνου που απομακρύνεται από το νερό
- Τα προϊόντα οξειδωσης και θερμικής διάσπασης που δημιουργούνται
- Αν αυτά τα προϊόντα έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στη λειτουργία του Σταθμού και η αντιμετώπισή τους.

3.β.4.3.3 Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα των δοκιμών όπως προκύπτουν από τη Μελέτη CEGB

- Η Καρβουδραζίδη έχει ένα ξεκάθαρο πλεονέκτημα σχετικά με την Υδραζίνη σε ότι αφορά την τοξικότητα και την ευκολία μεταχείρισής της διότι δεν συμπεριλαμβάνεται στις λίστες χημικών υπόπτων για καρκινογέννηση. Δεν είναι ιδιαίτερα πτητική και δεν ανιχνεύτηκε στον ατμό. Το διοξείδιο του άνθρακα που προκύπτει από την υδρόλυση ή την οξειδωσή της συγκρατείται ή απομακρύνεται κατά την απαερίωση σε μεγάλο ποσοστό.
- Το διάλυμα της καταλυτικής Διαιθύλο Υδροξυλαμίνης (DEHA) έχει τα ίδια πρακτικά πλεονεκτήματα σχετικά με την Υδραζίνη αλλά χρειάζεται σχεδόν διπλάσια ποσότητα για τη δέσμευση της ίδιας ποσότητας οξυγόνου από την αντίστοιχη της Καρβουδραζίδης. Το κύριο μειονέκτημα της όμως είναι ότι διασπάται στους προθερμαντές και στο λέβητα και παράγει οξικό οξύ. Κατά τη διάρκεια των δοκιμών, για να μετριάσουν οι επιπτώσεις του σχηματισμού του οξικού οξέος ήταν απαραίτητη η αύξηση της ποσότητας της αμμωνίας που προστίθεται ως αλκαλικό μέσο στο κύκλωμα.
- Το κύριο συμπέρασμα από αυτό το πρόγραμμα δοκιμών ήταν ότι η Καρβουδραζίδη εμφανίστηκε ως το πιο ελπιδοφόρο υποκατάστατο της Υδραζίνης για την κατεργασία του νερού λεβήτων. Είναι ένα αποτελεσματικό δεσμευτικό οξυγόνου, τα προϊόντα διάσπασής της δεν αποτελούν μια σοβαρή απειλή για τα υλικά του κυκλώματος και είναι πιο ασφαλής στη μεταχείριση από την Υδραζίνη.

3.β.4.4 Η εφαρμογή της καρβουδραζίδης

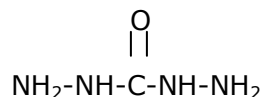
Η καρβουδραζίδη χρησιμοποιείται ευρέως στην Αμερική σε πάνω από 100 Σταθμούς. Στην Ευρώπη η καρβουδραζίδη εφαρμόζεται μερικώς μόνο σε κάποιες χώρες όπως η Ιταλία, η Φινλανδία, Ολλανδία, η Ιρλανδία, η Ισπανία, η Σουηδία και η Αγγλία.

Στην Ελλάδα η καρβουδραζίδη εφαρμόζεται για πρώτη φορά σε Μονάδες με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των πειραματικών Μονάδων. Η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στην αξιολόγηση της εφαρμογής της καρβουδραζίδης βάσει των στοιχείων που συγκεντρώθηκαν κατά την περίοδο των δοκιμών όπως η δοσολογία και η δέσμευση του οξυγόνου, τα στοιχεία παρακολούθησης και χημικών αναλύσεων των σχετικών παραμέτρων, τα προϊόντα διάσπασης, οι επιπτώσεις τους στη λειτουργία του κυκλώματος του λέβητα και ο τρόπος αντιμετώπισής τους. Γι' αυτό τον τελευταίο λόγο, στα επόμενα βήματα του προγράμματος δοκιμών πραγματοποιήθηκε η επιλογή του καταλληλότερου μέσου αλκαλοποίησης για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, που αποτελεί τη βελτιστοποίηση της τεχνικής εφαρμογής του προϊόντος.

3.β.4.5 Η Χημεία της Καρβουδραζίδης

3.β.4.5.1 Γενικά

Η καρβουδραζίδη είναι η εμπορική ονομασία της 1,3 Διαμινουρίας ή της διϋδραζίδης του ανθρακικού οξέος. Ο χημικός της τύπος είναι $(\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{CO}$ και η δομή της είναι η ακόλουθη:



Άλλα συνώνυμα: Καρβαζίδη, Καρβαζιδικό οξύ.

3.β.4.5.2 Η Καρβουδραζίδη ως παράγωγος Υδραζίνης

Η καρβουδραζίδη είναι παράγωγος της υδραζίνης. Η υδραζίνη (N_2H_4) χρησιμοποιήθηκε σε κυκλώματα λεβήτων νερού – ατμού των ατμοηλεκτρικών Σταθμών ως δεσμευτικό οξυγόνου για πάνω από πενήντα χρόνια. Η επιλογή της οφειλόταν κυρίως στο γεγονός ότι δεν συνεισφέρει διαλυμένα στερεά ή οργανικά παραπροϊόντα στο κύκλωμα του λέβητα.

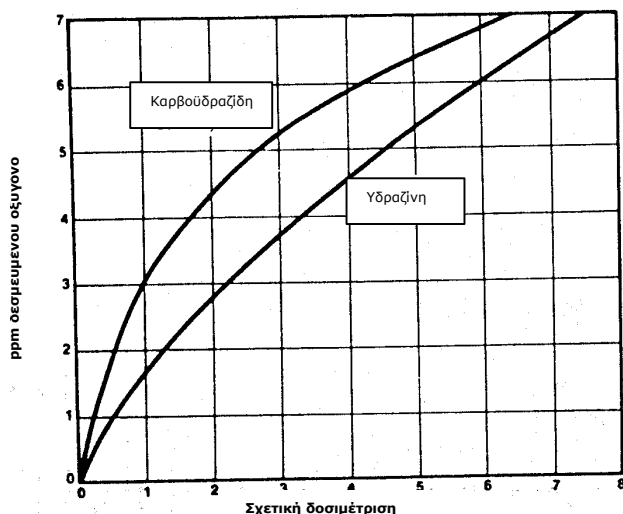
Το βασικό μειονέκτημα αυτού του προϊόντος είναι ότι συμπεριλαμβάνεται στις λίστες των ουσιών ύποπτες για καρκινογέννηση και ως εκ τούτου χρειάζεται ειδικά κλειστά συστήματα χειρισμών και τροφοδοσίας καθώς και ειδικά μέτρα προστασίας για το προσωπικό που το μεταχειρίζεται.

Ένα άλλο μειονέκτημα είναι οι μικροί ρυθμοί που επιτυγχάνονται κατά την αντίδρασή της με το οξυγόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες [12, 14].

3.β.4.5.3 Ιδιότητες της Καρβουδραζίδης συγκριτικά με τις αντίστοιχες της Υδραζίνης

Η καρβουδραζίδη βασίζεται στη χημεία και την τεχνολογία δέσμευσης οξυγόνου από την υδραζίνη και συγκριτικά διαθέτει τις παρακάτω ιδιότητες:

- είναι πιο ασφαλής διότι δεν συμπεριλαμβάνεται στις λίστες των επικίνδυνων υλικών και επομένως είναι πιο εύκολη η μεταχείρισή της.
- επιτυγχάνει μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης με το οξυγόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα [14] που αποτυπώνει την ικανότητα απομάκρυνσης του οξυγόνου από την καρβουδραζίδη συγκριτικά με την αντίστοιχη ικανότητα της υδραζίνης σε θερμοκρασία 57 °C. Παρατηρείται ότι η διαφορά μεγαλώνει με την αύξηση της σχετικής δοσिमέτρησης.



Σχήμα 3: Η ικανότητα απομάκρυνσης οξυγόνου της καρβουδραζίδης συγκριτικά με της υδραζίνης (θερμοκρασία συστήματος 57 °C) [14]

- όπως και η υδραζίνη, διαθέτει την ιδιότητα παθητικοποίησης των μεταλλικών επιφανειών και βελτιώνει την προστασία από διάβρωση των συστημάτων συμπυκνώματος – τροφοδοτικού νερού των κυκλωμάτων λεβήτων.

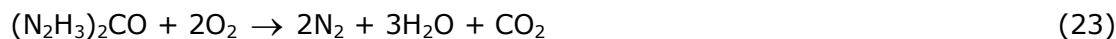
3.β.4.5.4 Προστασία από διάβρωση της καρβουδραζίδης

3.β.4.5.4.1 Αντιδράσεις δέσμευσης οξυγόνου

Ο βασικός λόγος χρήσης της καρβουδραζίδης είναι η ιδιότητα της να προστατεύει από διάβρωση τα κυκλώματα λεβήτων των Μονάδων ατμοπαραγωγής. Αυτή η ιδιότητα βασίζεται σε δύο δράσεις (άμεση και έμμεση) δέσμευσης του οξυγόνου και σε μια τρίτη παθητικοποίησης των μετάλλων ως εξής [2,14]:

Ως δεσμευτικό οξυγόνου:

α) Άμεση δέσμευση του οξυγόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στις θερμοκρασίες του κυκλώματος προθερμαντών χαμηλής πίεσης :



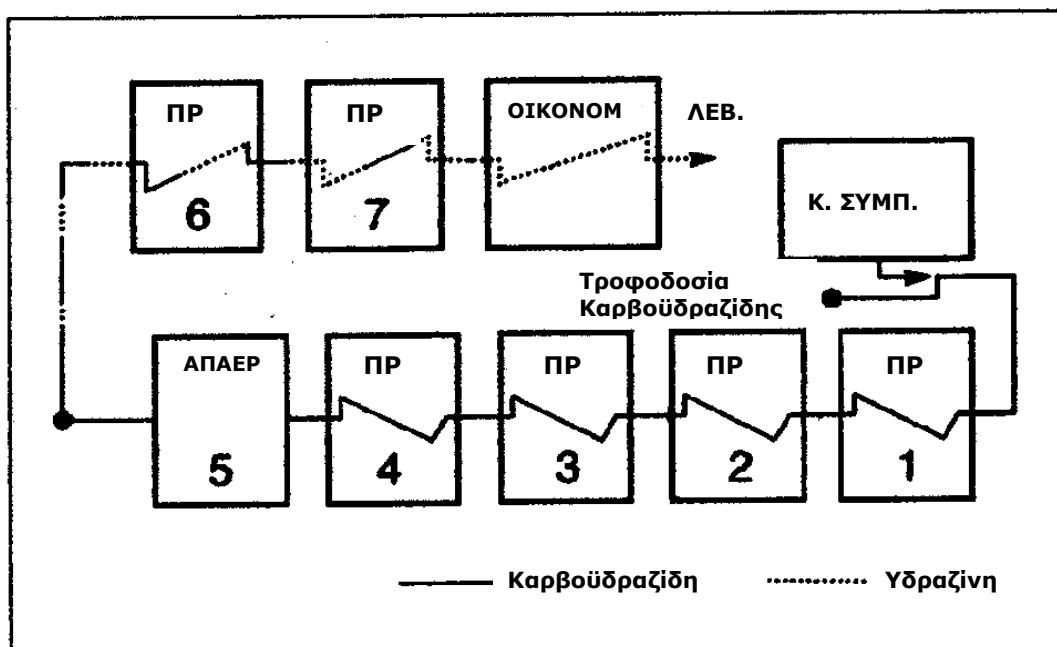
β) Έμμεση δέσμευση του οξυγόνου μέσω της Υδραζίνης (N_2H_4) που παράγεται από την αντίδραση με το νερό σε θερμοκρασίες πάνω από 275 F (135 °C):



3.β.4.5.4.2 Δέσμευση οξυγόνου σε διάφορα σημεία του κυκλώματος

Σημειώνεται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η δέσμευση του οξυγόνου επιτυγχάνεται από την ίδια την καρβουδραζίδα χωρίς να χρειαστεί η μετατροπή της σε υδραζίνη. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντιδράνε με το διαλυμένο οξυγόνο είτε η καρβουδραζίδα, είτε η υδραζίνη που προέρχεται από την μετατροπή της, είτε και οι

δύο και αυτό εξαρτάται από το χρόνο παραμονής στο σύστημα, από τη θερμοκρασία και από τις μεταλλουργικές ιδιότητες του συστήματος. Στο παρακάτω σχήμα [2,12] φαίνεται ένα τυπικό μοντέλο μετατροπής της καρβουδραζίδης σε υδραζίνη σε διάφορα σημεία του κυκλώματος του λέβητα:



ΠΡ - Προθερμαντής
 ΟΙΚΟΝΟΜ - Οικονομητήρας
 ΑΠΑΕΡ - Απαεριωτής
 Κ. ΣΥΜΠ. - Κύριος Συμπυκνωτής
 ΛΕΒ. - Λέβητας

Σχήμα 4: Το τυπικό μοντέλο μετατροπής της καρβουδραζίδης σε υδραζίνη σε διάφορα σημεία του κυκλώματος του λέβητα

Στις ζώνες με χαμηλές θερμοκρασίες, όπως είναι οι πρώτοι προθερμαντές και μέχρι τον Απαεριωτή, βρίσκεται καρβουδραζίδη η οποία, στη συνέχεια, αρχίζει να διασπάται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 135 °C, έτσι ώστε στους τελευταίους προθερμαντές, στον Οικονομητήρα και στον υπόλοιπο λέβητα βρίσκεται πια σε μορφή υδραζίνης. Επίσης η υδραζίνη διασπάται και αυτή θερμικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 200 °C και στους 315 °C έχει ουσιαστικά μετατραπεί σε αμμωνία, άζωτο και υδρογόνο σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



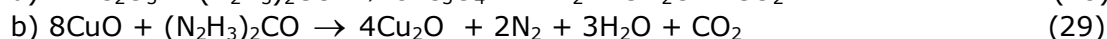
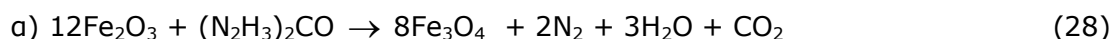
Ακολουθεί το συμπέρασμα ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 315 °C δεν υφίσταται πλέον στο κύκλωμα καμιά από τις δύο ουσίες.

3.β.4.5.4.3 Παθητικοποίηση μετάλλων

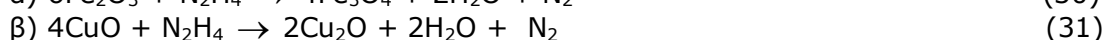
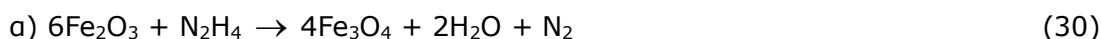
Η παθητικοποίηση των μετάλλων του κυκλώματος από καρβουδραζίδη επιτυγχάνεται με το σχηματισμό των προστατευτικών στρωμάτων των πιο

σταθερών οξειδίων χαμηλότερου βαθμού οξείδωσης, όπως του επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου και του οξειδίου του μονοσθενή χαλκού, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [2,14]:

Άμεσα ως καρβοϋδραζίδη:



Έμμεσα ως υδραζίνη:



Η καρβοϋδραζίδη έχει ανώτερες ιδιότητες όσον αφορά την παθητικοποίηση των μετάλλων. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η ικανότητα παθητικοποίησης διάφορων δεσμευτών οξυγόνου που προέκυψε κατά την εκτέλεση εργαστηριακών δοκιμών (αξιολόγηση βασισμένη στο πάχος, την σκληρότητα και το χρώμα της επίστρωσης των οξειδίων που δημιουργήθηκαν στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας) [2]:

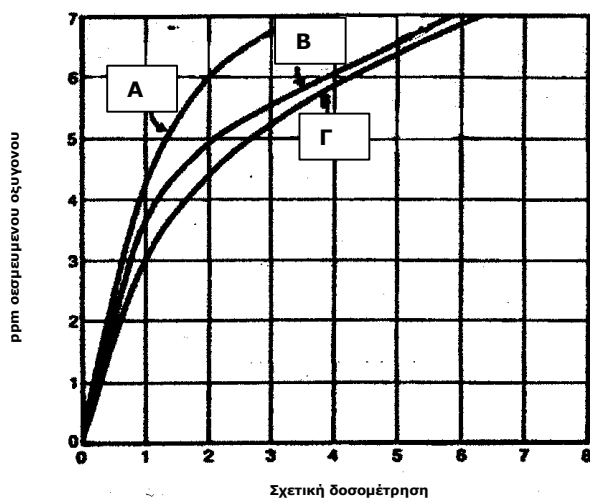
Πίνακας 2: **Ικανότητα παθητικοποίησης διάφορων δεσμευτών οξυγόνου (3 = το καλύτερο)**

Κατεργασία	Παρατηρήσεις*	Ικανότητα παθητικοποίησης
Τυφλό	Διάλυση του μετάλλου Κάποια διάβρωση	0
Υδροκινόνη	Διάλυση του μετάλλου, μικροί πόροι (pits) Δραστική διάβρωση	0
Διαιθύλο υδροξυλαμίνη	Γκρίζα χημική επίστρωση απόθεσης	1
Θειώδες άλας	Κάποια διάβρωση	2
Υδραζίνη	Ελαφρά παθητικοποίηση	2.5
Καρβοϋδραζίδη**	Ελαφρά παθητικοποίηση	3

* Αποτελέσματα μετά από 48 ώρες

** Καρβοϋδραζίδη ως εμπορικό προϊόν με ενεργό συστατικό την καρβοϋδραζίδη το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η επίδραση της καρβοϋδραζίδης στην προστασία από διάβρωση διάφορων μεταλλικών επιφανειών, όπως του χαλκού, του κοινού και του ανοξειδωτού χάλυβα [14]. Παρατηρείται ότι σε χαμηλή σχετική δοσιμέτρηση και σε ποσότητα απομακρυσμένου οξυγόνου έως 2 ppm (όπως η περίπτωση της παρούσας εφαρμογής), η επίδραση είναι σχεδόν ίδια και για τις τρεις κατηγορίες υλικών.



Σχήμα 5: Η επίδραση της καρβουδραζίδης στην προστασία από διάβρωση διάφορων μεταλλικών επιφανειών (στους 57 °C). A = Χαλκός, B = κοινός χάλυβας, Γ = ανοξειδωτος χάλυβας [14]

3.β.4.5.5 Παραπροϊόντα διάσπασης της καρβουδραζίδης

Κατά τη διάσπαση της καρβουδραζίδης απελευθερώνονται στο κύκλωμα νερού ενός λέβητα οι ουσίες που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3: **Η ποσότητα των παραπροϊόντων που απελευθερώνονται κατά τη διάσπαση της καρβουδραζίδης**

Παραπροϊόντα	Ποσότητα*, ρρb
TDS (Ολικά Διαλυμένα Στερεά)	7
Cl	0.014
SO ₄	0.034
SiO ₂	0.001
Na	0.062
NH ₃	20
CO ₂	26

* Η ποσότητα των παραπροϊόντων για τη διάσπαση 1 ρρb εμπορικού προϊόντος με ενεργό συστατικό την καρβουδραζίδα (5-7%) που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές (στοιχεία από το δελτίο δεδομένων του εμπορικού προϊόντος).

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι το σημαντικότερο παραπροϊόν είναι το CO₂ του οποίου ο διαβρωτικός χαρακτήρας είναι γνωστός. Για την αντιμετώπισή των επιπτώσεων του προγραμματίστηκε και δεύτερη περίοδος δοκιμών όπου εξετάστηκε η δυνατότητα αλλαγής αλκαλοποιητικού μέσου που, συγκριτικά με την αμμωνία που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε, διακρίνεται από την μεγαλύτερη αλκαλικότητα και την μικρότερη πτητικότητα και επομένως διαθέτει μεγαλύτερη ικανότητα εξουδετέρωσης του CO₂ (και γενικά όλων των οξέων) σε όλα τα σημεία του δικτύου.

Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι η καρβουδραζίδη δεν συνεισφέρει στο κύκλωμα οργανικές ουσίες (δεν αυξάνει το TOC – Total Organic Carbon – Ολικός Οργανικός Άνθρακας).

3.β.5 Η Εφαρμογή των Μέσων Αλκαλοποίησης

3.β.5.1 Η Πτητική Κατεργασία Νερού (All-Volatile Treatment - AVT)

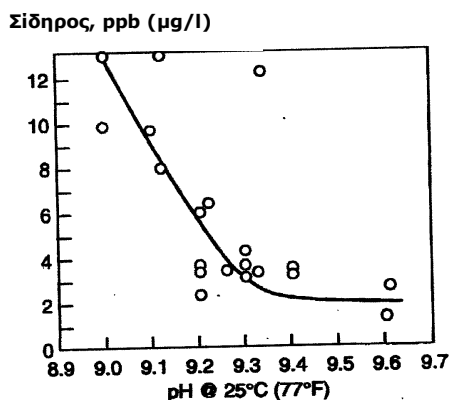
Για τους λέβητες υψηλής πίεσης μικτής μεταλλουργίας, το ΡΗ του τροφοδοτικού νερού πρέπει να έχει τιμή της τάξεως $9,0 \pm 0,2$. Μεγαλύτερη τιμή ΡΗ, ενώ θα ήταν ενδεδειγμένη για τα κράματα σιδήρου, θα είχε δυσμενή αποτελέσματα για τα κράματα χαλκού. Η ρύθμιση του ΡΗ στο τροφοδοτικό νερό για λέβητες πίεσεως πάνω από 60 Kg/cm^2 πραγματοποιείται με χρήση πτητικών αλκαλοποιητικών μέσων (All-Volatile Treatment – AVT ή Πτητική Κατεργασία).

Η μέθοδος της πτητικής κατεργασίας του νερού κυκλωμάτων λεβήτων ατμοπαραγωγής ξεκίνησε να εφαρμόζεται από το 1950 όταν έγιναν και οι απαραίτητες μετατροπές στο σχεδιασμό του εξοπλισμού για λέβητες υψηλής πίεσης. Εκείνο τον καιρό είχε γίνει αντιληπτό από τους ερευνητές ότι οποιαδήποτε στερεά πρόσθετα που δεν είναι διαλυτά στον ατμό οδηγούν στη δημιουργία των αποθέσεων στους αυλούς του κυκλώματος λέβητα ή στο στρόβιλο. Εφόσον τα στερεά αλκαλικά πρόσθετα αποδείχθηκαν απορριπτά, τα μόνα αποδεκτά χημικά γι' αυτό το σκοπό ήταν τα πτητικά αλκαλικά πρόσθετα όπως η αμμωνία, η μορφολίνη, η κυκλοεξυλαμίνη. Επειδή όμως οι θερμοκρασίες του ατμού σε λέβητες υψηλής πίεσης υπερβαίνουν τους 1000 F ($538 \text{ }^\circ\text{C}$) αποδείχθηκε γρήγορα ότι η αμμωνία ήταν το μόνο θερμικά σταθερό πρόσθετο κατάλληλο γι' αυτήν τη χρήση. Τα άλλα πρόσθετα, η μορφολίνη και η κυκλοεξυλαμίνη βρέθηκαν να είναι ακατάλληλα λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας διάσπασής τους ($330\text{-}340 \text{ }^\circ\text{C}$). Τα προϊόντα θερμικής διάσπασης της μορφολίνης που προσδιορίστηκαν ήταν το οξικό και μυρμηκικό οξύ και η αμμωνία, ενώ αυτά της κυκλοεξυλαμίνης ήταν η αμμωνία και καρβοξυλικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους [3].

3.β.5.2 Η αλκαλοποίηση κυκλωμάτων νερού – ατμού λεβήτων

3.β.5.2.1 Γενικά

Τα αφαλατωμένο νερό με το οποίο πραγματοποιείται η πλήρωση των κυκλωμάτων λεβήτων και στη συνέχεια η συμπλήρωση των απωλειών ολόκληρου του δικτύου, έχει στην έξοδο των Μονάδων Παραγωγής του, ΡΗ ίσον με 7,0. Για την προστασία των χαλύβδινων επιφανειών του κυκλώματος γίνεται αλκαλοποίηση μέχρι να αποκτήσει ΡΗ περίπου 9,0. Η ρύθμιση του ΡΗ γίνεται με την προσθήκη μιας αλκαλοποιητικής ουσίας. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η συγκέντρωση σιδήρου στην είσοδο του Οικονομητήρα σε συνάρτηση με το ΡΗ του νερού ενός χαλύβδινου κυκλώματος [3]. Μεγαλύτερη τιμή ΡΗ (π.χ. $>9,3$), ενώ θα ήταν πιο ενδεδειγμένη για τα κράματα σιδήρου, θα είχε δυσμενείς επιπτώσεις για τα κράματα χαλκού που υπάρχουν σε κυκλώματα μικτής μεταλλουργίας.

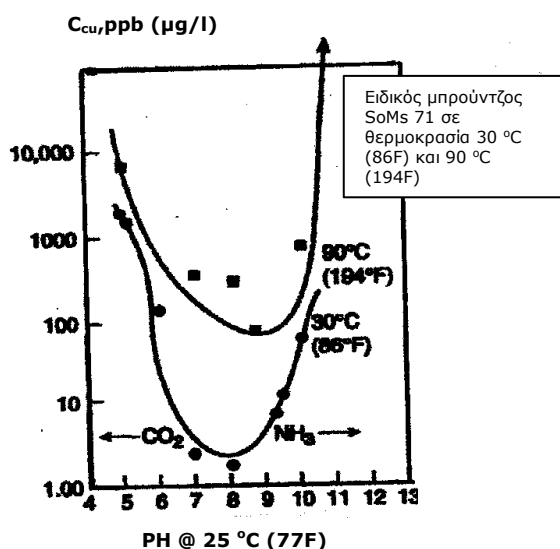


Σχήμα 6: Η συγκέντρωση σιδήρου στην είσοδο του Οικονομητήρα σε συνάρτηση με το PH του νερού ενός χαλύβδινου κυκλώματος [3]

3.β.5.2.2 Η Αμμωνία

Η επιλογή του μέσου αλκαλοποίησης εξαρτάται βασικά από την πίεση του λέβητα. Για τους λέβητες με πίεση πάνω από 60 Kg/cm^2 χρησιμοποιούνται πτητικά αλκαλοποιητικά μέσα, όπως είναι η αμμωνία ή ορισμένες αμίνες (π.χ. μορφολίνη, κυκλοεξυλαμίνη, υδραζίνη). Επειδή όμως σε θερμοκρασίες περίπου $330 - 340 \text{ }^\circ\text{C}$ αναφέρεται διάσπαση των αμινών αυτών, η χρήση τους γίνεται προβληματική σε λέβητες με πίεση πάνω από 100 Kg/cm^2 . Σε αυτές τις περιπτώσεις συνιστάται η χρήση της αμμωνίας, η οποία είναι θερμικά σταθερή.

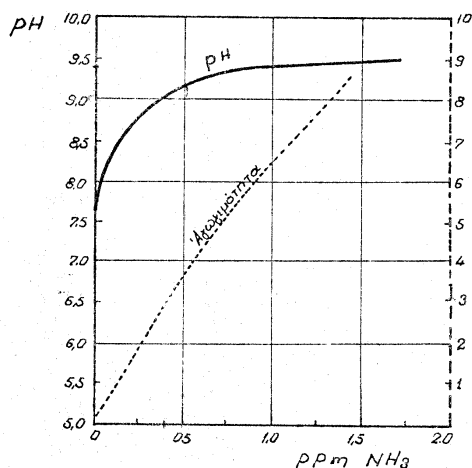
Η χρήση της αμμωνίας είχε αμφισβητηθεί στο παρελθόν επειδή προσβάλλει τα κράματα του χαλκού σε συνδυασμό με την παρουσία οξυγόνου. Όταν όμως η συγκέντρωση του οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό βρίσκεται στα κανονικά όρια και η συγκέντρωση της αμμωνίας ελέγχεται αυστηρά, η χρήση της δεν δημιουργεί προβλήματα διάβρωσης. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η εξάρτηση της διάβρωσης του μπρούντζου από το PH του νερού που αλκαλοποιήθηκε με αμμωνία σε θερμοκρασία $30 \text{ }^\circ\text{C}$ και $90 \text{ }^\circ\text{C}$ [3].



Σχήμα 7: Η εξάρτηση της διάβρωσης του μπρούντζου από το PH του νερού που αλκαλοποιήθηκε με αμμωνία σε θερμοκρασία $30 \text{ }^\circ\text{C}$ και $90 \text{ }^\circ\text{C}$ [3]

Η εφαρμογή της αμμωνίας σε Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς

Η αμμωνία προστίθεται στα κυκλώματα λεβήτων στο συμπληρωματικό και στο τροφοδοτικό νερό υπό μορφή διαλύματος υδροξειδίου του αμμωνίου. Η επιθυμητή τιμή του ΡΗ επιτυγχάνεται σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις της αμμωνίας (ΡΗ 9,0 με 300 mg/l περίπου). Στο παρακάτω σχήμα παριστάνονται οι καμπύλες ΡΗ και αγωγιμότητας αφαλατωμένου νερού που περιέχει αμμωνία σε διάφορες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 8: Οι καμπύλες ΡΗ και αγωγιμότητας αφαλατωμένου νερού που περιέχει αμμωνία σε διάφορες συγκεντρώσεις [4]

3.β.5.2.3 Εξουδετερωτικές Αμίνες

Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκε η έρευνα και η μελέτη διαφόρων χημικών για την κατεργασία κυκλωμάτων λεβήτων. Σε αυτά ανήκουν και οι πτητικές εξουδετερωτικές αμίνες. Μια καλή πτητική εξουδετερωτική αμίνη πρέπει να διαθέτει τις παρακάτω ιδιότητες:

- να έχει ευνοϊκή αναλογία κατανομής στο νερό και στον ατμό έτσι ώστε να προστατεύει ολόκληρο το σύστημα νερού – ατμού
- δεν πρέπει να σχηματίζει αδιάλυτα προϊόντα αντίδρασης
- να είναι κατάλληλη για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

3.β.5.2.4 Εξουδετερωτικές Αμίνες της παρούσας εφαρμογής

Οι εξουδετερωτικές αμίνες της παρούσας εφαρμογής, η μεθοξυπροπυλαμίνη και η αιθανολαμίνη, είναι σχετικά καινούργιες στο πεδίο της κατεργασίας νερού λεβήτων. Ο σκοπός των δοκιμών ήταν να βρεθεί το πιο κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο για να εφαρμοσθεί μαζί με την καρβουδραζίδη. Τα αλκαλοποιητικά μέσα που εφαρμόστηκαν ήταν:

- Η Αμμωνία
- Η Μεθοξυπροπυλαμίνη
- Η Αιθανολαμίνη

Εφαρμόστηκαν σε τρία στάδια ως εξής:

- Υδατικό Διάλυμα Αμμωνίας
- Υδατικό Διάλυμα μίγματος Μεθοξυπροπυλαμίνης και Αιθανολαμίνης
- Υδατικό Διάλυμα μίγματος Αμμωνίας και Αιθανολαμίνης

3.β.5.2.5 Στοιχεία για την επιλογή του καταλληλότερου αλκαλοποιητικού μέσου

Η αμμωνία χρησιμοποιούταν ως αλκαλοποιητικό μέσο από την αρχή λειτουργίας των πειραματικών Μονάδων ενώ τα άλλα δύο είναι οργανικά μέσα αλκαλοποίησης που χρησιμοποιούνται ακόμα σε μικρή κλίμακα. Στην Ελλάδα εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά σε Μονάδες με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά κατά τις δοκιμές που παρουσιάζονται στην παρούσα μελέτη.

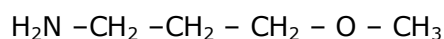
Η επιλογή του καταλληλότερου αλκαλοποιητικού μέσου πραγματοποιήθηκε βάσει των στοιχείων που συγκεντρώθηκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών εφαρμογής τους. Έτσι στην παρούσα μελέτη παρατίθενται στοιχεία για την αλκαλικότητα των προϊόντων, τη σταθερότητα, διαλυτότητα και πτητικότητα τους καθώς και για τα αποτελέσματα των αναλύσεων PH, συγκεντρώσεων σιδήρου και χαλκού, διαλυμένου οξυγόνου, αγωγιμότητας, κ.τ.λ, του νερού όπου προστίθενται.

3.β.5.2.6 Η Μεθοξυπροπυλαμίνη και η Αιθανολαμίνη

3.β.5.2.6.1 Γενικά

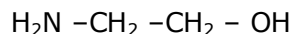
Όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω η μεθοξυπροπυλαμίνη και η αιθανολαμίνη είναι πτητικές εξουδετερωτικές αμίνες.

Ο χημικός τύπος της **μεθοξυπροπυλαμίνης** είναι $C_4H_{11}NO$ ή $CH_3O(CH_2)_3NH_2$ και η δομή της είναι η ακόλουθη:



Τα συνώνυμα ονόματά της είναι 1-Αμινο-3-Μεθοξυπροπάνη, 3-Μεθοξυ-1-Προπαναμίνη, 3-Μεθοξυπροπαν-1-Αμίνη, κ.λ.

Ο χημικός τύπος της **αιθανολαμίνης** είναι C_2H_7NO και η δομή της είναι η ακόλουθη:



Τα συνώνυμα ονόματά της είναι 2-Υδροξυαιθυλαμίνη, Αιθυλολαμίνη, Μονοαιθανολαμίνη, Αμινοαιθανόλη, Υδροξυαιθαναμίνη, 1-Αμινο-1-Αιθανόλη, 1-Αμινο-2-Υδροξυαιθάνη, Υδροξυαιθυλαμίνη, κ.λ.

Τα αλκαλοποιητικά μέσα με βάση αυτές τις αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές έχουν επιλεγμένα χαρακτηριστικά σταθερότητας (μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές πιέσεις (μέχρι 170 bar) και θερμοκρασίες (μέχρι 593 °C)) και πτητικότητας (διαθέτουν ευνοϊκές αναλογίες κατανομής στη φάση νερού-ατμού (παρ. 3.Β.5.2.6.2.2)) και είναι κατάλληλα να ρυθμίσουν την αλκαλικότητα του τροφοδοτικού νερού και να προστατεύουν τις μεταλλικές επιφάνειες από τη διάβρωση του CO_2 σε όλα τα σημεία του κυκλώματος νερού – ατμού των λεβήτων (στοιχεία από τα δελτία δεδομένων των αντίστοιχων εμπορικών προϊόντων).

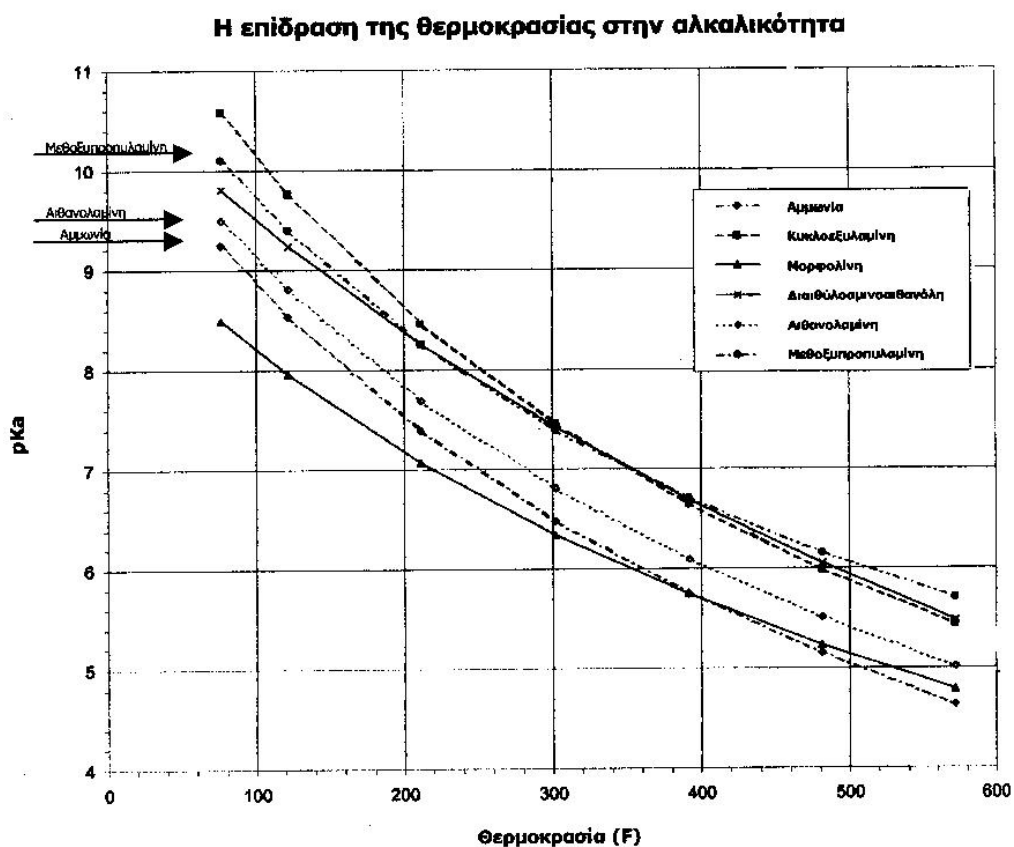
Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι τα εμπορικά προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές μπορούν να συνεισφέρουν στο κύκλωμα οργανικές ουσίες ως παραπροϊόντα διάσπασης και συγκεκριμένα 0,2295 ppm TOC/ppm προϊόντος για το υδατικό διάλυμα μίγματος Μεθοξυπροπυλαμίνης και Αιθανολαμίνης και 0,0157 ppm TOC/ppm προϊόντος για το υδατικό διάλυμα μίγματος Αμμωνίας και Αιθανολαμίνης αντίστοιχα.

Παρακάτω θα εξεταστούν δύο σημαντικές ιδιότητες αυτών των αλκαλοποιητικών μέσων, η αλκαλικότητα και η πηκτικότητα τους.

3.β.5.2.6.2 Ιδιότητες

Αλκαλικότητα

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι αλκαλικότητες ή pK_a μερικών αμινών [15]. Μια αμίνη με μεγαλύτερο pK_a παράγει περισσότερα υδροξύλια OH^- ανά mole από μια με μικρότερο pK_a . Γενικά όλες οι αμίνες δείχνουν μια μείωση της αλκαλικότητάς τους με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά το μέγεθος της μείωσης εξαρτάται από τον τύπο της αμίνης. Π.χ. παρόλο ότι η κυκλοξευλαμίνη είναι η πιο δυνατή αμίνη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η μεθοξυπροπυλαμίνη είναι πιο αλκαλική σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350 F (177 °C).



Σχήμα 9: Οι αλκαλικότητες ή pK_a μερικών αμινών συναρτήσεϊ της θερμοκρασίας [15]

Σε σχέση με την αμμωνία φαίνεται ότι και οι δύο αμίνες (η μεθοξυπροπυλαμίνη και η αιθανολαμίνη) διαθέτουν μεγαλύτερα pK_a με την μεθοξυπροπυλαμίνη να είναι η πιο αλκαλική.

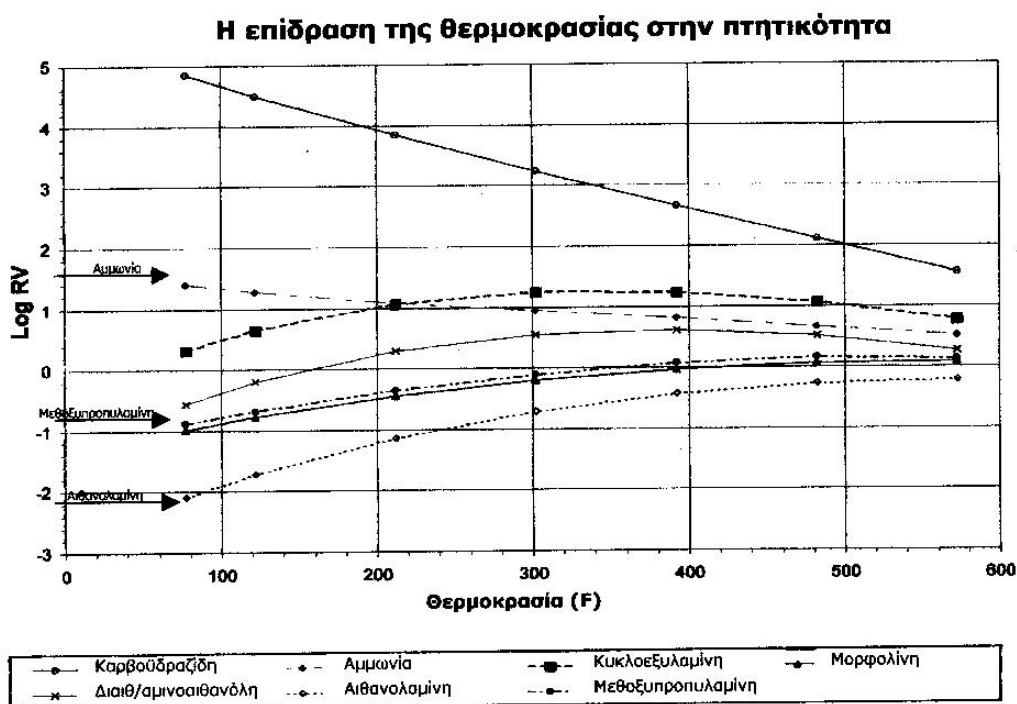
Η ταχύτητα διάβρωσης του Χαλκού

Για τη μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης του χαλκού από διάφορα αλκαλοποιητικά μέσα αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία (Yorkgitis) [11] ότι έγιναν εργαστηριακές δοκιμές σε υμένα χαλκού βυθισμένα σε διαλύματα αφαλατωμένου νερού που αναδεύονται και τα οποία περιέχουν 200 ppm αλκαλοποιητικού μέσου. Προέκυψε ότι ο ρυθμός διάβρωσης του χαλκού από την Αμμωνία είναι $3,7 \text{ mg/dm}^2/\text{day}$ (αρχικό PH 9,8 και τελικό 7,3), ενώ η αντίστοιχη της Αιθανολαμίνης είναι $2,2 \text{ mg/dm}^2/\text{day}$ (αρχικό PH 10,3 και τελικό 8,5) [11]. Αυτό σημαίνει ότι η Αιθανολαμίνη, ενώ είναι περισσότερο αλκαλική από την Αμμωνία, είναι λιγότερο διαβρωτική για τα κράματα χαλκού των μικτών κυκλωμάτων λεβήτων (όπως προκύπτει από τα παραπάνω στοιχεία ο ρυθμός αντίδρασης της με το Χαλκό είναι μικρότερος κατά 40% περίπου).

Πτητικότητα

Οι αμίνες, το διοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου και τα οργανικά οξέα με χαμηλό μοριακό βάρος (π.χ. το μυρμηγκικό, το οξικό και το γλυκολικό οξύ) που βρίσκονται συνήθως στα κυκλώματα των λεβήτων κατανέμονται στη φάση νερού ατμού ανάλογα με τις πτητικότητες τους. Το καθ' ένα έχει μια χαρακτηριστική σχετική πτητικότητα (RV) ή αλλιώς μια ορισμένη αναλογία κατανομής ατμού προς υγρού (V/L) που προσδιορίζει την ποσότητα τους στον ατμό ή στο νερό σε οποιοδήποτε σημείο του κυκλώματος. Αυτή η ιδιότητα δείχνει πως επιτυγχάνεται η προστασία από διάβρωση σε όλο το κύκλωμα. Για να μπορέσει να εξουδετερώσει το ανθρακικό οξύ ή τα οργανικά πτητικά οξέα η αμίνη πρέπει να είναι παρούσα στην υγρή φάση (στο συμπύκνωμα) καθώς τα οξέα διαλύονται. Οι αμίνες με σχετικές πτητικότητες μικρότερες του 1 ($\log RV < 0$) είναι επιθυμητές για την προστασία των σημείων αρχικής συμπύκνωσης σε στροβίλους, προθερμαντές, ατμοπαγίδες και ατμαγωγούς.

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι σχετικές πτητικότητες για μερικές αμίνες [15]. Παρατηρείται ότι η αιθανολαμίνη διαθέτει την πιο χαμηλή πτητικότητα, ακολουθεί η μεθοξυπροπυλαμίνη (και οι δύο με τιμές $\log RV < 0$) και μετά έρχεται η αμμωνία η οποία παρουσιάζει για το $\log RV$ τιμές μεγαλύτερες του μηδενός.



Σχήμα 10: Οι σχετικές πτητικότητες μερικών αμινών συναρτήσει της θερμοκρασίας [15]

Ειδικές παρατηρήσεις για τους στρόβιλους

Τα οργανικά οξέα με χαμηλό μοριακό βάρος (π.χ. το μυρμηγκικό, το οξικό και το γλυκολικό οξύ) που υπάρχουν στα συστήματα υψηλής πίεσης είναι πτητικά και επομένως μεταφέρονται με τον ατμό στο στρόβιλο. Αυτά τα οξέα σχηματίζονται από τη θερμική διάσπαση κάποιων οργανικών ουσιών που μπορούν να βρεθούν στο σύστημα προερχόμενες από ρύπανση ή ακόμη και από τα χημικά που χρησιμοποιούνται για την κατεργασία. Η πτητικότητα αυτών των οξέων είναι πολύ χαμηλή και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία όξινων συνθηκών στα σημεία αρχικής συμπύκνωσης των στρόβιλων (κοινώς γνωστά ως ζώνη Wilson) και των προθερμαντών. Γι' αυτό το λόγο οι αμίνες με χαμηλή πτητικότητα είναι πιο αποτελεσματικές σε αυτές τις περιοχές [15, 16]. Η αιθανολαμίνη είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική λόγω της χαμηλής της πτητικότητας. Οι υψηλής πτητικότητας αμίνες και η αμμωνία είναι λιγότερο αποτελεσματικές στις περιοχές αρχικής συμπύκνωσης διότι βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στον ατμό και όχι στην υγρή φάση.

3.γ Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΣΤΙΣ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ ΝΕΡΟΥ-ΑΤΜΟΥ ΤΩΝ ΛΕΒΗΤΩΝ ΑΤΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ ΜΕΣΩ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Η παρούσα διατριβή συμβάλει στο σχετικό επιστημονικό πεδίο της Ελλάδας άλλα και της διεθνούς σκηνής, εμπειριστατωμένες γνώσεις για επίκαιρα και σημαντικά θέματα και συγκεκριμένα:

1. Η εφαρμογή της καρβουδραζίδης ως δεσμευτικό οξυγόνου και παθητικοποιητή μεταλλικών επιφανειών για πρώτη φορά στην Ελλάδα σε Μονάδες με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των πειραματικών Μονάδων και η αξιολόγηση αυτής της εφαρμογής βάσει των στοιχείων και των αποτελεσμάτων αυτών των δοκιμών, με κριτήριο τη βελτίωση της προστασίας από διάβρωση των κυκλωμάτων λεβήτων τους.
2. Η εφαρμογή διαφόρων μέσων αλκαλοποίησης (αμμωνία, μεθοξυπροπυλαμίνη και αιθανολαμίνη) και η επιλογή του καταλληλότερου από αυτά για ταυτόχρονη χρήση με την καρβουδραζίδα έτσι ώστε να αντιμετωπιστεί το θέμα της απελευθέρωσης του CO₂ κατά τη διάσπασή της, με την εξασφάλιση της καλύτερης εξουδετέρωσης του CO₂ (και γενικά όλων των οξέων) σε όλα τα σημεία του δικτύου και κατ' επέκταση μεγαλύτερη προστασία από διάβρωση. Στην Ελλάδα τα δύο τελευταία αλκαλοποιητικά μέσα εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά σε Μονάδες με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των πειραματικών Μονάδων.
3. Η ανάπτυξη μεθοδολογίας βάσει της τεχνικής εφαρμογής που προκύπτει από τη σύνοψη των ενεργειών και των διαδικασιών που περιγράφονται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η οποία συμβάλει στην ανάπτυξη της σχετικής τεχνογνωσίας δεδομένου ότι δεν υπάρχουν ακόμη διεθνώς αναγνωρισμένες οδηγίες εφαρμογής αυτών των προσθέτων.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ

Ο Ατμοηλεκτρικός Σταθμός Πτολεμαΐδας είναι το πρώτο βήμα της Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με εκμετάλλευση εγχώριων κοιτασμάτων λιγνίτη μικρής θερμογόνου δύναμης.

Ο Σταθμός έχει εγκατεστημένες 4 Μονάδες συνολικής ισχύος 620 MW. Η Μονάδα I με ισχύ 70 MW τέθηκε σε λειτουργία το Σεπτέμβριο του 1959, η Μονάδα II με ισχύ 125 MW τέθηκε σε λειτουργία τον Οκτώβριο του 1962, η Μονάδα III με ισχύ 125 MW τέθηκε σε λειτουργία τον Οκτώβριο του 1965 και η Μονάδα IV με ισχύ 300 MW τέθηκε σε λειτουργία τον Απρίλιο του 1973.

Η παρούσα μελέτη αφορά στις Μονάδες I, II και III του Σταθμού.

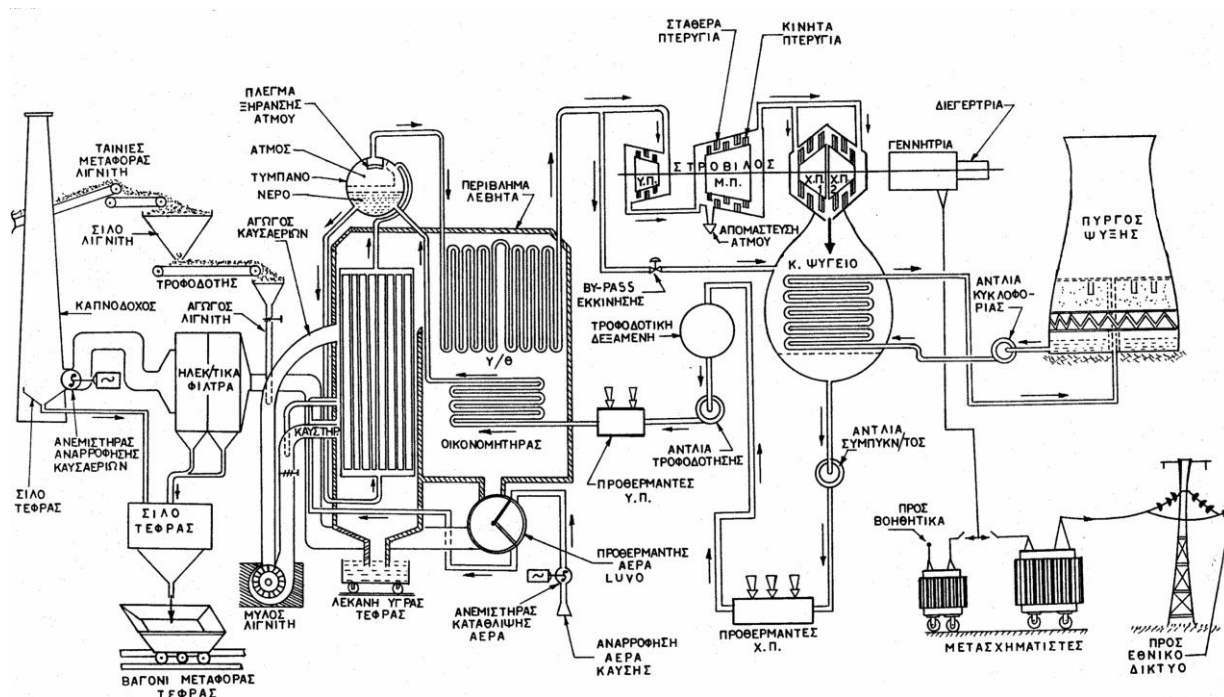
Γενικά χαρακτηριστικά Μονάδων

Συνοπτικά τα γενικά χαρακτηριστικά τους είναι τα εξής:

Πίνακας 4: Γενικά χαρακτηριστικά των Μονάδων I, II και III του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού Πτολεμαΐδας

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΜΟΝ. I	ΜΟΝ. II	ΜΟΝ. III
Τύπος Μονάδας	ρμιοηλεκτρική	ρμιοηλεκτρική	Θερμιοηλεκτρική
Είδος καυσίμου	λιγνίτης	λιγνίτης	Λιγνίτης
Συνολική εγκατεστημένη ισχύς		5	125
Συνολική καθαρή ισχύς		6	116
Κατασκευαστής Λέβητα	G	EIN INDUSTRIE	KSG
Κατασκευαστής Στροβίλου	C	TEAU-ALSTHOM	BBC
Έτος έναρξης λειτουργίας	59	62	1965

Παραστατική διάταξη λειτουργίας Μονάδας I



Οι Μονάδες II και III διαθέτουν παρόμοιες διατάξεις λειτουργίας.

Κύρια τεχνικά χαρακτηριστικά κυκλώματος νερού-ατμού Μονάδων I, II και III του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας

Οι Μονάδες I, II και III του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας διαθέτουν λέβητες με ατμοϋδροθάλαμο ή τύμπανο φυσικής κυκλοφορίας (Drum Boiler Type).

Πίνακας 5: Τεχνικά χαρακτηριστικά των λεβήτων των Μονάδων

ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΜΟΝ. I	ΜΟΝ. II	ΜΟΝ. III
Έξοδος Υπερθέρμου Παροχή	t/h	285	385	400
Έξοδος Υπερθέρμου Πίεση	Kg/cm ²	85	127	126
Έξοδος Υπερθέρμου Θερμοκρασία	°C	510	540	540
Έξοδος Αναθέρμου Πίεση	Kg/cm ²	-	31	25.4
Έξοδος Αναθέρμου Θερμοκρασία	°C	-	540	540
Αριθμός προθερμαντών νερού και ατμού	-	6	7	7
Θερμοκρασία τροφοδοτικού νερού εισόδου λέβητα	°C	211	234	248
Ύψος καπνοδόχου	m	110	110	111.5

Πίνακας 6: **Τεχνικά χαρακτηριστικά των στροβίλων των Μονάδων**

ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΜΟΝ. I	ΜΟΝ. II	ΜΟΝ. III
Αριθμός διαβαθμίσεων Υψηλής Πίεσης Υ.Π.	-	23	15	24
Αριθμός διαβαθμίσεων Μέσης Πίεσης Μ.Π.	-	11	12	30
Αριθμός διαβαθμίσεων Χαμηλής Πίεσης Χ.Π.	-	6	6	6
Μήκος τελικής πτερύγωσης Χ.Π.	mm	450	590	525
Αριθμός κελυφών	-	1	2	1
Αριθμός ροών Χ.Π.	-	2	2	3
Κενό Κυρίου ψυγείου	Kg/cm ²	0,057	0,038	0,0485
Μήκος στροβιλογεννήτριας	m	11	14,125	16,500

Πίνακας 7: **Τεχνικά χαρακτηριστικά των πύργων ψύξεως των Μονάδων**

ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΜΟΝ. I	ΜΟΝ. II	ΜΟΝ. III
Παροχή Ψυκτικού νερού	m ³ /h	12.400	18.000	18.000
Θερμοκρασία Ψυκτικού νερού	°C	25	25	20
Διαστάσεις Πύργου ψύξης: Ύψος	m	70	85	90
Διάμετρος βάσης	m	47	69,80	77
Διάμετρος κορυφής	m	28,70	45,20	39
Διάμετρος λεκάνης	m	46,80	75	77
Ύψος λεκάνης	m	3,20	3	1,45

Οι πύργοι ψύξεως των Μονάδων του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας είναι τύπου φυσικής κυκλοφορίας.

Η μεταλλουργία των κυκλωμάτων λεβήτων

Αυλοί λεβήτων

Τα κυκλώματα των λεβήτων των Μονάδων I, II και III του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας είναι μικτής μεταλλουργίας και αποτελούνται από κράματα σιδήρου (χάλυβας) και χαλκού (ορείχαλκος). Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η σύσταση του χάλυβα κατασκευής των αυλών των λεβήτων.

Πίνακας 8: Η σύσταση του χάλυβα κατασκευής των αυλών των λεβήτων

ΜΟΝΑΔΑ	St. No.	Symbol	DIN	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Mo %	Ni %	V %	Al %	Cu %	N %	Pb %	Others %	- ISO
I αρχικοί αυλοί	1 0405	St 45.8	17175	< 0,21	0,10-0,35	0,40-1,20	0,040	0,040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2604 T.2
I αυλοί ανακατασκευής	1 5415	15Mo 3	17155	0,12-0,20	0,15-0,37	0,50-0,80	0,040	0,040	< 0,30	0,25-0,35	< 0,30	-	-	0,30	-	-	-	
II αρχικοί αυλοί	1 0254	A 37	29	< 0,17	0,10-0,35	<1,00	0,040	0,040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
II αυλοί ανακατασκευής		TU.C		0,15-0,20	0,20-0,45	1,20-1,50	0,040	0,040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
III αρχικοί αυλοί	1 0405	St 45.8	17175	< 0,21	0,10-0,35	0,40-1,20	0,040	0,040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2604 T.2
III αυλοί ανακατασκευής	1 5415	15Mo 3	17155	0,12-0,20	0,15-0,37	0,50-0,80	0,040	0,040	< 0,30	0,25-0,35	< 0,30	-	-	0,30	-	-	-	

Αυλοί Προθερμαντών και Κυρίων Ψυγείων

Τα υλικά με βάση το χαλκό βρίσκονται στους προθερμαντές και στα Κύρια Ψυγεία (ή Κύριοι Συμπυκνωτές), οι αυλοί των οποίων έχουν περίπου την εξής σύνθεση:

Cu 76%
Zn 22%
Al + As 2%

Σύστημα Εξευγενισμού του Συμπυκνώματος (Polishing)

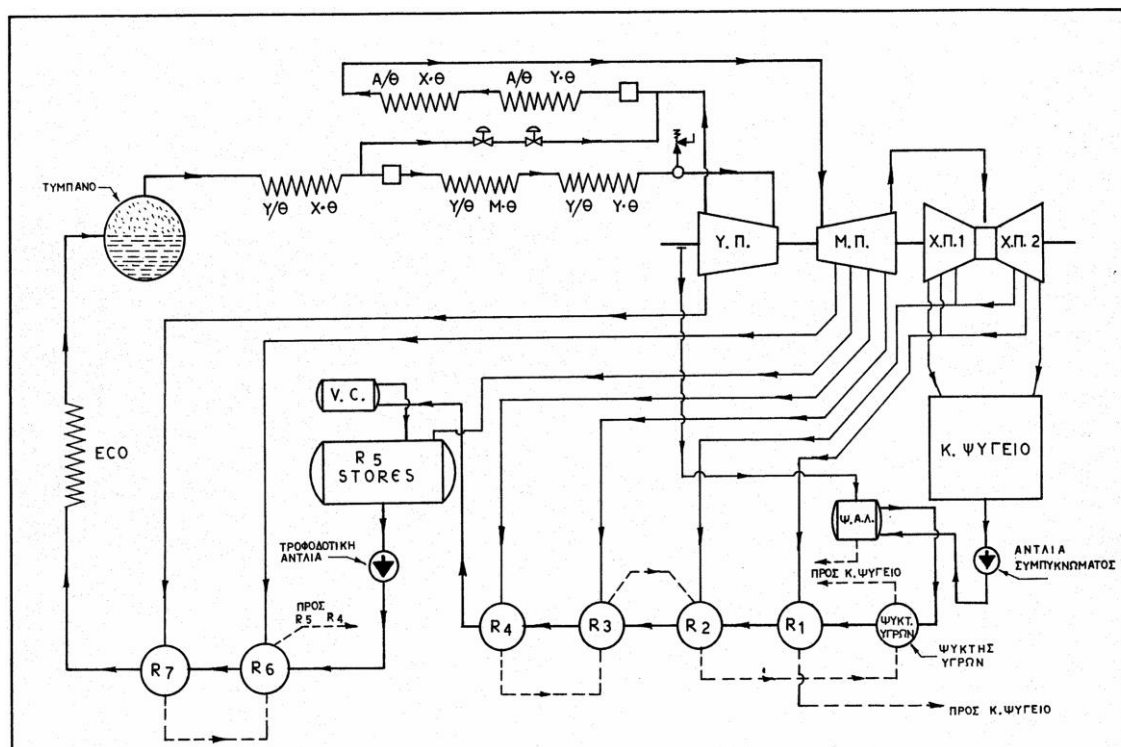
Στους λέβητες υπερκρίσιμης πίεσεως (π.χ. 250 kg/cm²) που η μετάβαση του νερού σε υπερκρίσιμο ρευστό γίνεται χωρίς αλλαγή φάσεως και δεν γίνεται βρασμός, μεταφέρονται στον ατμό ποσοτικά τα συστατικά του νερού. Οι λέβητες αυτοί απαιτούν τροφοδοτικό νερό υψηλής καθαρότητας και πρέπει να προστατεύονται αποτελεσματικά από τις διαρροές του Κυρίου Ψυγείου. Γι' αυτό στην έξοδο του Κυρίου Ψυγείου πρέπει να υπάρχει ένα Σύστημα Εξευγενισμού (διήθησης και αφαλάτωσης) του Συμπυκνώματος (Condensate Polishing Plant). Επιπλέον αυτό το Σύστημα απαλλάσσει το νερό του λέβητα από τα αποξέσματα του Μαγνητίτη και τα Οξειδία του Σιδήρου και του Χαλκού τα οποία δημιουργούνται κατά τη μη ομαλή λειτουργία της Μονάδας [24].

Ο εξευγενισμός του Συμπυκνώματος προβλέπεται και για άλλες Μονάδες, με λέβητες διαφορετικού τύπου, για να εξασφαλίζεται η υψηλή καθαρότητα του τροφοδοτικού νερού τους και για να προστατεύονται τα κυκλώματά τους από τις διαρροές του Κυρίου Ψυγείου. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η Μονάδα IV του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, με λέβητα εξαναγκασμένης κυκλοφορίας πίεσης 170 kg/cm², που διαθέτει Σύστημα Εξευγενισμού του Συμπυκνώματος.

Οι Μονάδες I, II και III με λέβητες μικρότερης πίεσης (85, 127 και 126 kg/cm²) δεν διαθέτουν αυτό το Σύστημα με συνέπεια να μη γίνεται καμία κατεργασία διήθησης και αφαλάτωσης στο νερό των κυκλωμάτων τους.

Το κλειστό κύκλωμα νερού – ατμού των Μονάδων

Δίνεται παρακάτω το παραστατικό σχήμα του κλειστού κυκλώματος νερού – ατμού της Μονάδας II του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Επισημαίνεται ότι και οι Μονάδες I και III διαθέτουν παρόμοια κυκλώματα.



Σχήμα 12: Το κλειστό κύκλωμα νερού – ατμού της Μονάδας II του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού Πτολεμαΐδας

Το κλειστό κύκλωμα νερού – ατμού των Μονάδων - επεξήγηση μερικών όρων που χρησιμοποιούνται για τα κυκλώματα νερού – ατμού, βάσει του παραπάνω παραστατικού σχήματος

Το νερό του λέβητα αντλείται από μια δεξαμενή αποθήκευσης (Τροφοδοτική δεξαμενή ή Storage) με αντλίες υψηλής πίεσης και καταθλίβεται προς τον Οικονομητήρα (Economizer) αφού προθερμανθεί στους προθερμαντήρες υψηλής πίεσης. Στον Οικονομητήρα, ο οποίος βρίσκεται στο υψηλότερο σημείο του λέβητα, γίνεται μια ακόμη αύξηση της θερμοκρασίας του νερού που στη συνέχεια οδηγείται στον κυρίως λέβητα όπου γίνεται η ατμοποίηση. Από το λέβητα παράγεται κεκορεσμένος ατμός που εισέρχεται στους Υπερθερμαντήρες και υπερθερμαίνεται.

Ο ατμός βγαίνει από τον τελικό Υπερθερμαντήρα με σταθερή πίεση και θερμοκρασία και οδηγείται στη βαθμίδα υψηλής πίεσης του ατμοστροβίλου όπου ένα μέρος του θερμικού του περιεχομένου μετατρέπεται σε κινητήρια δύναμη. Από την έξοδο της βαθμίδας υψηλής πίεσης ο ατμός επιστρέφει στο λέβητα και αναθερμαίνεται με σταθερή πίεση στην ίδια θερμοκρασία του τελικού υπερθέρμου και στη συνέχεια οδηγείται στη βαθμίδα μέσης πίεσης του στροβίλου.

Από την έξοδο της μέσης πίεσης εισέρχεται στη βαθμίδα χαμηλής πίεσης στην έξοδο της οποίας η πίεση είναι χαμηλότερη της ατμοσφαιρικής. Τέλος γίνεται συμπύκνωση του ατμού στον Κύριο Συμπυκνωτή (Κύριο Ψυγείο) που συγκοινωνεί με τη βαθμίδα χαμηλής πίεσης του στροβίλου. Η απόλυτη πίεση που επικρατεί στον

Κύριο Συμπυκνωτή είναι πολύ μικρή, της τάξεως των 60 gr/cm². Ευνόητο είναι ότι κατά τη διαδρομή του ατμού μέσα στο στρόβιλο γίνεται βαθμιαία εκτόνωση και πτώση της θερμοκρασίας του. Από το κάτω μέρος του Συμπυκνωτή αντλείται το Συμπύκνωμα, προθερμαίνεται στους προθερμαντές χαμηλής πίεσης και επιστρέφει στη τροφοδοτική δεξαμενή για ανακύκλωση.

Κατά την εκτέλεση ενός ολόκληρου θερμικού κύκλου υπάρχουν απώλειες νερού από διάφορα σημεία της εγκατάστασης, που οφείλονται είτε σε διαφυγές, είτε σε σκόπιμες εξαγωγές (π.χ. για καθαρισμό του νερού και ανανέωση γίνεται απομάστευση - Blow-Down από το κάτω μέρος του Τυμπάνου του Λέβητα όπου συμπυκνώνονται οι ρύποι). Οι απώλειες αυτές αναπληρώνονται με αφαλατωμένο νερό, το λεγόμενο Συμπληρωματικό Νερό (Make-up water).

Το νερό που κυκλοφορεί από το Κύριο Συμπυκνωτή και μέχρι την είσοδο της τροφοδοτικής δεξαμενής αποκαλείται Συμπύκνωμα (Condensate).

Το νερό που υπάρχει στην τροφοδοτική δεξαμενή μέχρι και την έξοδο του Οικονομητήρα είναι το Τροφοδοτικό Νερό (Feedwater), ενώ το νερό που κυκλοφορεί στους αυλούς ατμοποίησης είναι το Νερό Λέβητα (Boiler Water).

Φανερό είναι ότι ο βασικός στόχος αυτών που ασχολούνται με την εκμετάλλευση εγκαταστάσεων αυτού του είδους είναι η διατήρηση της λειτουργίας τους σε όσο γίνεται καλύτερα επίπεδα οικονομικότητας, διαθεσιμότητας και υψηλού βαθμού απόδοσης.

Ένας από τους βασικούς παράγοντες για να επιτευχθεί ο σκοπός αυτός, είναι ο χημικός έλεγχος και η κατεργασία νερού - ατμού κυκλωμάτων του λέβητα.

Κατεργασία νερού – ατμού κυκλωμάτων λεβήτων

Η κατεργασία του νερού λεβήτων υψηλής πίεσης, όπως είναι οι λέβητες των Μονάδων του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, έχει τους ακόλουθους αντικειμενικούς σκοπούς:

- πρόληψη της διάβρωσης των εσωτερικών επιφανειών των αυλών του λέβητα και του κυκλώματος νερού - ατμού
- πρόληψη του σχηματισμού αποθέσεων και καθαλώσεων στις θερμαινόμενες επιφάνειες
- προστασία των μηχανημάτων που χρησιμοποιούν τον ατμό (π.χ. ατμοστροβίλων) από τις αποθέσεις μη πτητικών ουσιών που συμπαρασύρονται με τον ατμό.

Κατά τη λειτουργία τους οι λέβητες υψηλής πίεσης παρουσιάζουν ειδικά προβλήματα που σε πολλές περιπτώσεις καθορίζουν το είδος της κατεργασίας του νερού. Τα προβλήματα αυτά οφείλονται κυρίως στις υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, στους μεγάλους ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας, στην ανακύκλωση όλης σχεδόν της ποσότητας του συμπυκνώματος και στη διαλυτοποίηση στον ατμό ορισμένων μη πτητικών ουσιών.

Οι "ευαίσθητες" περιοχές των λεβήτων

Στους λέβητες των πειραματικών Μονάδων υπάρχουν συγκεκριμένες περιοχές όπου παρουσιάζονται οι περισσότερες διαρροές. Αυτές είναι από τη φύση τους

(κεκλιμένα τμήματα αγωγών ανόδου, η ζώνη πάνω από τους καυστήρες, η ζώνη αρχής ατμοποίησης, τα σημεία όπου οι αυλοί αλλάζουν κλίση, οι οριζόντιοι αυλοί της οροφής του λέβητα, τα αυλοστηρίγματα, οι ζώνες συγκολλήσεων), ευαίσθητα σημεία διότι αποτελούν αιτία για την ανάπτυξη μηχανισμού συγκέντρωσης και δημιουργίας επικαθίσεων.

Στη συνέχεια της εργασίας παρέχονται οι τομές των λεβήτων των Μονάδων στις οποίες φαίνονται οι συγκεκριμένες περιοχές όπου βρίσκονται συγκεντρωμένες οι περισσότερες διαρροές.

Αφαλατωμένο νερό

Στις Μονάδες ατμοπαραγωγής του Σταθμού το νερό των κυκλωμάτων λεβήτων προέρχεται από τις Εγκαταστάσεις Αφαλάτωσης του νερού από γεωτρήσεις της περιοχής με τη μέθοδο της αλυσιδωτής ιοντοεναλλαγής μέσω ρητινών. Το παραγόμενο αφαλατωμένο νερό είναι υψηλού βαθμού καθαρότητας και οι συμβατικές απαιτήσεις για τα χαρακτηριστικά του είναι:

- Ειδική Αγωγιμότητα < 0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Πυριτικά SiO_2 < 20 ppb

Το αφαλατωμένο νερό τροφοδοτείται στα κυκλώματα λεβήτων των Μονάδων όπου κατεργάζεται με χημικές και φυσικές μεθόδους έτσι ώστε οι παράμετροι ποιότητάς του να βρίσκονται εντός των καθορισμένων από τις προδιαγραφές ορίων.

Στις Μονάδες I, II και III του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού Πτολεμαΐδας η τεχνική για την επίτευξη αυτού του σκοπού, μέχρι την έναρξη των δοκιμών με καρβουδραζίδη, ήταν η πτητική κατεργασία του νερού με προσθήκη αμμωνίας ως αλκαλοποιητικό μέσο και η μηχανική απαερίωση που γίνεται στα Κύρια Ψυγεία και στις δεξαμενές τροφοδοτικού νερού (Απαεριωτές) των Μονάδων. Επιπλέον σε περίπτωση αύξησης της αγωγιμότητας Συμπυκνώματος λόγω της εισροής ψυκτικού νερού στο κύκλωμα του λέβητα προστίθεται φωσφορικό νάτριο.

Ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού – ατμού κυκλωμάτων λεβήτων

Τα χαρακτηριστικά του νερού σύμφωνα με τις προδιαγραφές των Μονάδων I, II και III τα οποία τηρούνται δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9: Ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού – ατμού κυκλωμάτων λεβήτων των Μονάδων I, II και III

ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ $\mu\text{S}/\text{cm}$	PH	SiO_2 ppb	Fe ppb	Cu ppb	O_2 ppb	NH_4^+ ppb	Σκληρότητα, $\text{TH } ^\circ\text{d}$
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	<0,3 (κατιονική αγωγ.)	9,0+0,2	<20			<20		Μη Ανιχνεύσιμη
ΤΡΟΦΟΔΟΤΙΚΟ		9,0+0,2	<20	<20	<5	<20	250 300	-
ΝΕΡΟ ΛΕΒΗΤΑ		9,0+0,2	<300					
ΚΕΚΟΡΕΣΜΕΝΟΣ ΥΠΕΡΘΕΡΜΟΣ ΑΤΜΟΣ		9,0+0,2	<20					

4.1 ΜΟΝΑΔΑ I

Το πειραματικό μέρος του έργου για τη Μονάδα I περιλαμβάνει τα ιστορικά στοιχεία, την παρουσίαση και την ανάλυση των προβλημάτων εσωτερικής φθοράς των αυλών των λέβητα, τη λεπτομερή αναφορά στα στοιχεία της εφαρμογής των προσθέτων, την επεξεργασία και την αξιολόγησή τους, καθώς και τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προκύπτουν βάσει αυτών.

4.1.1 Ιστορικά στοιχεία

1959 - η Μονάδα ξεκίνησε τη λειτουργία της

1995 - έγινε εκτεταμένη αλλαγή υδροτοιχωμάτων λόγω των μέχρι τότε αυξημένων διαρροών των αυλών του λέβητα. Παρά την αντικατάσταση αυτή οι διαρροές συνεχίστηκαν

1997 - έγινε ολική αντικατάσταση των αυλών του Κυρίου Ψυγείου λόγω υψηλής συχνότητας διαρροών

1997 - έγινε εκτεταμένη αλλαγή τμημάτων του υδροτοιχώματος στην περιοχή των 10 m σε ένα μήκος περίπου 10 m (6 m - 16 m) και στο πρανές στα 20 m και μετά από αυτό έγινε ο χημικός καθαρισμός των αυλών του λέβητα και του Οικονομητήρα [27]

2002 - αλλαγή του Ψυγείου Αερίων του Απαεριωτή (Storage) λόγω της μόνιμής του βλάβης

Τέλος 2004 και αρχές 2005 - αλλαγή τμήματος Χαμηλής Πίεσης του Στροβίλου λόγω της καταστροφής κάποιων πτερυγίων και των αυλών Κυρίου Ψυγείου που είχαν χτυπηθεί. Επίσης έγινε η μερική αλλαγή τμημάτων του υδροτοιχώματος στην περιοχή των 20 m και μέχρι τα 28 m λόγω των συχνών διαρροών τους και μετά από αυτό έγινε ο χημικός καθαρισμός των αυλών του λέβητα και του Οικονομητήρα [28].

4.1.2 Προβλήματα εσωτερικής φθοράς των αυλών του λέβητα Μονάδας I - έτος αναφοράς 2002

Τα προβλήματα εσωτερικής φθοράς των αυλών του λέβητα συνοψίζονται ως διάβρωση των αυλών υδροτοιχώματός του.

Από τα στοιχεία που διαθέτει ο Σταθμός [29],[30], [31] προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

4.1.2.1 Οι διαρροές των αυλών οφείλονται σε διαβρώσεις από την πλευρά του νερού (εσωτερικές διαβρώσεις).

4.1.2.2 Οι περισσότερες διαρροές παρουσιάζονται σε αυλούς ανόδου (υδροτοιχώματος) σε μια συγκεκριμένη περιοχή του λέβητα σε ύψος από 18 έως 28 m και η εικόνα τους παραπέμπει στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης μακράς διάρκειας των αυλών (Long Term Overheating) κυρίως από θερμική οξειδωση (κάψιμο μετάλλου). Αυτός μπορεί να είναι και ο λόγος που μερικοί αυλοί παρουσιάζουν μια ελαφρά διόγκωση της διαμέτρου τους. Η διάβρωση αυτής της μορφής είναι αποτέλεσμα μακροχρονίων επικαθίσεων αλάτων και μεταλλικών οξειδίων που ελαττώνουν τον συντελεστή μεταφοράς θερμότητας και

υπερθερμαίνουν το μέταλλο του αυλού οδηγώντας σε πλαστική παραμόρφωση και τελικά σε διαρροή (Εικόνες 1,2,3,4). Στα κατακόρυφα τμήματα κόπηκαν οι αμέσως διπλανοί αυλοί δεξιά και αριστερά των παραπάνω αυλών και διαπιστώθηκε ότι δεν παρουσίαζαν καμιά ένδειξη διάβρωσης και το εσωτερικό τους στρώμα μαγνητίτη ήταν υγιές.

Εικόνες των διαβρωμένων αυλών λέβητα - Δειγματοληψία Ιούλιος 2002

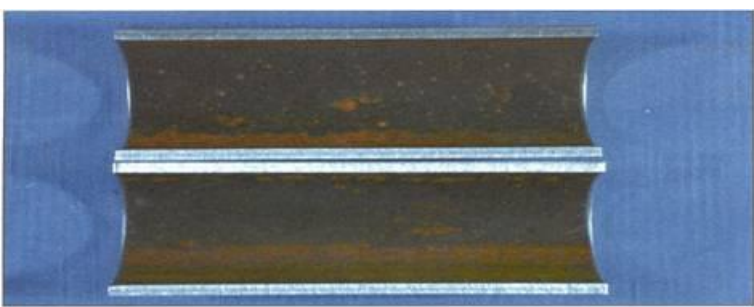
Εικόνες 1,2,3,4 των διαβρωμένων τμημάτων αυλών λέβητα στην περιοχή ύψους 18 - 28 m [30]



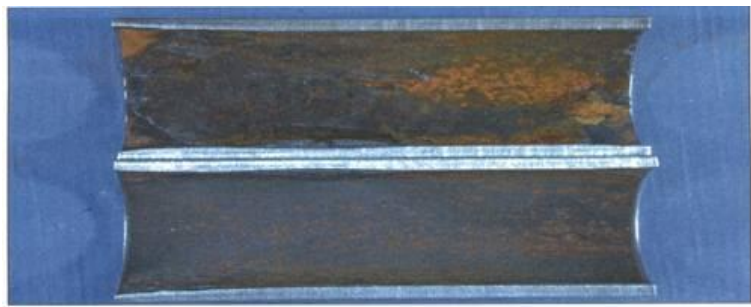
Εικόνα 1 - Διαβρωμένο τμήμα με διαρροή – εξωτερική επιφάνεια



Εικόνα 2 - Διαβρωμένο τμήμα με διαρροή – εσωτερική επιφάνεια



Εικόνα 3 - Τμήμα του ίδιου αυλού σε συνέχεια του παραπάνω διαβρωμένου τμήματος – Εσωτερική επιφάνεια δεξιά της διαρροής

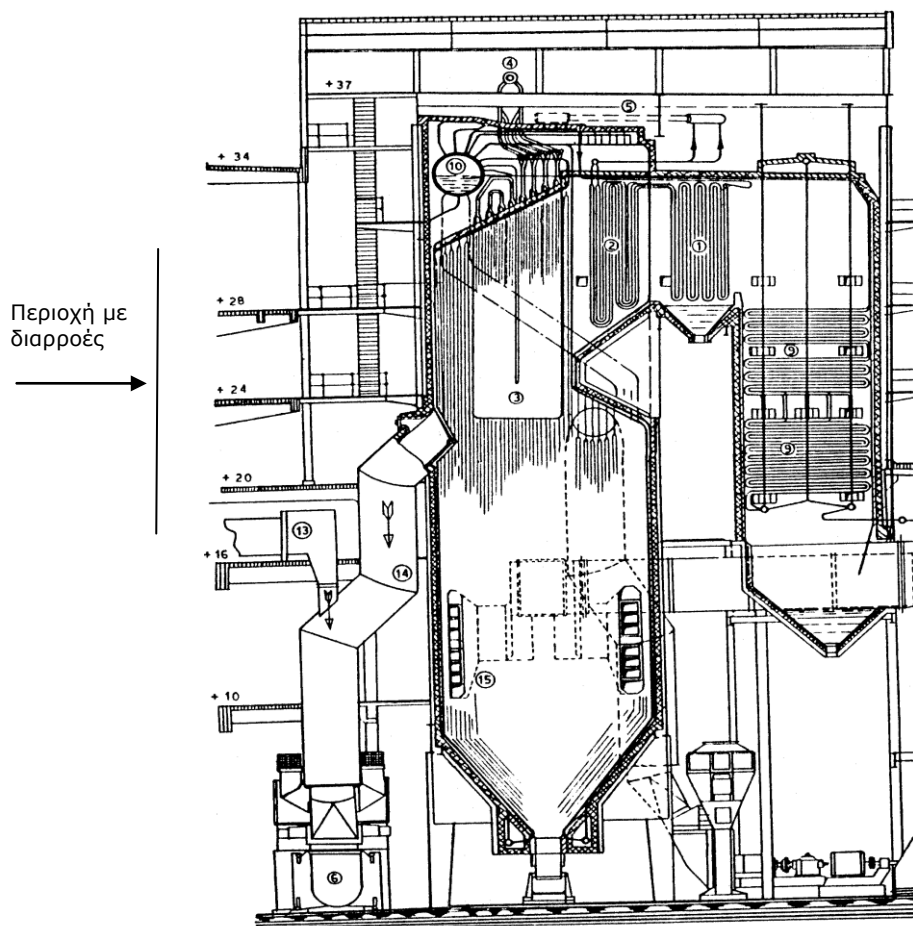


Εικόνα 4 - Τμήμα του ίδιου αυλού σε συνέχεια του παραπάνω διαβρωμένου τμήματος – Εσωτερική επιφάνεια αριστερά της διαρροής

4.1.2.3 Στο εσωτερικό των αυλών αυτών και κοντά στο σημείο της διαρροής παρατηρήθηκαν μεταλλικές επικαθίσεις σε μορφή φύλλων σκούρου κοκκινωπού χρώματος, καθώς και εκβαθύνσεις της εσωτερικής επιφάνειας του αυλού (Εικόνες 2,3,4).

4.1.2.4 Σε μερικούς από τους αυλούς που είχαν διαρροή παρατηρήθηκαν ότι υπήρχαν συγκολλήσεις σε σημείο προ της διαρροής οι οποίες παρουσίαζαν εσωτερική προεξοχή (νύχι) που περιόριζε την εγκάρσια επιφάνεια ροής του νερού και άρα υποβοηθούσε στη δημιουργία εμφράξεων του αυλού.

4.1.2.5 Το σημείο του λέβητα στο οποίο παρουσιάστηκαν οι περισσότερες διαρροές είναι από τη φύση του (κεκλιμένο τμήμα αγωγών ανόδου πάνω από τους καυστήρες /αρχή ατμοποίησης), αιτία για την ανάπτυξη μηχανισμού συγκέντρωσης και δημιουργίας επικαθίσεων λόγω του φαινομένου της στρωματοποίησης του προφίλ της ροής (υπάρχουν και παλαιότερες αναφορές για παρόμοια προβλήματα στην ίδια περιοχή). Στο παρακάτω σχέδιο φαίνεται η τομή του λέβητα της Μονάδας I και η συγκεκριμένη "ευαίσθητη" περιοχή όπου βρίσκονται συγκεντρωμένες οι περισσότερες διαρροές.



Σχήμα 13: Το Σχέδιο του Λέβητα Μονάδας I

4.1.2.6 Η Μονάδα δεν διαθέτει Σύστημα Εξευγενισμού Συμπυκνώματος (Polishing) με συνέπεια να μη γίνεται καμία κατεργασία διήθησης και αφαλάτωσης στο νερό κυκλώματός της και να μην απαλλάσσεται από τα προϊόντα διάβρωσης και τους ρύπους που δημιουργούνται κατά τη μη ομαλή λειτουργία της Μονάδας.

4.1.2.7 Θα πρέπει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με τα στοιχεία του Σταθμού [29] δεν υπήρχαν διαταραχές των χημικών παραμέτρων του νερού του λέβητα κατά τη διάρκεια της κανονικής λειτουργίας της Μονάδας. Τα προβλήματα αυτά ανακύπτουν όταν παρουσιάζονται έκτακτα γεγονότα (διαρροή ψυγείου, εκκίνηση Μονάδας, κ.τ.λ.).

4.1.2.8 Κατά τον έλεγχο που έγινε στο τέλος του χημικού καθαρισμού σε δείγματα αυλών που κόπηκαν γι' αυτό το σκοπό διαπιστώθηκε ότι η εσωτερική τους επιφάνεια ήταν ομοιόμορφη και συμπαγής [28]. Μετά από την εκκίνηση της Μονάδας παρουσιάστηκαν ακόμα κάποιες διαρροές σε αυλούς που είχαν διάβρωση κάτω από τις επικαθίσεις που απομακρύνθηκαν με το χημικό καθαρισμό και δεν ήταν δυνατόν να εντοπιστούν πριν από αυτό.

4.1.3 Εφαρμογή της καρβουδραζίδης στη Μονάδα Ι

4.1.3.1 1η Φάση δοκιμών - ιστορικό – δοσολογία

Εφαρμογή της καρβουδραζίδης μαζί με Αμμωνία ως αλκαλοποιητικό μέσο

Η δοκιμή ξεκίνησε τον Ιανουάριο του 2002 μετά από την διαπίστωση ότι η απαερίωση στην τροφοδοτική δεξαμενή δεν ήταν επαρκής (ελλειμματική απαερίωση) και ότι γι' αυτό το λόγο υπήρχε αυξημένη περιεκτικότητα οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό (ο μέσος όρος μετρήσεων ήταν 160 ppb) το οποίο έπρεπε απαραίτητα να δεσμευτεί στο μέγιστο δυνατό.

Για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος ξεκίνησε η προσθήκη της καρβουδραζίδης στη μορφή του εμπορικού προϊόντος με ενεργό συστατικό την καρβουδραζίδα σε διάλυμα με συγκέντρωση 5-7 %. Αυτό το προϊόν, σύμφωνα με τα MSDS (Material Safety Data Sheets – Φύλλα Ασφαλείας του Προϊόντος) του, δεν περιέχει επικίνδυνα συστατικά (Ευρωπαϊκοί Κανονισμοί 88/379/EEC) [2].

Η προσθήκη πραγματοποιούνταν στο Συμπύκνωμα έτσι ώστε η συγκέντρωσή του στο κύκλωμα νερού λέβητα να είναι ίση με 1,4 ppm. Παράλληλα ξεκίνησε ένα πρόγραμμα εκτέλεσης των μετρήσεων παραμέτρων ποιότητας νερού με αυξημένη συχνότητα (παρ. 7.2.3), στην αρχή του οποίου διαπιστώθηκαν τα εξής:

- > αύξηση του PH σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας και προπαντός του PH νερού λέβητα (πέρα του ορίου του 9,2)
- > μείωση της περιεκτικότητας του O₂, Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό νερό (παρ. 4.1.5 σχήματα 14 και 15).

Για να αντιμετωπιστεί η αύξηση του PH έγιναν οι παρακάτω ενέργειες:

- > μείωση της δοσολογίας του προϊόντος στα 0,7 ppm
- > όταν η Μονάδα είχε μειωμένο φορτίο παραπέρα ελάττωση της δοσολογίας του στα 0,1 ppm ή ακόμη και κράτηση της δοσιμετρικής αντλίας (διότι είχε διαπιστωθεί ότι η περιεκτικότητα του O₂ ήταν ανάλογη προς το φορτίο)
- > αύξηση των εξαγωγών νερού μέσω της απομάστευσης (Blow Down) του λέβητα μέχρι να μειωθεί το PH κάτω από 9,2.

Με αυτές τις ενέργειες το PH του Λέβητα διατηρήθηκε σε επιτρεπτά επίπεδα και η δοσολογία του προϊόντος σταθεροποιήθηκε στα 0,7 ppm μέχρι την αποκατάσταση της λειτουργίας του Απαεριωτή (Μάιος 2002) όταν πλέον η απαερίωση γινόταν κανονικά.

Σε όλο αυτό το διάστημα η χρήση της καρβουδραζίδης ως δεσμευτικού οξυγόνου κατάφερε να μετριάσει τις επιπτώσεις δυσλειτουργίας του Απαεριωτή χωρίς όμως να τις εξαλείψει – ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του O₂ στο τροφοδοτικό νερό μειώθηκε από 160 ppb σε 45 ppb. Αυτός ήταν και ένας από τους λόγους για τους οποίους αποφασίστηκε η συνέχιση της εφαρμογής της καρβουδραζίδης και μετά την αποκατάσταση του Απαεριωτή (κυρίως λόγω της ιδιότητας παθητικοποίησης που διαθέτει) αλλά με μειωμένη δόση, περίπου 0,3 ppm, μέχρι το Νοέμβριο του 2002 όταν περατώθηκε αυτήν η φάση δοκιμών.

Οι μετρήσεις του Fe και του Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό νερό που έγιναν κατά τη διάρκεια των δοκιμών έδειξαν ότι διατηρήθηκαν σε επιθυμητά επίπεδα (κάτω των 20 και 5 ppb αντίστοιχα) και είχαν πτωτικές τάσεις.

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης δοκιμών διατηρήθηκε το ίδιο αλκαλοποιητικό μέσο που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε και συγκεκριμένα η Αμμωνία ως υδατικό διάλυμα 25%. Επισημαίνεται ότι η ρύθμιση της περιεκτικότητάς της Αμμωνίας σε επιθυμητά επίπεδα γινόταν μέσω του νερού τροφοδοσίας του δικτύου από τις εγκαταστάσεις αφαλάτωσης του Σταθμού.

4.1.3.2 2η Φάση δοκιμών - ιστορικό – δοσολογία

Εφαρμογή της καρβουδραζίδης μαζί με το αλκαλοποιητικό μίγμα αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης

Από την ανάλυση των πρώτων ενθαρρυντικών αποτελεσμάτων των δοκιμών είχε προκύψει το συμπέρασμα ότι χρειαζόταν να συνεχιστούν οι δοκιμές εφαρμογής της καρβουδραζίδης για μεγαλύτερο διάστημα και παράλληλα να διερευνηθεί η δυνατότητα αντικατάστασης της αμμωνίας ως ρυθμιστή του PH, με άλλο αλκαλοποιητικό μέσο το οποίο να έχει μεγαλύτερη ικανότητα εξουδετέρωσης του CO₂ που προκύπτει από τη διάσπαση της καρβουδραζίδης και μικρότερη πτητικότητα έτσι ώστε να διατηρηθεί το βέλτιστο PH σε όλα τα σημεία του δικτύου, συμπεριλαμβανομένης και της ζώνης πρώτης συμπύκνωσης (Wilson) του στροβίλου.

Συνοπτικά οι βασικές ιδιότητες ενός τέτοιου προσθέτου πρέπει να είναι οι εξής:

- > Μεγαλύτερη ικανότητα εξουδετέρωσης του CO₂
- > Διατήρηση βέλτιστου PH σε όλα τα σημεία του δικτύου
- > Μειωμένη πτητικότητα
- > Καλή κατανομή υγρής – αέριας φάσης
- > Να είναι δυνατή η ταυτόχρονη προσθήκη του με την καρβουδραζίδα
- > Να είναι κατάλληλο για τις πιέσεις και τις θερμοκρασίες του κυκλώματος λέβητα των Μονάδων
- > Να μη περιέχει συστατικά που να συμπεριλαμβάνονται στις λίστες χημικών υπόπτων για καρκινογέννηση

Ως εκ τούτου επιλέχτηκε ένα χημικό πρόσθετο το οποίο είναι μίγμα δύο αμινών (αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης) και η δοκιμή εφαρμογής του ξεκίνησε το Μάρτιο του 2003.

Γενικά για το μίγμα αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης που χρησιμοποιήθηκε στη 2η φάση των δοκιμών

Το εμπορικό προϊόν που εφαρμόστηκε είναι υδατικό διάλυμα με ενεργά συστατικά δύο εξουδετερωτικές αμίνες, την Αιθανολαμίνη σε μια συγκέντρωση της τάξης του 30–60% κ.β. και την Μεθοξυπροπυλαμίνη με 5–15% κ.β. με επιλεγμένα χαρακτηριστικά σταθερότητας και πτητικότητας. Συγκριτικά με την αμμωνία, διαθέτει τις παρακάτω ιδιότητες:

- Αυξημένη αλκαλικότητα σε όλες τις θερμοκρασίες, δηλαδή μεγαλύτερη ικανότητα εξουδετέρωσης του CO₂ (και γενικά όλων των οξέων) και αύξησης του PH σε όλα τα σημεία του δικτύου. Στο διάγραμμα αλκαλικότητας των αμινών (παρ.

3.β.5.2.6.2, σχήμα 9) φαίνεται ότι, σε σχέση με την αμμωνία, και οι δύο αμίνες διαθέτουν μεγαλύτερα pKa.

- Μειωμένη πτητικότητα και επομένως καλύτερη προστασία από διάβρωση σε όλο το κύκλωμα λόγω ευνοϊκής κατανομής τους στη φάση νερού-ατμού (ενισχυμένη παρουσία στην υγρή φάση). Στο διάγραμμα πτητικότητας των αμινών (παρ. 3.β.5.2.6.2, σχήμα 10) παρατηρείται ότι, σε σχέση με την αμμωνία, και οι δύο αμίνες διαθέτουν χαμηλότερη πτητικότητα.

- Μια σημαντική ιδιότητα που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι, σύμφωνα με το δελτίο προϊόντος (Product Bulletin), μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα με πιέσεις λειτουργίας μέχρι 170 bar και θερμοκρασίες μέχρι 593 °C.

- Το προϊόν μπορεί να συνεισφέρει στο κύκλωμα οργανικά (0,2295 ppm TOC/ppm προϊόντος), ενώ η αμμωνία δεν συνεισφέρει στο κύκλωμα οργανικά (δεν αυξάνει το TOC - Ολικός Οργανικός Άνθρακας) σε καμιά περίπτωση.

Επίσης:

- Η εφαρμογή του προσθέτου μπορεί να γίνει παράλληλα με την εφαρμογή της καρβουδραζίδης
- Η ανάμιξη του με την αμμωνία να είναι εφικτή έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα προοδευτικής αντικατάστασής της με την κατάλληλη ποσότητα του προσθέτου
- Τα συστατικά του μίγματος δεν συμπεριλαμβάνονται στις λίστες χημικών ουσιών που θεωρούνται ύποπτες για καρκινογένεση και, σύμφωνα με τα MSDS του, είναι βιολογικά αποικοδομίσιμο.

Οι προσπάθειες να βρεθεί η σωστή δοσολογία εστίαστηκαν στην επίτευξη των παρακάτω στόχων:

- Διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος σε επιθυμητά επίπεδα
- Σταθερή και συνεχή τροφοδοσία των προσθέτων
- Παράλληλη τροφοδοσία της καρβουδραζίδης και του μίγματος των αμινών, δεδομένου ότι η καρβουδραζίδα δίνει αμμωνία κατά τη διάσπασή της.

Προετοιμασία για την εφαρμογή του μίγματος των αμινών

Ο δεύτερος κύκλος δοκιμών εφαρμογής της καρβουδραζίδης ξεκίνησε το Φεβρουάριο του 2003 με την προσθήκη της στο Συμπύκνωμα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μια συγκέντρωση στο κύκλωμα 0,17 ppm ως εμπορικό προϊόν. Αυτή η σχετικά μειωμένη συγκέντρωση αποφασίστηκε βάσει της εμπειρίας των προηγούμενων δοκιμών αλλά και έχοντας υπόψη την επικείμενη εφαρμογή του μίγματος των αμινών καθώς και την επίτευξη των παραπάνω στόχων.

Στη συνέχεια παρατηρήθηκε όμως μια αύξηση της αγωγιμότητας, του PH και της συγκέντρωσης αμμωνίας στο κύκλωμα και έτσι η δοσολογία της καρβουδραζίδης μειώθηκε από 0,17 σε 0,10 ppm (ως εμπορικό προϊόν). Με αυτή τη συγκέντρωση

Ξεκίνησε και η παράλληλη εφαρμογή του μίγματος των αμινών και διατηρήθηκε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών.

Η εφαρμογή του μίγματος των αμινών

Το Μάρτιο του 2003 ξεκίνησε, παράλληλα με τη σταθερή έγχυση της καρβοϋδραζίδης, και η σταδιακή εφαρμογή του μίγματος αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης ακολουθώντας τη διαδικασία της προοδευτικής αντικατάστασης της αμμωνίας.

Η δοκιμή ξεκίνησε με την προσθήκη στο τροφοδοτικό νερό ποσότητας μίγματος αμινών που να αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 0,04 ppm στο κύκλωμα ως εμπορικό προϊόν.

Παρατηρήθηκε μια σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας Συμπυκνώματος (σε 5 ώρες ανέβηκε από 0,10 σε 0,20 $\mu\text{S}/\text{cm}$) και της συγκέντρωσης αμμωνίας στο τροφοδοτικό νερό (από 200 σε 380 ppb). Στη συνέχεια έγινε κράτηση της αντλίας αμινών και άνοιγμα αερίων του Απαεριωτή (Storage) προς την ατμόσφαιρα και η αγωγιμότητα καθώς και η συγκέντρωση αμμωνίας μειώθηκαν πάλι στα αρχικά επίπεδα.

Σε αυτό το σημείο και για την κατανόηση των περαιτέρω ενεργειών, πρέπει να γίνει μια αναφορά στη Μονάδα I και στην κατεργασία αλκαλοποίησης που γινόταν μέχρι τότε:

- > η ρύθμιση της περιεκτικότητας της αμμωνίας σε επιθυμητά επίπεδα γινόταν μέσω του νερού τροφοδοσίας του δικτύου από τις εγκαταστάσεις Αφαλάτωσης του Σταθμού
- > τις περισσότερες φορές και ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά νερού-ατμού του λέβητα, οι ανάγκες περιοριζόταν στην τροφοδοσία αφαλατωμένου νερού εναλλάξ με αμμωνία
- > η διάσπαση της καρβοϋδραζίδης προσθέτει ένα ποσοστό αμμωνίας στο κύκλωμα
- > η Μονάδα δεν διαθέτει Σύστημα Εξευγενισμού του Συμπυκνώματος (Polishing) που να συγκρατεί την αμμωνία

Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα δεδομένα και τη συμπεριφορά της Μονάδας που αναφέρθηκε προηγουμένως, οι δοκιμές συνεχίστηκαν με προσθήκη του μίγματος αμινών για περίπου 4 ώρες την ημέρα και ανάλογα πάντα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού. Με αυτό το καθεστώς διαπιστώθηκε ότι οι ανάγκες αλκαλοποίησης περιοριζόταν στην προσθήκη των αμινών κάθε 2 με 3 ημέρες περίπου κατά μέσο όρο και δεν υπήρχε δυνατότητα συνεχούς ή τακτικής προσθήκης λόγω αύξησης της αγωγιμότητας του συμπυκνώματος. Αυτήν η κατάσταση διατηρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών.

Αυτό αποτέλεσε και ο βασικός προβληματισμός για την εφαρμογή αυτού του αλκαλοποιητικού μέσου και γι' αυτό έπρεπε να βρεθεί άλλο προϊόν που να έχει τα ίδια πλεονεκτήματα αλλά να είναι λιγότερο αλκαλικό έτσι ώστε να παρέχει τη δυνατότητα συνεχούς ή τακτικής προσθήκης χωρίς επιπτώσεις στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του Συμπυκνώματος. Τελικά βρέθηκε ένα άλλο αλκαλοποιητικό προϊόν που αποτελούνταν από ένα μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης, συστατικά

που ήταν ήδη γνωστά. Ως εκ τούτου προγραμματίστηκε και τρίτη περίοδο δοκιμών όπου εξετάστηκαν τα αποτελέσματα προσθήκης αυτού του προϊόντος συγκριτικά με την αμμωνία αλλά και με το μίγμα αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης.

Τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω στην παράγραφο 4.1.4.

4.1.3.3 3η Φάση δοκιμών - ιστορικό – δοσολογία

Εφαρμογή της καρβουδραζίδης μαζί με το αλκαλοποιητικό μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης

Στη 2η φάση των δοκιμών με το μίγμα αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης, που είχε διάρκεια περίπου ένα χρόνο (Φεβ. 03 – Μαρτ. 04), είχε προκύψει το συμπέρασμα ότι ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις ξεπερνούσε τις ανάγκες αλκαλοποίησης των κυκλωμάτων λεβήτων των Μονάδων με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η συνεχής ή η τακτική προσθήκη του. Γι' αυτό το λόγο οι δοκιμές συνεχίστηκαν με την 3η φάση όπου εφαρμόστηκε μαζί με την καρβουδραζίδα ένα άλλο αλκαλοποιητικό μέσο, ένα μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης, συστατικά που ήταν ήδη γνωστά από τις προηγούμενες φάσεις δοκιμών. Η εφαρμογή του ξεκίνησε το Μάρτιο του 2004.

Οι βασικοί λόγοι αυτής της επιλογής ήταν οι εξής:

- > Η εφαρμογή του προσθέτου μπορεί να γίνει παράλληλα με την εφαρμογή της καρβουδραζίδης
- > Αποτελείται από δύο συστατικά για την εφαρμογή των οποίων υπήρχε ήδη εμπειρία στο Σταθμό. Επιπλέον, λόγω της απουσίας της μεθοξυπροπυλαμίνης, διαθέτει μικρότερη αλκαλικότητα
- > Τα συστατικά του μίγματος δεν συμπεριλαμβάνονται στις λίστες χημικών ουσιών που θεωρούνται ύποπτες για καρκινογένεση και, σύμφωνα με τα MSDS του, δεν παρουσιάζει βιοσυσσωρευση.

Γενικά για το μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης

Το υλικό που εφαρμόστηκε είναι υδατικό διάλυμα με ενεργά συστατικά την αμμωνία σε μια συγκέντρωση περίπου 10% και την αιθανολαμίνη με 4 – 6,5% κ.β. με επιλεγμένα χαρακτηριστικά σταθερότητας και πτητικότητας. Συγκριτικά με την αμμωνία και το προηγούμενο μίγμα αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης, διαθέτει τις παρακάτω ιδιότητες:

- Σε ότι αφορά την αλκαλικότητα, συγκριτικά με τη σκέτη αμμωνία είναι μεγαλύτερη, αλλά είναι μικρότερη του προηγούμενου αλκαλοποιητικού μίγματος αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης. Αυτό μπορεί να διαπιστωθεί από το διάγραμμα της παρ. 3.β.5.2.6.2 σχήμα 9, όπου φαίνεται ότι η αιθανολαμίνη έχει μεγαλύτερη αλκαλικότητα από την αμμωνία και μικρότερη από την μεθοξυπροπυλαμίνη.
- Σε ότι αφορά την πτητικότητα, συγκριτικά με τη σκέτη αμμωνία είναι μικρότερη, αλλά είναι μεγαλύτερη του προηγούμενου αλκαλοποιητικού μίγματος αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης. Αυτό μπορεί να διαπιστωθεί από το διάγραμμα της παρ. 3.β.5.2.6.2 σχήμα 10, όπου παρατηρείται ότι η αιθανολαμίνη

διαθέτει την πιο χαμηλή πτητικότητα, ακολουθεί η μεθοξυπροπυλαμίνη (και οι δύο με τιμές $\log RV < 0$) και μετά έρχεται η αμμωνία η οποία παρουσιάζει για το $\log RV$ τιμές μεγαλύτερες του μηδενός. Επομένως το μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης διαθέτει χαμηλότερη πτητικότητα από την αμμωνία και υψηλότερη από το μίγμα της αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης.

- Μια σημαντική ιδιότητα που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι, σύμφωνα με το δελτίο προϊόντος (Product Bulletin) και όπως και το προηγούμενο αλκαλοποιητικό μίγμα αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα με πιέσεις λειτουργίας μέχρι 170 bar και θερμοκρασίες μέχρι 593 °C.

- Τα οργανικά που το προϊόν μπορεί να συνεισφέρει στο κύκλωμα είναι 0,0157 ppm TOC/ppm προϊόντος, πολύ λιγότερα σχετικά με το προηγούμενο αλκαλοποιητικό μίγμα αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης (0,2295 ppm TOC/ppm προϊόντος), ενώ η αμμωνία δεν συνεισφέρει καθόλου στο κύκλωμα οργανικά (δεν αυξάνει το TOC).

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης δοκιμών η συγκέντρωση της καρβοϋδραζίδης διατηρήθηκε στα ίδια επίπεδα όπως και στην προηγούμενη φάση, δηλαδή 0,10 ppm, η οποία ήταν σταθερή καθ'όλη τη διάρκεια των δοκιμών.

Το Μάρτιο του 2004 ξεκίνησε, παράλληλα με τη σταθερή έγχυση της καρβοϋδραζίδης, η σταδιακή εφαρμογή του αλκαλοποιητικού μίγματος αμμωνίας και αιθανολαμίνης, ακολουθώντας τη διαδικασία της προοδευτικής αντικατάστασης του προηγούμενου προσθέτου. Η δοκιμή ξεκίνησε με την προσθήκη στο τροφοδοτικό νερό ποσότητας που να αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 0,04 ppm στο κύκλωμα (ίδια συγκέντρωση όπως και του προηγούμενου προσθέτου), ενώ η τροφοδοσία για τη συμπλήρωση απωλειών του κυκλώματος λέβητα γινόταν με αφρατωμένο νερό χωρίς αμμωνία. Παρατηρήθηκε ότι η αγωγιμότητα συμπυκνώματος παρουσίαζε μια αργή και σταδιακή αύξηση (κυμαινόταν από 0,10 έως 0,15 $\mu S/cm$), όπως επίσης και η συγκέντρωση αμμωνίας στο τροφοδοτικό νερό (σε δύο μέρες συνεχούς τροφοδοσίας αυξήθηκε από 200 σε 420 ppb) καθώς και η αγωγιμότητα κεκορεσμένου ατμού (από 1,5 σε 4,5 $\mu S/cm$). Στη συνέχεια έγινε κράτηση της αντλίας και άνοιγμα αερίων του Απαεριωτή (Storage) προς ατμόσφαιρα και η αγωγιμότητα καθώς και η συγκέντρωση αμμωνίας έπεσαν πάλι στα αρχικά επίπεδα. Μετά από αυτό συνεχίστηκαν οι προσπάθειες προσθήκης του αλκαλοποιητή με στόχο τον προσδιορισμό της μέγιστης διάρκειας συνεχούς τροφοδοσίας του. Έτσι διαπιστώθηκε ότι η τροφοδοσία μπορούσε να γίνει σχεδόν κάθε ημέρα με διάρκεια που κυμαινόταν από 4 έως 14 ώρες, πάντα σε σχέση με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού στο κύκλωμα του λέβητα. Αυτή η κατάσταση διατηρήθηκε καθ'όλη τη διάρκεια των δοκιμών μέχρι το Σεπτέμβριο του 2004 όταν η Μονάδα βγήκε εκτός λειτουργίας για εξαμηνιαία συντήρηση.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα δεδομένα, φάνηκε ότι, συγκριτικά με το προηγούμενο πρόσθετο του οποίου η τροφοδοσία γινόταν κάθε 2 με 3 ημέρες περίπου χωρίς δυνατότητα συνεχούς ή τακτικής προσθήκης, επιτεύχθηκε μια περισσότερο τακτική τροφοδοσία αλλά ούτε αυτήν τη φορά δεν ήταν συνεχής.

Τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω στην παράγραφο 4.1.4.

4.1.3.4 4η Φάση δοκιμών - ιστορικό – δοσολογία

Η βελτιστοποίηση δοσολογίας των τελικών προσθέτων (καρβουδραζίδη και μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης)

Κατά τη διάρκεια όλων των φάσεων των δοκιμών οι προσπάθειες να βρεθεί η σωστή δοσολογία των τελικών προσθέτων (καρβουδραζίδη και μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης) εστιάστηκαν στην επίτευξη των παρακάτω στόχων:

- > Διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος σε επιθυμητά επίπεδα
- > Σταθερή και συνεχή τροφοδοσία των προσθέτων
- > Προσαρμογή της δοσολογίας των προσθέτων ανάλογα με τις ανάγκες και το ιστορικό της Μονάδας

Από τις προηγούμενες φάσεις των δοκιμών είχε προκύψει το συμπέρασμα ότι για την προστασία από διάβρωση του κυκλώματος νερού-ατμού του λέβητα Μονάδας I η καλύτερη κατεργασία ήταν με την καρβουδραζίδη ως δεσμευτικό οξυγόνου μαζί με το μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης ως αλκαλοποιητικό μέσο.

Στην 4η φάση των δοκιμών αξιοποιήθηκε η εμπειρία που αποκτήθηκε κατά την εφαρμογή των προσθέτων των προηγούμενων δοκιμών, για την προσαρμογή της δοσολογίας τους ανάλογα με τις ανάγκες και το ιστορικό της Μονάδας, έτσι ώστε να παρέχεται η βέλτιστη προστασία από διάβρωση με την παράλληλη επίτευξη της σταθερής και συνεχούς τροφοδοσίας των προσθέτων με ταυτόχρονη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος σε επιθυμητά επίπεδα.

Έτσι, από την εκκίνηση της Μονάδας το Μάρτιο 2005 (μετά από το χημικό καθαρισμό του λέβητα), η δοσολογία της καρβουδραζίδης αυξήθηκε στο 0,26 ppm για να εξασφαλιστεί η καλύτερη παθητικοποίηση του κυκλώματος. Η δοσολογία του αλκαλοποιητή (μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης) διατηρήθηκε στην αρχή στο 0,04 ppm αλλά παρουσιάστηκαν τα ίδια προβλήματα όπως και στην προηγούμενη φάση με αποτέλεσμα η τροφοδοσία του να μην είναι συνεχής. Από τον Αύγουστο 2005 η δοσολογία του αλκαλοποιητή μειώθηκε στο 0,01 ppm και διαπιστώθηκε ότι με αυτήν τη δοσολογία ήταν δυνατή η συνεχής τροφοδοσία του προσθέτου και η ταυτόχρονη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού-ατμού του κυκλώματος λέβητα σε επιθυμητά επίπεδα.

Τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω στην παράγραφο 4.1.4.

4.1.3.5 Οι φάσεις των δοκιμών

Συνοπτικά οι φάσεις των δοκιμών της εφαρμογής καρβουδραζίδης είναι οι εξής:

1η φάση – καρβουδραζίδη μαζί με διάλυμα αμμωνίας

2η φάση - καρβουδραζίδη μαζί με διάλυμα μεθοξυπροπυλαμίνης και αιθανολαμίνης

3η φάση - καρβουδραζίδη μαζί με διάλυμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης

4η φάση – βελτιστοποίηση της εφαρμογής της καρβουδραζίδης μαζί με διάλυμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές είναι εμπορικά προϊόντα ως εξής:

A – υδατικό διάλυμα με ενεργό συστατικό την καρβουδραζίδη σε συγκέντρωση 5-7%

B - υδατικό διάλυμα με ενεργά συστατικά δύο εξουδετερωτικές αμίνες, την Αιθανολαμίνη σε μια συγκέντρωση της τάξης του 30–60% κ.β. και την Μεθοξυπροπυλαμίνη με 5-15% κ.β.

Γ - υδατικό διάλυμα με ενεργά συστατικά την αμμωνία σε μια συγκέντρωση περίπου 10% και την αιθανολαμίνη με 4 – 6,5% κ.β.

Επισημαίνεται ότι αυτές οι συντομίες θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια της εργασίας στην κατάρτιση των σχετικών πινάκων δοσολογίας των προσθέτων, κόστους, κ.τ.λ.

4.1.3.6 Η δοσολογία των προσθέτων στη Μονάδα I ανά φάση δοκιμών

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται συνοπτικά η δοσολογία όλων των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν στη Μονάδα I και η αντίστοιχη διάρκεια εφαρμογής ανά φάση δοκιμών:

Πίνακας 10: **Η δοσολογία των προσθέτων ανά φάση δοκιμών**

ΦΑΣΗ ΔΟΚΙΜΩΝ	ΜΕΣΟ ΑΛΚΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΑΡΧΗ	ΤΕΛΟΣ	ΔΟΣΟΛΟΓΙΑ, ΡΡΜ			ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
				A	B	Γ	
1η ΦΑΣΗ	Αμμωνία						
Α. ΕΛΛΕΙΜΑΤΙΚΗ ΑΠΑΕΡΙΩΣΗ		ΙΑΝ. 2002	ΙΑΝ. 2002	1,4	-	-	Αύξηση ΡΗ
		ΙΑΝ. 2002	ΜΑΪ. 2002	0,7	-	-	Αύξηση ΡΗ, μείωση δοσολογίας σε μειωμένα φορτία
Β. ΚΑΝΟΝΙΚΗ ΑΠΑΕΡΙΩΣΗ		ΜΑΪ. 2002	ΝΟΕ. 2002	0,3	-	-	Συγκράτηση τιμών ΡΗ
2η ΦΑΣΗ	Μεθοξυπροπυλαμίνη και Αιθανολαμίνη	ΦΕΒ. 2003	ΦΕΒ. 2003	0,17	-	-	Αύξηση αγωγ. και ΡΗ
		ΜΑΡ. 2003	ΜΑΡ. 2004	0,1	0,04	-	Αύξηση αγωγ. και ΡΗ για συνεχή προσθήκη γι'αυτό η τροφοδοσία του αλκαλ. μέσου περιορίστηκε για κάθε 2 με 3 ημέρες επί 4 ώρες
3η ΦΑΣΗ	Αμμωνία και Αιθανολαμίνη	ΜΑΡ. 2004	ΣΕΠ. 2004	0,1	-	0,04	Αύξηση αγωγ. και ΡΗ για συνεχή προσθήκη γι'αυτό η τροφοδοσία του αλκαλ. μέσου γινόταν σχεδόν κάθε μέρα για 4 με 14 ώρες περίπου
							Ενίσχυση προστασίας από διάβρωση με την αύξηση της συγκέντρωσης καρβουδραζίδης, αύξηση αγωγ. και ΡΗ για συνεχή προσθήκη του αλκαλ. μέσου γι'αυτό η τροφοδοσία του γινόταν σχεδόν κάθε μέρα για 4 με 6 ώρες περίπου
4η ΦΑΣΗ	Αμμωνία και Αιθανολαμίνη	ΜΑΡ. 2005	ΑΠΡ. 2005	0,26		0,04	Μείωση της δοσολογίας του αλκαλ. μέσου για την επίτευξη σταθερής και συνεχούς του τροφοδότησης
			ΑΠΡ. 2005		0,26	-	0,01

4.1.4 Στοιχεία κατά τη διάρκεια των δοκιμών

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών συγκεντρώθηκαν όλα τα διαθέσιμα στοιχεία για τη Μονάδα I (παράμετροι συνεχούς παρακολούθησης, μετρήσεις και αναλύσεις) σύμφωνα με τις προδιαγραφές των Μονάδων (πίνακας 9) αλλά και με διεθνώς

αναγνωρισμένες οδηγίες [50] για την πτητική κατεργασία των Μονάδων με κυκλώματα μικτής μεταλλουργίας. Οι δοκιμές εκτελέστηκαν βαθμιαία και τα χημικά πρόσθετα εφαρμόστηκαν σε διάφορες φάσεις, με μακροχρόνιες μετρήσεις και αναλύσεις αυξημένης συχνότητας, προκειμένου να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της κατεργασίας. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων βασίζεται κυρίως στους μέσους όρους των αποτελεσμάτων (ένα χρόνο περίπου για κάθε φάση και περίπου πέντε χρόνια συνολικά) και στη σύγκρισή τους, με έμφαση στη σύγκριση πριν και μετά την εφαρμογή των προσθέτων. Έτσι, κατά τη διάρκεια των δοκιμών εκτελέστηκαν μετρήσεις και αναλύσεις και συγκεντρώθηκαν τα σχετικά στοιχεία που αφορούσαν σε:

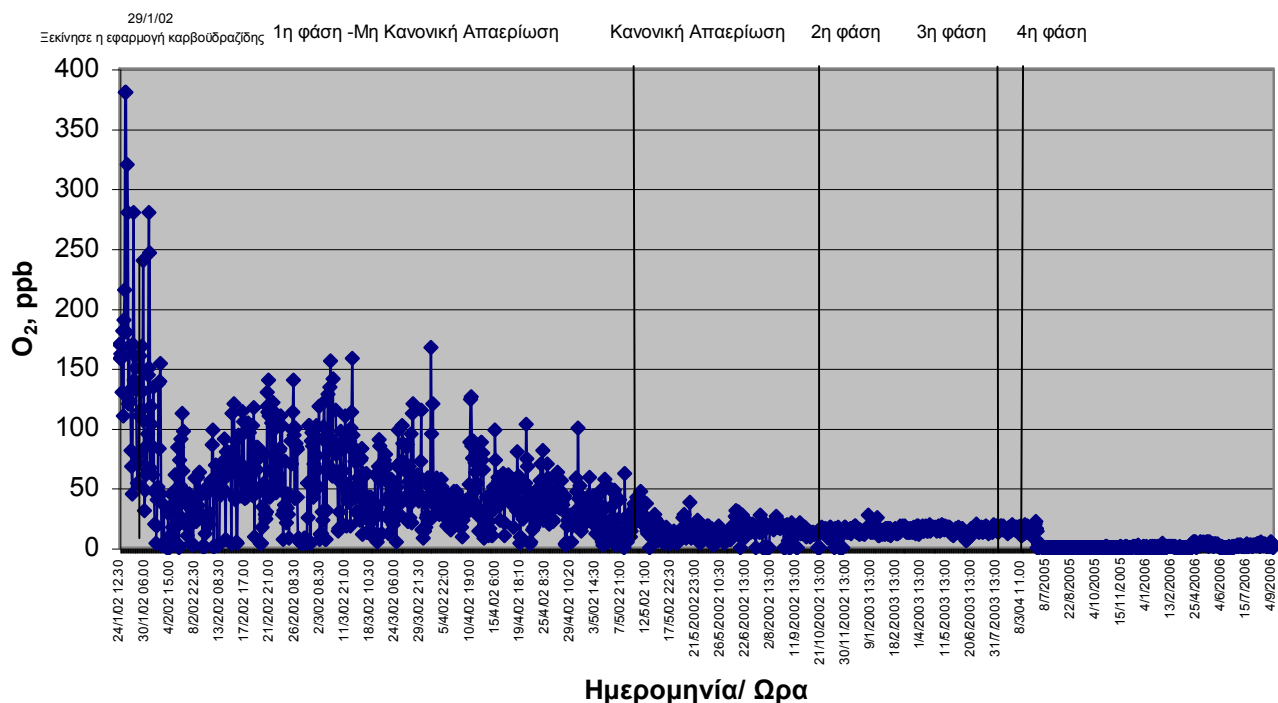
- > Προσδιορισμό διαλυμένου O_2 στο Τροφοδοτικό νερό για να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα δράσης της υδραζίνης ως δεσμευτικό οξειγόνου.
- > Τακτικές αναλύσεις συγκέντρωσης Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό νερό. Αυτά τα στοιχεία αντιπροσωπεύουν την ποσότητα οξειδίων σιδήρου και χαλκού που υπάρχουν και μεταφέρονται στο κύκλωμα νερού-ατμού του λέβητα και αποτελούν έναν άμεσο δείκτη για την αποτελεσματικότητα δράσης των προσθέτων για την προστασία από διάβρωση του λέβητα.
- > Προσδιορισμό συγκέντρωσης και κατανάλωσης προσθέτων σε ημερήσια βάση για τον έλεγχο της εφαρμογής τους.
- > Όλα τα λοιπά στοιχεία που απαιτούνται για τον έλεγχο και τη ρύθμιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος νερού - ατμού λέβητα (PH, συγκέντρωση αμμωνίας, πυριτικών, αγωγιμότητας, κ.τ.λ.) με σκοπό τη διατήρησή τους εντός των συμβατικών ορίων καθώς και για να διαπιστωθεί η καταλληλότητα των προσθέτων και της δοσολογίας τους.
- > Έλεγχο της κατάστασης στρώματος μαγνητίτη σε δείγματα αυλών των λεβήτων. Η σύγκρισή τους πριν και μετά την εφαρμογή των προσθέτων δίνει μια άμεση εικόνα της προστασίας από διάβρωση που παρέχουν.
- > Αναλύσεις (ποσοτικές και ποιοτικές) των αυλών λεβήτων για να διαπιστωθεί η εξέλιξη της κατάστασής τους (ποσότητα και σύσταση επικαθίσεων) σε ότι αφορά τη διάβρωσή τους.
- > Συχνότητα εμφάνισης των διαρροών στους αυλούς του λέβητα. Αυτήν η παράμετρος σχετίζεται με την αποτελεσματικότητα της κατεργασίας του νερού αλλά εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως είναι οι επεμβάσεις μηχανολογικής συντήρησης που έγιναν σε αυτό το διάστημα στο λέβητα (όπως περιγράφονται στο ιστορικό των Μονάδων), αλλά και από τη γεωμετρία του λέβητα, τις λειτουργικές παραμέτρους του (θερμοκρασίες, πιέσεις, κ.τ.λ.), καθώς και από την παλαιότητα, το ιστορικό και τα χαρακτηριστικά των Μονάδων.
- > Κόστος ανά πρόσθετο και φάση δοκιμών

4.1.5 Επεξεργασία των στοιχείων των δοκιμών - σχόλια

Από την επεξεργασία των μετρήσεων που συγκεντρώθηκαν προέκυψαν τα παρακάτω στοιχεία:

4.1.5.1. Η περιεκτικότητα Οξυγόνου στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας I

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο Τροφοδοτικό νερό της Μονάδας ανά φάση δοκιμών.



Σχήμα 14: Η περιεκτικότητα Οξυγόνου στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας I

1η φάση

Διακρίνονται ξεκάθαρα οι δύο περιόδοι εφαρμογής, πριν (μη κανονική απαερίωση) και μετά (κανονική απαερίωση) την αποκατάσταση λειτουργίας του Απαεριωτή ως εξής:

> Πριν την αποκατάσταση του Απαεριωτή, με την προσθήκη της καρβουοδραζίδης υπήρχε μια απότομη πτώση στις τιμές του O₂ (που ο μέσος όρος τους ήταν 160 ppb), χωρίς ωστόσο να φτάσουν σε επιθυμητά επίπεδα (κάτω των 20 ppb) διατηρήθηκαν όμως σε χαμηλότερα επίπεδα (ο μέσος όρος των μετρήσεων ήταν 45 ppb). Αυτό οφειλόταν στην αδυναμία προσθήκης της καρβουοδραζίδης σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις λόγω της αύξησης του ΡΗ νερού κυκλώματος λέβητα εκτός επιτρεπτών ορίων.

> Μετά την αποκατάσταση του Απαεριωτή οι τιμές του O₂ έπεσαν σε επίπεδα κάτω των 20 ppb (ο μέσος αριθμητικός όρος των μετρήσεων ήταν 14 ppb).

2η φάση

Σχεδόν σε όλο αυτό το διάστημα η περιεκτικότητα του O₂ κυμαίνεται εντός επιτρεπτών ορίων, ανάμεσα στα 10 και 20 ppb, με τις περισσότερες τιμές κοντά στα 15 ppb (ο μέσος αριθμητικός όρος των μετρήσεων ήταν 14,9 ppb O₂).

3η φάση

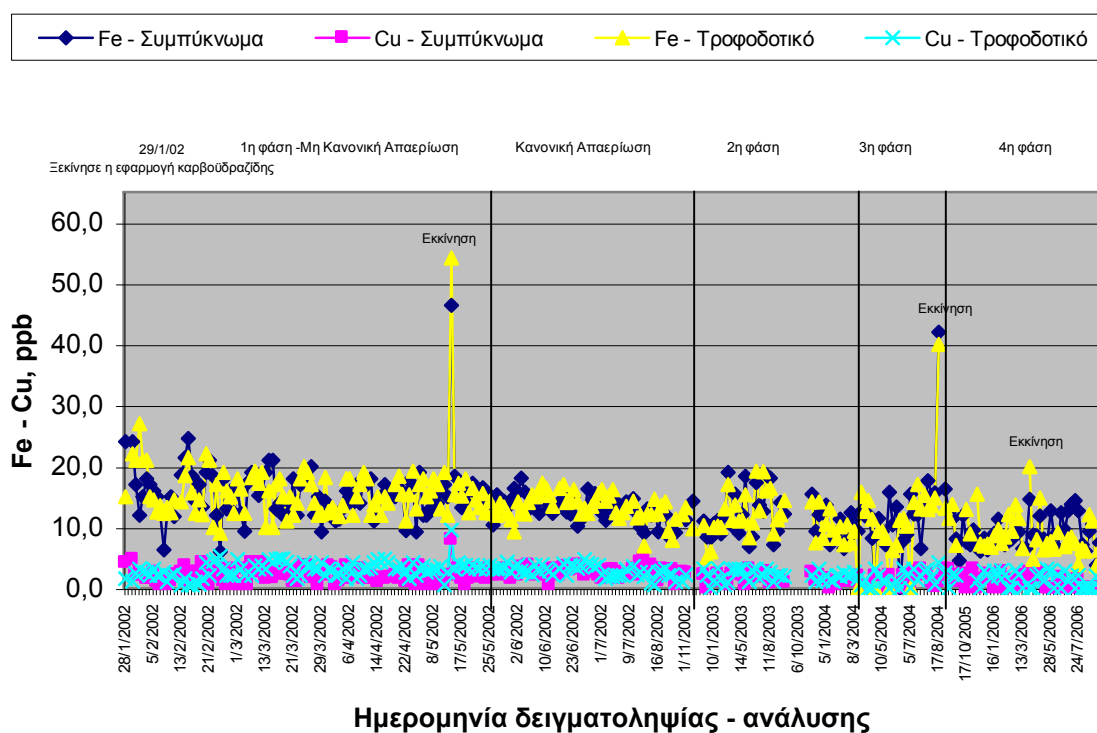
Σε όλο αυτό το διάστημα η περιεκτικότητα του O₂ κυμαίνεται εντός επιτρεπών ορίων, ανάμεσα στα 10 και 20 ppb, με τις περισσότερες τιμές κοντά στα 15 ppb (ο μέσος αριθμητικός όρος των μετρήσεων ήταν 14,7 ppb O₂ – περίπου το ίδιο με το αντίστοιχο της προηγούμενης φάσης δοκιμών).

4η φάση

Οι τιμές της περιεκτικότητας του O₂ κυμαίνονται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα, ανάμεσα στο 0 και 5 ppb, με τις περισσότερες τιμές κοντά στο 1 ppb (ο μέσος όρος των μετρήσεων ήταν 1,2 ppb O₂). Σημειώνεται ότι μετά την αντικατάσταση του συστήματος δειγματοληψίας και συσκευής μέτρησης οξυγόνου με καινούργια, σύγχρονης τεχνολογίας, οι μετρήσεις ήταν συνεχείς και το σφάλμα μέτρησης μειώθηκε.

4.1.5.2. Η περιεκτικότητα Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας I

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη της περιεκτικότητας του Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό νερό της Μονάδας ανά φάση δοκιμών.



Σχήμα 15: Η περιεκτικότητα Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας I

1η φάση

Από τη εξέταση των τιμών του παραπάνω διαγράμματος προκύπτει το συμπέρασμα ότι υπήρξε μια σαφής πτώση στις τιμές της περιεκτικότητας Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό Νερό και στις δύο περιόδους εφαρμογής, πριν

και μετά την αποκατάσταση λειτουργίας του Απαεριοτή. Εκτός από λίγες εξαιρέσεις (στην αρχή της πρώτης φάσης των δοκιμών και σε μια εκκίνηση) οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια (20 ppb για το Fe και 5 ppb για το Cu).

2η φάση

Όλο το διάστημα οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια και συγκεκριμένα κυμαίνονται από 5 έως 20 ppb για το Fe και από 0 έως 3 ppb για το Cu.

3η φάση

Σε αυτό το διάστημα οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια και συγκεκριμένα κυμαίνονται από 0 έως 15 ppb για το Fe και από 0 έως 3 ppb για το Cu. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι τιμές Fe και Cu έπεσαν σε χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με τις προηγούμενες.

4η φάση

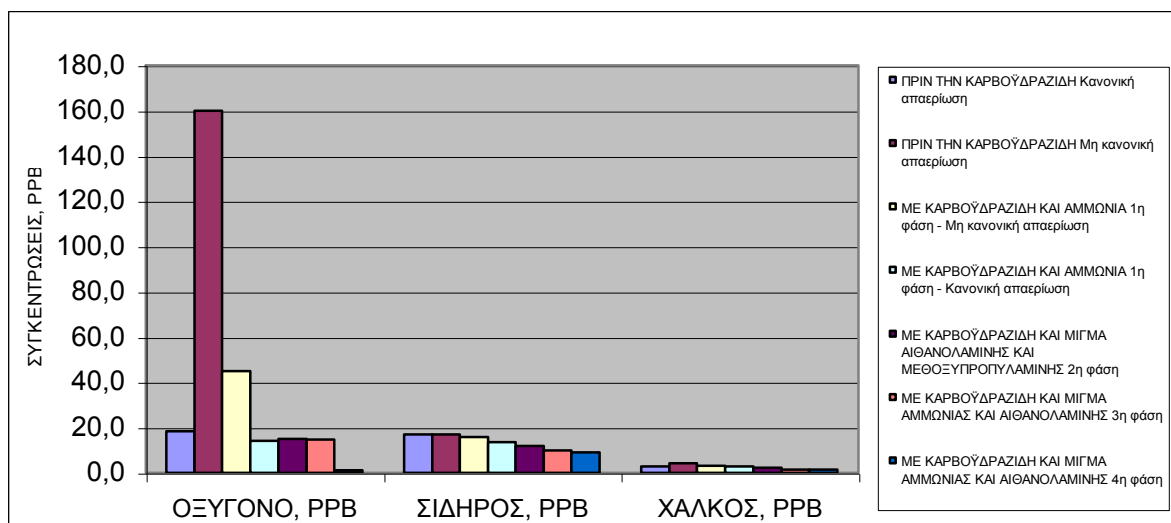
Σε αυτό το διάστημα οι τιμές συνεχίζουν να διατηρούνται στα ίδια χαμηλά επίπεδα όπως και στην προηγούμενη φάση με πτωτικές τάσεις. Αξιοσημείωτο το γεγονός ότι κατά την εκκίνηση της Μονάδας σημειώθηκαν μειωμένες τιμές του σιδήρου συγκριτικά με τις προηγούμενες (20 από 40 ppb).

4.1.5.3. Συγκριτικοί μέσοι όροι Οξυγόνου, Σιδήρου και Χαλκού στο Τροφοδοτικό Νερό της Μονάδας I πριν και μετά την προσθήκη της καρβοϋδραζίδης ανά φάση δοκιμών

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη των μέσων όρων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού στο Τροφοδοτικό νερό της Μονάδας ανά φάση δοκιμών.

Πίνακας 11: **Μέσοι όροι σιδήρου, χαλκού και οξυγόνου στο Τροφοδοτικό νερό Μονάδας I**

ΜΟΝΑΔΑ I		ΟΞΥΓΟΝΟ, PPB	ΣΙΔΗΡΟΣ, PPB	ΧΑΛΚΟΣ, PPB
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ	Κανονική απαερίωση	18,3	17,0	2,9
	Μη κανονική απαερίωση	160,0	17,0	4,2
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑ	1η φάση - Μη κανονική απαερίωση	45,0	15,8	3,0
	1η φάση - Κανονική απαερίωση	14,0	13,6	2,9
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΞΥΠΡΟΠΥΛΑΜΙΝΗΣ	2η φάση	14,9	11,9	2,2
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ	3η φάση	14,7	9,9	1,4
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ	4η φάση	1,2	9,0	1,4



Σχήμα 16: Μέσοι όροι σιδήρου, χαλκού και οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό Μονάδας I

1η φάση

Από τη σύγκριση των μέσων όρων μετρήσεων αυτών των παραμέτρων πριν και μετά την εφαρμογή της καρβουδραζιδης προκύπτει η πτώση που διαπιστώθηκε και από τα παραπάνω διαγράμματα (για κανονικές συνθήκες απερίωσης από 18,3 σε 14,0 rrb για το O₂, από 17,0 σε 13,6 rrb για το Fe και ίδια τιμή 2,9 rrb για το Cu).

2η φάση

Διαπιστώνεται ότι για τις περιεκτικότητες Fe και Cu υπήρχε μια σαφής πτώση (από 13,6 σε 11,9 rrb για το Fe και από 2,9 σε 2,2 rrb για το Cu). Για το O₂ υπήρχε μια μικρή αύξηση (από 14 σε 14,9 rrb) που αποδίδεται στη μείωση της δοσολογίας της καρβουδραζιδης για τους λόγους που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.1.3.2.

3η φάση

Συνεχίζει η πτώση για τις περιεκτικότητες Fe και Cu (για το Fe από 11,9 rrb σε 9,9 rrb και για το Cu από 2,2 rrb σε 1,4 αντίστοιχα). Για το O₂ υπήρξε μια σταθεροποιητική τάση συγκριτικά με την προηγούμενη φάση (από 14,9 σε 14,7 rrb) που αποδίδεται στη διατήρηση της ίδιας δοσολογίας της καρβουδραζιδης.

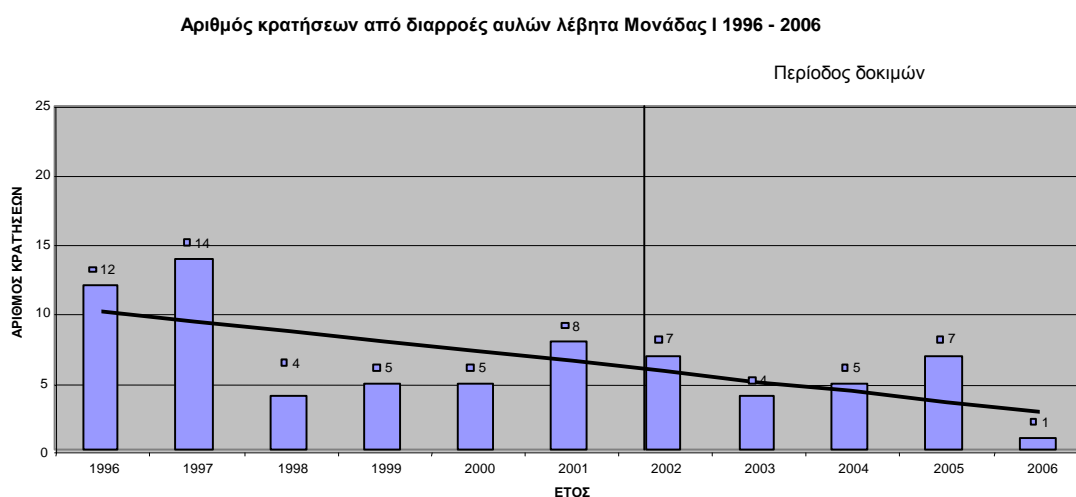
4η φάση

Οι τιμές για τις περιεκτικότητες Fe και Cu συνεχίζουν να διατηρούνται στα ίδια επίπεδα όπως και στην προηγούμενη φάση, με πτωτικές τάσεις για το Fe. Για το O₂ υπήρξε μια σημαντική μείωση (από 14,7 σε 1,2 rrb) που αποδίδεται σε δύο αιτίες, στη μείωση του σφάλματος μέτρησης λόγω της αντικατάστασης του συστήματος δειγματοληψίας και της συσκευής μέτρησης με καινούργια σύγχρονης τεχνολογίας και συνεχούς μέτρησης αλλά και στην αύξηση της δοσολογίας της καρβουδραζιδης για τους λόγους που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.1.3.4.

Μια προσέγγιση για τον υπολογισμό της μείωσης του O₂ για κάθε αιτία χωριστά γίνεται συγκρίνοντας με τις τιμές της προηγούμενης φάσης όπου για συγκέντρωση καρβουδραζίδης 0,1 ppm (ως εμπορικό προϊόν) υπήρχε μείωση του O₂ κατά 3,6 ppb (που προκύπτει από τη διαφορά των 18,3 ppb πριν την καρβουδραζίδα μείον 14,7 ppb με καρβουδραζίδα 3η φάση). Αναλογικά, για συγκέντρωση καρβουδραζίδης 0,26 ppm η μείωση του O₂ θα πρέπει να είναι κατά 9,4 ppb (αντιστοιχεί σε 55% της συνολικής μείωσης του O₂ των 17,1 ppb). Αυτό σημαίνει ότι λόγω της μεγαλύτερης ακρίβειας του συστήματος δειγματοληψίας - μέτρησης του O₂ υπήρχε μια επιπλέον μείωση του O₂ της τάξεως των 7,7 ppb (αντιστοιχεί σε 45% της συνολικής μείωσης του O₂ των 17,1 ppb).

4.1.5.4 Ο ρυθμός εμφάνισης των διαρροών αυλών του λέβητα Μονάδας I

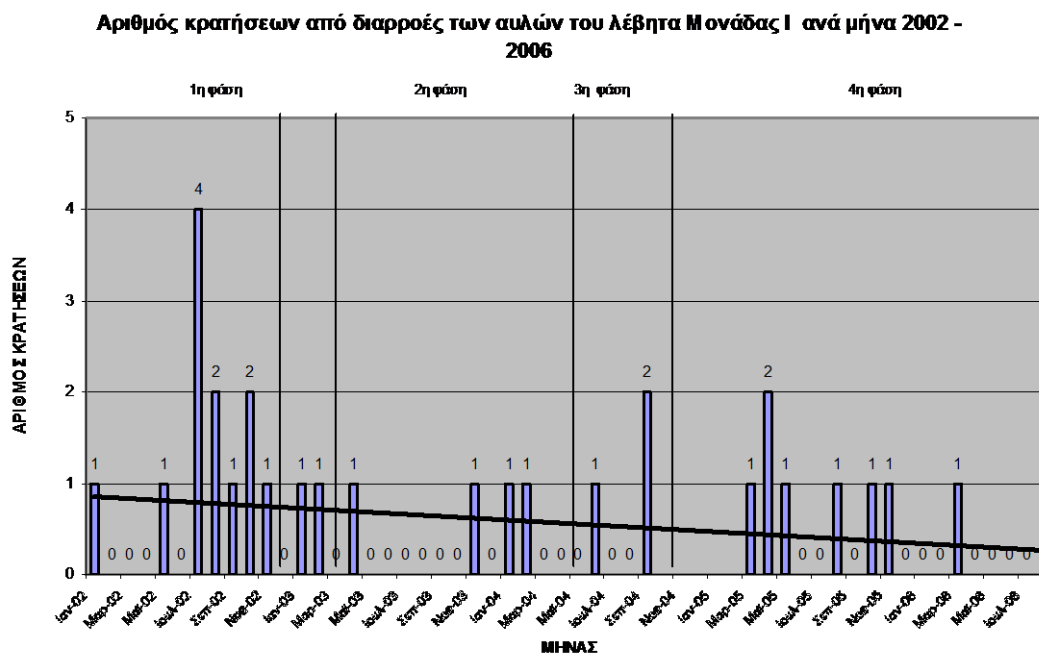
Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη της συχνότητας των κρατήσεων από διαρροές της Μονάδας ανά έτος στην περίοδο 1996-2006 και ανά μήνα και ανά φάση δοκιμών στην περίοδο 2002-2006.



Σχήμα 17: Η συχνότητα κρατήσεων από διαρροές των αυλών του λέβητα Μονάδας I ανά έτος 1996-2006

Από το διάγραμμα του ετήσιου ρυθμού εμφάνισης των διαρροών φαίνεται ότι παρουσιάζει μείωση σε μακροχρόνιο ορίζοντα (από 12 διαρροές το 1996 σε 1 διαρροή το 2006) και ότι από την εφαρμογή της καρβουδραζίδης το 2002 δεν εμφανίζονται πολύ υψηλοί αριθμοί. Επίσης ότι το 2006 εμφανίζεται μόνο μια διαρροή, αριθμός χαμηλός σχετικά με τα προηγούμενα χρόνια αλλά και με τα χαρακτηριστικά, το ιστορικό και την παλαιότητα της Μονάδας.

Επισημαίνεται ότι η συχνότητα των διαρροών επηρεάζεται επίσης σημαντικά και από τις επεμβάσεις μηχανολογικής συντήρησης που έγιναν σε αυτό το διάστημα στο λέβητα όπως αναφέρονται στην παράγραφο 4.1.1, αλλά και από τις λειτουργικές παραμέτρους (θερμοκρασίες, πιέσεις, κ.τ.λ.).



Σχήμα 18: Η συχνότητα κρατήσεων από διαρροές των αυλών του λέβητα Μονάδας Ι ανά μήνα 2002-2006

Από το διάγραμμα με τη μηνιαία συχνότητα κρατήσεων από διαρροές διαπιστώνονται τα εξής:

1η φάση

Τον Ιούλιο του 2002 υπήρξε μια απότομη αύξηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών του λέβητα (4 διαρροές) και στη συνέχεια παρουσιάστηκε μια μείωση και τελικά σταθεροποίηση του ρυθμού εμφάνισής τους (μία με δύο διαρροές το μήνα). Σημειώνεται ότι οι περισσότερες διαρροές παρουσιάστηκαν σε αυλούς ανόδου σε συγκεκριμένη περιοχή του λέβητα σε ύψος 18-28 m, στο επικλινές τμήμα που είναι πάνω από τους καυστήρες και όπου ξεκινάει η ατμοποίηση του νερού.

2η φάση

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών παρουσιάστηκαν τέσσερις κρατήσεις από διαρροές. Σημειώνεται ότι οι δύο από αυτές ήταν στα 10 m στην περιοχή των καυστήρων ενώ οι άλλες δύο παρουσιαζόταν στα 28 m στη συγκεκριμένη "ευαίσθητη περιοχή" του λέβητα που αναφέρθηκε παραπάνω.

3η φάση

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών παρουσιάστηκαν τρεις κρατήσεις Μονάδας από διαρροές.

4η φάση

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών παρουσιάστηκαν οκτώ κρατήσεις από διαρροές. Σημειώνεται ότι μετά από το χημικό καθαρισμό των αυλών του λέβητα και την εκκίνηση της Μονάδας το Μάρτιο του 2005 παρουσιάστηκαν διαρροές στην ίδια "ευαίσθητη περιοχή" σε αυλούς που ήταν διαβρωμένοι κάτω από επικαθίσεις και μετά το καθάρισμά τους άνοιξαν σύντομα διαρροές (μέχρι τέλους του 2005 εμφανίστηκαν επτά διαρροές). Παρατηρείται όμως ότι ο ρυθμός εμφάνισής τους μειώνεται σταδιακά και το 2006 παρουσιάζεται μόνο μια διαρροή.

4.1.5.5 Ανάλυση διαβρωμένων αυλών του λέβητα Μονάδας I – συγκριτικά στοιχεία αυλών δειγματοληψίας Ιουλίου 2002 και Σεπτεμβρίου 2004

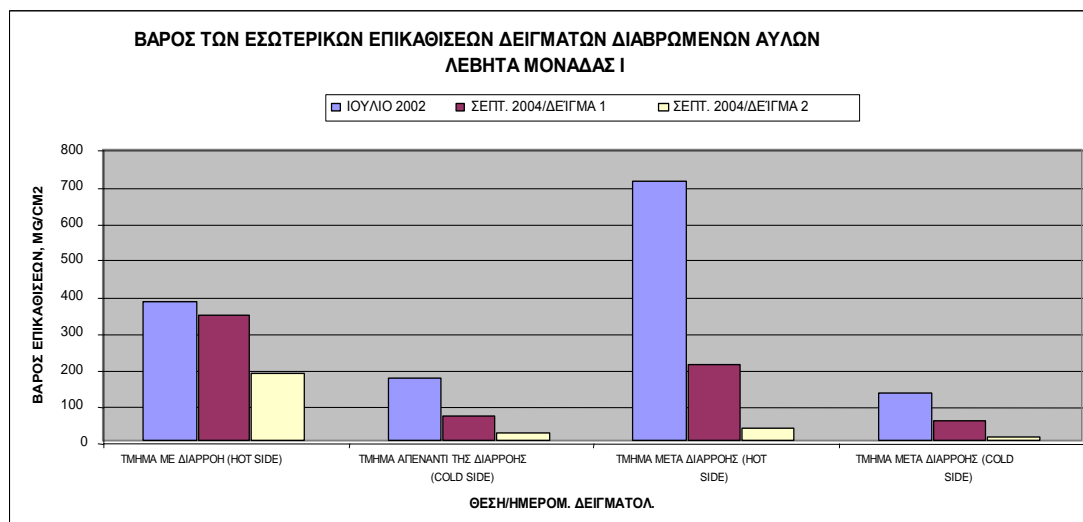
Παρουσιάζονται και σχολιάζονται παρακάτω τα συγκριτικά στοιχεία των αναλύσεων των διαβρωμένων αυλών του λέβητα της Μονάδας δειγματοληψίας Ιουλίου 2002 και Σεπτεμβρίου 2004 που αφορούν το βάρος και τη χημική σύνθεση των εσωτερικών τους επικαθίσεων και την οπτική τους εικόνα.

4.1.5.5.1 Το βάρος των εσωτερικών επικαθίσεων

Τα στοιχεία των αναλύσεων για τον προσδιορισμό του βάρους των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών από τη συγκεκριμένη "ευαίσθητη περιοχή" του λέβητα που αναφέρθηκε παραπάνω [30],[31] - συγκριτικά δειγματοληψίας Ιουλίου 2002 και Σεπτεμβρίου 2004 απεικονίζονται παρακάτω:

Πίνακας 12: Το βάρος των εσωτερικών επικαθίσεων των δειγμάτων διαβρωμένων αυλών Μονάδας I

ΘΕΣΗ / ΗΜΕΡΟΜ. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛ.	ΒΑΡΟΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ, MG/CM ²		
	ΙΟΥΛΙΟ 2002	ΣΕΠΤ. 2004/ ΔΕΙΓΜΑ 1	ΣΕΠΤ. 2004/ ΔΕΙΓΜΑ 2
ΤΜΗΜΑ ΜΕ ΔΙΑΡΡΟΗ (HOT SIDE)	385	350	190
ΤΜΗΜΑ ΑΠΕΝΑΝΤΙ ΤΗΣ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (COLD SIDE)	177	71	25
ΤΜΗΜΑ ΜΕΤΑ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (HOT SIDE)	715	210	41
ΤΜΗΜΑ ΜΕΤΑ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (COLD SIDE)	135	60	15



Σχήμα 19: Το βάρος των εσωτερικών επικαθίσεων των δειγμάτων διαβρωμένων αυλών Μονάδας Ι

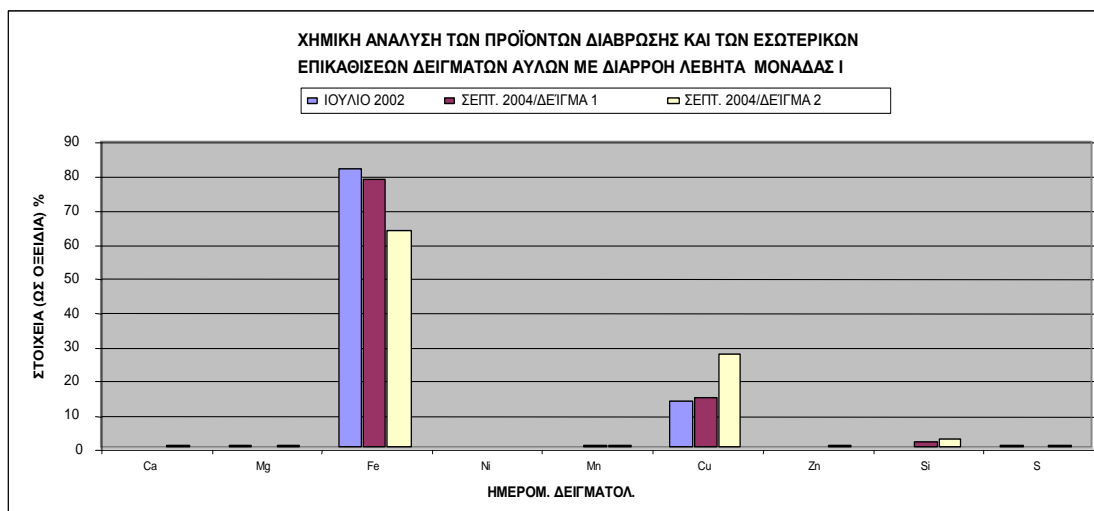
Ενώ πρόκειται για δείγματα διαβρωμένων αυλών φαίνεται ότι μετά από δύο χρόνια περίπου εφαρμογής της καρβουδραζίδης τα δείγματα του Σεπτ. 2004 παρουσιάζουν μια σημαντική μείωση της ποσότητας των επικαθίσεων συγκριτικά με τα παρόμοια του Ιουλίου 2002.

4.1.5.5.2 Χημική ανάλυση των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών απεικονίζονται παρακάτω:

Πίνακας 13: Η χημική σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών

ΣΤΟΙΧΕΙΑ / ΗΜΕΡΟΜ. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛ.	ΩΣ ΟΞΕΙΔΙΑ, %	ΙΟΥΛΙΟ 2002	ΣΕΠΤ. 2004 ΔΕΙΓΜΑ 1	ΣΕΠΤ. 2004 ΔΕΙΓΜΑ 2
Ca	CaO	<1	<1	1
Mg	MgO	1	<1	1
Fe	Fe ₂ O ₃	82	79	64
Ni	NiO	0	0	0
Mn	MnO	<1	1	1
Cu	CuO	14	15	28
Zn	ZnO	0	<1	1
Si	SiO ₂	<1	2	3
S	SO ₃	1	0	1



Σχήμα 20: Η χημική σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών

Τα δείγματα του Σεπτ. 2004 παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύνθεση των επικαθίσεων συγκριτικά με τα δείγματα του Ιουλ. 2002. Παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα ο σίδηρος αποτελεί το κύριο συστατικό με δεύτερο το χαλκό. Όλα τα υπόλοιπα στοιχεία υπάρχουν σε διαφορετικές αλλά μικρές ποσότητες [30], [31].

4.1.5.5.3 Οπτική εικόνα

Παρουσιάζεται παρακάτω η οπτική εικόνα (Εικόνες 5,6,7,8) των διαβρωμένων τμημάτων αυλών λέβητα στην περιοχή ύψους 18 – 28 m δειγματοληψίας Σεπτ. 2004 [30] σε σύγκριση με την αντίστοιχη οπτική εικόνα της δειγματοληψίας Ιουλ. 2002 (όπως παρουσιάζεται στην παράγραφο 4.1.2.2):

Διαβρωμένο τμήμα με διαρροή – Εξωτερική (Εικόνα 5) και εσωτερική επιφάνεια (Εικόνα 6)

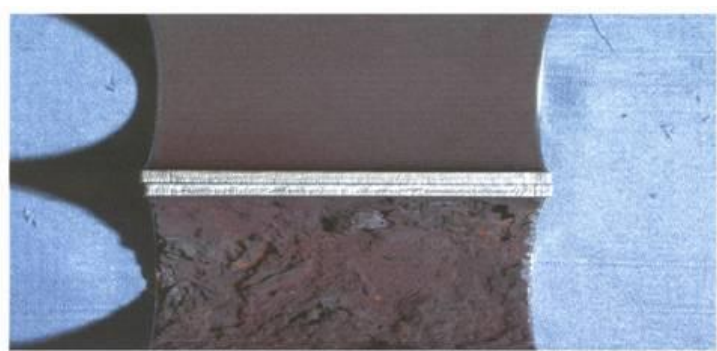


Εικόνα 5 - Διαβρωμένο τμήμα με διαρροή – εξωτερική επιφάνεια

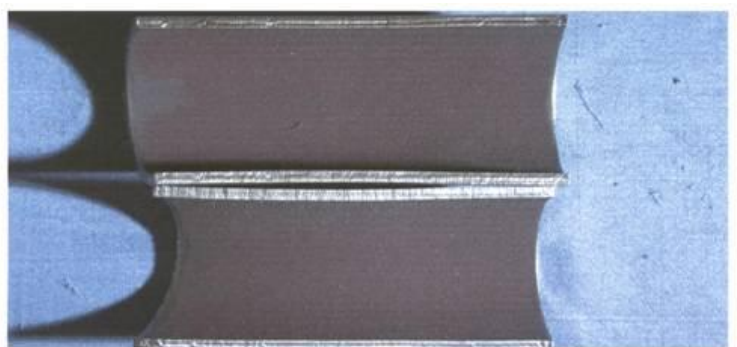


Εικόνα 6 - Διαβρωμένο τμήμα με διαρροή – εσωτερική επιφάνεια

Τμήματα του ίδιου αυλού σε συνέχεια του παραπάνω διαβρωμένου τμήματος – Εσωτερική επιφάνεια δεξιά (Εικόνα 7) και αριστερά (Εικόνα 8) της διαρροής



Εικόνα 7 - Τμήμα του ίδιου αυλού σε συνέχεια του παραπάνω διαβρωμένου τμήματος – Εσωτερική επιφάνεια δεξιά της διαρροής



Εικόνα 8 - Τμήμα του ίδιου αυλού σε συνέχεια του παραπάνω διαβρωμένου τμήματος – Εσωτερική επιφάνεια αριστερά της διαρροής

4.1.5.5.4 Σχόλια για τις παραπάνω αναλύσεις αυλών

Σε όλα τα δείγματα οι επικαθίσεις είναι μεταλλικές, με κύριο συστατικό το σίδηρο και δεύτερο το χαλκό.

Συγκριτικά με την οπτική εικόνα των αυλών δειγματοληψίας Ιουλ. 2002 (παρ. 4.1.2.2.) φαίνεται ότι μετά από δύο περίπου χρόνια εφαρμογής της καρβουδραζίδης οι αυλοί της δειγματοληψίας του Σεπτ. 2004 είναι σε καλύτερη κατάσταση.

Η εσωτερική επιφάνειά τους είναι καλυμμένη με ένα πιο υγιές, σκούρο και συμπαγές στρώμα μεταλλικών οξειδίων χωρίς την έντονη παρουσία κοκκινωπών μεταλλικών επικαθίσεων όπως στην πρώτη περίπτωση. Επίσης παρουσιάζουν μια σημαντική μείωση του πάχους των επικαθίσεων της τάξης του 60% για το δείγμα 1 και 86% για το δείγμα 2 (τμήματα αυλών απέναντι της διαρροής (Cold Side)).

4.1.6 Στοιχεία κόστους των δοκιμών

Σύμφωνα με τη δοσολογία, την κατανάλωση του υλικού και τη διάρκεια των δοκιμών για την Μονάδα Ι προκύπτουν τα παρακάτω στοιχεία κόστους:

Πίνακας 14: Το κόστος των υλικών ανά φάση δοκιμών, το συνολικό και το ετήσιο κόστος

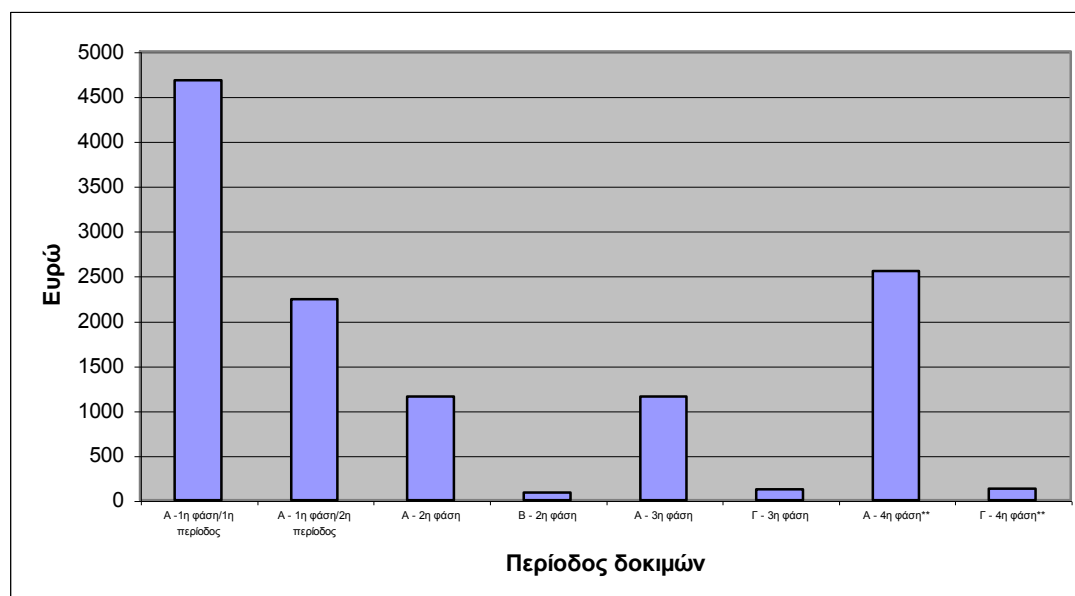
ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΟΚΙΜΩΝ	ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΔΟΚΙΜΗΣ, KG	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΔΟΚΙΜΗΣ, ΜΗΝΕΣ	ΕΤΗΣΙΑ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ *, KG	ΤΙΜΗ, ΕΥΡΩ/KG	ΚΟΣΤΟΣ ΔΟΚΙΜΗΣ , ΕΥΡΩ	ΕΤΗΣΙΟ ΚΟΣΤΟΣ*, ΕΥΡΩ	ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΔΟΚΙΜΗΣ, ΕΥΡΩ	ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΕΤΗΣΙΟ ΚΟΣΤΟΣ*, ΕΥΡΩ
A -1η φάση/1 ^η περίοδος	332	4	996	4,7	1560	4681	2679	6918
A - 1η φάση/2 ^η περίοδος	238	6	476	4,7	1119	2237		
A - 2η φάση	285	13	263	4,4	1254	1158	1337	1240
B - 2η φάση	15	12	15	5,5	83	83		
A - 3η φάση	131	6	262	4,4	576	1153	637	1274
Γ - 3η φάση	11	6	22	5,5	61	121		
A - 4η φάση**	782	17	552	4,62	3613	2550	3793	2677
Γ - 4η φάση**	34	17	24	5,3	180	127		
ΣΥΝΟΛΙΚΑ	1828	81	2610		8445	12110	8445	12110

*Τα ετήσια μεγέθη (κατανάλωση, κόστος) αναφέρονται για λόγους σύγκρισης και υπολογίζονται βάσει της διάρκειας δοκιμής

** Η αναγραφόμενη κατανάλωση των υλικών για την 4η φάση είναι μέχρι τον Αύγουστο 2006

1^η περίοδος – μη κανονική απαερίωση

2^η περίοδος – κανονική απαερίωση



Σχήμα 21: Το ετήσιο κόστος των υλικών ανά φάση δοκιμών

4.1.7 Συμπεράσματα ανά φάση δοκιμών

Βάσει των παραπάνω στοιχείων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα ανά φάση δοκιμών:

1η φάση

4.1.7.1. Με την κατεργασία του κυκλώματος νερού-ατμού λέβητα Μονάδας I με καρβουΐδραζιδη που ξεκίνησε τον Ιανουάριο του 2002 αντιμετωπίστηκε αποτελεσματικά η μη κανονική απαερίωση λόγω βλάβης του Απαεριωτή με την άμεση πτώση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο κύκλωμα. Παρατηρήθηκε επίσης μείωση των συγκεντρώσεων σιδήρου και χαλκού.

4.1.7.2 Για τη συχνότητα εμφάνισης των διαρροών των αυλών λέβητα, μετά την απότομη αύξηση τον Ιούλιο 2002, υπήρξε μείωση και τελικά σταθεροποίηση του ρυθμού εμφάνισης.

4.1.7.3 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος της δοκιμής ανέρχεται σε 2680 Ευρώ).

4.1.7.4 Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε το συμπέρασμα ότι χρειαζόταν να συνεχιστούν οι δοκιμές εφαρμογής της καρβουΐδραζιδης για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

4.1.7.5 Δεδομένου της αναμφισβήτητης παρουσίας του CO₂ στο κύκλωμα λόγω της διάσπασης της καρβουΐδραζιδης, η αντιμετώπισή του αποτελούσε το σημαντικότερο προβληματισμό. Γι'αυτό το λόγο έπρεπε να διερευνηθεί η δυνατότητα αντικατάστασης της αμμωνίας ως ρυθμιστή του PH με άλλο αλκαλοποιητικό μέσο που να έχει μεγαλύτερη ικανότητα εξουδετέρωσης του CO₂ και ρύθμισης του PH σε όλα τα σημεία του δικτύου. Ως εκ τούτου επιλέχτηκε ένα χημικό πρόσθετο (παρ. 4.1.3.2) που είναι μίγμα δύο αμινών (αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης) και του οποίου η εφαρμογή εξετάστηκε στη 2η φάση των δοκιμών που ξεκίνησε το Μάρτιο του 2003.

2η φάση

4.1.7.6 Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο Τροφοδοτικό νερό σημείωσε μια μικρή αύξηση λόγω μείωσης της δοσολογίας της καρβουΐδραζιδης στην προσπάθεια επίτευξης επιθυμητών ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού κυκλώματος λέβητα με την ταυτόχρονη προσθήκη μίγματος αμινών.

4.1.7.7 Υπήρξε μια περαιτέρω πτώση των συγκεντρώσεων σιδήρου και χαλκού.

4.1.7.8 Υπήρξε μείωση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών.

4.1.7.9 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος ανέρχεται σε 1337 Ευρώ).

4.1.7.10 Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε το συμπέρασμα ότι χρειάζεται να συνεχιστούν οι δοκιμές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την καρβουΐδραζιδη.

4.1.7.11 Σε ότι αφορά το μίγμα αμινών προέκυψε ότι ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις ξεπερνούσε τις ανάγκες αλκαλοποίησης του κυκλώματος λέβητα

της Μονάδας με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η συνεχής ή η σταθερή προσθήκη του. Γι'αυτό το λόγο έπρεπε να βρεθούν άλλα προϊόντα που να έχουν τα ίδια πλεονεκτήματα αλλά να παρέχουν και τη δυνατότητα συνεχούς ή σταθερής προσθήκης χωρίς να έχουν επιπτώσεις στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των κυκλωμάτων. Τελικά βρέθηκε ένα άλλο αλκαλοποιητικό προϊόν που είναι μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης, συστατικά που ήταν ήδη γνωστά (παρ. 4.1.3.3). Ως εκ τούτου προγραμματίστηκε η τρίτη περίοδο δοκιμών και η εφαρμογή του ξεκίνησε το Μάρτιο του 2004.

3η φάση

Η διάρκεια αυτής της φάσης ήταν πολύ μικρή διότι μετά από 6 περίπου μήνες εφαρμογής των προσθέτων, το Σεπτέμβριο του 2004, η Μονάδα βγήκε εκτός λειτουργίας για εξάμηνη συντήρηση.

4.1.7.12 Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό διατηρήθηκε στα ίδια περίπου επίπεδα λόγω της διατήρησης της ίδιας δοσολογίας της καρβουΐδραζίδης.

4.1.7.13 Υπήρξε μια περαιτέρω πτώση των συγκεντρώσεων σιδήρου και χαλκού.

4.1.7.14 Σημειώθηκε σταθεροποίηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών αυλών του λέβητα.

4.1.7.15 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος ανέρχεται σε 637 Ευρώ).

4.1.7.16 Σε ότι αφορά το αλκαλοποιητικό μίγμα προέκυψε ότι στην ίδια συγκέντρωση με το προηγούμενο μίγμα η τροφοδοσία γινόταν πιο σταθερά αλλά εξακολουθούσε να μην είναι συνεχής.

4.1.7.17 Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε το συμπέρασμα ότι αυτό το αλκαλοποιητικό μίγμα είναι πιο κατάλληλο για να εφαρμοστεί μαζί με την καρβουΐδραζίδη. Τα δύο συστατικά που περιέχει, η αμμωνία και η αιθανολαμίνη, καλύπτουν τις ανάγκες αλκαλοποίησης του κυκλώματος λέβητα της Μονάδας και επιπλέον η αιθανολαμίνη προσφέρει ενισχυμένη προστασία από διάβρωση στη ζώνη αρχικής συμπύκνωσης του στροβίλου (ζώνη Wilson), των προθερμαντών, κ.τ.λ.. Χρειάζεται όμως να συνεχιστούν οι δοκιμές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για τη βελτιστοποίηση της συγκέντρωσης του προσθέτου με στόχο τη συνεχή τροφοδότησή του.

4.1.7.18 Ως εκ τούτου προγραμματίστηκε και τέταρτη περίοδο δοκιμών όπου γίνονται προσπάθειες εύρεσης της βέλτιστης συγκέντρωσης των προσθέτων και η οποία ξεκίνησε το Μάρτιο του 2005.

4η φάση

4.1.7.19 Οι προσπάθειες βελτιστοποίησης της δοσολογίας των προσθέτων είχαν τα εξής αποτελέσματα:

- συνεχής και σταθερή προσθήκη του αλκαλοποιητικού μίγματος αμμωνίας και αιθανολαμίνης με τη μείωση της δοσολογίας του κατά 75%. Η τελική του δοσολογία είναι 0,01 ppm (10 ppb) ως εμπορικό προϊόν. Σε αυτή την δοσολογία

υπολογίζεται ότι αντιστοιχούν 0,000157 ppm TOC (ή 0,157 ppb) που μπορεί να απελευθερώσει στο κύκλωμα.

- η αύξηση της συγκέντρωσης της καρβοϋδραζίδης στο κύκλωμα (κατά 60% συγκριτικά με την 3η φάση) - στα επίπεδα που ήταν πριν την έναρξη δοκιμών με το μίγμα αμινών (αιθανολαμίνης – μεθοξυπροπυλαμίνης) (παρ. 4.1.3.4). Η τελική της δοσολογία είναι 0,26 ppm ως εμπορικό προϊόν στην οποία υπολογίζεται ότι αντιστοιχούν 6,76 ppb CO₂ που μπορεί να ελευθερώσει στο κύκλωμα.

4.1.7.20 Οι τιμές της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό σημείωσαν μια σημαντική μείωση (μέσοι όροι μετρήσεων 1,2 ppb) λόγω της αλλαγής συστημάτων δειγματοληψίας και μέτρησης του οξυγόνου – τοποθετήθηκαν καινούργια, συνεχούς μέτρησης, και με σύγχρονες προδιαγραφές. Επίσης έγινε μείωση και λόγω της αύξησης της δοσολογίας της καρβοϋδραζίδης διότι παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση της προσθήκης του αλκαλοποιητικού μίγματος αμμωνίας και αιθανολαμίνης ήταν δυνατή η επίτευξη επιθυμητών ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού με αυξημένη συγκέντρωση της καρβοϋδραζίδης. Η περιεκτικότητα του οξυγόνου είναι στα επίπεδα των τιμών που ικανοποιούν τα όρια EPRI (Electric Power Research Institute) που συνιστώνται για το Τροφοδοτικό Νερό στην περίπτωση των εν λόγω Μονάδων για την προστασία τους από διάβρωση (≤ 5 ppb O₂)[50].

4.1.7.21 Οι συγκεντρώσεις σιδήρου και χαλκού διατηρήθηκαν στα ίδια επίπεδα της προηγούμενης φάσης με πτωτικές τάσεις για το σίδηρο. Αξιοσημείωτο το γεγονός ότι κατά τις εκκινήσεις της Μονάδας οι τιμές του σιδήρου μειώθηκαν αισθητά (20 από 40 ppb).

4.1.7.22 Η συχνότητα των διαρροών αυξήθηκε μετά από το χημικό καθαρισμό των αυλών του λέβητα, όπως αναμενόταν, διότι εμφανίστηκαν σε αυλούς που είχαν διάβρωση κάτω από τις επικαθίσεις που απομακρύνθηκαν με το χημικό καθαρισμό και δεν ήταν δυνατόν να εντοπιστούν πριν από αυτό. Στη συνέχεια οι διαρροές μειώθηκαν και το 2006 εμφανίστηκε μόνο μία.

4.1.7.23 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος για ενάμισι χρόνο ανέρχεται σε 3793 Ευρώ).

4.1.8 Αποτελέσματα και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.1.8.1 Με την κατεργασία του κυκλώματος νερού-ατμού λέβητα Μονάδας I με καρβοϋδραζίδη υπήρξε μια σαφής πτώση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού. Συγκρίνοντας τις τιμές τους πριν την εφαρμογή της καρβοϋδραζίδης και της 4ης φάσης δοκιμών (μέσοι όροι μετρήσεων) προκύπτουν τα εξής στοιχεία:

Πίνακας 15: **Οι τιμές των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού και το ποσοστό μείωσής τους**

ΜΟΝΑΔΑ Ι	O₂, p p b	ΜΕΙΩΣΗ O₂, %	ΜΕΙΩΣΗ O₂, %**	Fe, p p b	ΜΕΙΩΣΗ Fe, %	Cu, p p b	ΜΕΙΩΣΗ Cu, %
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ	18,3			17,0		2,9	
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ-4η φάση	1,2	94*	49	9,0	70	1,4	52

* Από το ποσοστό του 94% της μείωσης O₂, το 45% οφείλεται στη μείωση του σφάλματος μέτρησης του O₂ λόγω της αντικατάστασης του συστήματος δειγματοληψίας – μέτρησης με καινούργια, σύγχρονης τεχνολογίας, και το 49% οφείλεται στην εφαρμογή της καρβουδραζίδης.

** Μετά από την αφαίρεση του σφάλματος μέτρησης

Τα σημαντικά ποσοστά μείωσης αυτών των παραμέτρων δείχνουν την αποτελεσματικότητα δράσης των προσθέτων που εφαρμόστηκαν και συγκεκριμένα:

- Η μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου οφείλεται στην αποτελεσματικότητα δράσης της καρβουδραζίδης ως δεσμευτικό οξυγόνου. Προκύπτει ότι με την προσθήκη της ελέγχεται καλύτερα η συγκέντρωση οξυγόνου στο νερό κυκλώματος λέβητα και επιτυγχάνονται τιμές χαμηλότερες από τα όρια των προδιαγραφών.

- Η μείωση των συγκεντρώσεων σιδήρου και χαλκού αντιπροσωπεύει την αντίστοιχη μείωση των ποσοτήτων οξειδίων και προϊόντων διάβρωσης που μεταφέρονται στο κύκλωμα νερού-ατμού του λέβητα. Ο βασικός παράγοντας που επηρεάζει αυτή τη μείωση είναι η αποτελεσματικότητα της κατεργασίας του νερού που εφαρμόζεται και των προσθέτων που χρησιμοποιούνται για αυτόν το σκοπό όπως η δράση της καρβουδραζίδης ως δεσμευτικό οξυγόνου και παθητικοποιητή μετάλλων καθώς και η δράση των αλκαλοποιητικών μέσων και επιφέρει επωφελή αποτελέσματα για τη λειτουργία της Μονάδας όπως:

- μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των αυλών των προθερμαντών και του λέβητα, μειωμένα κόστη συντήρησής τους
- μεγαλύτερο βαθμό καθαρότητας των αυλών του Υπερθέρμου, Αναθέρμου και Στροβίλου λόγω της βελτιωμένης ποιότητας νερού-ατμού
- μειωμένες αποθέσεις στους αυλούς του λέβητα που οδηγούν στη μείωση των χρονικών διαστημάτων μεταξύ των καθαρισμών, σε λιγότερες αστοχίες αυλών του αυλοτοιχώματος του λέβητα που οφείλονται στην υπερθέρμανση και τη διάβρωση και σε μεγαλύτερη καθαρότητα εξοπλισμού διαχωρισμού νερού-ατμού [2].

4.1.8.2 Υπήρξε επίσης πτώση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών λέβητα σε μακροχρόνιο οριζόντα (γραμμή τάσης διαγράμματος 17) και το 2006 εμφανίζεται μόνο μια διαρροή, αριθμός χαμηλός σχετικά με τα προηγούμενα χρόνια αλλά και με τα χαρακτηριστικά, το ιστορικό και την παλαιότητα της Μονάδας.

Επισημαίνεται ότι η συχνότητα των διαρροών επηρεάζεται επίσης σημαντικά και από τις επεμβάσεις μηχανολογικής συντήρησης που έγιναν σε αυτό το διάστημα στο λέβητα όπως αναφέρονται στην παράγραφο 4.1.1, αλλά και από τις λειτουργικές παραμέτρους (θερμοκρασίες, πιέσεις, κ.τ.λ.). Οι περισσότερες διαρροές παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη "ευαίσθητη περιοχή" του λέβητα που αναφέρθηκε παραπάνω (παρ. 4.1.2.5, σχήμα 13).

4.1.8.3 Η κατάσταση της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών βελτιώθηκε σημαντικά σε ότι αφορά την οπτική τους εικόνα άλλα και την ποσότητα των επικαθίσεων (μείωση κατά 60 έως 86%). Σε όλα τα δείγματα οι επικαθίσεις είναι μεταλλικές, με κύριο συστατικό το σίδηρο και δεύτερο το χαλκό.

4.1.8.4 Το κόστος εφαρμογής ήταν πολύ χαμηλό σχετικά με το οικονομικό όφελος που προκύπτει από την ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση του κυκλώματος του λέβητα (το συνολικό κόστος όλων των δοκιμών ανέρχεται σε 8445 Ευρώ).

4.1.8.5 Βρέθηκε ότι το πιο κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο για ταυτόχρονη εφαρμογή με την καρβουόδραζιδη είναι το μίγμα αιθανολαμίνης και αμμωνίας. Βρέθηκε επίσης η βέλτιστή τους δοσολογία έτσι ώστε να επιτευχθούν οι παρακάτω στόχοι:

- > να εξασφαλιστεί καλύτερη προστασία του κυκλώματος νερού-ατμού του λέβητα και του στροβίλου
- > να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα δημιουργίας CO₂ από τη διάσπαση της καρβουόδραζιδης
- > να διατηρηθεί το βέλτιστο PH σε όλα τα σημεία του δικτύου
- > να διατηρηθούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού-ατμού του κυκλώματος του λέβητα σε επιθυμητά επίπεδα
- > να είναι δυνατή η συνεχής και σταθερή προσθήκη των χημικών.

4.1.8.6 Από όλα τα παραπάνω προκύπτει ότι η εφαρμογή ενός προσθέτου με τις ιδιότητες της καρβουόδραζιδης μαζί με το κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο έχει θετική επίδραση στην κατάσταση της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών και συμβάλει στη μείωση της διάβρωσης και της συχνότητας παρουσίας των διαρροών σε μακροχρόνιο ορίζοντα, οδηγώντας σε μεγαλύτερη διαθεσιμότητα στη λειτουργία των Μονάδων και σε μειωμένα λειτουργικά κόστη.

4.2 ΜΟΝΑΔΑ ΙΙ

Στο πειραματικό μέρος του έργου για τη Μονάδα ΙΙ, διατηρείται η ίδια δομή παρουσίασης των στοιχείων όπως και στη Μονάδα Ι.

4.2.1 Ιστορικά στοιχεία

1962 – η Μονάδα ξεκίνησε τη λειτουργία της

1997 – έγινε ολική αντικατάσταση όλων των αυλών ανόδου οροφής προς το τύμπανο (οριζόντια τμήματά τους) λόγω εμφάνισης πολλαπλών και εκτεταμένων διαρροών

2000 – έγινε ολική αντικατάσταση των αυλών του Κυρίου Ψυγείου λόγω επανειλημμένων διαρροών τους

2000 – έγινε ανακατασκευή του λέβητα (αντικατάσταση όλων των αυλών ανόδου πλην αυτών της οροφής με αυλοτοιχώμα και πτερύγια, αντικατάσταση της παλαιάς μόνωσης από αμίαντο, τροποποίηση της εστίας καύσης και των καυστήρων και μύλων λιγνίτη, εγκατάσταση νέας τεφρολεκάνης, συστήματος ελέγχου DCS – Direct Control System, ολική αναπεριέλιξη γεννήτριας, ανακατασκευή τροφοδοτών λιγνίτη, εγκατάσταση νέας διέγερσης και ρυθμιστή στροβίλου). Μετά το πέρας των εργασιών ακολούθησε χημικός καθαρισμός των αυλών του λέβητα και του Οικονομητήρα [37]

2004 – αντικατάσταση του Ψυγείου Αερίων του Απαεριωτή (Storage) λόγω της προβληματικής του λειτουργίας

2004 και 2005 – αντικατάσταση τμημάτων των αυλών οροφής λόγω συχνών διαρροών.

4.2.2 Προβλήματα εσωτερικής φθοράς των αυλών του λέβητα Μονάδας ΙΙ - έτος αναφοράς 2002

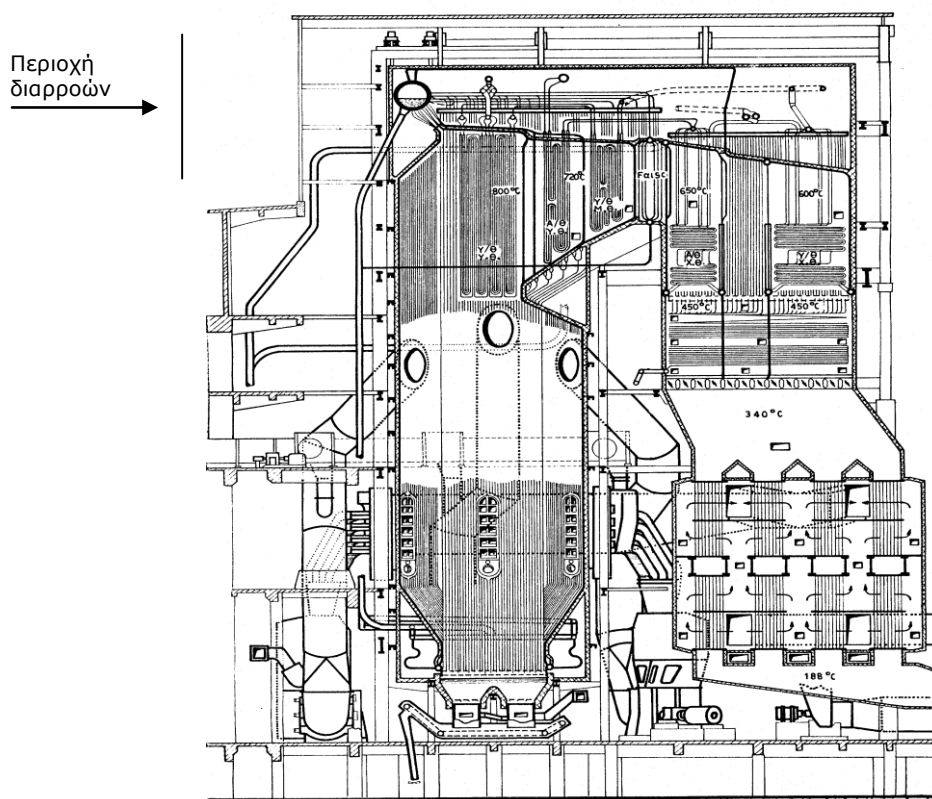
Τα προβλήματα εσωτερικής φθοράς των αυλών του λέβητα συνοψίζονται ως διάβρωση των αυλών οροφής κυρίως, καθώς και αυλοτοιχώματος.

Από τα στοιχεία που διαθέτει ο Σταθμός [29], [38], [39], [40] προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

4.2.2.1 Οι διαρροές των αυλών οφείλονται σε διαβρώσεις από την πλευρά του νερού (εσωτερικές διαβρώσεις).

4.2.2.2 Οι περισσότερες διαρροές εμφανίζονται στα οριζόντια τμήματα των αυλών οροφής (πριν την είσοδό τους στο τύμπανο), υψόμετρο 41-42,5 m. Επιπλέον εμφανίσθηκαν κάποιες διαρροές και στα κατακόρυφα τοιχώματα στη περιοχή των +18 m και +37 m. Οι αυλοί της οροφής του λέβητα όπου παρουσιάστηκαν οι περισσότερες διαρροές είναι το σημείο εκείνο το οποίο είναι το πλέον ευαίσθητο από πλευράς μηχανισμού συγκέντρωσης αλάτων. Υπάρχει κατ' αρχάς στρωματοειδής ροή. Δεύτερον, οι αγωγοί αυτοί έχουν συνήθως μεγαλύτερο μήκος και άρα έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή από τους πλευρικούς και ως εκ τούτου έχουν κακή κυκλοφορία ιδιαίτερα στα ξεκινήματα και στα μερικά φορτία της Μονάδας. Τρίτον, λόγω της στρωματοειδούς ροής εκτοξεύονται σταγόνες από

την επιφάνεια του υγρού προς την οροφή του αυλού όπου συγκρατούνται λόγω επιφανειακής τάσης. Επειδή ο αυλός δέχεται σημαντική θερμική ροή, από το επάνω μέρος επέρχεται εξάτμιση των σταγόνων ενώ τα στερεά αποτίθενται στην οροφή της εσωτερικής επιφάνειας του αυλού. Δημιουργούνται δηλαδή φαινόμενα Απομάκρυνσης από τον Πυρηνικό Βρασμό (Departure from Nucleate Boiling) [38]. Αυτήν η γεωμετρία των αυλών συναντάται σε λέβητες φυσικής κυκλοφορίας που έχουν κατασκευαστεί προ του 1960, ενώ στους μεταγενέστερους λέβητες έχει αποφευχθεί και σε πολλούς παλαιούς έχει αλλάξει [41]. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η τομή του λέβητα της Μονάδας II και η συγκεκριμένη περιοχή όπου βρίσκονται συγκεντρωμένες οι περισσότερες διαρροές.



Σχήμα 22: Το Σχέδιο του Λέβητα Μονάδας II

4.2.2.3 Η εικόνα των κατεστραμμένων αυλών (Εικόνες 9,10,11) με το χαρακτηριστικό άνοιγμα σχήματος "παραθύρου", αλλά και οι αναλύσεις που έγιναν από εξειδικευμένους οίκους [38], [39], παραπέμπουν στο φαινόμενο της διάβρωσης υδρογόνου. Εξαιτίας της οξείδωσης από ασυνήθιστα ζεστό νερό, υπάρχει σχηματισμός μεγάλης ποσότητας μαγνητίτη κατά τη διάρκεια του οποίου παράγεται ατομικό υδρογόνο σύμφωνα με την αντίδραση Schickor (παράγραφος 3.α.5). Το ατομικό υδρογόνο διαχέεται στο υλικό και παράγεται μοριακό υδρογόνο το οποίο δημιουργεί διάβρωση σύμφωνα με το μηχανισμό που αναφέρθηκε στην παράγραφος 3.α.6.3.

Στις αναλύσεις της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών που έγιναν από εξειδικευμένους οίκους [38], [39] αναφέρεται ότι η μορφή της διάβρωσης παραπέμπει στην έκθεση αυτών των αυλών σε υψηλές πυκνότητες ροής θερμότητας. Αυτό προκαλεί περιοδικό σχηματισμό φυσαλίδων ατμού στο τοίχωμα

του αυλού που βλέπει προς το θάλαμο καύσης με συνέπεια την επαναλαμβανόμενη διαδικασία αποκόλλησης και ανασχηματισμού στρώματος του μαγνητίτη.

Οι διαρροές επικεντρώνονται ή έχουν ως σημείο έναρξης τη ζώνη θερμικού επηρεασμού των συγκολλήσεων των αυλών.

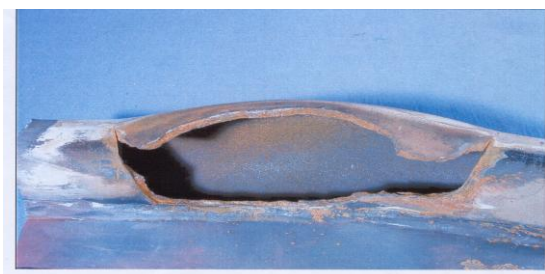
Στο εσωτερικό των τμημάτων αυλών κοντά στο σημείο διαρροής (Εικόνες 12,13) παρατηρήθηκαν κοκκινωπά προϊόντα διάβρωσης και εκσκαφή του μετάλλου λόγω της διαδικασίας διάβρωσης.

Εικόνες των διαβρωμένων αυλών λέβητα Μονάδας ΙΙ - Δειγματοληψία Οκτώβριο 2001

Εικόνες 9,10,11 των διαβρωμένων τμημάτων αυλών οροφής +41 m (Εικόνες 9 και 10) και από το αυλοτοιχώμα +34 m (Εικ. 11), με το χαρακτηριστικό άνοιγμα σχήματος παραθύρου από διάβρωση υδρογόνου κατά μήκος της γραμμής συγκόλλησης.



Εικόνα 9 - διαβρωμένο τμήμα αυλού οροφής στα +41 m



Εικόνα 10 - διαβρωμένο τμήμα ενός άλλου αυλού οροφής στα +41m



Εικόνα 11 - διαβρωμένο τμήμα αυλού από το αυλοτοιχώμα στα +34 m

Εικόνες 12,13 των τμημάτων κοντά στο σημείο διαρροής των αυλών οροφής +41 m (Εικ. 12) και από το αυλοτοιχώμα +34 m (Εικ. 13), με κοκκινωπά προϊόντα

διάβρωσης (Εικ. 12) και εκσκαφή του μετάλλου λόγω της διαδικασίας διάβρωσης (Εικ. 13).



Εικόνα 12 – τμήμα σε συνέχεια του διαβρωμένου τμήματος αυλού οροφής στα +41 m



Εικόνα 13 – τμήμα σε συνέχεια του διαβρωμένου τμήματος αυλοτοιχώματος στα +34 m

4.2.2.4 Ο αριθμός των εκκινήσεων και κρατήσεων της Μονάδας στα πλαίσια της προσαρμογής της σε ομαλή λειτουργία, μετά την αναβάθμισή της το 2000, ήταν αυξημένος (33 κρατήσεις το δεύτερο εξάμηνο του 2000, 22 το 2001 και 25 το 2002, συνολικά 80 κρατήσεις, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της παρακάτω παρ. 4.2.5.4.2).

4.2.2.5 Η Μονάδα δεν διαθέτει Σύστημα Εξευγενισμού Συμπυκνώματος (Polishing) με συνέπεια να μη γίνεται καμία κατεργασία διήθησης και αφαλάτωσης στο νερό κυκλώματός της και να μην απαλλάσσεται από τα προϊόντα διάβρωσης και τους ρύπους που δημιουργούνται κατά τη μη ομαλή λειτουργία της Μονάδας.

4.2.2.6 Θα πρέπει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με τα στοιχεία του Σταθμού [29] δεν υπήρχαν διαταραχές των χημικών παραμέτρων του νερού του λέβητα κατά τη διάρκεια της κανονικής λειτουργίας της Μονάδας. Τα προβλήματα αυτά ανακύπτουν όταν παρουσιάζονται έκτακτα γεγονότα (διαρροή ψυγείου, εκκίνηση Μονάδας, κ.λ.π.).

4.2.3 Εφαρμογή της καρβουδραζίδης στη Μονάδα ΙΙ

4.2.3.1 1η Φάση δοκιμών - ιστορικό – δοσολογία

Εφαρμογή της καρβουδραζίδης μαζί με αμμωνία ως αλκαλοποιητικό μέσο

Το Μάιο του 2002 ξεκίνησε και στη Μονάδα ΙΙ ένα παρόμοιο με τη Μονάδα Ι πρόγραμμα δοκιμών για την εφαρμογή της καρβουδραζίδης, διότι είχε διαπιστωθεί

τότε το πρόβλημα της διάβρωσης στους αυλούς οροφής του λέβητα και εκτιμήθηκε ότι η δυνατότητα παθητικοποίησης που εξασφαλίζει η χρήση της καρβοϋδραζίδης θα μπορούσε να βελτιώσει την κατάσταση των αυλών στη συγκεκριμένη περιοχή.

Όπως και στη Μονάδα I η προσθήκη της καρβοϋδραζίδης έγινε υπό μορφή του ίδιου εμπορικού προϊόντος. Η δοσολογία του υλικού αποφασίστηκε λαμβάνοντας υπόψη τη συγκεκριμένη περίπτωση αλλά και την εμπειρία εφαρμογής στην Μονάδα I. Ως εκ τούτου η προσθήκη της καρβοϋδραζίδης ξεκίνησε με συγκέντρωση 0,40 ppm περίπου (ως εμπορικό προϊόν). Παράλληλα ξεκίνησε και ένα πρόγραμμα εκτέλεσης των μετρήσεων παραμέτρων ποιότητας νερού με αυξημένη συχνότητα.

Τον Ιούνιο του 2002 παρουσιάστηκαν άλλες τρεις διαρροές και για την ενίσχυση της προστασίας του λέβητα αποφασίστηκε ο διπλασιασμός της ποσότητας του υλικού σε 0,80 ppm περίπου, δοσολογία που διατηρήθηκε μέχρι το Νοέμβριο 2002 όταν περατώθηκε αυτήν η φάση δοκιμών.

Οι μετρήσεις του O₂, Fe και Cu στο Τροφοδοτικό Νερό που έγιναν κατά τη διάρκεια των δοκιμών έδειξαν ότι υπήρχε μια τάση μείωσής τους (παρ. 4.2.5.3).

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης δοκιμών διατηρήθηκε το ίδιο αλκαλοποιητικό μέσο που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε και συγκεκριμένα η Αμμωνία ως υδατικό διάλυμα 25%. Επισημαίνεται ότι η ρύθμιση της περιεκτικότητάς της Αμμωνίας σε επιθυμητά επίπεδα γινόταν μέσω του νερού τροφοδοσίας του δικτύου από τις εγκαταστάσεις αφαλάτωσης του Σταθμού.

Βάσει των πρώτων θετικών αποτελεσμάτων συνεχίστηκαν οι δοκιμές της εφαρμογής της καρβοϋδραζίδης με την παράλληλη εύρεση ενός καταλληλότερου μέσου αλκαλοποίησης.

Επισημαίνεται ότι οι φάσεις δοκιμών είναι τέσσερις όπως και στη Μονάδα I, έχουν τους ίδιους στόχους (όπως περιγράφονται στην παρ. 4.1.3.2) και χρησιμοποιούνται τα ίδια χημικά πρόσθετα.

4.2.3.2 2η Φάση δοκιμών - ιστορικό – δοσολογία

Εφαρμογή της καρβοϋδραζίδης μαζί με το αλκαλοποιητικό μίγμα αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης

Ο δεύτερος κύκλος των δοκιμών εφαρμογής της καρβοϋδραζίδης στη Μονάδα II ξεκίνησε το Φεβρουάριο του 2003 με την προσθήκη της στο συμπύκνωμα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μια συγκέντρωση στο κύκλωμα 0,39 ppm (ως εμπορικό προϊόν). Αυτή η συγκέντρωση, η οποία είναι αυξημένη σχετικά με τις άλλες Μονάδες, αποφασίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την ευαισθησία των αυλών οροφής του λέβητα στις διαρροές αλλά και βάσει της εμπειρίας των προηγούμενων δοκιμών και των στόχων που αναφέρθηκαν και στη Μονάδα I (παρ. 4.1.3.2).

Τέλους Φεβρουαρίου η Μονάδα βγήκε εκτός λειτουργίας για συντήρηση και ξεκίνησε τέλος Απριλίου 2003. Το Μάιο του 2003 ξεκίνησε, παράλληλα με τη σταθερή έγχυση της καρβοϋδραζίδης, και η σταδιακή εφαρμογή του μίγματος των αμινών (αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης) ακολουθώντας τη διαδικασία της προοδευτικής αντικατάστασης της αμμωνίας.

Η εφαρμογή του μίγματος των αμινών

Η εφαρμογή ξεκίνησε με συγκέντρωση 0,19 ppm (ως εμπορικό προϊόν) για την καρβουδραζίδη (μειωμένη σχετικά με την προηγούμενη για να υπάρξουν τα περιθώρια για την προσθήκη αμινών) και 0,05 ppm για το μίγμα αμινών. Στη συνέχεια παρατηρήθηκε ότι οι τιμές του PH έδιναν περιθώρια αύξησης δοσολογίας των προσθέτων και έτσι η συγκέντρωση της καρβουδραζίδης αυξήθηκε σε 0,29 ppm και του μίγματος των αμινών σε 0,06 ppm και άρχισε παράλληλα η σταδιακή μείωση των τροφοδοτούμενων ποσοτήτων αφαλατωμένου νερού με αμμωνία με στόχο την ολική αντικατάστασή της.

Η τροφοδοσία της καρβουδραζίδης γίνεται στο Συμπύκνωμα και του αλκαλοποιητικού μέσου στο Τροφοδοτικό νερό.

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών διαπιστώθηκε ότι, ενώ η δοσολογία των χημικών ήταν σταθερή, κατά διαστήματα (κάθε 5 με 6 ημέρες κατά μέσο όρο), παρουσιαζόταν αύξηση του PH, της συγκέντρωσης αμμωνίας και της αγωγιμότητας στο κύκλωμα νερού του λέβητα. Σε αυτήν την περίπτωση γινόταν κράτηση της αντλίας αμινών και άνοιγμα αερίων του Απαιριωτή (Storage) προς ατμόσφαιρα και οι παραπάνω παράμετροι έπεφταν πάλι στα αρχικά επίπεδα.

Σε αυτό το σημείο και για την κατανόηση των περαιτέρω ενεργειών, πρέπει να γίνει μια αναφορά στη Μονάδα II και στην κατεργασία αλκαλοποίησης που γινόταν μέχρι τότε:

- > η ρύθμιση της περιεκτικότητας της αμμωνίας σε επιθυμητά επίπεδα γινόταν μέσω του νερού τροφοδοσίας του δικτύου από τις εγκαταστάσεις Αφαλάτωσης του Σταθμού
- > η προσθήκη της αμμωνίας γινόταν μόνο στο αφαλατωμένο νερό που τροφοδοτούσε τη Μονάδα
- > η διάσπαση της καρβουδραζίδης προσθέτει ένα ποσοστό αμμωνίας στο κύκλωμα
- > η Μονάδα δεν διαθέτει Σύστημα Εξευγενισμού του Συμπυκνώματος (Polishing) που να συγκρατεί την αμμωνία

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι, ενώ οι ανάγκες αλκαλοποίησης στη Μονάδα II είναι σαφώς μεγαλύτερες από τη Μονάδα I, η αλκαλοποιητική δύναμη του μίγματος αμινών ήταν και σε αυτήν την περίπτωση μεγαλύτερη από τις ανάγκες του δικτύου, ακόμη και στις μικρές ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν.

Γι'αυτό οι δοκιμές συνεχίστηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως στη Μονάδα I, με σκοπό την εύρεση αλκαλοποιητικού μέσου με το οποίο να είναι δυνατή η συνεχής προσθήκη υλικών. Ως εκ τούτου στην τρίτη περίοδο δοκιμών η εφαρμογή συνεχίστηκε με την προσθήκη του αλκαλοποιητικού μέσου που είναι μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης.

Τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω στην παράγραφο 4.2.4.

4.2.3.3 3η Φάση δοκιμών - ιστορικό – δοσολογία

Εφαρμογή της καρβουδραζίδης μαζί με το αλκαλοποιητικό μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης

Κατά την έναρξη αυτής της φάσης δοκιμών, που ξεκίνησε το Μάρτιο του 2004, η συγκέντρωση της καρβουδραζίδης ήταν η ίδια όπως και στην αρχή της δεύτερης φάσης, δηλαδή 0,39 ppm. Στη συνέχεια, τον Αύγουστο του 2004, έγινε μια αύξηση στα 0,52 ppm. Αυτή η συγκέντρωση, η οποία είναι αυξημένη σχετικά με τις άλλες Μονάδες, αποφασίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την περίπτωση της διάβρωσης που έπρεπε να αντιμετωπιστεί και την ευαισθησία των αυλών οροφής του λέβητα της Μονάδας II στις διαρροές, αλλά και βάσει της εμπειρίας των προηγούμενων δοκιμών και των στόχων που αναφέρθηκαν προηγουμένως (παρ. 4.1.3.2). Ένας επιπλέον λόγος ήταν ότι εκείνο το διάστημα είχε παρατηρηθεί μια διακύμανση στη συγκέντρωση οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό με τιμές από 0 έως 30 ppb (πιθανόν λόγω της προβληματικής λειτουργίας του ψύκτη αερίων του Απαεριωτή).

Το Μάρτιο του 2004 ξεκίνησε, παράλληλα με τη σταθερή έγχυση της καρβουδραζίδης, η σταδιακή εφαρμογή του αλκαλοποιητικού μίγματος αμμωνίας και αιθανολαμίνης ακολουθώντας τη διαδικασία της προοδευτικής αντικατάστασης του προηγούμενου μίγματος αμινών. Η δοκιμή ξεκίνησε με την προσθήκη στο τροφοδοτικό νερό ποσότητας που να αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 0,06 ppm στο κύκλωμα (ίδια συγκέντρωση όπως και του προηγούμενου προσθέτου), ενώ η τροφοδοσία για τη συμπλήρωση απωλειών του κυκλώματος λέβητα γινόταν με αφρατωμένο νερό χωρίς αμμωνία. Παρατηρήθηκε ότι η αγωγιμότητα συμπυκνώματος, το PH και η συγκέντρωση αμμωνίας του τροφοδοτικού νερού διατηρήθηκαν σε σχετικά σταθερά επίπεδα.

Συγκριτικά με το προηγούμενο πρόσθετο, του οποίου η τροφοδοσία έπρεπε να σταματήσει κάθε 5 με 6 ημέρες περίπου, επιτεύχθηκε μια πιο τακτική τροφοδοσία, αλλά όχι συνεχής. Αυτή η κατάσταση διατηρήθηκε καθ'όλη τη διάρκεια των δοκιμών μέχρι τον Οκτώβριο του 2004 όταν η Μονάδα βγήκε εκτός λειτουργίας για συντήρηση.

4.2.3.4 4η Φάση δοκιμών - ιστορικό – δοσολογία

Η βελτιστοποίηση δοσολογίας των τελικών προσθέτων (καρβουδραζίδα και μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης)

Στην 4η φάση των δοκιμών αξιοποιήθηκε η εμπειρία που αποκτήθηκε κατά την εφαρμογή των προσθέτων των προηγούμενων δοκιμών για την προσαρμογή της δοσολογίας τους ανάλογα με τις ανάγκες και το ιστορικό της Μονάδας έτσι ώστε να παρέχεται η βέλτιστη προστασία από διάβρωση με την παράλληλη επίτευξη της σταθερής και συνεχούς τροφοδοσίας των προσθέτων με ταυτόχρονη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος σε επιθυμητά επίπεδα.

Κατά τη διάρκεια της συντήρησης της Μονάδας έγινε η αντικατάσταση του ψύκτη αερίων του Απαεριωτή και η συγκέντρωση του οξυγόνου έπεσε σε χαμηλά επίπεδα. Έτσι, από την εκκίνηση της Μονάδας το Νοέμβριο 2004, ενώ η δοσολογία της καρβουδραζίδης έπρεπε να μειωθεί λόγω μικρότερης κατανάλωσης από οξυγόνο, διατηρήθηκε στο 0,52 ppm για να εξασφαλιστεί καλύτερη προστασία από διάβρωση του κυκλώματος.

Η δοσολογία του αλκαλοποιητικού μίγματος αμμωνίας και αιθανολαμίνης μειώθηκε στο 0,04 ppm έτσι ώστε να είναι δυνατή η συνεχής τροφοδοσία του και η ταυτόχρονη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού-ατμού του κυκλώματος λέβητα σε επιθυμητά επίπεδα.

Τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν κατά τη διάρκεια όλων των φάσεων των δοκιμών αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω στην παράγραφο 4.2.4.

4.2.3.5 Οι φάσεις των δοκιμών

Οι φάσεις των δοκιμών στη Μονάδα II είναι ίδιες όπως και στη Μονάδα I. (παρ. 4.1.3.5).

4.2.3.6 Η δοσολογία των προσθέτων στη Μονάδα II ανά φάση δοκιμών

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται συνοπτικά η δοσολογία όλων των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν στη Μονάδα II και η αντίστοιχη διάρκεια εφαρμογής ανά φάση δοκιμών:

Πίνακας 16: **Η δοσολογία των προσθέτων ανά φάση δοκιμών**

ΦΑΣΗ ΔΟΚΙΜΩΝ	ΜΕΣΟ ΑΛΚΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΑΡΧΗ	ΤΕΛΟΣ	ΔΟΣΟΛΟΓΙΑ, ΡΡΜ			ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
				Α	Β	Γ	
1η ΦΑΣΗ	Αμμωνία	ΜΑΪ. 2002	ΙΟΥΝ. 2002	0,4	-	-	
		ΙΟΥΝ. 2002	ΝΟΕ. 2002	0,8	-	-	Αύξηση δοσολογίας για ενίσχυση προστασίας από διάβρωση λόγω διαρροών
2η ΦΑΣΗ	Μεθοξυπροπυλαμίνη και Αιθανολαμίνη	ΦΕΒ. 2003	ΦΕΒ. 2003	0,39	-	-	
		ΜΑΪ. 2003	ΜΑΪ. 2003	0,19	0,05	-	Δοκιμαστική δοσολογία και διαπίστωση δυνατότητας αύξησής της
		ΜΑΪ. 2003	ΜΑΡ. 2004	0,29	0,06	-	Αύξηση αγωγ. και ΡΗ για συνεχή προσθήκη, γι'αυτό κράτηση της αντλίας τροφοδοσίας του αλκαλ. μέσου κάθε 5 με 6 ημέρες
3η ΦΑΣΗ	Αμμωνία και Αιθανολαμίνη	ΜΑΡ. 2004	ΑΥΓ. 2004	0,39	-	0,06	
		ΑΥΓ. 2004	ΟΚΤ. 2004	0,52	-	0,06	Ενίσχυση προστασίας από διάβρωση με την αύξηση της συγκέντρωσης καρβουδραζίδης
4η ΦΑΣΗ	Αμμωνία και Αιθανολαμίνη	ΝΟΕ. 2004		0,52	-	0,04	Μείωση της δοσολογίας του αλκαλ. μέσου για την επίτευξη σταθερής και συνεχούς του τροφοδότησης

όπου:

A – υδατικό διάλυμα με ενεργό συστατικό την καρβουδραζίδη σε συγκέντρωση 5-7%

B - υδατικό διάλυμα με ενεργά συστατικά δύο εξουδετερωτικές αμίνες, την Αιθανολαμίνη σε μια συγκέντρωση της τάξης του 30-60% κ.β. και την Μεθοξυπροπυλαμίνη με 5-15% κ.β.

Γ - υδατικό διάλυμα με ενεργά συστατικά την αμμωνία σε μια συγκέντρωση περίπου 10% και την αιθανολαμίνη με 4 – 6,5% κ.β.

4.2.4 Στοιχεία κατά τη διάρκεια των δοκιμών

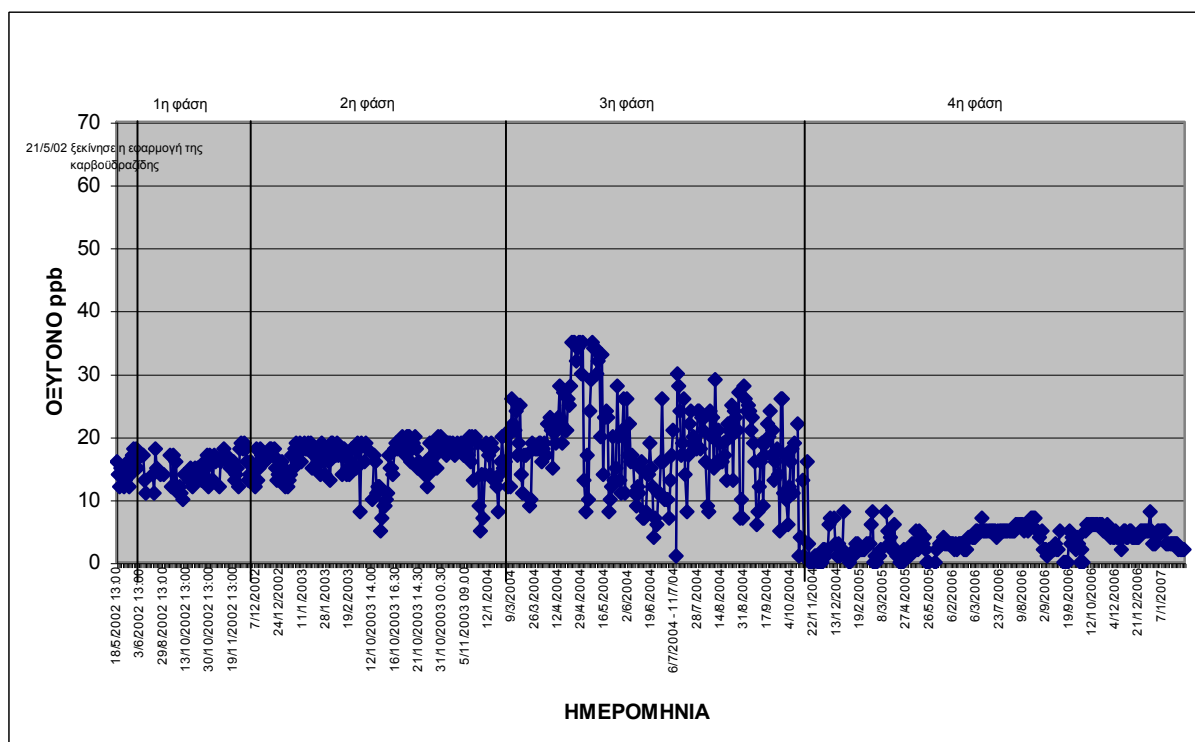
Κατά τη διάρκεια των δοκιμών συγκεντρώθηκαν στοιχεία που αφορούν στις ίδιες παραμέτρους όπως αναφέρθηκαν και στη Μονάδα I (παρ. 4.1.4).

4.2.5 Επεξεργασία των στοιχείων των δοκιμών – σχόλια

Από την επεξεργασία των μετρήσεων που συγκεντρώθηκαν προέκυψαν τα παρακάτω στοιχεία:

4.2.5.1. Η περιεκτικότητα Οξυγόνου στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας II

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο Τροφοδοτικό νερό της Μονάδας ανά φάση δοκιμών.



Σχήμα 23: Η περιεκτικότητα Οξυγόνου στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας II

1η φάση

Οι τιμές του O_2 βρίσκονται σε επίπεδα κάτω των 20 ppb και είναι γενικά μικρότερες από 17 ppb. Ο μέσος όρος αυτής της περιόδου είναι 14,3 ppb, αισθητά χαμηλότερος από το αντίστοιχο μέσο όρο της περιόδου πριν την εφαρμογή της καρβουϊδραζίδης που ήταν 17,1 ppb (βλ. διάγραμμα παρ. 4.2.5.3).

2η φάση

Σε όλο αυτό το διάστημα η περιεκτικότητα του O_2 κυμαίνεται εντός επιτρεπών ορίων, ανάμεσα στα 5 και 20 ppb (ο μέσος όρος των μετρήσεων ήταν 16 ppb O_2).

3η φάση

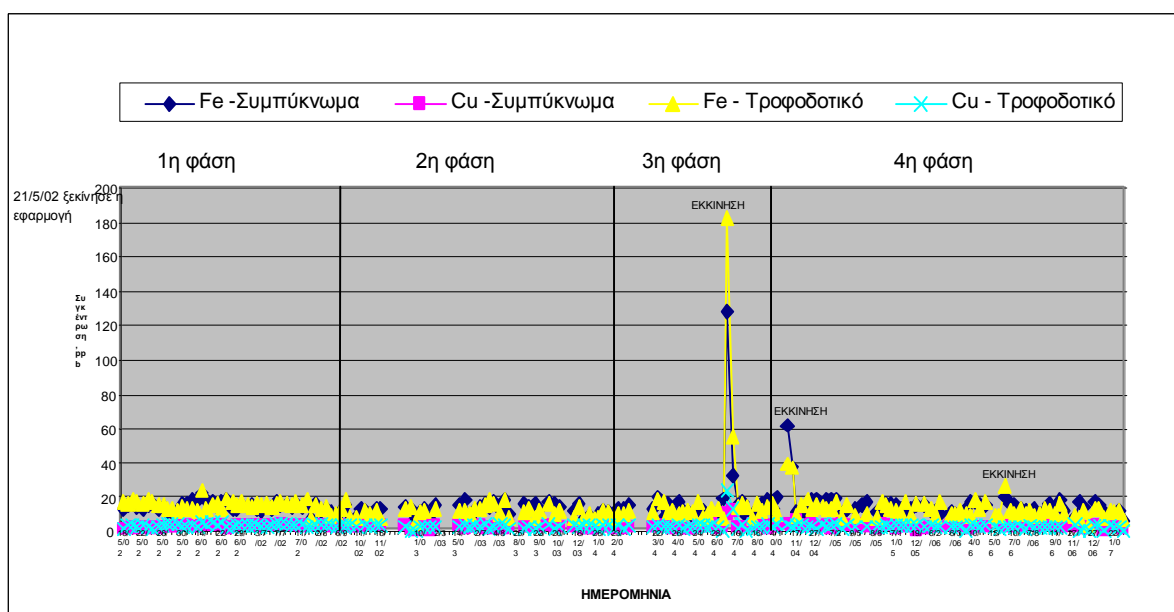
Από το Μάρτιο του 2004 οι τιμές άρχισαν να παρουσιάσουν μεγάλες διακυμάνσεις, από 0 έως 30 ppb, με εξαίρεση τον Απρίλιο - Μάιο του 2004 όταν έφτασαν στα 35 ppb (πιθανόν λόγω της προβληματικής λειτουργίας του ψύκτη αερίων του Απαεριωτή). Ωστόσο ο μέσος όρος των μετρήσεων σε αυτό το διάστημα ήταν 15,1 ppb O₂, λίγο χαμηλότερος από τον αντίστοιχο της προηγούμενης φάσης δοκιμών.

4η φάση

Οι τιμές της περιεκτικότητας του O₂ κυμαίνονται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα, ανάμεσα στο 0 και 8 ppb, με τις περισσότερες τιμές κοντά στα 4 ppb (ο μέσος όρος των μετρήσεων ήταν 3,8 ppb O₂). Σημειώνεται ότι μετά την αντικατάσταση του συστήματος δειγματοληψίας και συσκευής μέτρησης οξυγόνου με καινούργια, σύγχρονης τεχνολογίας, οι μετρήσεις ήταν συνεχείς και το σφάλμα μέτρησης μειώθηκε.

4.2.5.2. Η περιεκτικότητα Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας II

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη της περιεκτικότητας του Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό νερό της Μονάδας ανά φάση δοκιμών.



Σχήμα 24: Η περιεκτικότητα Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό νερό Μονάδας II

1η φάση

Από τη εξέταση των τιμών του διαγράμματος προκύπτει το συμπέρασμα ότι υπήρξε μια τάση μείωσης των τιμών της περιεκτικότητας Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό Νερό. Εκτός από μια εξαίρεση όλες οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια (20 ppb για το Fe και 5 ppb για το Cu).

2η φάση

Όλο το διάστημα οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια.

3η φάση

Όλο το διάστημα οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια με εξαίρεση την εκκίνηση της Μονάδας όπου οι τιμές Fe φτάνουν στα 180 ppb.

4η φάση

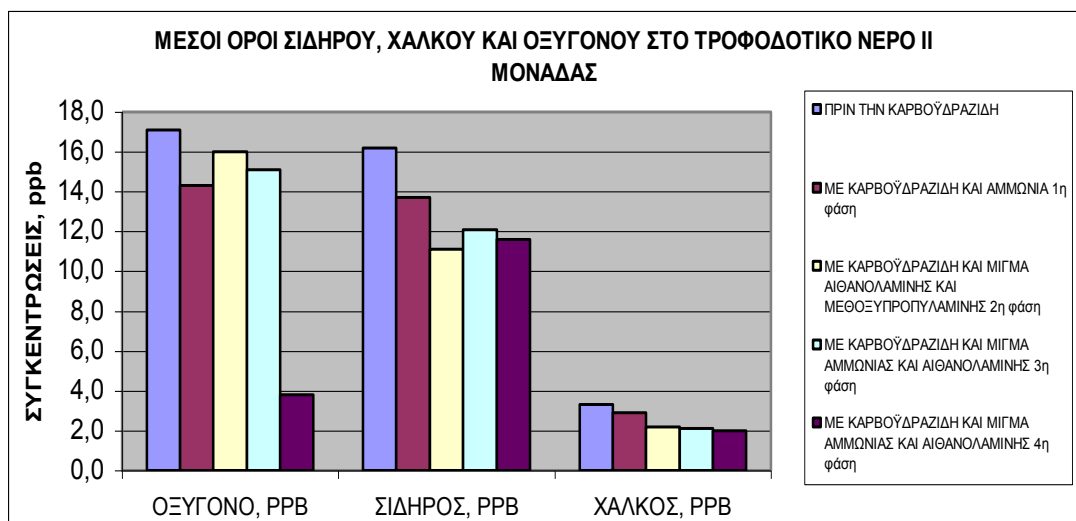
Όλο το διάστημα οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια με εξαίρεση τις εκκινήσεις της Μονάδας όπου είναι αξιοσημείωτο ότι οι τιμές Fe είναι σε χαμηλότερα επίπεδα (60 από 180 ppb) συγκριτικά με προηγούμενες εκκινήσεις, με πτωτικές τάσεις.

4.2.5.3. Συγκριτικοί μέσοι όροι Οξυγόνου, Σιδήρου και Χαλκού στο Τροφοδοτικό Νερό της Μονάδας II πριν και μετά την προσθήκη της καρβοϋδραζίδης ανά φάση δοκιμών

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη των μέσων όρων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού στο Τροφοδοτικό νερό της Μονάδας ανά φάση δοκιμών.

Πίνακας 17: **Μέσοι όροι σιδήρου, χαλκού και οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό Μονάδας II**

ΜΟΝΑΔΑ II		ΟΞΥΓΟΝΟ, PPB	ΣΙΔΗΡΟΣ, PPB	ΧΑΛΚΟΣ, PPB
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ		17,1	16,2	3,3
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑ	1η φάση	14,3	13,7	2,9
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΞΥΠΡΟΠΥΛΑΜΙΝΗΣ	2η φάση	16,0	11,1	2,2
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ	3η φάση	15,1	12,1	2,1
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ	4η φάση	3,8	11,6	2,0



Σχήμα 25: Μέσοι όροι σιδήρου, χαλκού και οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό Μονάδας II

1η φάση

Από τη σύγκριση των μέσων όρων μετρήσεων αυτών των παραμέτρων πριν και μετά την εφαρμογή της καρβουδραζίδης προκύπτει η μείωση που διαπιστώθηκε και από τα παραπάνω διαγράμματα (από 17,1 σε 14,3 ppb για το O₂, από 16,2 σε 13,7 ppb για το Fe και από 3,3 σε 2,9 ppb για το Cu).

2η φάση

Συνεχίζει η πτώση για τις περιεκτικότητες Fe και Cu (από 13,7 σε 11,1 ppb για το Fe και από 2,9 σε 2,2 ppb για το Cu). Για το O₂ υπήρξε μια μικρή αύξηση (από 14,3 σε 16,0 ppb) που αποδίδεται στη μείωση της δοσολογίας της καρβουδραζίδης για τους λόγους που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.2.3.2.

3η φάση

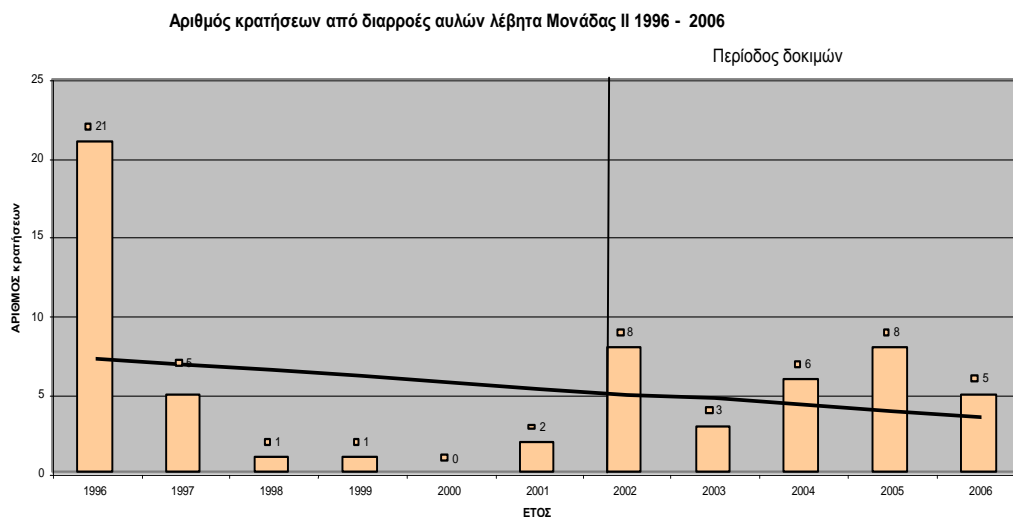
Οι περιεκτικότητες Fe και Cu συνεχίζουν να κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, με μια μικρή αύξηση για το Fe (από 11,1 σε 12,1 ppb) και μια μικρή μείωση για το Cu (από 2,2 σε 2,1 ppb). Για το O₂ υπήρξε μια μικρή μείωση (από 16,0 σε 15,1 ppb), παρόλη την προβληματική λειτουργία του ψύκτη αερίων του Απαεριωτή της Μονάδας, που αποδίδεται στην αύξηση της συγκέντρωσης της καρβουδραζίδης για τους λόγους που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.2.3.3.

4η φάση

Οι τιμές για τις περιεκτικότητες Fe και Cu συνεχίζουν να διατηρούνται στα ίδια χαμηλά επίπεδα όπως και στην προηγούμενη φάση με πτωτικές τάσεις (11,6 ppb για το Fe και 2,0 ppb για το Cu). Για το O₂ υπήρξε μια σημαντική μείωση (από 15,1 σε 3,8 ppb) που αποδίδεται σε δύο αιτίες, στη μείωση του σφάλματος μέτρησης λόγω αντικατάστασης του συστήματος δειγματοληψίας και της συσκευής μέτρησης με καινούργια συνεχούς ροής και σύγχρονης τεχνολογίας αλλά και στην αποκατάσταση του Απαεριωτή της Μονάδας. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση καρβουδραζίδης ήταν ίδια με την προηγούμενη φάση.

4.2.5.4 Ο ρυθμός εμφάνισης των διαρροών αυλών του λέβητα Μονάδας II

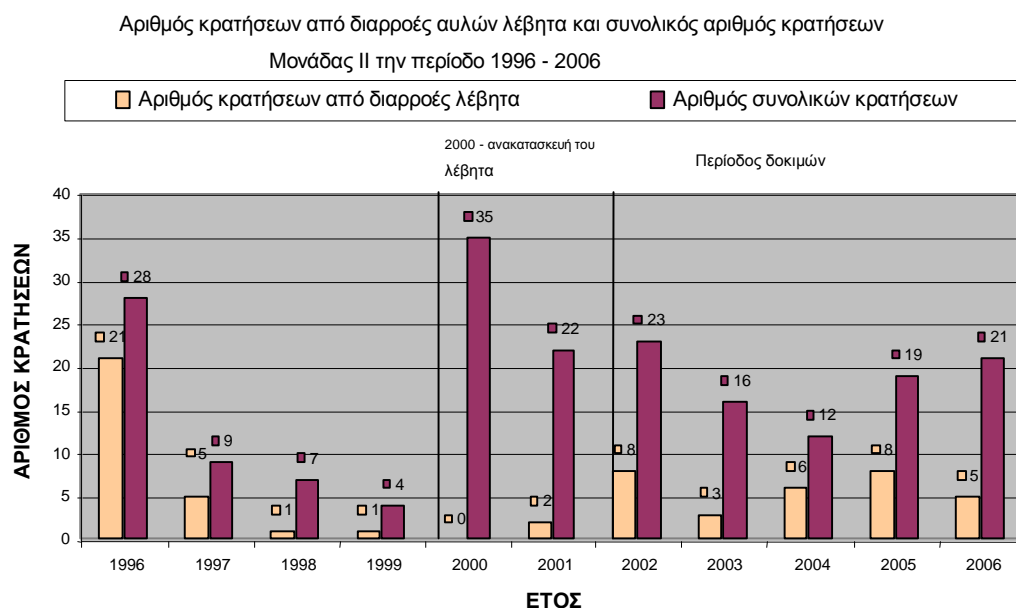
Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη της συχνότητας των κρατήσεων από διαρροές και των συνολικών κρατήσεων της Μονάδας ανά έτος στην περίοδο 1996-2006 και της συχνότητας των κρατήσεων από διαρροές ανά μήνα και ανά φάση δοκιμών στην περίοδο 2002-2006.



Σχήμα 26: Η συχνότητα κρατήσεων από διαρροές των αυλών του λέβητα Μονάδας II ανά έτος 1996-2006

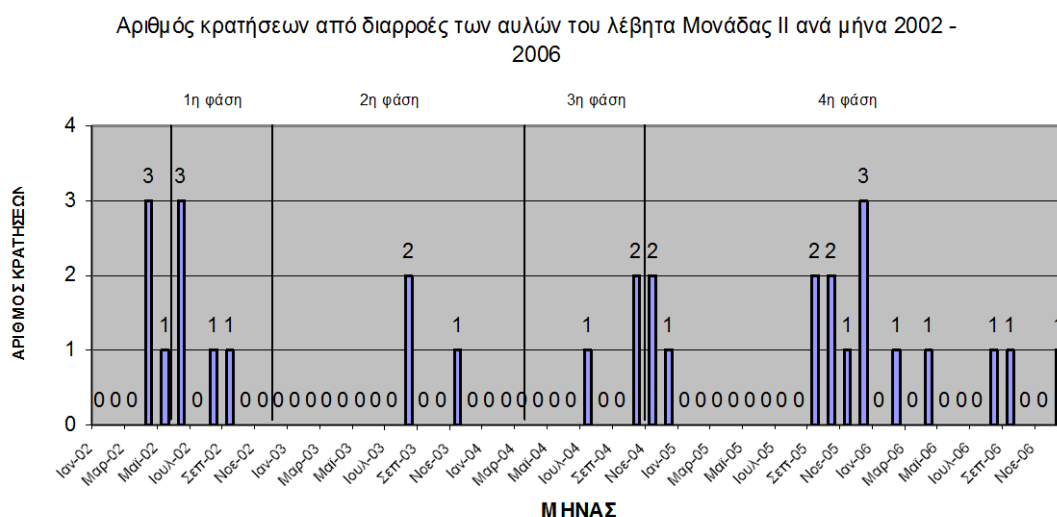
Από το παραπάνω διάγραμμα του ετήσιου ρυθμού εμφάνισης των διαρροών φαίνεται ότι παρουσιάζει μια μείωση σε μακροχρόνιο ορίζοντα (από 21 διαρροές το 1996 σε 5 διαρροές το 2006) και ότι, από την εφαρμογή της καρβουδραζίδης το 2002, ο ρυθμός των διαρροών δεν παρουσιάζει πολύ υψηλούς αριθμούς (το μέγιστο είναι 8). Επίσης ότι το 2006 εμφανίζει πέντε διαρροές, αριθμός μειωμένος σχετικά με τα προηγούμενα χρόνια αλλά και με τα χαρακτηριστικά, το ιστορικό και την παλαιότητα της Μονάδας.

Επισημαίνεται ότι η συχνότητα των διαρροών επηρεάζεται επίσης σημαντικά και από τις επεμβάσεις μηχανολογικής συντήρησης που έγιναν σε αυτό το διάστημα στο λέβητα όπως αναφέρονται στην παράγραφο 4.1.1, αλλά και από τις λειτουργικές παραμέτρους (θερμοκρασίες, πιέσεις, κ.τ.λ.).



Σχήμα 27: Η συχνότητα κρατήσεων από διαρροές των αυλών του λέβητα και ο συνολικός αριθμός κρατήσεων Μονάδας II ανά έτος 1996-2006

Από το παραπάνω διάγραμμα με τη συχνότητα κρατήσεων από διαρροές των αυλών του λέβητα και των συνολικών κρατήσεων της Μονάδας διαπιστώνεται ότι υπήρχε ένας υψηλός αριθμός κρατήσεων και εκκινήσεων στην περίοδο 2000-2002 (80 κρατήσεις) εξαιτίας των προβλημάτων σταθεροποίησης της Μονάδας μετά από την ανακατασκευή του λέβητα. Στη συνέχεια η συχνότητα αυτή μειώθηκε, αλλά διατηρήθηκε σε υψηλά νούμερα συγκριτικά με τη συχνότητα κρατήσεων λόγω διαρροών. Συνολικά στην περίοδο 2000-2006 υπήρχαν 148 κρατήσεις/εκκινήσεις από τις οποίες 33 οφειλόταν σε διαρροές (22%). Ο αυξημένος αριθμός κρατήσεων/εκκινήσεων είναι ένας επιβαρυντικός παράγοντας για τη διάβρωση του κυκλώματος λεβήτων.



Σχήμα 28: Η συχνότητα κρατήσεων από διαρροές των αυλών του λέβητα Μονάδας II ανά μήνα 2002-2006

Από το παραπάνω διάγραμμα με τη μηνιαία συχνότητα κρατήσεων από διαρροές διαπιστώνονται τα εξής:

1η φάση

Τον Ιούνιο του 2002 υπήρξε μια απότομη αύξηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών του λέβητα (τρεις διαρροές) που στη συνέχεια παρουσίασε μείωση (μια διαρροή) και τελικά μηδενίστηκε. Διαπιστώθηκε ότι οι περισσότερες διαρροές παρουσιάζονται στους αυλούς ανόδου στη συγκεκριμένη "ευαίσθητη περιοχή" του λέβητα (παράγραφος 4.2.2.2) κατά μήκος των συγκολλήσεων με χαρακτηριστικό άνοιγμα σχήματος παραθύρου. Σημειώνεται εδώ ότι και στις επόμενες φάσεις οι περισσότερες διαρροές εμφανίστηκαν στην ίδια περιοχή και ήταν της ίδιας μορφής (λεπτομερή αναφορά στην παράγραφο 4.2.2.)

2η φάση

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών η συχνότητα εμφάνισης των διαρροών των αυλών του λέβητα μηδενίστηκε για ένα σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα μέχρι τον Αύγουστο 2003 όταν παρουσιάστηκαν δύο διαρροές και τον Νοέμβριο 2003 μια διαρροή, για να μηδενισθεί ξανά στη συνέχεια.

3η φάση

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών παρουσιάστηκαν τρεις κρατήσεις της Μονάδας από διαρροές.

4η φάση

Το διάστημα Σεπτ. – Δεκ. 2005 υπήρξε μια αύξηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών του λέβητα (δύο με τρεις διαρροές το μήνα) που στη συνέχεια σταθεροποιήθηκε σε μηδέν έως μια διαρροή και συνέχισε έτσι για όλο το 2006.

4.2.5.5 Ανάλυση διαβρωμένων αυλών του λέβητα Μονάδας ΙΙ – συγκριτικά στοιχεία αυλών δειγματοληψίας Οκτωβρίου 2001 και Ιανουαρίου 2005

Παρουσιάζονται και σχολιάζονται παρακάτω τα συγκριτικά στοιχεία των αναλύσεων των διαβρωμένων αυλών του λέβητα της Μονάδας δειγματοληψίας Οκτωβρίου 2001 και Ιανουαρίου 2005 που αφορούν το βάρος και τη χημική σύνθεση των εσωτερικών τους επικαθίσεων και την οπτική τους εικόνα.

4.2.5.5.1 Το βάρος των εσωτερικών επικαθίσεων

Τα στοιχεία της ανάλυσης για τον προσδιορισμό του βάρους των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών από τη συγκεκριμένη "ευαίσθητη περιοχή" του λέβητα που αναφέρθηκε παραπάνω [38], [40] – συγκριτικά δειγματοληψίας Οκτωβρίου 2001 και Ιανουαρίου 2005 απεικονίζονται παρακάτω:

Πίνακας 18: Το βάρος των εσωτερικών επικαθίσεων των δειγμάτων διαβρωμένων αυλών Μονάδας ΙΙ

ΘΕΣΗ / ΗΜΕΡΟΜ. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛ.	ΒΑΡΟΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ, MG/CM ²	
	ΟΚΤ. 2001	ΙΑΝ. 2005
ΤΜΗΜΑ ΜΕ ΔΙΑΡΡΟΗ (HOT SIDE)		97
ΤΜΗΜΑ ΑΠΕΝΑΝΤΙ ΤΗΣ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (COLD SIDE)		2
ΤΜΗΜΑ ΜΕΤΑ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (HOT SIDE)	45	
ΤΜΗΜΑ ΜΕΤΑ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (COLD SIDE)	4	

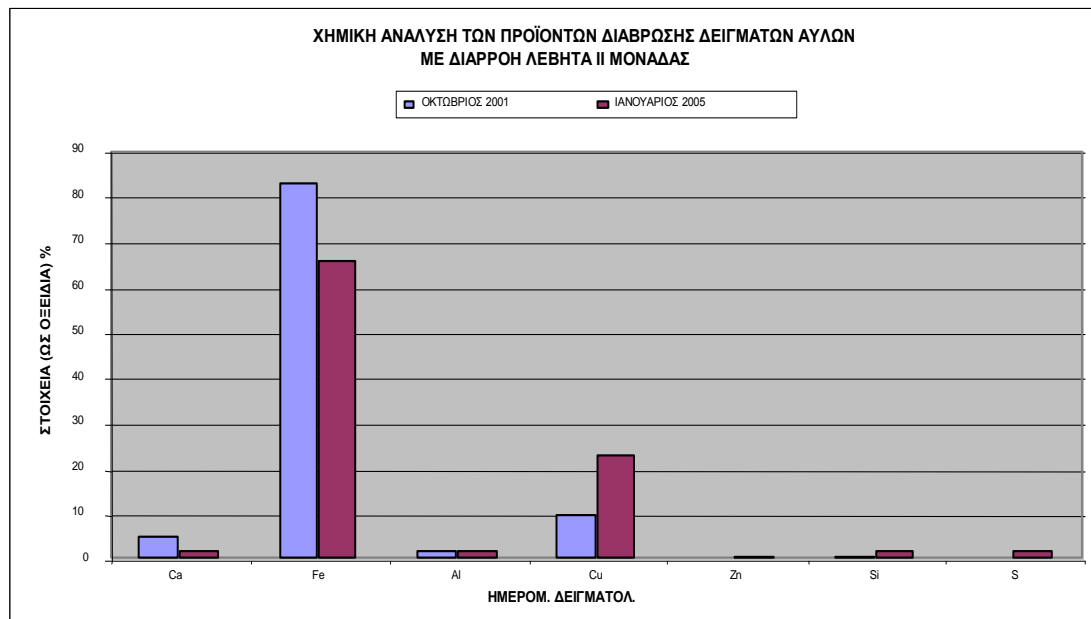
Επειδή πρόκειται για αναλύσεις σε διαφορετικές θέσεις δειγμάτων (το ένα στο σημείο διαρροής και το άλλο μετά τη διαρροή), μπορεί να γίνει σύγκριση μόνο στα τμήματα από την ψυχρή πλευρά των αυλών (Cold Side - προς το περίβλημα του λέβητα). Διαπιστώνεται ότι, ενώ πρόκειται για δείγματα διαβρωμένων αυλών, φαίνεται ότι η ποσότητα των επικαθίσεων είναι μικρή και ότι, μετά από τρία χρόνια περίπου εφαρμογής της καρβουδραζίδης, τα δείγματα του Ιανουαρίου 2005 παρουσιάζουν μια σημαντική μείωση συγκριτικά με τα παρόμοια του Οκτ. 2001 (50% σε τμήματα αυλών απέναντι της διαρροής (Cold Side)).

4.2.5.5.2 Χημική ανάλυση των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 19: Η χημική σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών

ΣΤΟΙΧΕΙΑ / ΗΜΕΡΟΜ. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛ.	ΩΣ ΟΞΕΙΔΙΑ, %	ΟΚΤ. 2001	ΙΑΝ. 2005
Ca	CaO	5	2
Fe	Fe ₂ O ₃	83	66
Al	Al ₂ O ₃	2	2
Cu	CuO	10	23
Zn	ZnO		1
Si	SiO ₂	<1	2
S	SO ₃		2



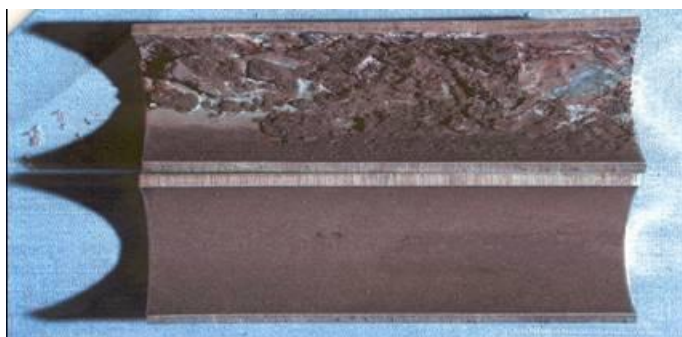
Σχήμα 29: Η χημική σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών

Τα δείγματα του Ιαν. 2005 παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύνθεση των επικαθίσεων συγκριτικά με τα δείγματα του Οκτ. 2001. Παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα ο σίδηρος αποτελεί το κύριο συστατικό με δεύτερο το χαλκό. Όλα τα υπόλοιπα στοιχεία υπάρχουν σε διαφορετικές αλλά μικρές ποσότητες [38], [40].

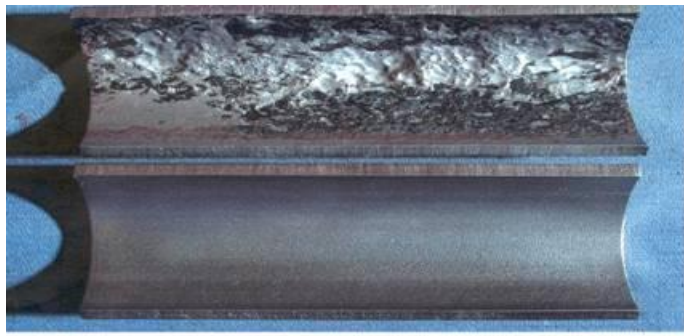
4.2.5.5.3 Οπτική εικόνα

Παρουσιάζεται παρακάτω η οπτική εικόνα (Εικόνες 14,15,16,17) της θερμής και ψυχρής πλευράς των διαβρωμένων τμημάτων αυλών λέβητα στην περιοχή ύψους +41 m (Εικόνες 14 και 15) και από το αυλοτοίχωμα +34 m (Εικόνες 16 και 17) δειγματοληψίας Ιαν. 2005 [38], [40] σε σύγκριση με αντίστοιχη οπτική εικόνα της δειγματοληψίας Οκτ. 2001 όπως παρουσιάζεται στην παράγραφο 4.2.2.2:

Διαβρωμένα τμήματα αυλού λέβητα στην περιοχή ύψους +41 m (θερμή και ψυχρή πλευρά)



Εικόνα 14 - Διαβρωμένο τμήμα αυλού λέβητα στην περιοχή ύψους +41 m (θερμή πλευρά)

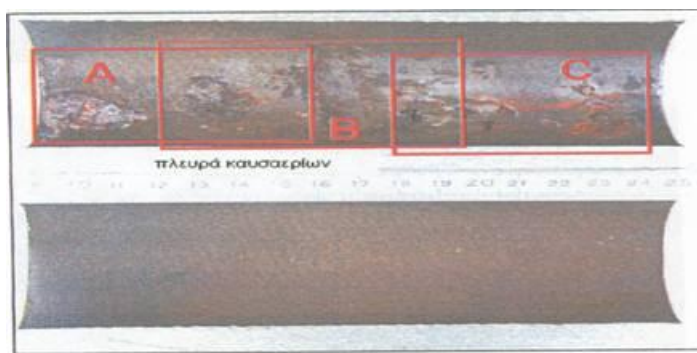


Εικόνα 15 - Διαβρωμένο τμήμα αυλού λέβητα στην περιοχή ύψους +41 m (ψυχρή πλευρά)

Διαβρωμένα τμήματα αυλού από το αυλοτοιχώμα του λέβητα στην περιοχή ύψους +34m (θερμή και ψυχρή πλευρά)



Εικόνα 16: Διαβρωμένο τμήμα αυλού από το αυλοτοιχώμα του λέβητα στην περιοχή ύψους +34m (θερμή πλευρά)



Εικόνα 17 - Διαβρωμένο τμήμα αυλού από το αυλοτοιχώμα του λέβητα στην περιοχή ύψους +34m (ψυχρή πλευρά)

4.2.5.5.4 Σχόλια για τις παραπάνω αναλύσεις αυλών

Σε όλα τα δείγματα οι επικαθίσεις είναι μεταλλικές με κύριο συστατικό το σίδηρο και δεύτερο το χαλκό.

Συγκριτικά με την οπτική εικόνα των αυλών δειγματοληψίας Οκτωβρίου 2001 (παρ.4.2.2.2.) φαίνεται ότι μετά από τρία περίπου χρόνια εφαρμογής της

καρβουϋδραζίδης οι αυλοί της δειγματοληψίας του Ιανουαρίου 2005 είναι σε καλύτερη κατάσταση.

Οι εσωτερικές επιφάνειες των αυλών προς το περίβλημα του λέβητα (ψυχρή πλευρά) βρέθηκαν καλυμμένες με ένα πιο υγιές, σκούρο και συμπαγές στρώμα μεταλλικών οξειδίων, χωρίς ασυνέχειες και ουσιαστικά καθαρές (φορτίο αποθέσεων 2 mg/cm² - το μισό του αντίστοιχου του 2001).

Όμως οι εσωτερικές επιφάνειες των αυλών προς την πλευρά του θαλάμου καύσης (θερμή πλευρά - hot side) εμφανίζουν σημεία διάβρωσης οφειλόμενα, σύμφωνα με τις σχετικές αναλύσεις [38], [40], στην ευθρυπτότητα του προστατευτικού φιλμ μαγνητίτη λόγω του φαινομένου της διάβρωσης υδρογόνου, αλλά και του υψηλού θερμικού φορτίου (μεγάλη πυκνότητα ροής θερμότητας στους αυλούς του λέβητα).

4.2.6 Στοιχεία κόστους των δοκιμών

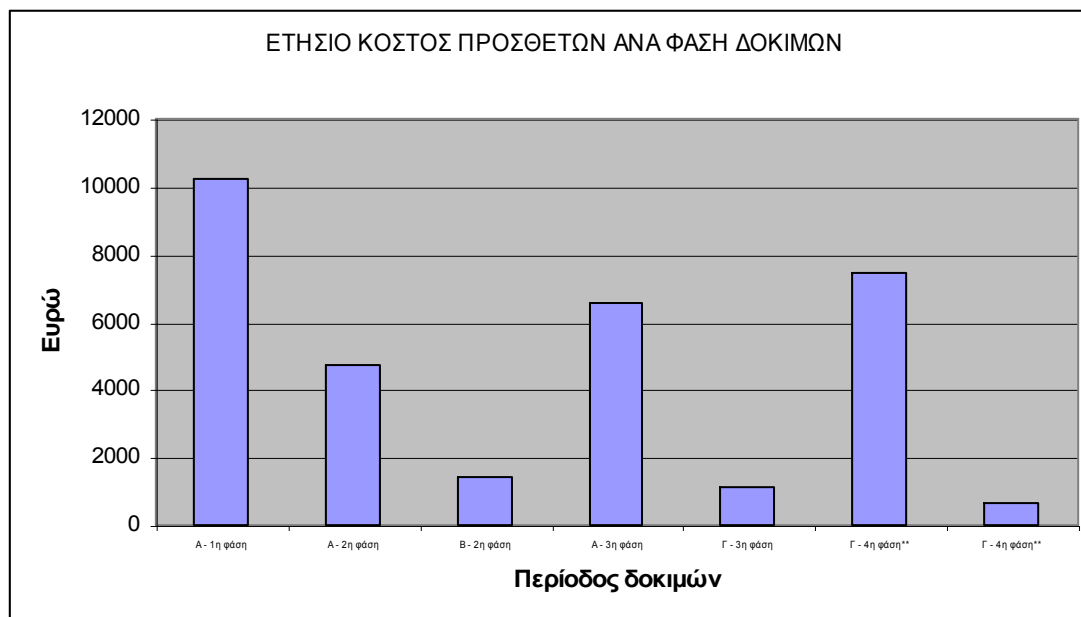
Σύμφωνα με τη δοσολογία, την κατανάλωση του υλικού και τη διάρκεια των δοκιμών για την Μονάδα ΙΙ προκύπτουν τα παρακάτω στοιχεία κόστους:

Πίνακας 20: Το κόστος των υλικών ανά φάση δοκιμών, το συνολικό και το ετήσιο κόστος

ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΟΚΙΜΩΝ	ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΔΟΚΙΜΗΣ, KG	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΔΟΚΙΜΗΣ, ΜΗΝΕΣ	ΕΤΗΣΙΑ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ *, KG	ΤΙΜΗ, ΕΥΡΩ/KG	ΚΟΣΤΟΣ ΔΟΚΙΜΗΣ , ΕΥΡΩ	ΕΤΗΣΙΟ ΚΟΣΤΟΣ*, ΕΥΡΩ	ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΔΟΚΙΜΗΣ, ΕΥΡΩ	ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΕΤΗΣΙΟ ΚΟΣΤΟΣ*, ΕΥΡΩ
A - 1η φάση	1085	6	2170	4,7	5100	10199	5100	10199
A - 2η φάση	986	11	1076	4,4	4338	4733		
B - 2η φάση	219	10	263	5,5	1205	1445	5543	6178
A - 3η φάση	873	7	1497	4,4	3841	6585		
Γ - 3η φάση	120	7	206	5,5	660	1131	4501	7716
Γ - 4η φάση**	2827	21	1615	4,62	13061	7463		
Γ - 4η φάση**	218	21	125	5,3	1155	660	14216	8124
ΣΥΝΟΛΙΚΑ	6328	83	6951		29360	32217	29360	32217

*Τα ετήσια μεγέθη (κατανάλωση, κόστος) αναφέρονται για λόγους σύγκρισης και υπολογίζονται βάσει της διάρκειας δοκιμής

** Η αναγραφόμενη κατανάλωση των υλικών για την 4η φάση είναι μέχρι τον Αύγουστο 2006



Σχήμα 30 : Το ετήσιο κόστος των υλικών ανά φάση δοκιμών

4.2.7 Συμπεράσματα ανά φάση δοκιμών

Βάσει των παραπάνω στοιχείων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα ανά φάση δοκιμών:

1η φάση

4.2.7.1. Η κατεργασία με καρβουδραζίδη εφαρμόστηκε στη Μονάδα II ως συνέχεια των θετικών αποτελεσμάτων που είχαν διαπιστωθεί κατά την εφαρμογή της στην Μονάδα I. Η εφαρμογή ξεκίνησε το Μάιο του 2002 και είχε ως άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού στο νερό κυκλώματος του λέβητα.

4.2.7.2 Για τη συχνότητα εμφάνισης των διαρροών των αυλών λέβητα, μετά την απότομη αύξηση τον Ιούνιο 2002 υπήρξε μείωση και τελικά σταθεροποίηση του ρυθμού εμφάνισης.

4.2.7.3 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος της δοκιμής ανέρχεται σε 5100 Ευρώ).

4.2.7.4 Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε το συμπέρασμα ότι χρειαζόταν να συνεχιστούν οι δοκιμές εφαρμογής της καρβουδραζίδης για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

4.2.7.5 Η παρουσία του CO₂ στο κύκλωμα λόγω της διάσπασης της καρβουδραζίδης αντιμετωπίστηκε με τον ίδιο τρόπο όπως και στη Μονάδα I. Ως εκ τούτου χρησιμοποιήθηκε ως αλκαλοποιητικό μέσο το ίδιο χημικό πρόσθετο (παρ. 4.1.3.2) που είναι μίγμα δύο αμινών (αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης) και η εφαρμογή του ξεκίνησε το Μάιο του 2003 στη 2η φάση των δοκιμών.

2η φάση

4.2.7.6 Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο Τροφοδοτικό νερό σημείωσε μια μικρή αύξηση λόγω μείωσης της δοσολογίας της καρβουΐδραζίδης στην προσπάθεια επίτευξης επιθυμητών ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού κυκλώματος λέβητα με την ταυτόχρονη προσθήκη μίγματος αμινών.

4.2.7.7 Υπήρξε μια περαιτέρω πτώση των συγκεντρώσεων σιδήρου και χαλκού.

4.2.7.8 Υπήρξε μείωση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών.

4.2.7.9 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος ανέρχεται σε 5543 Ευρώ).

4.2.7.10 Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε το συμπέρασμα ότι χρειάζεται να συνεχιστούν οι δοκιμές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την καρβουΐδραζίδα.

4.2.7.11 Σε ότι αφορά το μίγμα αμινών προέκυψε ότι ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις ξεπερνούσε τις ανάγκες αλκαλοποίησης του κυκλώματος λέβητα της Μονάδας με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η συνεχής ή η τακτική προσθήκη του. Γι'αυτό το λόγο συνεχίστηκαν οι δοκιμές, όπως και στη Μονάδα I, με ένα άλλο αλκαλοποιητικό προϊόν που είναι μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης, (παρ. 4.1.3.3). Ως εκ τούτου προγραμματίστηκε η τρίτη περίοδο δοκιμών και η εφαρμογή του ξεκίνησε το Μάρτιο του 2004.

3η φάση

Η διάρκεια αυτής της φάσης ήταν μικρή διότι, μετά από 7 περίπου μήνες εφαρμογής των προσθέτων, τον Οκτώβριο του 2004, η Μονάδα βγήκε εκτός λειτουργίας για συντήρηση.

4.2.7.12 Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό παρουσίασε διακυμάνσεις από 0 έως 30 ppb (πιθανόν λόγω της προβληματικής λειτουργίας του Απαεριωτή) αλλά ο μέσος όρος της περιόδου ήταν μικρότερος του προηγούμενου, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης καρβουΐδραζίδης.

4.2.7.13 Η συγκέντρωση σιδήρου και χαλκού διατηρήθηκε στα ίδια περίπου επίπεδα με μια μικρή αύξηση για το σίδηρο (κατά 1 ppb) και μια μικρή μείωση για το χαλκό (κατά 0,1 ppb).

4.2.7.14 Υπήρξε μια σταθεροποίηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών αυλών του λέβητα.

4.2.7.15 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος ανέρχεται σε 4500 Ευρώ)

4.2.7.16 Σε ότι αφορά το αλκαλοποιητικό μίγμα προέκυψε ότι, στην ίδια συγκέντρωση με το προηγούμενο μίγμα, η τροφοδοσία ήταν πιο τακτική αλλά εξακολουθούσε να μην είναι συνεχής.

4.2.7.17 Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε, όπως και στη Μονάδα I, το συμπέρασμα ότι αυτό το αλκαλοποιητικό μίγμα είναι πιο κατάλληλο για να εφαρμοστεί μαζί με την καρβουΐδραζίδα. Τα δύο συστατικά που περιέχει, η αμμωνία

και η αιθανολαμίνη, καλύπτουν τις ανάγκες αλκαλοποίησης του κυκλώματος λέβητα της Μονάδας και επιπλέον η αιθανολαμίνη προσφέρει ενισχυμένη προστασία από διάβρωση στη ζώνη αρχικής συμπύκνωσης του στροβίλου (ζώνη Wilson), των προθερμαντών, κ.τ.λ.. Χρειάζεται όμως να συνεχιστούν οι δοκιμές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για τη βελτιστοποίηση της συγκέντρωσης του προσθέτου με στόχο τη συνεχή τροφοδοτήσή του.

4.2.7.18 Ως εκ τούτου προγραμματίστηκε και τέταρτη περίοδο δοκιμών όπου γίνονται προσπάθειες εύρεσης της βέλτιστης συγκέντρωσης των προσθέτων η οποία ξεκίνησε το Νοέμβριο του 2004.

4η φάση

4.2.7.19 Οι προσπάθειες βελτιστοποίησης της δοσολογίας των προσθέτων είχαν τα εξής αποτελέσματα:

- συνεχής και σταθερή προσθήκη του αλκαλοποιητικού μίγματος αμμωνίας και αιθανολαμίνης με τη μείωση της δοσολογίας του κατά 33% περίπου. Η τελική του δοσολογία είναι 0,04 ppm (40 ppb) ως εμπορικό προϊόν. Σε αυτή τη δοσολογία υπολογίζεται ότι αντιστοιχούν 0,000628 ppm TOC (ή 0,628 ppb) που μπορεί να απελευθερώσει στο κύκλωμα.

- διατήρηση της συγκέντρωσης της καρβουδραζίδης στο κύκλωμα στα ίδια αυξημένα επίπεδα της 3ης φάσης για την ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση. Η τελική της δοσολογία είναι 0,52 ppm ως εμπορικό προϊόν στην οποία υπολογίζεται ότι αντιστοιχούν 13,52 ppb CO₂ που μπορεί να ελευθερώσει στο κύκλωμα.

4.2.7.20 Οι τιμές της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό σημείωσαν μια σημαντική μείωση (μέσοι όροι μετρήσεων 3,8 ppb) λόγω της αλλαγής συστημάτων δειγματοληψίας και μέτρησης του οξυγόνου – τοποθετήθηκαν καινούργια, συνεχούς μέτρησης, και με σύγχρονες προδιαγραφές, αλλά και λόγω της αποκατάστασης λειτουργίας του Απαεριωτή. Η περιεκτικότητα του οξυγόνου είναι στα επίπεδα των τιμών που ικανοποιούν τα όρια EPRI (Electric Power Research Institute) που συνιστώνται για το Τροφοδοτικό Νερό στην περίπτωση των εν λόγω Μονάδων για την προστασία τους από διάβρωση (≤ 5 ppb O₂)[50].

4.2.7.21 Οι συγκεντρώσεις σιδήρου και χαλκού διατηρήθηκαν στα ίδια χαμηλά επίπεδα της προηγούμενης φάσης με πτωτικές τάσεις. Αξιοσημείωτο το γεγονός ότι κατά τις εκκινήσεις της Μονάδας οι τιμές του Fe ήταν αρκετά χαμηλότερες των προηγούμενων φάσεων (20 έως 60 από 180 ppb).

4.2.7.22 Μετά από το Δεκέμβριο 2005 όταν παρουσιάστηκαν 3 διαρροές υπήρξε μια σταθεροποίηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών του λέβητα σε μηδέν έως μια διαρροή το μήνα. Το 2006 εμφανίστηκαν 5 κρατήσεις από διαρροές, λιγότερες συγκριτικά με τις 8 του προηγούμενου έτους.

4.2.7.23 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος για ενάμισι χρόνο ανέρχεται σε 14216 Ευρώ).

4.2.8 Αποτελέσματα και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.2.8.1 Με την κατεργασία του κυκλώματος νερού-ατμού λέβητα Μονάδας ΙΙ με καρβουδραζίδη υπήρξε μια σαφής πτώση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού. Συγκρίνοντας τις τιμές τους (μέσοι όροι μετρήσεων) πριν και μετά την εφαρμογή της καρβουδραζίδης (με αναφορά στην 4η φάση δοκιμών) προκύπτουν τα εξής στοιχεία:

Πίνακας 21: **Οι τιμές συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού και το ποσοστό μείωσής τους με την εφαρμογή των προσθέτων**

ΜΟΝΑΔΑ ΙΙ	O₂, ppb	ΜΕΙΩΣΗ O₂, %	ΜΕΙΩΣΗ O₂, %**	Fe, ppb	ΜΕΙΩΣΗ Fe, %	Cu, ppb	ΜΕΙΩΣΗ Cu, %
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ	17,1			16,2		3,3	
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ-4η φάση	3,8	78*	33	11,6	28	2,0	40

* Με την παραδοχή ότι, από το ποσοστό του 78% της μείωσης O₂, το 45% οφείλεται στη μείωση του σφάλματος μέτρησης του O₂ λόγω της αντικατάστασης του συστήματος δειγματοληψίας – μέτρησης με καινούργιο, σύγχρονης τεχνολογίας (όπως προέκυψε στη Μονάδα Ι), σημαίνει ότι το 33% οφείλεται στην εφαρμογή της καρβουδραζίδης.

** Μετά από την αφαίρεση του σφάλματος μέτρησης

Όπως αναφέρθηκε και στη Μονάδα Ι (παρ. 4.1.8), τα αυξημένα ποσοστά μείωσης αυτών των παραμέτρων δείχνουν την αποτελεσματικότητα δράσης των προσθέτων που εφαρμόστηκαν.

4.2.8.2 Υπήρξε επίσης πτώση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών λέβητα σε μακροχρόνιο ορίζοντα (γραμμή τάσης του διαγράμματος 26). Το 2006 εμφανίστηκαν 5 κρατήσεις από διαρροές, αριθμός χαμηλός σχετικά με τα προηγούμενα χρόνια αλλά και με τα χαρακτηριστικά, το ιστορικό, και την παλαιότητα της Μονάδας. Επισημαίνεται ότι η συχνότητα των διαρροών επηρεάζεται επίσης σημαντικά και από τις επεμβάσεις μηχανολογικής συντήρησης που έγιναν σε αυτό το διάστημα στο λέβητα όπως αναφέρονται στην παράγραφο 4.2.1, αλλά και από τις λειτουργικές παραμέτρους (θερμοκρασίες, πιέσεις, κ.τ.λ.). Οι περισσότερες διαρροές παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη "ευαίσθητη περιοχή" του λέβητα που αναφέρθηκε παραπάνω (παρ. 4.2.2.2, σχήμα 22).

4.2.8.3 Η κατάσταση της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών βελτιώθηκε σημαντικά σε ότι αφορά την οπτική τους εικόνα άλλα και την ποσότητα των επικαθίσεων (μείωση κατά 50%). Σε όλα τα δείγματα οι επικαθίσεις παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύνθεση, με κύριο συστατικό το σίδηρο και δεύτερο το χαλκό.

4.2.8.4 Το κόστος εφαρμογής ήταν πολύ χαμηλό σχετικά με το οικονομικό όφελος που προκύπτει από την ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση του κυκλώματος του λέβητα (το συνολικό κόστος όλων των δοκιμών ανέρχεται σε 29360 Ευρώ).

4.2.8.5 Βρέθηκε ότι το πιο κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο για ταυτόχρονη εφαρμογή με την καρβουδραζίδη είναι το μίγμα αιθανολαμίνης και αμμωνίας. Βρέθηκε επίσης η βέλτιστή τους δόσολογία έτσι ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι που αναφέρθηκαν και στη Μονάδα Ι (παρ. 4.1.8.5).

4.2.8.6 Από όλα τα παραπάνω προκύπτει ότι η εφαρμογή ενός προσθέτου με τις ιδιότητες της καρβουδραζίδης μαζί με το κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο έχει θετική επίδραση στην κατάσταση της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών και συμβάλει στη μείωση της διάβρωσης και της συχνότητας παρουσίασης των διαρροών σε μακροχρόνιο ορίζοντα.

4.3 ΜΟΝΑΔΑ ΙΙΙ

Στο πειραματικό μέρος του έργου για τη Μονάδα ΙΙΙ, διατηρείται η ίδια δομή παρουσίασης των στοιχείων όπως και στις Μονάδες Ι και ΙΙ.

4.3.1 Ιστορικά στοιχεία

1965 – Η Μονάδα ξεκίνησε τη λειτουργία της

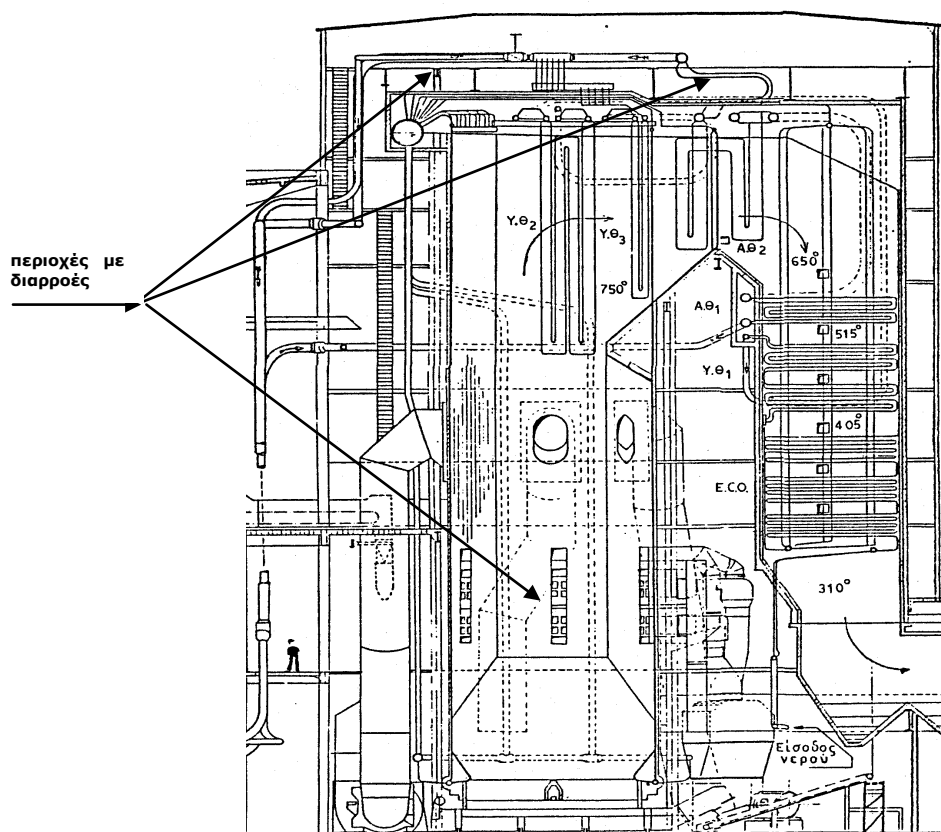
2001 – Έγινε η μερική αντικατάσταση των αυλών ανόδου οροφής (οριζόντια τμήματά στην έξοδο του Οικονομητήρα) λόγω εμφάνισης συχνών διαρροών. Αντικαταστάθηκαν 69 από τα 115 κομμάτια.

2002 – Επίσης λόγω εμφάνισης διαρροών αλλά και για λόγους αξιοπιστίας (η Μονάδα δίνει θερμική ενέργεια για την τηλεθέρμανση της πόλης της Πτολεμαΐδας) έγινε η αντικατάσταση των αυλών του λέβητα μέχρι το επίπεδο των +19 m και ακολούθησε χημικός καθαρισμός όλων των αυλών ανόδου και του οικονομητήρα. Σημειώνεται ότι οι υπόλοιποι αυλοί είναι από την αρχική κατασκευή της Μονάδας.

2005 – Αντικατάσταση των αυλών του Κυρίου Ψυγείου.

4.3.2 Προβλήματα εσωτερικής φθοράς των αυλών του λέβητα Μονάδας ΙΙΙ - έτος αναφοράς 2001

4.3.2.1 Στη Μονάδα ΙΙΙ οι διαρροές των αυλών του λέβητα ήταν πολύ λιγότερες συγκριτικά με τις Μονάδες Ι και ΙΙ, ήταν διάσπαρτες και όχι συγκεντρωμένες σε μια συγκεκριμένη περιοχή του λέβητα. Ωστόσο εμφανίστηκαν περισσότερο στους αυλούς της οροφής (έξοδος Οικονομητήρα), του Κεκορεσμένου Ατμού και στα 7 m ύψος όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω σχήμα όπου φαίνονται οι περιοχές με τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης διαρροών:

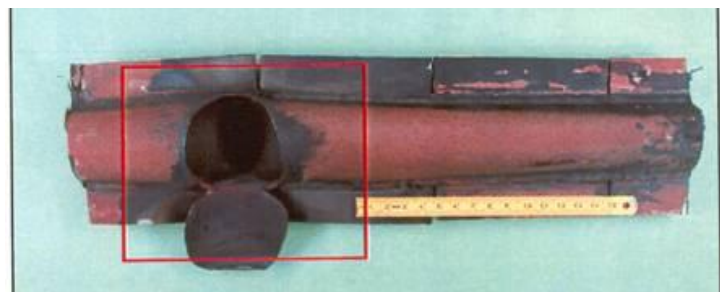


Σχήμα 31: Το Σχέδιο του Λέβητα Μονάδας III

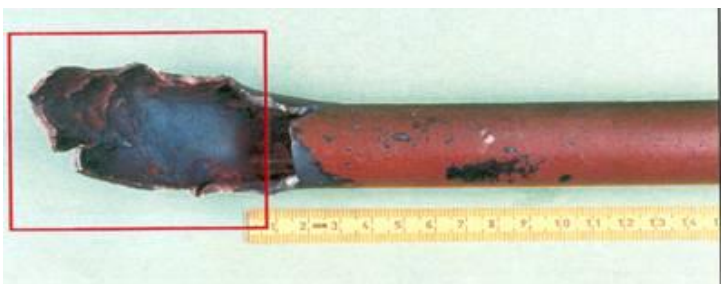
4.3.2.2 Στις αναλύσεις της εσωτερικής επιφάνειας των διαβρωμένων αυλών που έγιναν από εξειδικευμένους οίκους [41], [42] αναφέρεται ότι βρέθηκαν τρεις μηχανισμοί διάβρωσης:

- > η τοπική υπερθέρμανση μικρής διάρκειας λόγω ανεπαρκούς ροής νερού με υπέρβαση της ευστάθειας του υλικού (παρ. 3.α.6.1)
- > η διάβρωση υπό φόρτιση (on load corrosion) λόγω της καταστροφής του προστατευτικού στρώματος του μαγνητίτη (παρ. 3.α.6.2).
- > η διάβρωση υδρογόνου (παρ. 3.α.6.3).

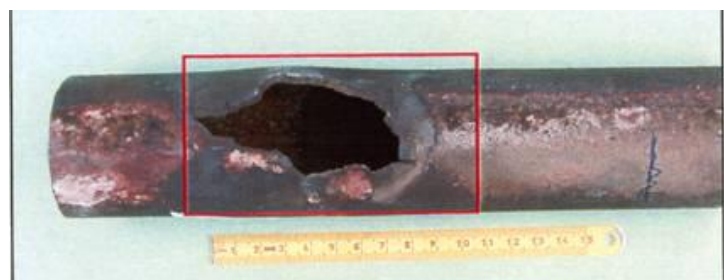
Οι εικόνες των διαβρωμένων αυλών απεικονίζονται παρακάτω:



Εικόνα 18 – Αυλός εξόδου Οικονομητήρα –καταστροφή που προκλήθηκε από τοπική υπερθέρμανση



Εικόνα 19 –Αυλός ανόδου κεκορεσμένου ατμού (Αυλοστήριγμα-Supporting tube) – διάβρωση υπό φόρτιση (hot water corrosion - on load)



Εικόνα 20 – Αυλός εστίας/επικλινές τμήμα (+7 m) - διάβρωση υπό φόρτιση



Εικόνα 21 – Αυλός εστίας/επικλινές τμήμα (+7 m) - διάβρωση υπό φόρτιση

4.3.2.3 Η Μονάδα δεν διαθέτει Σύστημα Εξευγενισμού Συμπυκνώματος (Polishing) με συνέπεια να μη γίνεται καμία κατεργασία διήθησης και αφαλάτωσης στο νερό κυκλώματός της και να μην απαλλάσσεται από τα προϊόντα διάβρωσης και τους ρύπους που δημιουργούνται κατά τη μη ομαλή λειτουργία της Μονάδας.

4.3.2.4 Θα πρέπει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με τα στοιχεία του Σταθμού δεν υπήρχαν διαταραχές των χημικών παραμέτρων του νερού του λέβητα κατά τη διάρκεια της κανονικής λειτουργίας της Μονάδας. Τα προβλήματα αυτά ανακύπτουν όταν παρουσιάζονται έκτακτα γεγονότα (διαρροή ψυγείου, εκκίνηση Μονάδας, κ.τ.λ.).

4.3.2.5 Μετά τις εργασίες της αντικατάστασης των αυλών του λέβητα που έγιναν το 2001 και 2002, οι διαρροές ήταν πολύ λίγες και οφείλονταν κυρίως σε μηχανική διάβρωση (παρουσιάζεται σε σημεία των αυλών όπου υπάρχουν καμπύλες και γενικά σε θέσεις όπου επικρατούν ειδικές συνθήκες ροής και στην ουσία είναι ένας μόνιμος σχηματισμός και καταστροφή του στρώματος του μαγνητίτη – παρ.3.α.6.7) των αυλών που παρέμειναν από την αρχική κατασκευή της Μονάδας.

4.3.3 Εφαρμογή της καρβουδραζίδης στη Μονάδα III

Στη Μονάδα III η εφαρμογή της καρβουδραζίδης ξεκίνησε τον Ιούνιο του 2002. Το πρόγραμμα των δοκιμών ακολουθεί τα ίδια βήματα με τα αντίστοιχα προγράμματα των Μονάδων I και II, περιλαμβάνει τις ίδιες φάσεις δοκιμών, έχει τους ίδιους στόχους (παρ. 4.1.3.2), χρησιμοποιούνται τα ίδια χημικά πρόσθετα και η ίδια μεθοδολογία εφαρμογής.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται συνοπτικά η δοσολογία όλων των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν στη Μονάδα III και η αντίστοιχη διάρκεια εφαρμογής ανά φάση δοκιμών:

Πίνακας 22: Η δοσολογία των προσθέτων ανά φάση δοκιμών

ΦΑΣΗ ΔΟΚΙΜΩΝ	ΜΕΣΟ ΑΛΚΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΑΡΧΗ	ΤΕΛΟΣ	ΔΟΣΟΛΟΓΙΑ, ΡΡΜ			ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
				A	B	Γ	
1η ΦΑΣΗ	Αμμωνία	ΙΟΥΝ. 2002	ΙΟΥΛ. 2002	0,35	-	-	Αύξηση δοσολογίας για ενίσχυση προστασίας από διάβρωση λόγω διαρροών. Τον Αυγ. 2002 η Μονάδα εκτός λειτουργίας για συντήρηση.
		ΙΟΥΛ. 2002	ΑΥΓ. 2002	0,7	-	-	
2η ΦΑΣΗ	Μεθοξυπροπυλαμίνη και Αιθανολαμίνη	ΔΕΚ. 2002	ΦΕΒ. 2003	0,17		-	Αύξηση αγωγ. και ΡΗ, μείωση δοσολογιών.
		ΦΕΒ. 2003	ΦΕΒ. 2003	0,17	0,1		
		ΦΕΒ. 2003	ΙΟΥΝ. 2004	0,08	0,04	-	Προληπτικές δόσεις λόγω της μικρής συχνότητας διαρροών των αυλών λέβητα της Μονάδας. Κατά διαστήματα κράτηση της αντλίας τροφοδοσίας του αλκαλ. μέσου λόγω της αύξησης αγωγ. και ΡΗ.
3η ΦΑΣΗ	Αμμωνία και Αιθανολαμίνη	ΙΟΥΝ. 2004	ΙΟΥΝ. 2005	0,15	-	0,04	Ενίσχυση προστασίας από διάβρωση με την αύξηση της συγκέντρωσης καρβουδραζίδης
4η ΦΑΣΗ	Αμμωνία και Αιθανολαμίνη	ΙΟΥΝ. 2005	ΝΟΕ. 2005	0,19	-	0,04	Παραπέρα ενίσχυση προστασίας από διάβρωση με την αύξηση της συγκέντρωσης καρβουδραζίδης. Σπάνιες κρατήσεις τροφοδοσίας αλκαλ. μέσου λόγω αύξησης αγωγ. και ΡΗ
		ΝΟΕ. 2005		0,19	-	0,03	Μικρή μείωση της δοσολογίας του αλκαλ. μέσου για την επίτευξη συνεχούς του τροφοδότησης

4.3.4 Στοιχεία κατά τη διάρκεια των δοκιμών

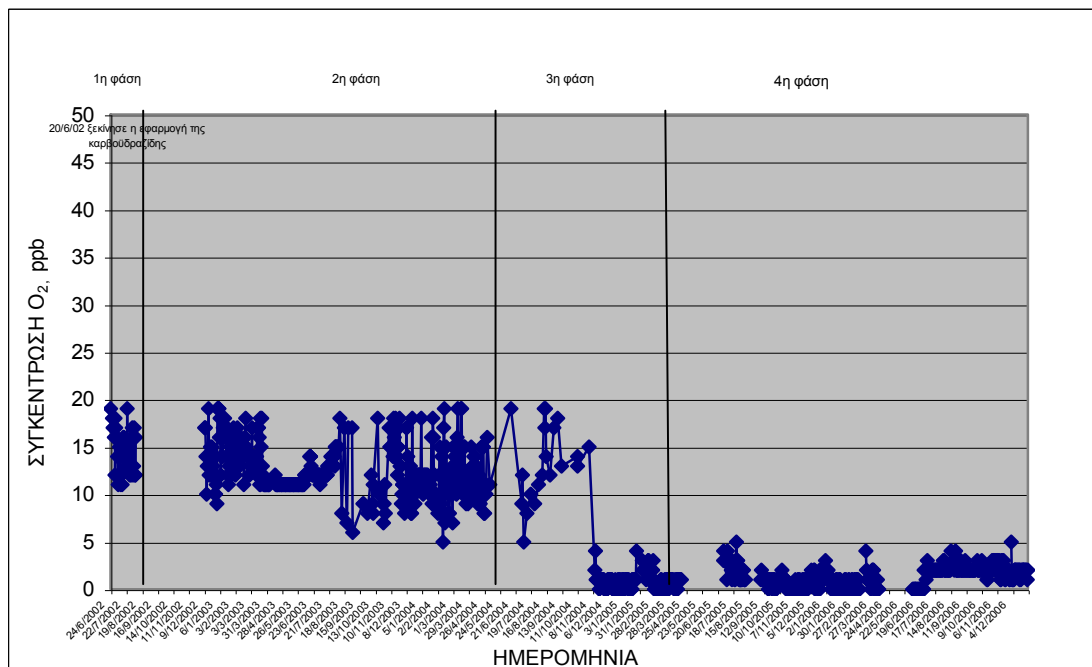
Κατά τη διάρκεια των δοκιμών τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν αφορούσαν στις ίδιες παραμέτρους όπως αναφέρθηκαν στις Μονάδες I και II (παρ. 4.1.4 & 4.2.4).

4.3.5 Επεξεργασία των στοιχείων των δοκιμών – σχόλια

Από την επεξεργασία των μετρήσεων που συγκεντρώθηκαν προέκυψαν τα παρακάτω στοιχεία:

4.3.5.1. Η περιεκτικότητα Οξυγόνου στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας III

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο Τροφοδοτικό νερό της Μονάδας ανά φάση δοκιμών.



Σχήμα 32: Η περιεκτικότητα Οξυγόνου στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας III

1η φάση

Οι τιμές του O₂ βρίσκονται σε επίπεδα κάτω των 20 ppb και γενικά είναι μικρότερες από 16 ppb. Ο μέσος όρος αυτής της περιόδου είναι 14,4 ppb, χαμηλότερος από το αντίστοιχο μέσο όρο της περιόδου πριν την εφαρμογή της καρβουοδραζίδης που ήταν 16,5 ppb (βλ. πίνακα 23).

2η φάση

Σε όλο αυτό το διάστημα η περιεκτικότητα του O₂ κυμαίνεται εντός επιτρεπών ορίων, ανάμεσα στα 5 και 20 ppb (ο μέσος όρος των μετρήσεων ήταν 12,6 ppb O₂).

3η φάση

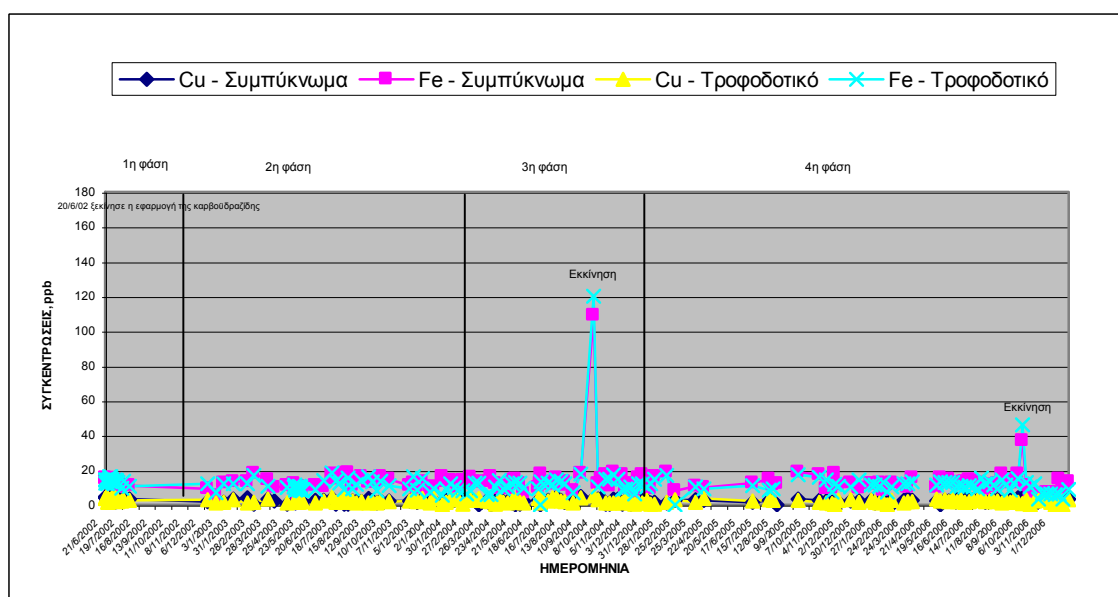
Οι τιμές συνεχίζουν να κυμαίνονται εντός επιτρεπών ορίων. Σημειώνεται ότι μετά την αντικατάσταση του συστήματος δειγματοληψίας και συσκευής μέτρησης οξυγόνου με καινούργια, σύγχρονης τεχνολογίας, που έγινε το Νοέμβριο του 2004, οι μετρήσεις ήταν συνεχείς και το σφάλμα μέτρησης μειώθηκε. Αυτό επηρέασε και το μέσο όρο των μετρήσεων αυτής της φάσης, ο οποίος ήταν 2,3 ppb O₂, αισθητά χαμηλότερος από τον αντίστοιχο της προηγούμενης φάσης δοκιμών.

4η φάση

Οι τιμές της περιεκτικότητας του O₂ κυμαίνονται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα, ανάμεσα στο 0 και 5 ppb, με τις περισσότερες τιμές κοντά στα 2 ppb (ο μέσος όρος των μετρήσεων ήταν 1,4 ppb O₂).

4.3.5.2. Η περιεκτικότητα Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας III

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη της περιεκτικότητας του Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό Νερό της Μονάδας ανά φάση δοκιμών.



Σχήμα 33: Η περιεκτικότητα Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας III

1η φάση

Από την εξέταση των τιμών του παραπάνω διαγράμματος προκύπτει το συμπέρασμα ότι υπήρξε μια τάση μείωσης των τιμών της περιεκτικότητας Fe και Cu στο Συμπύκνωμα και στο Τροφοδοτικό Νερό. Όλες οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια (20 ppb για το Fe και 5 ppb για το Cu).

2η φάση

Όλο το διάστημα οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια.

3η φάση

Όλο το διάστημα οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια με εξαίρεση την εκκίνηση της Μονάδας όπου οι τιμές του Fe φτάνουν στα 120 ppb.

4η φάση

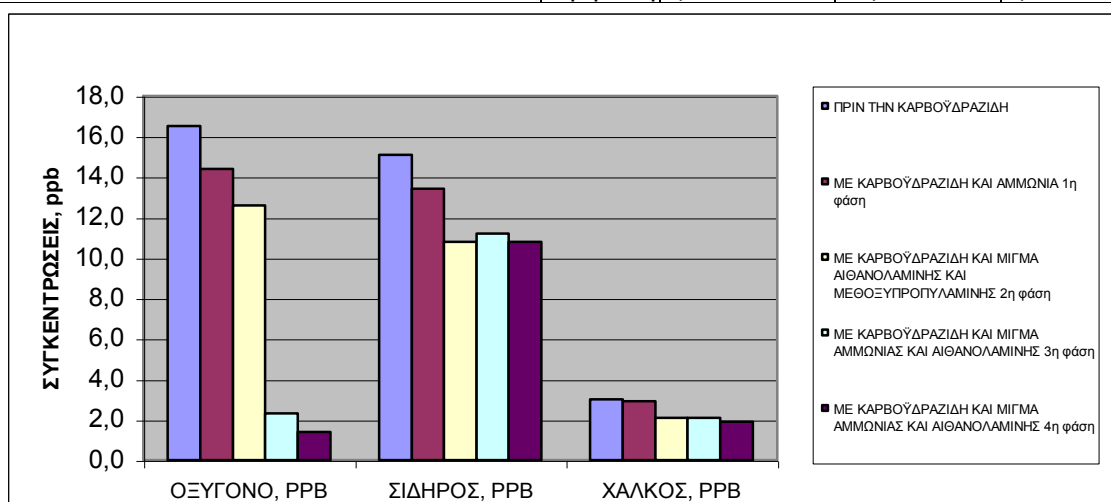
Όλο το διάστημα οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα προκαθορισμένα όρια με εξαίρεση την εκκίνηση της Μονάδας όπου είναι αξιοσημείωτο ότι οι τιμές Fe διατηρήθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με την προηγούμενη φάση (φτάνουν τα 40 ppb).

4.3.5.3. Συγκριτικοί μέσοι όροι Οξυγόνου, Σιδήρου και Χαλκού στο Τροφοδοτικό Νερό της Μονάδας III πριν και μετά την προσθήκη της καρβοϋδραζίδης ανά φάση δοκιμών

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη των μέσων όρων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού στο Τροφοδοτικό νερό της Μονάδας ανά φάση δοκιμών.

Πίνακας 23: Μέσοι όροι Οξυγόνου, Σιδήρου και Χαλκού στο Τροφοδοτικό Νερό Μονάδας III

ΜΟΝΑΔΑ III		ΟΞΥΓΟΝΟ, PPB	ΣΙΔΗΡΟΣ, PPB	ΧΑΛΚΟΣ, PPB
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ		16,5	15,1	3,0
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑ	1η φάση	14,4	13,4	2,9
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΞΥΠΡΟΠΥΛΑΜΙΝΗΣ	2η φάση	12,6	10,8	2,1
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ	3η φάση	2,3	11,2	2,1
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ	4η φάση	1,4	10,8	1,9



Σχήμα 34: Μέσοι όροι Οξυγόνου, Σιδήρου και Χαλκού στο Τροφοδοτικό Νερό της Μονάδας III

1η φάση

Από τη σύγκριση των μέσων όρων μετρήσεων αυτών των παραμέτρων πριν και μετά την εφαρμογή της καρβουδραζίδης προκύπτει η μείωση που διαπιστώθηκε και από τα παραπάνω διαγράμματα (από 16,5 σε 14,4 ppb για το O₂, από 15,1 σε 13,4 ppb για το Fe και από 3,0 σε 2,9 ppb για το Cu).

2η φάση

Συνεχίζει η πτώση για τις περιεκτικότητες Fe και Cu (από 13,4 σε 10,8 ppb για το Fe και από 2,9 σε 2,1 ppb για το Cu) και του O₂ (από 14,4 σε 12,6 ppb).

3η φάση

Οι περιεκτικότητες Fe και Cu συνεχίζουν να κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα με μια μικρή αύξηση για το Fe (από 10,8 σε 12,2 ppb) και σταθεροποίηση για το Cu (2,1 ppb). Για το O₂ υπήρξε μια σημαντική μείωση (από 12,6 σε 2,3 ppb) που οφείλεται στη μείωση του σφάλματος μέτρησης λόγω αντικατάστασης του συστήματος δειγματοληψίας και της συσκευής μέτρησης με καινούργια συνεχούς ροής και σύγχρονης τεχνολογίας, αλλά και στην αύξηση της συγκέντρωσης της καρβουδραζίδης για ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση.

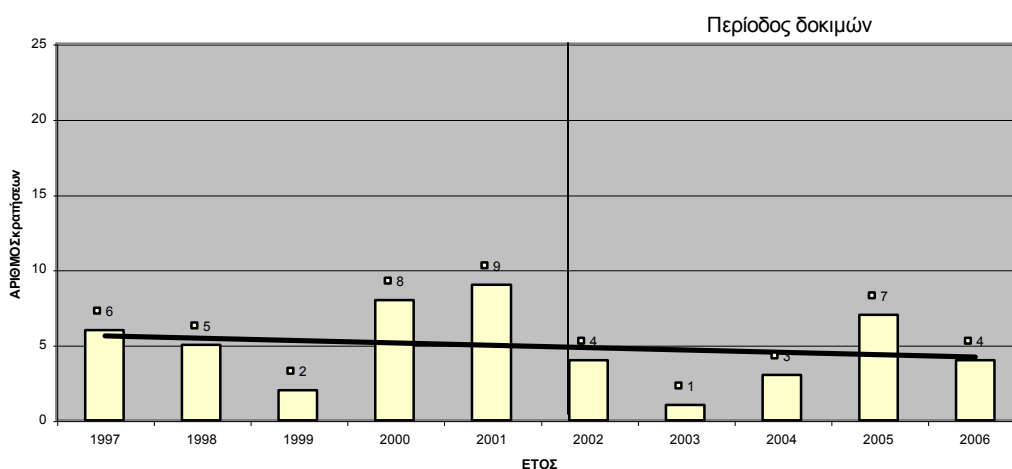
4η φάση

Οι τιμές για τις περιεκτικότητες Fe και Cu συνεχίζουν να διατηρούνται στα ίδια χαμηλά επίπεδα όπως και στην προηγούμενη φάση με πτωτικές τάσεις (10,8 ppb για το Fe και 1,9 ppb για το Cu). Για το O₂ υπήρξε περαιτέρω μείωση (από 2,3 σε 1,4 ppb) που αποδίδεται στην καινούργια συσκευή μέτρησης, αλλά και στη μικρή αύξηση της συγκέντρωσης της καρβουδραζίδης.

4.3.5.4 Ο ρυθμός εμφάνισης των διαρροών αυλών του λέβητα Μονάδας III

Απεικονίζεται και σχολιάζεται παρακάτω η εξέλιξη της συχνότητας των κρατήσεων από διαρροές της Μονάδας ανά έτος στην περίοδο 1996-2006 και ανά μήνα και ανά φάση δοκιμών στην περίοδο 2002-2006.

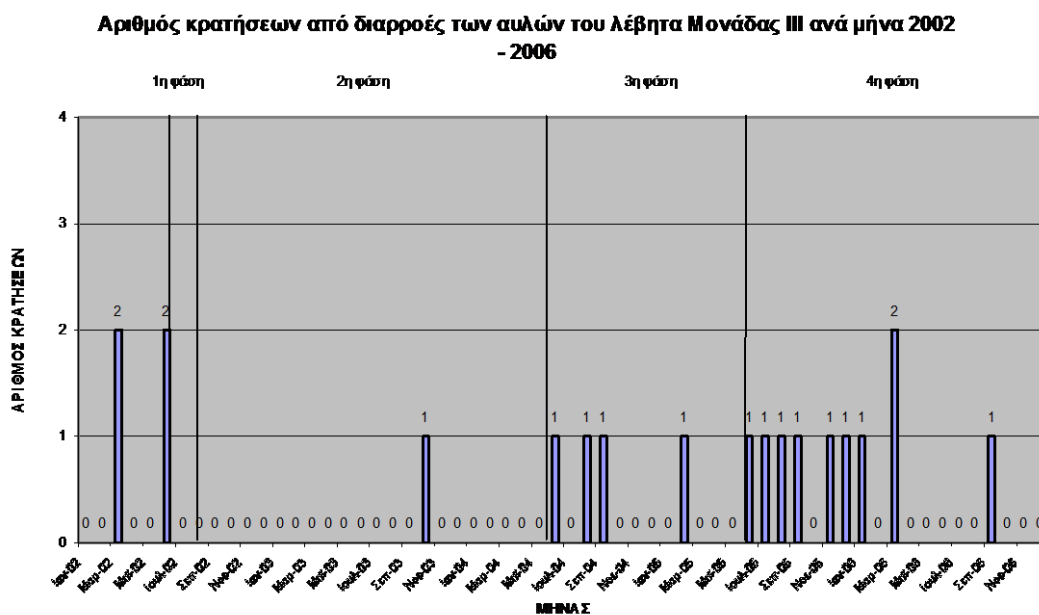
Αριθμός κρατήσεων από διαρροές αυλών λέβητα III Μονάδας 1997 - 2006



Σχήμα 35: Η συχνότητα κρατήσεων από διαρροές των αυλών του λέβητα Μονάδας III ανά έτος 1996-2006

Από το παραπάνω διάγραμμα του ετήσιου ρυθμού εμφάνισης των διαρροών φαίνεται ότι παρουσιάζει μια σταθεροποιητική τάση σε μακροχρόνιο ορίζοντα (6 διαρροές το 1997, 4 διαρροές το 2006) και ότι από την εφαρμογή της καρβουόδραζίδης το 2002 ο ετήσιος ρυθμός των διαρροών δεν παρουσιάζει υψηλούς αριθμούς. Επίσης ότι το 2006 εμφανίζει τέσσερις διαρροές, αριθμός χαμηλός σχετικά με τα χαρακτηριστικά, το ιστορικό και την παλαιότητα της Μονάδας. Σημειώνεται εδώ ότι στο λέβητα της Μονάδας III δεν έγινε ολική αντικατάσταση των αυλών όπως στις Μονάδες I και II και επομένως υπάρχουν ακόμα αυλοί από την κατασκευή της Μονάδας (με πάνω από 42 χρόνια λειτουργίας) στους οποίους παρουσιάζονται συνήθως οι διαρροές.

Επισημαίνεται ότι η συχνότητα των διαρροών επηρεάζεται επίσης σημαντικά και από τις επεμβάσεις μηχανολογικής συντήρησης που έγιναν σε αυτό το διάστημα στο λέβητα όπως αναφέρονται στην παράγραφο 4.3.1, αλλά και από τις λειτουργικές παραμέτρους (θερμοκρασίες, πιέσεις, κ.τ.λ.).



Σχήμα 36: – Η συχνότητα κρατήσεων από διαρροές των αυλών του λέβητα Μονάδας III ανά μήνα 2002-2006

Από το παραπάνω διάγραμμα με τη μηνιαία συχνότητα κρατήσεων από διαρροές διαπιστώνονται τα εξής:

1η φάση

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης δοκιμών δεν παρουσιάστηκε καμιά διαρροή.

2η φάση

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών παρουσιάστηκε μια διαρροή τον Οκτώβριο του 2003.

3η φάση

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών υπήρξε μια αύξηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών του λέβητα, παρουσιάστηκαν τέσσερις κρατήσεις της Μονάδας από διαρροές οι οποίες επισημαίνεται ότι οφείλονταν σε μηχανικά αίτια και ήταν σε αυλούς του λέβητα που παρέμειναν από την αρχική κατασκευή της Μονάδας.

4η φάση

Το διάστημα Ιουλ. 2005– Μαρτ. 2006 υπήρξε μια αύξηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών του λέβητα, αλλά στη συνέχεια μηδενίστηκε για όλο το 2006 (με εξαίρεση το Σεπτ. όταν παρουσιάστηκε μια διαρροή στον Υπέρθερμος). Και αυτές οι διαρροές οφείλονταν σε μηχανικά αίτια και ήταν σε αυλούς του λέβητα που παρέμειναν από την αρχική κατασκευή της Μονάδας.

4.3.5.5 Ανάλυση των διαβρωμένων αυλών του λέβητα Μονάδας III – δειγματοληψία Ιανουάριος 2001

Παρουσιάζονται και σχολιάζονται παρακάτω τα στοιχεία αναλύσεων των διαβρωμένων αυλών του λέβητα της Μονάδας δειγματοληψίας Ιανουαρίου 2001 που αφορούν το βάρος και τη χημική σύνθεση των εσωτερικών τους επικαθίσεων και την οπτική τους εικόνα.

4.3.5.5.1 Το βάρος των εσωτερικών επικαθίσεων

Τα στοιχεία της ανάλυσης του πάχους των εσωτερικών επικαθίσεων πέντε δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών σε διαφορετικές περιοχές του λέβητα [42],[43] – δειγματοληψία Ιανουάριος 2001, απεικονίζονται παρακάτω:

Πίνακας 24: Το πάχος των επικαθίσεων των δειγμάτων διαβρωμένων αυλών Μονάδας III

	ΠΑΧΟΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ, MM*				
ΘΕΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.	Οροφή (έξοδος Οικονομητήρα)	Αυλός Κεκορεσμένου (Αυλοστήριγμα)	Αυλός εστίας / επικλινές τμήμα στα 7m No.1	Αυλός εστίας / επικλινές τμήμα στα 7m No.2	Αυλός εστίας / επικλινές τμήμα στα 7m μετά τη διαρροή
ΤΜΗΜΑ ΜΕ ΔΙΑΡΡΟΗ (HOT SIDE)	0,060	0,050-0,200	0,050-0,200	0,050-0,200	
ΤΜΗΜΑ ΑΠΕΝΑΝΤΙ ΤΗΣ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (COLD SIDE)	0,002				0,03

* Το πάχος των επικαθίσεων των 0,050 – 0,200 MM αντιστοιχεί σε βάρος 13,5 – 54,0 MG/CM² [43].

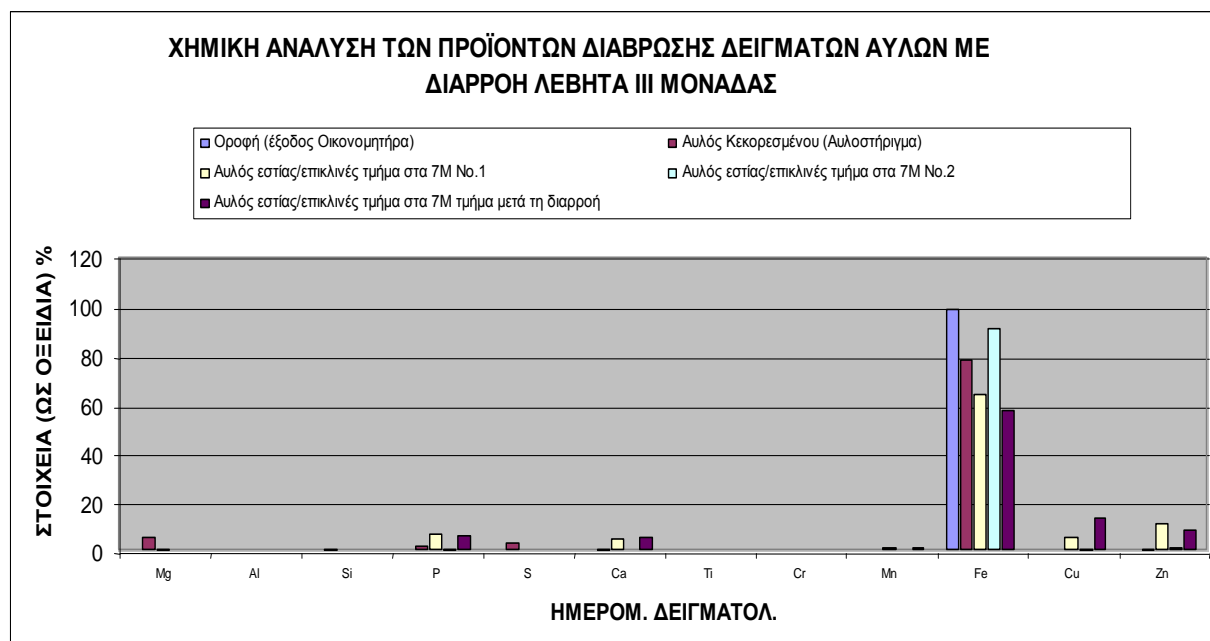
Δεν υπάρχουν αντίστοιχα στοιχεία από αναλύσεις για να γίνει σύγκριση μετά την εφαρμογή της καρβουδραζίδης στη Μονάδα III διότι, σε αυτήν την περίοδο, οι διαρροές που εμφανίσθηκαν οφείλονται σε μηχανικά κυρίως αίτια και ήταν σε αυλούς του λέβητα που παρέμειναν από την αρχική κατασκευή της.

4.3.5.5.2 Χημική ανάλυση των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών απεικονίζονται παρακάτω:

Πίνακας 25: Η χημική σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΩΣ ΟΞΕΙΔΙΑ, %	Οροφή (έξοδος Οικονομητήρα)	Αυλός Κεκορεσμένου (Αυλοστήριγμα)	Αυλός εστίας/επικλινές τμήμα στα 7Μ No.1	Αυλός εστίας/επικλινές τμήμα στα 7Μ No.2	Αυλός εστίας/επικλινές τμήμα στα 7Μ τμήμα μετά τη διαρροή
Mg	MgO		6,2	1,5		1,2
Al	Al ₂ O ₃		1,2	0,5		0,9
Si	SiO ₂	0,3	2		0,3	0,6
P	P ₂ O ₅		2,8	7,3		7,1
S	SO ₃		3,9			
Ca	CaO		1,9	5,6	1,4	6,2
Ti	TiO ₂		0,3			
Cr	Cr ₂ O ₃	0,2		0,1		
Mn	MnO	0,4	0,9	2,4	1,2	2,4
Fe	Fe ₂ O ₃	99,2	78,8	64,4	91,2	58,1
Cu	CuO		0,3	6,4	1,8	14,2
Zn	ZnO		1,8	11,6	2,4	9,4



Σχήμα 37: Η χημική σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης και των εσωτερικών επικαθίσεων δειγμάτων των διαβρωμένων αυλών

Παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα οι επικαθίσεις είναι μεταλλικές, με κύριο συστατικό το σίδηρο και δεύτερο το χαλκό. Όλα τα υπόλοιπα στοιχεία είναι δευτερεύοντα και υπάρχουν σε διαφορετικές αλλά μικρές ποσότητες [42]. Όπως

έχει ήδη αναφερθεί δεν υπάρχουν αντίστοιχα στοιχεία από αναλύσεις για να γίνει σύγκριση μετά την εφαρμογή της καρβουδραζίδης.

4.3.5.5.3 Οπτική εικόνα

Δεν υπάρχουν εικόνες μετά την εφαρμογή της καρβουδραζίδης για να γίνει σύγκριση με τις αντίστοιχες που παρουσιάζονται στην παράγραφο 4.3.2.2 διότι, σε αυτήν την περίοδο, οι διαρροές που εμφανίσθηκαν οφείλονται σε μηχανικά κυρίως αίτια.

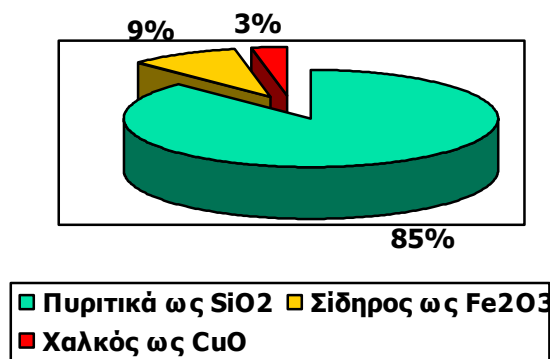
4.3.5.5.4 Σχόλια για τις παραπάνω αναλύσεις αυλών

Όπως και στις Μονάδες I και II οι επικαθίσεις στην εσωτερική επιφάνεια των αυλών είναι μεταλλικές, με κύριο συστατικό το σίδηρο και δεύτερο το χαλκό και το βάρος τους είναι σχετικά μικρό.

Δεν υπάρχουν στοιχεία μετά την εφαρμογή της καρβουδραζίδης για να γίνει σύγκριση με τα αντίστοιχα πριν της εφαρμογής διότι, σε αυτήν την περίοδο, οι λίγες διαρροές που εμφανίσθηκαν οφείλονται σε μηχανικά κυρίως αίτια, ήταν σε αυλούς του λέβητα που παρέμειναν από την αρχική κατασκευή της Μονάδα και δεν πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες δειγματοληψίες και αναλύσεις.

4.3.5.6 Ανάλυση αποθέσεων από το στρόβιλο Μονάδας III – δειγματοληψία Οκτώβριος 2001

Μετά από δύο μήνες περίπου εφαρμογής της καρβουδραζίδης η Μονάδα βγήκε εκτός λειτουργίας για συντήρηση και, κατά τον έλεγχο του στρόβιλου, ήταν δυνατή η δειγματοληψία αποθέσεων από τα πτερύγιά του. Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση [44], βρέθηκαν τα στοιχεία που απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 38: Σύνθεση αποθέσεων από το στρόβιλο Μονάδας III – δειγματοληψία Οκτώβριος 2001

- Οι αποθέσεις αποτελούνται κυρίως από Πυριτικά και μικρότερες ποσότητες Σιδήρου και Χαλκού, όλα σε μορφή μαλακών αποθέσεων.
- Δεν ανιχνεύτηκαν άλλα στοιχεία ή ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης (<0,3%) όπως: Na, Mg, Al, P, S, Cl, Ca, Ti, V, Cr, MN, Co, Ni, Zn, Sr, MO, Sn, Pb.

- Επίσης αναφέρεται ότι η ποιοτική ανάλυση για ανθρακικά έδωσε αρνητικό αποτέλεσμα.
- Απώλεια πύρωσης στους 500 °C 1%
- Απώλεια πύρωσης στους 925 °C 1%
- Η απώλεια στους 500 °C αντιπροσωπεύει γενικά την ποσότητα των οργανικών ουσιών (συμπεριλαμβανομένου και τους μικροοργανισμούς).
- Η απώλεια στους 925 °C είναι γενικά η απώλεια του CO₂ από τα άλατα Ca και Mg, αλλά μπορεί να οφείλεται και στη διάσπαση άλλων ουσιών όπως είναι τα ένυδρα, τα σύνθετα S και Cl, τα νιτρικά κ.τ.λ.

Για την ολοκλήρωση της σύγκρισης της ποιότητας των αποθέσεων στο Στρόβιλο της Μονάδας III στην έναρξη και μετά από μακροχρόνια εφαρμογή των χημικών είναι απαραίτητη η διεξαγωγή αντίστοιχης δειγματοληψίας και ανάλυσης κατά τον επόμενο έλεγχο του στροβίλου. Σημειώνεται ότι σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας του στροβίλου ο έλεγχός του με "άνοιγμα" γίνεται σε πολύ αραιά χρονικά διαστήματα (πάνω από 10 χρόνια).

4.3.6 Στοιχεία κόστους των δοκιμών

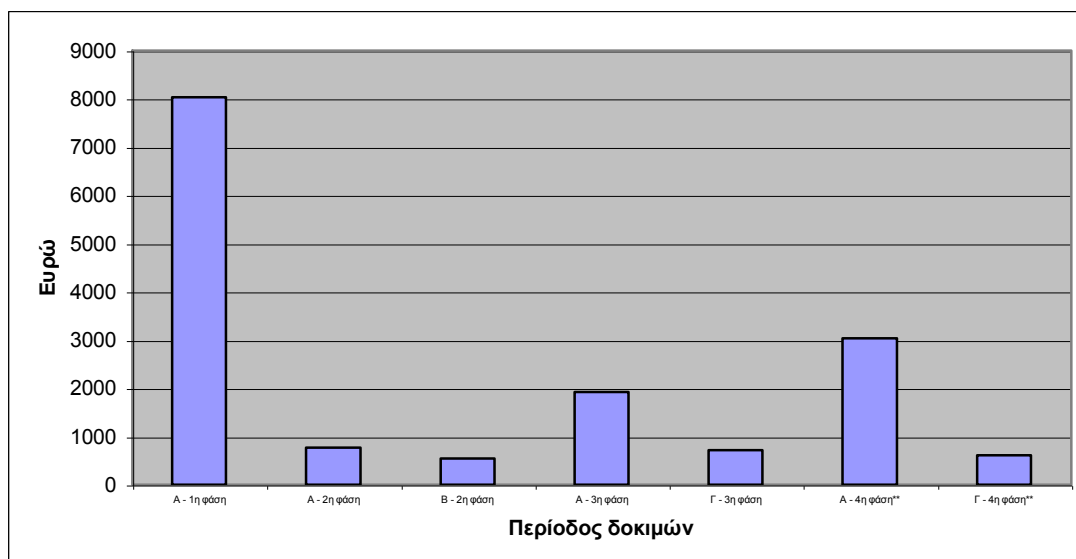
Σύμφωνα με τη δοσολογία, την κατανάλωση του υλικού και τη διάρκεια των δοκιμών για την Μονάδα III προκύπτουν τα παρακάτω στοιχεία κόστους:

Πίνακας 26: **Το κόστος των υλικών ανά φάση δοκιμών, το συνολικό και το ετήσιο κόστος**

ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΟΚΙΜΩΝ	ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΔΟΚΙΜΗΣ, KG	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΔΟΚΙΜΗΣ, ΜΗΝΕΣ	ΕΤΗΣΙΑ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ *, KG	ΤΙΜΗ, ΕΥΡΩ/KG	ΚΟΣΤΟΣ ΔΟΚΙΜΗΣ, ΕΥΡΩ	ΕΤΗΣΙΟ ΚΟΣΤΟΣ*, ΕΥΡΩ	ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΔΟΚΙΜΗΣ, ΕΥΡΩ	ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΕΤΗΣΙΟ ΚΟΣΤΟΣ*, ΕΥΡΩ
A - 1η φάση	285	2	1710	4,7	1340	8037	1340	8037
A - 2η φάση	263	18	175	4,4	1157	771	1878	1312
B - 2η φάση	131	16	98	5,5	721	540		
A - 3η φάση	438	12	438	4,4	1927	1927	2648	2648
Γ - 3η φάση	131	12	131	5,5	721	721		
A - 4η φάση**	766	14	657	4,62	3539	3033	4254	3647
Γ - 4η φάση**	135	14	116	5,3	716	613		
ΣΥΝΟΛΙΚΑ	2149	88	3325		10119	15643	10119	15643

*Τα ετήσια μεγέθη (κατανάλωση, κόστος) αναφέρονται για λόγους σύγκρισης και υπολογίζονται βάσει της διάρκειας δοκιμής

** Η αναγραφόμενη κατανάλωση των υλικών για την 4η φάση είναι μέχρι τον Αύγουστο 2006



Σχήμα 39: Το ετήσιο κόστος των υλικών ανά φάση δοκιμών

4.3.7 Συμπεράσματα ανά φάση δοκιμών

Βάσει των παραπάνω στοιχείων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα ανά φάση δοκιμών:

1η φάση

4.3.7.1. Η κατεργασία με καρβουδραζίδη εφαρμόστηκε στη Μονάδα III ως συνέχεια των θετικών αποτελεσμάτων των δοκιμών στη Μονάδα I, αλλά και για προληπτικούς λόγους και για λόγους αξιοπιστίας (η Μονάδα δίνει θερμική ενέργεια για την τηλεθέρμανση της πόλης της Πτολεμαΐδας), με κύριο σκοπό την ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση των αυλών του λέβητα (παράγραφος 4.3.2.5). Η εφαρμογή ξεκίνησε τον Ιούνιο του 2002 και είχε ως άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού στο νερό κυκλώματος του λέβητα.

4.3.7.2 Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης δοκιμών δεν παρουσιάστηκε καμιά διαρροή.

4.3.7.3 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος της δοκιμής ανέρχεται σε 1340 Ευρώ).

4.3.7.4 Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε το συμπέρασμα ότι χρειαζόταν να συνεχιστούν οι δοκιμές εφαρμογής της καρβουδραζίδης για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Σημειώνεται ότι η διάρκεια αυτής της φάσης ήταν πολύ μικρή διότι, μετά από 2 περίπου μήνες εφαρμογής των προσθέτων, τον Αύγουστο του 2002, η Μονάδα βγήκε εκτός λειτουργίας για συντήρηση.

4.3.7.5 Η παρουσία του CO₂ στο κύκλωμα λόγω της διάσπασης της καρβουδραζίδης αντιμετωπίστηκε με τον ίδιο τρόπο όπως και στις Μονάδες I και II. Ως εκ τούτου χρησιμοποιήθηκε ως αλκαλοποιητικό μέσο το ίδιο χημικό πρόσθετο (παρ. 4.1.3.2) που είναι μίγμα δύο αμινών (αιθανολαμίνης και

μεθοξυπροπυλαμίνης) και η εφαρμογή του ξεκίνησε το Φεβρουάριο του 2003 στη 2η φάση των δοκιμών.

2η φάση

4.3.7.6 Υπήρξε μια περαιτέρω πτώση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο Τροφοδοτικό νερό.

4.3.7.7 Υπήρξε μια περαιτέρω πτώση των συγκεντρώσεων σιδήρου και χαλκού.

4.3.7.8 Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης δοκιμών παρουσιάστηκε μόνο μια διαρροή.

4.3.7.9 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος ανέρχεται σε 1878 Ευρώ).

4.3.7.10 Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε το συμπέρασμα ότι χρειάζεται να συνεχιστούν οι δοκιμές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την καρβουδραζίδη.

4.3.7.11 Σε ότι αφορά το μίγμα αμινών προέκυψε ότι ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις ξεπερνούσε τις ανάγκες αλκαλοποίησης του κυκλώματος λέβητα της Μονάδας με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η συνεχής ή η σταθερή προσθήκη του. Γι'αυτό το λόγο συνεχίστηκαν οι δοκιμές, όπως και στις Μονάδες I και II, με ένα άλλο αλκαλοποιητικό προϊόν που είναι μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης, (παρ. 4.1.3.3). Ως εκ τούτου προγραμματίστηκε η τρίτη περίοδο δοκιμών και η εφαρμογή του ξεκίνησε τον Ιούνιο του 2004.

3η φάση

4.3.7.12 Οι τιμές της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό σημείωσαν μια σημαντική μείωση (μέσοι όροι μετρήσεων 2,3 ppb) λόγω της αλλαγής των συστημάτων δειγματοληψίας και μέτρησης του οξυγόνου – τοποθετήθηκαν καινούργια, συνεχούς μέτρησης και με σύγχρονες προδιαγραφές, αλλά και της αύξησης της συγκέντρωσης καρβουδραζίδης.

4.3.7.13 Οι περιεκτικότητες Fe και Cu συνεχίζουν να κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα.

4.3.7.14 Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης των δοκιμών παρουσιάστηκαν τέσσερις κρατήσεις της Μονάδας από διαρροές οι οποίες οφείλονταν σε μηχανικά αίτια.

4.3.7.15 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος ανέρχεται σε 2648 Ευρώ)

4.3.7.16 Σε ότι αφορά το αλκαλοποιητικό μίγμα προέκυψε ότι στην ίδια συγκέντρωση με το προηγούμενο μίγμα η τροφοδοσία ήταν πιο τακτική αλλά εξακολουθούσε να μην είναι συνεχής.

4.3.7.17 Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε, όπως και στις Μονάδες I και II, το συμπέρασμα ότι αυτό το αλκαλοποιητικό μίγμα είναι πιο κατάλληλο για να εφαρμοστεί μαζί με την καρβουδραζίδη. Τα δύο συστατικά που περιέχει, η αμμωνία και η αιθανολαμίνη, καλύπτουν τις ανάγκες αλκαλοποίησης του

κυκλώματος λέβητα της Μονάδας και επιπλέον η αιθανολαμίνη προσφέρει ενισχυμένη προστασία από διάβρωση στη ζώνη αρχικής συμπύκνωσης του στροβίλου (ζώνη Wilson), των προθερμαντών, κ.τ.λ. Χρειάζεται όμως να συνεχιστούν οι δοκιμές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για τη βελτιστοποίηση της συγκέντρωσης του προσθέτου με στόχο τη συνεχή τροφοδότησή του.

4.3.7.18 Ως εκ τούτου προγραμματίστηκε και τέταρτη περίοδο δοκιμών για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης των προσθέτων, η οποία ξεκίνησε τον Ιούνιο του 2005.

4η φάση

4.3.7.19 Οι προσπάθειες βελτιστοποίησης της δοσολογίας των προσθέτων είχαν τα εξής αποτελέσματα:

> η συνεχής και σταθερή προσθήκη του αλκαλοποιητικού μίγματος με τη μείωση της δοσολογίας του κατά 25% περίπου. Η τελική του δοσολογία είναι 0,03 ppm (30 ppb) ως εμπορικό προϊόν. Σε αυτή τη δοσολογία υπολογίζεται ότι αντιστοιχούν 0,000471 ppm TOC (ή 0,471 ppb) που μπορεί να απελευθερώσει στο κύκλωμα.

> η αύξηση της συγκέντρωσης της καρβοϋδραζίδης στο κύκλωμα (κατά 21% συγκριτικά με την 3η φάση) για την ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση. Η τελική της δοσολογία είναι 0,19 ppm ως εμπορικό προϊόν στην οποία υπολογίζεται ότι αντιστοιχούν 4,94 ppb CO₂ που μπορεί να ελευθερώσει στο κύκλωμα.

4.3.7.20 Οι τιμές της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο τροφοδοτικό νερό σημείωσαν μια περαιτέρω μείωση (μέσοι όροι μετρήσεων 1,4 ppb) που αποδίδεται στην αντικατάσταση του συστήματος δειγματοληψίας και της συσκευής μέτρησης με καινούργια συνεχούς μέτρησης και σύγχρονης τεχνολογίας, αλλά και στη μικρή αύξηση της συγκέντρωσης της καρβοϋδραζίδης.

4.3.7.21 Οι συγκεντρώσεις σιδήρου και χαλκού διατηρήθηκαν στα ίδια χαμηλά επίπεδα της προηγούμενης φάσης με πτωτικές τάσεις. Αξιοσημείωτο το γεγονός ότι κατά τις εκκινήσεις της Μονάδας οι τιμές του σιδήρου ήταν αρκετά χαμηλότερες από την προηγούμενη φάση (40 από 120 ppb).

4.3.7.22 Το διάστημα Ιουλ. 2005– Μαρτ. 2006 υπήρξε μια αύξηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών του λέβητα αλλά στη συνέχεια μηδενίστηκε για όλο το 2006 (με εξαίρεση το Σεπτ. όταν παρουσιάστηκε μια διαρροή στον Υπέρθερμος). Και αυτές οι διαρροές οφείλονταν κυρίως σε μηχανικά αίτια των αυλών που παρέμειναν από την αρχική κατασκευή της Μονάδας.

4.3.7.23 Το κόστος εφαρμογής ήταν χαμηλό (το συνολικό κόστος για δεκατέσσερις μήνες ανέρχεται σε 4254 Ευρώ).

4.3.8 Αποτελέσματα και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.3.8.1 Με την κατεργασία του κυκλώματος νερού-ατμού λέβητα Μονάδας III με καρβοϋδραζίδη υπήρξε πτώση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού. Συγκρίνοντας τις τιμές τους (μέσοι όροι μετρήσεων) πριν και μετά την εφαρμογή της καρβοϋδραζίδης (με αναφορά στην 4η φάση δοκιμών) προκύπτουν τα εξής στοιχεία:

Πίνακας 27: **Οι τιμές των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού και το ποσοστό μείωσής τους**

ΜΟΝΑΔΑ ΙΙΙ	O_{2r} p p b	ΜΕΙΩΣΗ O_{2r} %	ΜΕΙΩΣΗ O_{2r} %**	Fe, p p b	ΜΕΙΩΣΗ Fe, %	Cu, p p b	ΜΕΙΩΣΗ Cu, %
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ	16,5			15,1		3,0	
ΜΕ ΚΑΡΒΟΥΔΡΑΖΙΔΗ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ -4η φάση	1,4	91*	46	10,8	28	1,9	37

* Με την παραδοχή ότι, από το ποσοστό του 91% της μείωσης του O₂, το 45% οφείλεται στη μείωση του σφάλματος μέτρησης του O₂ λόγω της αντικατάστασης του συστήματος δειγματοληψίας – μέτρησης με καινούργια, σύγχρονης τεχνολογίας, όπως προέκυψε στη Μονάδα Ι, σημαίνει ότι το 46% οφείλεται στην εφαρμογή της καρβουδραζίδης.

** Μετά από την αφαίρεση του σφάλματος μέτρησης

4.3.8.2 Υπήρξε επίσης μια σταθεροποίηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών λέβητα σε μακροχρόνιο ορίζοντα (γραμμή τάσης διαγράμματος 35). Το 2006 εμφανίστηκαν 4 κρατήσεις από διαρροές, αριθμός χαμηλός σχετικά με το ιστορικό, τα χαρακτηριστικά και την παλαιότητα της Μονάδας. Επισημαίνεται ότι η συχνότητα των διαρροών επηρεάζεται επίσης σημαντικά και από τις επεμβάσεις μηχανολογικής συντήρησης που έγιναν σε αυτό το διάστημα στο λέβητα όπως αναφέρονται στην παράγραφο 4.2.1, αλλά και από τις λειτουργικές παραμέτρους (θερμοκρασίες, πιέσεις, κ.τ.λ.). Οι διαρροές οφείλονται σε μηχανικά κυρίως αίτια και παρουσιάζονται σε αυλούς που παρέμειναν από την αρχική κατασκευή της Μονάδας. Γι'αυτούς τους αυλούς υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να παρουσιάσουν διάβρωση, κυρίως στις "ευαίσθητες περιοχές του λέβητα" – οι περιοχές όπου αρχίζει η ατμοποίηση, όπου οι αυλοί αλλάζουν κλίση, τα κεκλιμένα τμήματα αγωγών ανόδου, η ζώνη πάνω από τους καυστήρες / αρχή ατμοποίησης, οι οριζόντιοι αυλοί της οροφής του λέβητα, τα αυλοστηρίγματα, οι ζώνες συγκολλήσεων, κ.τ.λ., όπου υπάρχουν οι ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη μηχανισμού συγκέντρωσης και δημιουργίας επικαθίσεων (παρ. 4.3.2.1, σχήμα 31).

4.3.8.3 Το κόστος εφαρμογής ήταν πολύ χαμηλό σχετικά με το οικονομικό όφελος που προκύπτει από την ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση του κυκλώματος του λέβητα (το συνολικό κόστος όλων των δοκιμών ανέρχεται σε 10119 Ευρώ).

4.3.8.4 Η ανάλυση των αποθέσεων από τα πτερύγιά του στροβίλου που έγινε μετά από δύο μήνες περίπου εφαρμογής της καρβουδραζίδης, έδειξε ότι αποτελούνται κυρίως από Πυριτικά και μικρότερες ποσότητες Σιδήρου και Χαλκού, όλα σε μορφή μαλακών αποθέσεων. Δεν ανιχνεύτηκαν άλλα στοιχεία ή ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης και η ποιοτική ανάλυση για ανθρακικά έδωσε αρνητικό αποτέλεσμα. Για ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με τη σύσταση των αποθέσεων του στροβίλου κατά τη διάρκεια εφαρμογής της καρβουδραζίδης θα πρέπει να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάλογης ανάλυσης αποθέσεων μετά από μεγαλύτερη διάρκεια εφαρμογής της.

4.3.8.5 Βρέθηκε ότι το πιο κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο για ταυτόχρονη εφαρμογή με την καρβοϋδραζίδη είναι το μίγμα αιθανολαμίνης και αμμωνίας. Βρέθηκε επίσης η βέλτιστή τους δοσολογία έτσι ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι που αναφέρθηκαν και στη Μονάδα Ι (παρ. 4.1.8.5).

4.3.8.6 Από όλα τα παραπάνω προκύπτει ότι η εφαρμογή ενός προσθέτου με τις ιδιότητες της καρβοϋδραζίδης μαζί με το κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο έχει θετική επίδραση στην κατάσταση της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών και συμβάλει στην πρόληψη και τη μείωση της διάβρωσής τους.

5. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΜΟΝΑΔΩΝ

Η εφαρμογή των εν λόγω προσθέτων ξεκίνησε για την αντιμετώπιση της αύξησης της συγκέντρωσης οξυγόνου στο κύκλωμα του λέβητα Μονάδας I λόγω της βλάβης του Απαεριωτή. Για να διαπιστωθεί η καταλληλότητα αυτής της εφαρμογής, κατά τη διάρκεια των δοκιμών πραγματοποιήθηκε ένα εντατικό πρόγραμμα μετρήσεων και αναλύσεων και συγκεντρώθηκαν τα σχετικά στοιχεία στα πλαίσια των κριτηρίων αξιολόγησης των χημικών προσθέτων κατεργασίας νερού λεβήτων όπως παρουσιάστηκαν στην παρ. 3.β.3.2. Καθώς η εφαρμογή προχωρούσε και η αξιολόγηση των πρώτων αποτελεσμάτων ήταν θετική, οι δοκιμές συνεχίστηκαν και επεκτάθηκαν και στις άλλες Μονάδες παρόλη την έλλειψη των διεθνών αναγνωρισμένων οδηγιών για την κατεργασία με αυτά τα πρόσθετα [88]. Οι διάφορες φάσεις των δοκιμών εκτελέστηκαν βαθμιαία, με μακροχρόνιες και αυξημένης συχνότητας μετρήσεις και αναλύσεις και αντίστοιχη αξιολόγηση των δεδομένων προκειμένου να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της κατεργασίας με αυτά τα πρόσθετα. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων βασίζεται στους μέσους όρους των τιμών αυτών των παραμέτρων με έμφαση στη σύγκρισή τους ανά φάση δοκιμών ή πριν και μετά από πέντε χρόνια κατεργασίας με αυτά τα πρόσθετα. Κατά τη διάρκεια των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν όλα τα διαθέσιμα στοιχεία για τις συγκεκριμένες Μονάδες και οι μετρήσεις και οι αναλύσεις αφορούν παραμέτρους που αναφέρονται στις συμβατικές προδιαγραφές αλλά και σε διεθνώς αναγνωρισμένες οδηγίες [3], [50].

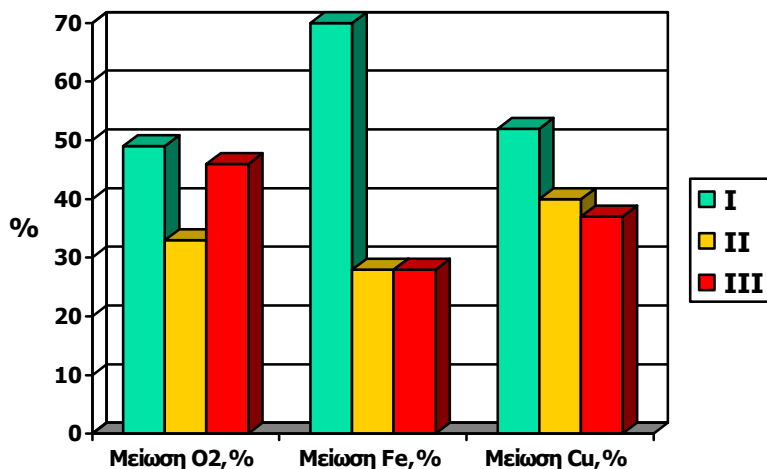
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συνολικά και αξιολογούνται τα αποτελέσματα των ανά Μονάδα δοκιμών που αναφέρθηκαν. Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα αυτά αποκλίνουν από Μονάδα σε Μονάδα ανάλογα με τα χαρακτηριστικά, το ιστορικό και την παλαιότητά τους, αλλά τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι κοινά για όλες τις Μονάδες όπως παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

5.1 Η ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ, ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΧΑΛΚΟΥ

Με την κατεργασία των κυκλωμάτων νερού-ατμού λεβήτων όλων των Μονάδων με καρβουδραζίδη υπήρξε μια σαφής πτώση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού. Συγκρίνοντας τις τιμές τους πριν την εφαρμογή της καρβουδραζίδης και της 4ης φάσης δοκιμών (μέσοι όροι μετρήσεων στο Τροφοδοτικό Νερό) προκύπτουν τα εξής στοιχεία:

Πίνακας 28: **Η μείωση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού ανά Μονάδα**

ΜΟΝΑΔΑ	Μείωση O ₂ , %	Μείωση Fe, %	Μείωση Cu, %
I	49	70	52
II	33	28	40
III	46	28	37



Σχήμα 40: Η μείωση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού ανά Μονάδα

Τα αυξημένα ποσοστά μείωσης αυτών των παραμέτρων δείχνουν την αποτελεσματικότητα δράσης των προσθέτων που εφαρμόστηκαν για όλες τις Μονάδες και συγκεκριμένα:

- Η μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου οφείλεται στην αποτελεσματικότητα δράσης της καρβουδραζίδης ως δεσμευτικό οξυγόνου. Προκύπτει ότι με την προσθήκη της ελέγχεται καλύτερα η συγκέντρωση οξυγόνου στο νερό κυκλώματος λέβητα και επιτυγχάνονται τιμές χαμηλότερες από τα όρια των προδιαγραφών.

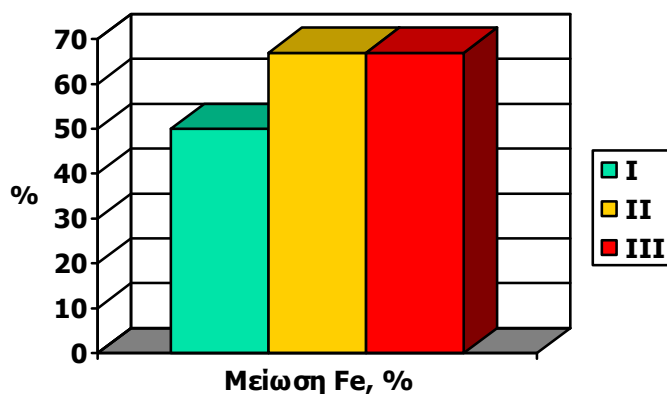
- Οι μετρήσεις σιδήρου και χαλκού είναι ένας άμεσος δείκτης για την εκτίμηση της ποσότητας των προϊόντων διάβρωσης, της εξέλιξης της διάβρωσης και της αποτελεσματικότητας της κατεργασίας. Η μείωση των συγκεντρώσεων σιδήρου και χαλκού αντιπροσωπεύει την αντίστοιχη μείωση των ποσοτήτων οξειδίων και προϊόντων διάβρωσης που μεταφέρονται στο κύκλωμα νερού-ατμού του λέβητα. Αυτή η μείωση επηρεάζεται άμεσα από την αποτελεσματικότητα της δράσης της καρβουδραζίδης ως δεσμευτικό οξυγόνου και παθητικοποιητή μετάλλων καθώς και της δράσης των αλκαλοποιητικών μέσων και επιφέρει επωφελή αποτελέσματα για τη λειτουργία της Μονάδας όπως:

- μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των αυλών των προθερμαντών και του λέβητα, μειωμένα κόστη συντήρησής τους
- μεγαλύτερο βαθμό καθαρότητας των αυλών του Υπερθέρμου, Αναθέρμου και Στροβίλου λόγω της βελτιωμένης ποιότητας νερού-ατμού
- μειωμένες αποθέσεις στους αυλούς του λέβητα που οδηγούν στη μείωση των χρονικών διαστημάτων μεταξύ των καθαρισμών, σε λιγότερες αστοχίες αυλών του αυλοτοιχώματος του λέβητα που οφείλονται στην υπερθέρμανση και τη διάβρωση και σε μεγαλύτερη καθαρότητα εξοπλισμού διαχωρισμού νερού-ατμού [2].

Αξιοσημείωτο το γεγονός ότι κατά τις εκκινήσεις των Μονάδων οι τιμές του σιδήρου μειώθηκαν μακροχρόνια κατά μεγάλο ποσοστό, ως εξής:

Πίνακας 29: **Η μείωση της συγκέντρωσης Σιδήρου στο Τροφοδοτικό νερό των Μονάδων κατά τις εκκινήσεις**

ΜΟΝΑΔΑ	Μείωση Fe, % κατά τις εκκινήσεις*
I	50
II	67
III	67



Σχήμα 41: Η μείωση της συγκέντρωσης Σιδήρου στο Τροφοδοτικό νερό των Μονάδων κατά τις εκκινήσεις

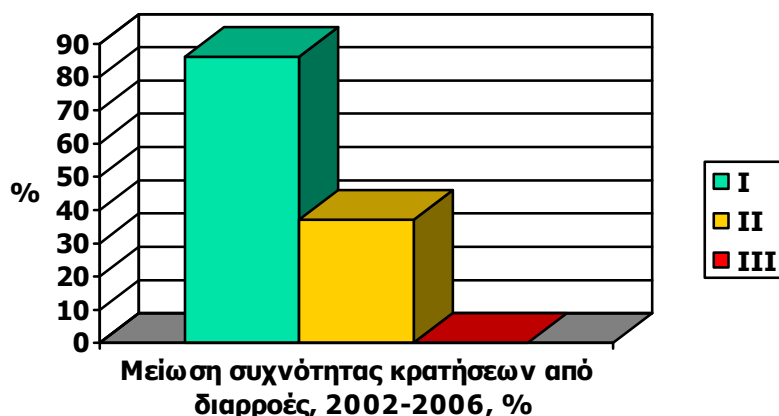
* Αυτές οι τιμές προέκυψαν τυχαία κατά τη διάρκεια της έρευνας και όχι μετά από συστηματικές αναλύσεις (αντιπροσωπεύουν πολύ μικρό αριθμό μετρήσεων) και γι'αυτό το λόγο αποτελούν περισσότερο μια εκτίμηση και όχι ακριβή αποτελέσματα.

5.2 Η ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΡΡΩΝ ΤΩΝ ΑΥΛΩΝ ΛΕΒΗΤΩΝ

Υπήρξε μια σαφής πτώση (Μονάδες I, II) ή σταθεροποίηση (Μονάδα III) της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών λεβήτων. Συγκρίνοντας τις τιμές για τις κρατήσεις των Μονάδων από διαρροές για το έτος έναρξης της εφαρμογής της καρβουδραζίδης (2002) και της 4ης φάσης δοκιμών (έτος 2006) προκύπτουν τα εξής στοιχεία:

Πίνακας 30: **Η μείωση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών λεβήτων ανά Μονάδα**

ΜΟΝΑΔΑ	Μείωση συχνότητας κρατήσεων από διαρροές 2002-2006, %
I	86
II	37
III	0



Σχήμα 42: Η μείωση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών λεβήτων ανά Μονάδα

Επισημαίνεται ότι σε αυτό το αποτέλεσμα συνετέλεσαν και οι επεμβάσεις μηχανολογικής συντήρησης που αναφέρονται στις παρ. 4.1.1, 4.2.1 και 4.3.1. Επίσης, η συχνότητα εμφάνισης των διαρροών επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες όπως η γεωμετρία και τα χαρακτηριστικά του λέβητα, οι συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασίες, πιέσεις, αριθμός προθερμαντών, κ.τ.λ.), η παλαιότητα, το ιστορικό, τα χαρακτηριστικά της Μονάδας, κ.τ.λ..

Οι περισσότερες διαρροές παρουσιάζονται σε αυλούς που βρίσκονται στις "ευαίσθητες περιοχές" των λεβήτων – οι περιοχές όπου αρχίζει η ατμοποίηση, όπου οι αυλοί αλλάζουν κλίση, τα κεκλιμένα τμήματα αγωγών ανόδου, η ζώνη πάνω από τους καυστήρες / αρχή ατμοποίησης, οι οριζόντιοι αυλοί της οροφής του λέβητα, τα αυλοστηρίγματα, οι ζώνες συγκολλήσεων, κ.τ.λ., όπου υπάρχουν οι ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη μηχανισμού συγκέντρωσης και δημιουργίας επικαθίσεων. Οι συγκεκριμένες περιοχές ανά Μονάδα απεικονίζονται στο κεφάλαιο 4, σχήματα 13,22,31.

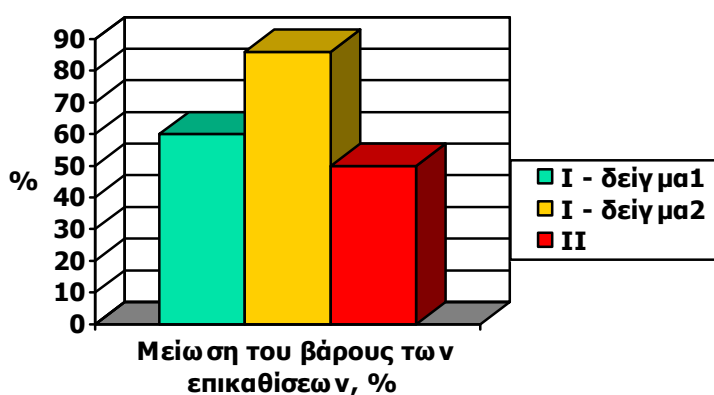
5.3 Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΑΥΛΩΝ

Σε όλες τις Μονάδες η κατάσταση της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών βελτιώθηκε σημαντικά σε ότι αφορά την οπτική τους εικόνα. Μετά την εφαρμογή των προσθέτων εμφανίζεται καλυμμένη με ένα πιο υγιές, σκούρο και συμπαγές στρώμα μεταλλικών οξειδίων χωρίς την έντονη παρουσία κοκκινωπών μεταλλικών επικαθίσεων όπως πριν.

Επίσης παρουσιάζεται μια σημαντική μείωση της ποσότητας των επικαθίσεων όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα και το αντίστοιχο διάγραμμα:

Πίνακας 31: Η μείωση του βάρους των επικαθίσεων

ΜΟΝΑΔΑ	Μείωση του βάρους των επικαθίσεων σε τμήματα αυλών απέναντι της διαρροής (Cold Side) πριν και μετά την εφαρμογή των προσθέτων, %
I - δείγμα1	60
I - δείγμα2	86
II	50
III	Μέχρι και το 2006 δεν υπήρχαν αναλύσεις για σύγκριση μετά την εφαρμογή της καρβουδραζίδης επειδή οι λίγες διαρροές που εμφανίσθηκαν οφείλονται σε μηχανικά κυρίως αίτια και δεν έχουν παρατηρηθεί ίχνη εσωτερικής διάβρωσης των αυλών



Σχήμα 43: Η μείωση του βάρους των επικαθίσεων

Όλα τα δείγματα των αυλών παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύνθεση των επικαθίσεων. Παρατηρείται ότι ο σίδηρος αποτελεί το κύριο συστατικό με δεύτερο το χαλκό. Όλα τα υπόλοιπα στοιχεία υπάρχουν σε διαφορετικές αλλά μικρές ποσότητες.

5.4 ΟΙ ΦΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ

Σε όλες τις Μονάδες η πορεία των δοκιμών είναι κοινή λόγω της παρόμοιας συμπεριφοράς κατά την εφαρμογή των προσθέτων. Συνεπώς για όλες τις Μονάδες οι φάσεις των δοκιμών είναι τέσσερις, χρησιμοποιούνται τα ίδια χημικά πρόσθετα και έχουν τους ίδιους στόχους. Τα κοινά συμπεράσματα ανά φάση δοκιμών για όλες τις Μονάδες είναι τα εξής:

1η φάση - καρβουδραζιδη μαζί με διάλυμα αμμωνίας

Η εφαρμογή της καρβουδραζίδης ξεκίνησε στα πλαίσια ενός προγράμματος δοκιμών για την ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση της εσωτερικής επιφάνειας των κυκλωμάτων νερού-ατμού των Μονάδων μέσω των δράσεων δέσμευσης οξυγόνου και παθητικοποίησης που διαθέτει. Βάσει των πρώτων θετικών αποτελεσμάτων (μείωση συγκεντρώσεων O₂, Fe, Cu, μείωση συχνότητας διαρροών κ.τ.λ.) συνεχίστηκαν οι δοκιμές της εφαρμογής της καρβουδραζίδης με

την παράλληλη εύρεση ενός καταλληλότερου μέσου αλκαλοποίησης από την αμμωνία που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε στα πλαίσια της πτητικής κατεργασίας σε όλες της Μονάδες.

2η φάση - καρβουδραζιδη μαζί με διάλυμα μεθοξυπροπυλαμίνης και αιθανολαμίνης

Συνεχίστηκε η εφαρμογή της καρβουδραζιδης μαζί με άλλο αλκαλοποιητικό μέσο, το μίγμα αιθανολαμίνης και μεθοξυπροπυλαμίνης. Προέκυψε ότι ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις ξεπερνούσε τις ανάγκες αλκαλοποίησης των κυκλωμάτων λεβήτων των Μονάδων με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η συνεχής ή η τακτική προσθήκη του.

3η φάση - καρβουδραζιδη μαζί με διάλυμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης

Οι δοκιμές συνεχίστηκαν με την εφαρμογή μαζί με την καρβουδραζιδη ενός άλλου αλκαλοποιητικού μέσου, ένα μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης, συστατικά που ήταν ήδη γνωστά από τις προηγούμενες φάσεις δοκιμών. Συγκριτικά με το προηγούμενο πρόσθετο, επιτεύχθηκε μια πιο τακτική τροφοδοσία, αλλά όχι συνεχής.

Βάσει της συμπεριφοράς των Μονάδων κατά την εφαρμογή, αλλά και των ιδιοτήτων τους, προέκυψε ότι για όλες τις Μονάδες το πιο κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο για ταυτόχρονη εφαρμογή με την καρβουδραζιδη είναι το μίγμα αιθανολαμίνης και αμμωνίας. Λεπτομερή αναφορά στις ιδιότητές του, στην εφαρμογή και στη συμβολή του στην εξασφάλιση καλύτερης προστασίας των κυκλωμάτων νερού-ατμού των Μονάδων γίνεται στις παραγράφους 3.β.5.2.3, 4, 5, 6.

4η φάση - βελτιστοποίηση της εφαρμογής της καρβουδραζιδης μαζί με διάλυμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης

Αξιοποιήθηκε η εμπειρία που αποκτήθηκε κατά την εφαρμογή των προσθέτων των προηγούμενων δοκιμών για την προσαρμογή της δοσολογίας τους ανάλογα με τις ανάγκες και τις ιδιαιτερότητες κάθε Μονάδας έτσι ώστε να παρέχεται η βέλτιστη προστασία από διάβρωση με την παράλληλη επίτευξη της σταθερής και συνεχούς τροφοδοσίας των επιλεγμένων προσθέτων με ταυτόχρονη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος σε επιθυμητά επίπεδα.

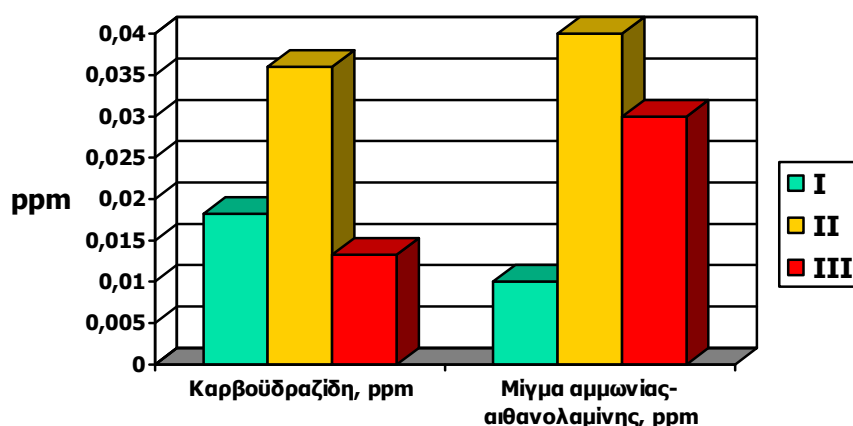
5.5 Η ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΔΟΣΟΛΟΓΙΑ

Η βέλτιστη δοσολογία των επιλεγμένων προσθέτων συνοπτικά ανά Μονάδα απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 32: **Η βέλτιστη δοσολογία των επιλεγμένων προσθέτων ανά Μονάδα**

ΜΟΝΑΔΑ	Δοσολογία Καρβουδραζίδης ως εμπορικό προϊόν, ppm	Αντίστοιχη δοσολογία ως καθαρή Καρβουδραζίδα, ppm *	Δοσολογία του μίγματος αμμωνίας και αιθανολαμίνης, ppm
I	0,26	18,2	0,01
II	0,52	36,4	0,04
III	0,19	13,3	0,03

* Η αντίστοιχη δοσολογία της καθαρής καρβουδραζίδης σε ppm υπολογίστηκε για διάλυμα με περιεκτικότητα 7% κ.β σε καρβουδραζίδα.



Σχήμα 44: Η βέλτιστη δοσολογία των επιλεγμένων προσθέτων ανά Μονάδα

Επίσης απεικονίζεται παρακάτω η βέλτιστη δοσολογία των επιλεγμένων προσθέτων σε αντιστοιχία με τις ποσότητες CO₂ και οργανικά (TOC) ως παραπροϊόντα που μπορούν να απελευθερώσουν κατά τη χρήση τους:

Πίνακας 33: **Η βέλτιστη δοσολογία των επιλεγμένων προσθέτων ανά Μονάδα σε αντιστοιχία με τις ποσότητες CO₂ και TOC που μπορούν να απελευθερώσουν κατά τη χρήση τους**

ΜΟΝΑΔΑ	Δοσολογία Καρβουδραζίδης ως εμπορικό προϊόν, ppm	Αντίστοιχη ποσότητα CO ₂ , ppm*	Δοσολογία του μίγματος αμμωνίας και αιθανολαμίνης, ppm	Αντίστοιχο TOC, ppm**
I	0,26	6,76	0,01	0,157
II	0,52	13,52	0,04	0,628
III	0,19	4,94	0,03	0,471

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η ποσότητα του CO₂ που αντιστοιχεί στην βέλτιστη δοσολογία της καρβουϋδραζίδης κυμαίνεται ανάλογα με τη Μονάδα από περίπου 5 έως 13,5 rrb. Για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων παρουσίας του στο κύκλωμα του λέβητα από τη διάσπαση της καρβουϋδραζίδης, αλλά και από άλλες αιτίες (π.χ. από την αναρρόφηση του αέρα στα συστήματα υπό κενού, στο συμπληρωματικό νερό, κ.τ.λ.), επιλέχτηκε ένα μέσο αλκαλοποίησης (μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης) που διαθέτει μεγαλύτερη ικανότητα εξουδετέρωσής του σε όλα τα σημεία του δικτύου συγκριτικά με την αμμωνία που χρησιμοποιούνταν αρχικά.

Επίσης φαίνεται ότι ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC) που αντιστοιχεί στη βέλτιστη δοσολογία του αλκαλοποιητικού μέσου (μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης) είναι μικρότερος από 1 rrb και συγκεκριμένα κυμαίνεται ανάλογα με τη Μονάδα από περίπου 0,1 έως 0,6 rrb.

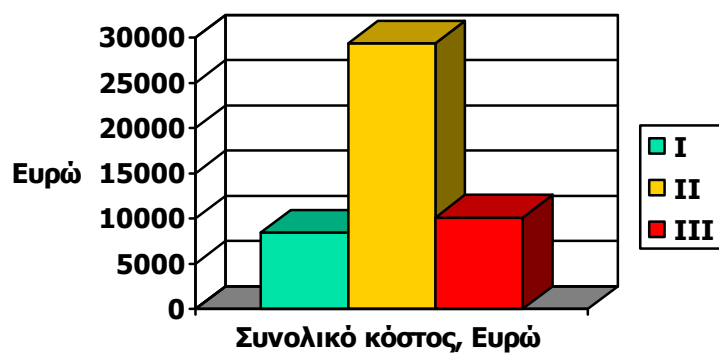
Ο έλεγχος της κατεργασίας με αυτά τα πρόσθετα και της δοσολογίας τους βασίστηκε στις διαθέσιμες παραμέτρους για τις εν λόγω Μονάδες όπως το PH, η περιεκτικότητα οξυγόνου και αμμωνίας και η αγωγιμότητα στο νερό κυκλώματος των λεβήτων τους με σκοπό τη διατήρησή τους εντός των ορίων των προδιαγραφών τους.

5.6 ΤΟ ΚΟΣΤΟΣ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Το κόστος εφαρμογής για όλες τις Μονάδες ήταν πολύ χαμηλό σχετικά με το οικονομικό όφελος που προκύπτει από την ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση λόγω της μείωσης των διαρροών, της μείωσης του κόστους λειτουργίας και συντήρησης, της βελτίωσης της απόδοσης του λέβητα και της παράτασης του χρόνου λειτουργίας του. Στον παρακάτω πίνακα και στο αντίστοιχο διάγραμμα απεικονίζεται το συνολικό κόστος όλων των δοκιμών ανά Μονάδα:

Πίνακας 34: **Το συνολικό κόστος της εφαρμογής των προσθέτων**

ΜΟΝΑΔΑ	Συνολικό κόστος, Ευρώ
I	8445
II	29360
III	10119
I+II+III	47924



Σχήμα 45: Το συνολικό κόστος της εφαρμογής των προσθέτων

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1.1 Στα πλαίσια της εργασίας αυτής προέκυψε ότι η εφαρμογή της καρβουδραζίδης μαζί με το κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο έχει θετική επίδραση στην κατάσταση της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών και συμβάλει στην ενίσχυση της προστασίας τους από διάβρωση και τη μείωση συχνότητας παρουσίασης των διαρροών σε μακροχρόνιο ορίζοντα.

Συγκεκριμένα:

- Με την κατεργασία των κυκλωμάτων νερού-ατμού λεβήτων όλων των Μονάδων με καρβουδραζίδη υπήρξε μια σαφής πτώση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι κατά τις εκκινήσεις των Μονάδων οι τιμές του σιδήρου μειώθηκαν μακροχρόνια κατά μεγάλο ποσοστό.
- Κατά τη διάρκεια των δοκιμών υπήρξε μια σαφής πτώση ή σταθεροποίηση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών λεβήτων σε όλες τις Μονάδες.
- Κατά τη διάρκεια των δοκιμών σε όλες τις Μονάδες η κατάσταση της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών βελτιώθηκε σημαντικά σε ότι αφορά την οπτική τους εικόνα και παρουσιάζουν μια σημαντική μείωση της ποσότητας των επικαθίσεων.

6.1.2 Συμβάλει στη βελτιστοποίηση του βαθμού απόδοσης των Μονάδων μέσω της αύξησης των ωρών λειτουργίας τους εξαιτίας της μείωσης της συχνότητας εμφάνισης διαρροών στους αυλούς των λεβήτων. Επίσης συμβάλει στη μείωση του κόστους λειτουργίας και συντήρησης, βελτιώνει την απόδοση των λεβήτων και παρατείνει τη ζωή τους. Το δε κόστος εφαρμογής των προσθέτων για όλες τις Μονάδες ήταν πολύ χαμηλό σχετικά με το οικονομικό όφελος που προκύπτει.

6.1.3 Δίνει εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση του μέχρι τώρα δημοφιλέστερο δεσμευτικό οξυγόνου, της υδραζίνης, που θεωρείται όμως ύποπτη για καρκινογέννηση [18], [20]. Επιπλέον η καρβουδραζίδη είναι περισσότερο αποτελεσματική σε χαμηλές θερμοκρασίες διότι παρουσιάζει μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης με το οξυγόνο [2], [7].

6.1.4 Η χρήση του μίγματος αιθανολαμίνης και αμμωνίας, που προέκυψε από τις δοκιμές ως το πιο κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο για ταυτόχρονη εφαρμογή με την καρβουδραζίδη, έχει τις παρακάτω επιπτώσεις:

- αντιμετώπιση του προβλήματος της δημιουργίας CO₂ από τη διάσπαση της καρβουδραζίδης
- διατήρηση του βέλτιστου PH σε όλα τα σημεία του δικτύου

- παροχή ενισχυμένης προστασίας στις περιοχές πρώτης συμπύκνωσης στο στρόβιλο (κοινώς γνωστές ως ζώνη Wilson), καθώς και σε προθερμαντές, ατμοπαγίδες και ατμαγωγούς

6.1.5 Με την εύρεση της βέλτιστης δοσολογίας των τελικών προσθέτων επιτυγχάνεται:

- η καλύτερη προστασία του κυκλώματος νερού-ατμού του λέβητα και του στρόβιλου με την προσαρμογή της δοσολογίας ανάλογα με τις ανάγκες και το ιστορικό κάθε κυκλώματος
- η διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος σε επιθυμητά επίπεδα
- η συνεχής και σταθερή εφαρμογή των προσθέτων

6.1.6 Η μεθοδολογία που προκύπτει για τον τρόπο εφαρμογής αυτών των προσθέτων και την παρακολούθησή της (επεξεργασία, αξιολόγηση των στοιχείων και αποτίμηση των αποτελεσμάτων) συμβάλει στην ανάπτυξη της σχετικής τεχνογνωσίας.

6.2. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

- Η συνεισφορά της εργασίας επικεντρώνεται σε δύο βασικά πεδία, των ερευνητικών δοκιμών εφαρμογής της καρβουδραζίδης με την παράλληλη επιλογή και εφαρμογή καταλληλότερου μέσου αλκαλοποίησης και της αποτύπωσής τους, καθώς και της τεχνικής - μεθοδολογίας που αναπτύσσεται βάσει αυτής της εφαρμογής.
- Οι εμπειριστικώς κερκισμένες γνώσεις που προκύπτουν από την έρευνα και η προτεινόμενη τεχνική συμβάλουν στην αύξηση της σχετικής τεχνογνωσίας δεδομένου ότι δεν υπάρχουν ακόμη διεθνώς αναγνωρισμένες οδηγίες για τη χρήση αυτών των προσθέτων.

6.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.3.1 Τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν στις πειραματικές Μονάδες λόγω της εφαρμογής των επιλεγμένων προσθέτων (καρβουδραζίδη μαζί με αμμωνία και αιθανολαμίνη), κάνει ενδιαφέρουσα τη διερεύνηση της εφαρμογής τους και σε άλλες Μονάδες οι οποίες είναι κατάλληλες για τη χρήση τους.

6.3.2 Η μείωση των συγκεντρώσεων σιδήρου και χαλκού που διαπιστώθηκε κατά τις εκκινήσεις των Μονάδων κάνει χρήσιμη τη διερεύνηση της εφαρμογής αυτών των χημικών στις εκκινήσεις των Μονάδων με στόχο τη βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων.

6.3.3 Ακόμη, είναι χρήσιμη και η εξέταση της εφαρμογής τους στις υγρές συντηρήσεις των λεβήτων. Σοβαρό ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα παθητικοποίησης της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

6.3.4 Επειδή πρόσφατες οδηγίες για την πτητική κατεργασία των Μονάδων μικτής μεταλλουργίας [50] αναφέρουν το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Oxidation Reduction Potential – ORP) του τροφοδοτικού νερού ως μια αποτελεσματική μέτρηση για τον έλεγχο της διάβρωσης και της δόσολογίας του αναγωγικού μέσου με σκοπό τη διατήρησή του εντός των ορίων που συνιστούνται, παρουσιάζει ενδιαφέρον η διερεύνηση της συσχέτισης αυτών των παραμέτρων κατά την εφαρμογή των εν λόγω προσθέτων.

6.3.5 Σε Μονάδες που διαθέτουν συσκευές μέτρησης Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC), είναι ενδιαφέρουσα η σύγκριση των τιμών του πριν και μετά την εφαρμογή των επιλεγμένων προσθέτων για να διαπιστωθεί το μέγεθος της διαφοροποίησης λόγω της εφαρμογής τους.

7. Η ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής προέκυψε η χρησιμότητα εφαρμογής της καρβουϋδραζίδης ως δεσμευτικό οξυγόνου και παθητικοποιητή εσωτερικών επιφανειών κυκλωμάτων λεβήτων Ατμοηλεκτρικών Σταθμών για την προστασία τους από διάβρωση.

Επίσης προέκυψε ως καταλληλότερο αλκαλοποιητικό μέσο για ταυτόχρονη χρήση με την καρβουϋδραζίδη, το μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης.

Η μεθοδολογία που αναπτύσσεται αφορά στα βήματα της εφαρμογής των εν λόγω προσθέτων, στην επεξεργασία και αξιολόγηση των στοιχείων που προκύπτουν από σειρά αναλύσεων και μετρήσεων και στην αποτίμηση των αποτελεσμάτων αυτής της εφαρμογής.

7.2 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΤΕΧΝΙΚΗ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ

Η τεχνική - μεθοδολογία των δοκιμών προκύπτει από τη σύνοψη των ενεργειών και των διαδικασιών που περιγράφονται στην παρούσα εργασία ως εξής:

7.2.1. Επιλογή του δεσμευτή οξυγόνου βάσει των γενικών κριτηρίων αξιολόγησης των χημικών κατεργασίας νερού λεβήτων, όπως παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 3.β.3.2 αλλά και των κριτηρίων για τους δεσμευτές οξυγόνου, όπως παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 3.β.4.3.2.

7.2.2. Εξέταση των αναγκών, του ιστορικού και των χαρακτηριστικών της Μονάδας και προσαρμογή της δοσολογίας αναλόγως (παρ. 4.1.3.1).

7.2.3. Εκτέλεση όλων των διαθέσιμων μετρήσεων παραμέτρων ποιότητας νερού με αυξημένη συχνότητα στην αρχή της εφαρμογής. Στην εν λόγω εφαρμογή οι διαθέσιμες μετρήσεις και οι συχνότητά τους ήταν οι εξής:

- ΡΗ του νερού λέβητα – 5 φορές ημερησίως, (συνήθως 3 φορές ημερησίως)
- ΡΗ του τροφοδοτικού νερού, του ατμού και του Συμπυκνώματος – 3 φορές ημερησίως, (συνήθως 1 φορά ημερησίως)
- Αγωγιμότητα Συμπυκνώματος - σε συνεχή βάση
- O₂ στο τροφοδοτικό νερό - μια φορά ημερησίως (συνήθως 2 φορές το μήνα). Μετά από την τοποθέτηση και τη λειτουργία της καινούργιας συσκευής μέτρησης O₂, σε συνεχή βάση
- Συγκέντρωση αμμωνίας στο τροφοδοτικό νερό - 2 φορές ημερησίως, (συνήθως 1 φορά ημερησίως)
- Fe και Cu στο τροφοδοτικό νερό και στο Συμπύκνωμα – μια φορά την ημέρα για τους πρώτους έξι μήνες και μετά μια φορά την εβδομάδα, (συνήθως 2 φορές το μήνα).

7.2.4. Ενέργειες για τη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού – ατμού κυκλώματος λέβητα σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Μονάδας (παράγραφος 4.1), π.χ.:

- προσαρμογή της δοσολογίας (μείωση ή αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ή της διαδρομής της αντλίας προσθήκης ή κράτησή της)
- αύξηση εξαγωγών νερού μέσω Blow Down του λέβητα.

7.2.5. Συγκέντρωση όλων των σχετικών με τις δοκιμές διαθέσιμων στοιχείων σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Μονάδας αλλά και με διεθνώς αναγνωρισμένες οδηγίες [50]. Αξιολόγησή τους και βάσει αυτών, απόφαση συνέχισης των δοκιμών.

7.2.6. Ενέργειες για την εύρεση του καταλληλότερου αλκαλοποιητικού μέσου για ταυτόχρονη χρήση με την καρβουόδραζιδη. Επιλογή του βάσει των κριτηρίων της παρ. 3.β.3.2 και ιδιοτήτων που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.1.3.2 και εφαρμογή του με προοδευτική αντικατάσταση του προηγούμενου.

7.2.7. Προετοιμασία για την εφαρμογή του αλκαλοποιητικού μέσου με την αρχική μείωση της δοσολογίας της καρβουόδραζιδης και προσαρμογή της δοσολογίας του αλκαλοποιητικού μέσου έτσι ώστε τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού – ατμού κυκλώματος λέβητα να είναι σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Μονάδας. Στην προκειμένη περίπτωση με ενέργειες όπως:

- προσαρμογή της δοσολογίας (μείωση ή αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ή της διαδρομής της αντλίας προσθήκης ή κράτησή της)
- άνοιγμα αερίων Απαεριωτή (Storage) προς ατμόσφαιρα.

7.2.8. Εκτέλεση των μετρήσεων παραμέτρων ποιότητας νερού και, βάσει των αποτελεσμάτων τους και της σύγκρισής τους με τις απαιτούμενες τιμές, αξιολόγηση του προσθέτου. Επιλογή και εφαρμογή ενός αλλού αλκαλοποιητικού μέσου σε περίπτωση που διαπιστωθεί ότι δεν τις ικανοποιεί, με τον ίδιο τρόπο με το προηγούμενο.

7.2.9. Εκτέλεση των μετρήσεων παραμέτρων ποιότητας νερού και συγκέντρωση όλων των σχετικών με τις δοκιμές διαθέσιμων στοιχείων. Αξιολόγησή τους και βάσει αυτών, απόφαση συνέχισης των δοκιμών.

7.2.10. Ενέργειες για τη βελτιστοποίηση της δοσολογίας των τελικών προσθέτων βάσει δύο αξόνων, των αναγκών και ιδιαιτεροτήτων των Μονάδων (ιστορικό, χαρακτηριστικά) και της επίτευξης των στόχων που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.1.3.4. Σύνδεση της δοσολογίας με την κατάσταση εσωτερικής επιφάνειας των αυλών και τη συχνότητα εμφάνισης των διαρροών όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στην περιγραφή των φάσεων δοκιμών και στους πίνακες της εφαρμοζόμενης δοσολογίας ανά φάση δοκιμών (παρ. 4.1.3.4, 4.2.3.4, 4.3.3.4).

7.2.11. Εκτέλεση των δοκιμών βαθμιαία και εφαρμογή των χημικών προσθέτων σε διάφορες φάσεις, με γνώμονα την παρούσα εργασία. Μακροχρόνιες μετρήσεις και αναλύσεις αυξημένης συχνότητας, αξιολόγηση όλων των σχετικών με τις δοκιμές διαθέσιμων στοιχείων σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Μονάδας αλλά και με διεθνώς αναγνωρισμένες οδηγίες, προκειμένου να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της κατεργασίας.

Η μεθοδολογία των δοκιμών που αναπτύσσεται στην παρούσα εργασία αποδεικνύεται αξιόπιστη λόγω των θετικών αποτελεσμάτων του πειραματικού μέρους των εφαρμογών όπως παρουσιάστηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο 5. Επιπλέον, παρέχει ένα μεθοδολογικό πλαίσιο που επιτρέπει την λεπτομερή αποτίμηση και αξιολόγηση αυτών των αποτελεσμάτων και συμβάλει στην ανάπτυξη της σχετικής τεχνολογίας.

8. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το κείμενο της παρούσας διατριβής είναι η διερεύνηση και η ολοκληρωμένη ανάλυση της εφαρμογής της καρβουδραζίδης σε συνδυασμό με διάφορα αλκαλοποιητικά μέσα καθώς και η επιλογή του πιο κατάλληλου από αυτά για την ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση των κυκλωμάτων νερού-ατμού των πειραματικών Μονάδων (Μονάδες I, II και III του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας) μέσω της κατεργασίας νερού με αυτά τα χημικά πρόσθετα.

Εκτός από την ενισχυμένη δράση της για την προστασία από διάβρωση, η καρβουδραζίδα έχει αποκτήσει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω του γεγονότος ότι η υδραζίνη που χρησιμοποιείται ευρέως στην κατεργασία νερού λεβήτων ως δεσμευτικό οξυγόνου μέχρι σήμερα, συμπεριλήφθηκε στις λίστες των χημικών ουσιών που θεωρούνται ύποπτες για καρκινογέννηση [18], [20], οπότε τίθεται θέμα διερεύνησης δυνατοτήτων αντικατάστασής της με άλλα χημικά εξίσου ή περισσότερο αποτελεσματικά, αλλά λιγότερο επικίνδυνα.

Η ανασκόπηση της σχετικής διεθνούς βιβλιογραφίας για την τεχνική προστασίας από διάβρωση των κυκλωμάτων νερού-ατμού των λεβήτων μέσω κατεργασίας νερού με χημικά μέσα, ξεκινάει με την ανάλυση του φαινομένου της διάβρωσης των εσωτερικών μεταλλικών επιφανειών κυκλωμάτων λεβήτων, της παθητικοποίησής τους και της προστασίας από διάβρωση που παρέχει. Επίσης παρουσιάζονται αναλυτικά οι διάφοροι τύποι διάβρωσης που είναι σχετικοί με τις πειραματικές Μονάδες [1], [4], [21-25], [55], [67].

Από την αξιολόγηση των προσθέτων που χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία ως δεσμευτές οξυγόνου για την προστασία από διάβρωση των λεβήτων και τη σύγκριση των ιδιοτήτων τους, προκύπτει ότι η καρβουδραζίδα εμφανίζεται ως το πιο ελπιδοφόρο υποκατάστατο της υδραζίνης για την κατεργασία των λεβήτων [13]. Διαθέτει δύο δράσεις (άμεση και έμμεση) δέσμευσης του οξυγόνου και μια τρίτη παθητικοποίησης των μετάλλων, είναι πιο ασφαλής από την υδραζίνη και παρουσιάζει μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης με το οξυγόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες [2], [12], [14]. Όμως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 135 °C διασπάται και παράγονται διάφορα παραπροϊόντα διάσπασης από τα οποία το CO₂, του οποίου ο διαβρωτικός χαρακτήρας είναι γνωστός, είναι το σημαντικότερο. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος το αλκαλοποιητικό μέσο που εφαρμόζεται μαζί με την καρβουδραζίδα πρέπει να διαθέτει ικανότητα εξουδετέρωσης CO₂ σε όλα τα σημεία του δικτύου. Στα πλαίσια της Πτητικής Κατεργασίας Νερού (All Volatile Treatment) που χρησιμοποιείται στις πειραματικές Μονάδες, οι βασικές ιδιότητες των αλκαλοποιητικών μέσων είναι να είναι πτητικά, να έχουν ευνοϊκή αναλογία κατανομής στο νερό και στον ατμό έτσι ώστε να προστατεύει ολόκληρο το σύστημα νερού – ατμού και να είναι κατάλληλα για τις θερμοκρασίες και τις πιέσεις αυτών των συστημάτων. Οι εξουδετερωτικές αμίνες μεθοξυπροπυλαμίνη και αιθανολαμίνη, οι οποίες είναι σχετικά καινούργιες στο πεδίο της κατεργασίας νερό λεβήτων, εκπληρώνουν τις παραπάνω προϋποθέσεις. Από τη σύγκριση των ιδιοτήτων τους προκύπτει ότι διαθέτουν μεγαλύτερη αλκαλικότητα από την αμμωνία (με τη μεθοξυπροπυλαμίνη να είναι η πιο αλκαλική) και ότι η πτητικότητά τους είναι χαμηλότερη (με την αιθανολαμίνη να διαθέτει την πιο χαμηλή πτητικότητα) [15], [16]. Επιπλέον η αιθανολαμίνη, ενώ είναι πιο αλκαλική από την αμμωνία, είναι λιγότερο διαβρωτική για τα κράματα χαλκού των μικτών κυκλωμάτων λεβήτων [11].

Το πειραματικό μέρος της διατριβής ξεκινάει με την περιγραφή των πειραματικών Μονάδων σε ότι αφορά τα τεχνικά τους χαρακτηριστικά, τα κυκλώματα νερού-

ατμού λεβήτων τους, την κατεργασία και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού-ατμού αυτών των κυκλωμάτων, τα ιστορικά στοιχεία και τα προβλήματα εσωτερικής φθοράς των αυλών των λεβήτων τους. Στη συνέχεια γίνεται λεπτομερή αναφορά στην εφαρμογή των προσθέτων ανά φάση δοκιμών και ανά Μονάδα με στοιχεία για το ιστορικό και τις δοσολογίες κάθε φάσης. Οι φάσεις δοκιμών είναι τέσσερις σε κάθε Μονάδα, έχουν τους ίδιους στόχους, χρησιμοποιούνται τα ίδια χημικά πρόσθετα και ακολουθούν την ίδια πορεία ως εξής:

1η φάση: Αλλαγή του καθιερωμένου τρόπου κατεργασίας με την αρχική εφαρμογή της καρβουδραζίδης σε συνδυασμό με την αμμωνία ως αλκαλοποιητικό μέσο. Παρακολούθηση και ανάλυση παραμέτρων μετρήσεων και ποιοτικών χαρακτηριστικών νερού-ατμού των κυκλωμάτων λέβητα και αντίστοιχη προσαρμογή της δοσολογίας για τη διατήρηση τους σε επιθυμητά επίπεδα. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της δοκιμής προέκυψε η ανάγκη συνέχισης της εφαρμογής της καρβουδραζίδης και επομένως εύρεσης ενός καταλληλότερου αλκαλοποιητικού μέσου .

2η φάση: Συνέχιση της εφαρμογής της καρβουδραζίδης και αλλαγή του αλκαλοποιητικού μέσου με τη χρήση ενός μίγματος δύο αμινών, την μεθοξυπροπυλαμίνη και την αιθανολαμίνη. Κατά την παρακολούθηση και ανάλυση παραμέτρων μετρήσεων και ποιοτικών χαρακτηριστικών νερού-ατμού των κυκλωμάτων λέβητα διαπιστώθηκε ότι αυτό το αλκαλοποιητικό μέσο υπερβαίνει τις ανάγκες αλκαλοποίησης των Μονάδων.

3η φάση: Συνέχιση της εφαρμογής της καρβουδραζίδης και αλλαγή του αλκαλοποιητικού μέσου με τη χρήση ενός μίγματος αμμωνίας και αιθανολαμίνης. Κατά την παρακολούθηση και ανάλυση παραμέτρων μετρήσεων και ποιοτικών χαρακτηριστικών νερού-ατμού των κυκλωμάτων λέβητα διαπιστώθηκε ότι αυτό το αλκαλοποιητικό μέσο ήταν πιο κατάλληλο για τις ανάγκες αλκαλοποίησης των Μονάδων.

4η φάση: Αξιοποίηση της εμπειρίας που προέκυψε από την εφαρμογή των προσθέτων των προηγούμενων φάσεων δοκιμών και εύρεση της βέλτιστης δοσολογίας των επιλεγμένων προσθέτων ανάλογα με τις ανάγκες και τις ιδιαιτερότητες κάθε Μονάδας έτσι ώστε να παρέχεται η βέλτιστη προστασία από διάβρωση με την παράλληλη επίτευξη της σταθερής και συνεχούς τροφοδοσίας των προσθέτων με ταυτόχρονη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κυκλώματος σε επιθυμητά επίπεδα.

Κατά την αξιολόγηση αυτών των δεδομένων προέκυψαν συμπεράσματα ανά φάση δοκιμών και ανά Μονάδα, καθώς και κοινά συμπεράσματα όλων των Μονάδων. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι τα εξής:

- Κατά τη διάρκεια των δοκιμών υπήρξε μια σαφής πτώση των συγκεντρώσεων οξυγόνου, σιδήρου και χαλκού. Αξιοσημείωτο το γεγονός ότι κατά τις εκκινήσεις των Μονάδων οι τιμές του σιδήρου μειώθηκαν μακροχρόνια κατά μεγάλο ποσοστό.
- Υπήρξε μια σαφής πτώση της συχνότητας εμφάνισης των διαρροών των αυλών λεβήτων σε όλες τις Μονάδες.
- Η κατάσταση της εσωτερικής επιφάνειας των αυλών λεβήτων βελτιώθηκε σημαντικά σε ότι αφορά την οπτική τους εικόνα. Μετά την εφαρμογή των

προσθέτων εμφανίζεται καλυμμένη με ένα πιο υγιές, σκούρο και συμπαγές στρώμα μεταλλικών οξειδίων χωρίς την έντονη παρουσία κοκκινωπών μεταλλικών επικαθίσεων όπως πριν. Επίσης παρουσιάζεται μια σημαντική μείωση της ποσότητας των επικαθίσεων. Οι αυλοί παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύνθεση των επικαθίσεων με το σίδηρο να αποτελεί το κύριο συστατικό και δεύτερο το χαλκό, ενώ όλα τα υπόλοιπα στοιχεία υπάρχουν σε μικρές ποσότητες.

- Το πιο κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο για ταυτόχρονη εφαρμογή με την καρβουόδραζιδη είναι το μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης το οποίο έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:
 - αντιμετώπιση του προβλήματος της δημιουργίας CO₂ από τη διάσπαση της καρβουόδραζιδης
 - διατήρηση του βέλτιστου PH σε όλα τα σημεία του δικτύου
 - συνεχής και σταθερή εφαρμογή των προσθέτων
 - παροχή ενισχυμένης προστασίας στις περιοχές πρώτης συμπύκνωσης στο στρόβιλο (κοινώς γνωστές ως ζώνη Wilson), καθώς και σε προθερμαντές, ατμοπαγίδες και ατμαγωγούς
- Το κόστος εφαρμογής ήταν πολύ χαμηλό σχετικά με το οικονομικό όφελος που προκύπτει από τη ενίσχυση της προστασίας από διάβρωση.

Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής προέκυψε η χρησιμότητα εφαρμογής των επιλεγμένων χημικών που μελετήθηκαν (καρβουόδραζιδη μαζί με αμμωνία και αιθανολαμίνη), για την αντιμετώπιση ή για την πρόληψη της διάβρωσης των κυκλωμάτων νερού-ατμού των λεβήτων σε Μονάδες με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των πειραματικών. Τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν για τις πειραματικές Μονάδες κάνει χρήσιμη τη διερεύνηση της εφαρμογής τους και σε άλλες περιπτώσεις όπως στις εκκινήσεις, στην υγρή συντήρηση των λεβήτων ή σε άλλες Μονάδες οι οποίες είναι κατάλληλες για τη χρήση τους.

Τέλος, παρουσιάζονται τα καινοτομικά στοιχεία και η συμβολή της παρούσας διατριβής στην τεχνογνωσία της τεχνικής προστασίας από διάβρωση των κυκλωμάτων νερού-ατμού των λεβήτων μέσω κατεργασίας νερού με χημικά μέσα διότι, με τη μελέτη εφαρμογής των εν λόγω προσθέτων για πρώτη φορά στην Ελλάδα, προσθέτει στο σχετικό επιστημονικό πεδίο της Ελλάδας, άλλα και της διεθνούς σκηνής, νέες εμπειριστατωμένες γνώσεις για αυτό το θέμα.

9. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑΣ

Με δεδομένη την ανάγκη προστασίας από διάβρωση των κυκλωμάτων νερού-ατμού των λεβήτων μέσω κατεργασίας νερού με χημικά μέσα και της αντικατάστασης της υδραζίνης με άλλους πτητικούς δεσμευτές οξυγόνου εξίσου ή περισσότερο αποτελεσματικοί, αλλά λιγότερο επικίνδυνοι, η εργασία αυτήν επιχειρεί να παρουσιάσει και να αναλύσει την εφαρμογή νέων χημικών προσθέτων σε υφιστάμενες Μονάδες ατμοηλεκτρικής παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος.

Συνοπτικά, τα καινοτομικά στοιχεία της εργασίας εντοπίζονται:

α) στην εφαρμογή της καρβοϋδραζίδης για πρώτη φορά στην Ελλάδα σε Μονάδες με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά

β) στην εύρεση και στην εφαρμογή του καταλληλότερου πτητικού αλκαλοποιητικού μέσου, ενός μίγματος αιθανολαμίνης και αμμωνίας, για ταυτόχρονη χρήση με την καρβοϋδραζίδα. Η επιλογή του καταλληλότερου αλκαλοποιητικού μέσου είναι η βελτιστοποίηση της τεχνικής εφαρμογής της καρβοϋδραζίδης

γ) στην εύρεση της βέλτιστης δοσολογίας τους

δ) στην επεξεργασία και στην αξιολόγηση των στοιχείων που συγκεντρώθηκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών και την αποτίμηση των αποτελεσμάτων

ε) στη διαμόρφωση της μεθοδολογίας για την εφαρμογή αυτών των προσθέτων.

Η παρούσα εργασία προσθέτει νέες εμπειριστατωμένες γνώσεις στο σχετικό επιστημονικό πεδίο της Ελλάδας, άλλα και της διεθνούς σκηνής για το θέμα της κατεργασίας νερού-ατμού λεβήτων με καρβοϋδραζίδα και κατάλληλο αλκαλοποιητικό μέσο.

10. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Πίνακας 34: **Μέθοδοι αναλύσεων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης**

ΑΝΑΛΥΣΗ	ΜΕΘΟΔΟΣ
Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας νερού υψηλής καθαρότητας σε συνεχή ροή	ASTM D 5391
Πρακτική για την on-line μέτρηση της κατιονικής αγωγιμότητας σε νερό υψηλής καθαρότητας	ASTM D 6504
Μέτρηση PH του νερού	ASTM D 1293
Πρακτική για τη δειγματοληψία νερού υψηλής καθαρότητας	ASTM D 4453
Συνεχής μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό σε χαμηλές συγκεντρώσεις	ASTM D 5462
Μέθοδος προσδιορισμού σκληρότητας του νερού	ASTM D 1126
Μέθοδος προσδιορισμού Πυριτικών στο νερό	ASTM D 859
Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης αμμωνίας στο νερό	Degremont, Water Treatment Handbook, No.209, σελ. 32, [45]
Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης ολικού σιδήρου στο νερό	Babcock, Water Manuel, 6.17.2, σελ. 200, [4]
Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης χαλκού στο νερό	Χημεία σε Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς, σελ. 223, [24]

Πίνακας 35: Όργανα μέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής

α/α	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΤΥΠΟΣ
1	ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΝΕΡΟΥ-ΑΤΜΟΥ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	SENTRY SL-100
2	PH ΜΕΤΡΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΟ ΨΗΦΙΑΚΟ ΚΑΤΑΤΑΛΗΛΟ ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ PH, ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ	DENVER MODEL 25 PH/ ION METER
3	PH ΜΕΤΡΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΟ ΨΗΦΙΑΚΟ	EDL RE 357
4	PH ΜΕΤΡΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΟ ΨΗΦΙΑΚΟ	WTW INOLAB PH LEVEL 2
5	PH ΜΕΤΡΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΟ ΨΗΦΙΑΚΟ	RADIOMETER PHM 82
6	ΦΙΛΤΡΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΨΗΦΙΑΚΟ	DR. B. LANGE, LP1W
7	ΦΙΛΤΡΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΝΙΚΟ ΨΗΦΙΑΚΟ	Dr. LANGE LP2W
8	ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ, ΔΙΠΛΗΣ ΔΕΣΜΗΣ	CADAS 100 (Dr. LANGE) LPV 241
9	ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ VIS	HACH LANGE DR 2800
10	ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΟ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΟ ΨΗΦΙΑΚΟ, ΜΕ ΑΚΡΙΒΗ ΕΝΔΕΙΞΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ	WTW LF 530
11	ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ	CRISON GLP- 32
12	ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΟ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ELMHOS MK4 WOSTHOFF
13	ΦΟΡΗΤΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗ ΓΙΑ ΧΑΜΗΛΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ O ₂	SYLAND TEMP- O2- MAT 4002- DRS
14	ΑΥΤΟΜΑΤΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗ ΓΙΑ ΧΑΜΗΛΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ O ₂	SYLAND 6000- DRS

11. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Herro M. Harvey, Port D. Robert, "The NALCO guide to Boiler Failure Analysis", McGraw-Hill, 1991
- [2] D.G. Wiltsey and C.B. Batton, Hydrazine Alternative Optimizes Corrosion Control: A Twelve-Year History of results in Utility Cycles, Power-Gen Europe, Paris, May, 1993
- [3] R. B. Dooley, A. F. Aschoff, F. J. Pocock, "Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: All-Volatile Treatment", EPRI Distribution Center, Pleasant Hill, 1996
- [4] BABCOCK, "Water Manual", Vulkan-Verlag, Essen, 1982
- [5] Barry Dooley, "Fossil Plant Cycle Chemistry and Steam", Power Plant Chemistry, vol. 1, No 6, 1999
- [6] Albert Bursik, "State of the Art in Fossil Plant Cycle Chemistry on the Threshold of the next Millenium", Power Plant Chemistry, vol. 1, No 5, 1999
- [7] Otakar Jonas, Controlling Oxygen in steam generating systems, Power, May, 1990
- [8] C.B. Batton, D.G. Wiltsey, J.A. Kelly, Use of carbohydrazide for Protection of Fossil Unit Heat Exchangers During Outages, Proceedings of the American Power Conference, 1985
- [9] C.B. Batton, S.R. Harder, D.M. Rogers, C.A. Soderquist, D. Woods, Use of Oxygen Scavengers in Boiler Systems: Present and Future, National Association of Corrosion Engineers, Corrosion '93, March, 1993
- [10] D.G. Wiltsey, Enhanced Corrosion Control in Utility-Type Condensate/Feedwater Systems, the 9th Annual Conference on Corrosion Problems in Industry, Egypt, 1990
- [11] D.G. Wiltsey, "Enhanced Corrosion Control in Utility-Type Condensate/Feedwater Systems", Presented at the 9th Annual Conference on Corrosion Problems in Industry, Egypt 1990
- [12] A. Banweg, D.G. Wiltsey and B.N. Ninry, "Carbohydrazide – A Hydrazine Replacement: 10 Years of Utility Experience", Presented at the EPRI International Conference on Cycle Chemistry in Fossil Plants, Baltimore, Maryland, 1991
- [13] B. Case, K.H. Wall and R.W. Wates, "The Central Electrical Generating Board - CEGB Program on Comparative Assessment of Alternatives to Hydrazine for Oxygen Removal from Aqueous Systems" presented at the VGB Conference held in Lahnstein, Germany in 1994
- [14] D.G. Wiltsey, "Carbohydrazide as a Hydrazine Replacement – Improved Feedwater Quality with Life Extension Benefits", Presented at the Electric Association Engineering Conference, Missouri Valley 1986
- [15] Nalco Chemical Company, "Amine Selection", 2000
- [16] Philip R. Petersen, Samuel A. Lordo, Gregg R. McAteer, Choosing a neutralizing amine corrosion inhibitor, Fluid Flow, PTQ Summer 2004
- [17] S.J. Klimas, K. Fruzzetti, C.W. Turner, P.V. Balakrishnan, G.L. Strati, R.L. Tapping, "Identification and Testing of Amines for Steam Generator Corrosion and Fouling Control", ECI Conference USA, 2003
- [18] National Institute for Occupational Safety and Health, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, Occupational Safety and Health Guideline for Hydrazine Potential Human Carcinogen, 1988
- [19] Joe Bates, Alternatives to Hydrazine: Carbohydrazide Application at Commonwealth Edison Nuclear Power Plants, Fourteenth Annual Electric Chemistry Workshop, University of Illinois, March, 1994
- [20] Kluwer Academic Publishers, Samsom Chemical Publishers, Dutch Institute for the Working Environment, Dutch Chemical Industry Association, Chemical Safety Sheets: working safely with hazardous chemicals, Cas No. 302-01-02, 1991

- [21] Σεμινάριο της Ένωσης των Τεχνικών των Εταιρειών εκμεταλλευτών μεγάλων ατμοπαραγωγών Μονάδων, "Χημεία στο Ατμοπαραγωγό Εργοστάσιο για μηχανικούς λειτουργίας", Essen Germany, 1981
- [22] Χ. Μιχόπουλος, "Διάβρωση Λεβήτων Υψηλής Πίεσης", Πτολεμαΐδα 1980
- [23] Α. Μεγαλόπουλος, "Χημεία και Τεχνολογία του Νερού", Αθήνα 1977
- [24] Α. Βούρας, Δ. Ασλανίδης, "Χημεία σε Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς", ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, Νοε. 1981
- [25] [1] B.S. Panigrahi, A. Suriyanarayanan, K.G. Subramanian, G. Srinivasan, D. Jambunathan, P.V. Ramalingam, and R.P. Kapoor, A decade's experience in chemistry maintenance of once through steam generator of fast breeder test reactor, Progress in Nuclear Energy, Volume 44, Issue 4, 2004
- [26] Liviu Oniciu, Elena Constantinescu, "Electrochimie si corozioane", Bucuresti 1982
- [27] Α. Βούρας, Σ. Βασίλε, "Εκθεση χημικού καθαρισμού λέβητα I Μονάδας", ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, Απρ. 1997
- [28] Σ. Βασίλε, "Εκθεση χημικού καθαρισμού λέβητα I Μονάδας", ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, Φεβρ. 2005
- [29] Π.Τσιάμπας, Α. Καστανάκη, Σ. Βασίλε, Α. Κεφαλάς, "Εκθεση για τη διερεύνηση του φαινομένου της εσωτερικής διάβρωσης των αυλών των λεβήτων των Μονάδων I και II του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας", ΔΕΘ Αθήνα, Φεβρ. 2003
- [30] Ondeo Nalco, "Metallographic Analysis for Boiler Tubes Section of Unit I PPC Ptolemais", Netherlands, EF 0200512/15 November 2002
- [31] Ondeo Nalco, "Metallographic Analysis for Boiler Tubes Section of Unit I PPC Ptolemais", Netherlands, EF0400970/02 November 2004
- [32] Σ. Βασίλε, "Εκθεση δοκιμών κατεργασίας νερού με καρβουδραζίδη στις Μονάδες I, II και III του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας", ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, Ιουν. 2003
- [33] Σ. Βασίλε, "Εκθεση για τη 2η φάση δοκιμών κατεργασίας νερού με καρβουδραζίδη μαζί με μίγμα αμινών (μεθοξυπροπυλαμίνη και αιθανολαμίνη) στις Μονάδες I, II και III του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας", ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, Δεκ. 2004
- [34] Σ. Βασίλε, "Εκθεση για τη 3η φάση δοκιμών κατεργασίας νερού με καρβουδραζίδη μαζί με μίγμα αμμωνίας και αιθανολαμίνης στις Μονάδες I, II και III του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας", ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, Μάιος 2005
- [35] Therm-Service, "Report of the Chemical cleaning Natural Circulation Boiler No. I at the PPC Electric Station Ptolemais", 07.03.2005
- [36] Therm-Service, "Report of the Chemical cleaning Natural Circulation Boiler No. II at the PPC Electric Station Ptolemais", 28.06.2000
- [37] Therm-Service, "Report of the Chemical cleaning Natural Circulation Boiler No. III at the PPC Electric Station Ptolemais", 06.11.2002
- [38] Ondeo Nalco, "Metallographic Analysis for PPC Ptolemais for Boiler Tubes Section of Unit II", Netherlands, EF0100364/18 February 2002
- [39] VGB POWER TECH, "Investigation Report for vertical tubing Unit II PPC Ptolemais", Essen, PPC3921/2004, 01.02.05
- [40] Nalco, "Deposit weight determination for boiler tube II PPC Ptolemais" Analytical Resources Netherlands, EF0501021/13.01.2005
- [41] H. A. Klein "Corrosion of Fossil Fuelled steam Generators" Combustion / January 1973 p. 5-20
- [42] VGB POWER TECH, "Investigation of 5 boiler tubes of Unit III PPC Ptolemais", Essen, PPC3406/01, 18.05.01
- [43] ERA Technology Report for Boiler Tubes Section of Unit III, 2001 – 0441
- [44] Ondeo Nalco, "General Deposit Analysis for Turbine of Unit III PPC Ptolemais", Netherlands, ED0212715-137885/ 20.11.02
- [45] Degremont, Water Treatment Handbook, Paris, 1965
- [46] Annual Book of ASTM Standards 1971, Part 23, Water, Atmospheric Analysis, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1971

- [47] Annual Book of ASTM Standards 2004, Section Eleven, Water and Environmental Technology, Vol. 11.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 2003
- [48] Annual Book of ASTM Standards 2004, Section Eleven, Water and Environmental Technology, Vol. 11.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 2003
- [49] Frank N. Kemmer, "The NALCO Water Handbook", McGraw-Hill, 1987
- [50] R. B. Dooley, "Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: All-Volatile Treatment", Revision 1, EPRI, California, Nov. 2002
- [51] Barry Dooley, Kevin Shields "Cycle Chemistry for Conventional Fossil Plants and Combined Cycle/HRSGs", Power Plant Chemistry, vol. 6, No 3, 2004
- [52] Albert Bursik, "EN 12952-12:2003, Water-Tube Boilers and Auxiliary Installations-Part 12: Requirements for Boiler Feedwater and Boiler Water Quality – A European Standard Put to the Test-", Power Plant Chemistry, vol. 6, No 7, 2004
- [53] Albert Bursik, "Polyamine/Amine Treatment – A Reasonable Alternative for Conditioning High Pressure Cycles with Drum Boilers", Power Plant Chemistry, vol. 6, No 9, 2004
- [54] Barry Dooley, Kevin Shields "Alleviation of Copper Problems in Fossil Plants", Power Plant Chemistry, vol. 6, No 10, 2004
- [55] R. Barry Dooley, Richard Tilley "Tubes Failures in Conventional Fossil Plants and Combined Cycle/HRSGs", Power Plant Chemistry, vol. 6, No 12, 2004
- [56] Pascala Benezeth, David j. Wesolowski, Donald A. Palmer, Moira K. Ridley, Caibin Xiao, "Effect of Amines on the Surface Charge Properties of Iron Oxides", Power Plant Chemistry, vol. 8, No 3, 2006
- [57] Robert Svoboda, "Chemistry in Steam Turbines", Power Plant Chemistry, vol. 8, No 5, 2006
- [58] Robert Svoboda, Frank Gabrielli, Herbert Hehs, Hans-Gunter Seipp, Frank-Udo Leidich, Bruce Roberts, "Organic Impurities and Organic Conditioning Agents in the Steam-Water Cycle: A Power Plant Manufacturer's Point of View", Power Plant Chemistry, vol. 8, No 8, 2006
- [59] Albert Bursik, "Some Questions and Answers on All-Volatile Treatment", Power Plant Chemistry, vol. 8, No 11, 2006
- [60] R. B. Dooley, "Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Oxygenated Treatment", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, March 2005
- [61] R. Tilley, "Boiler Condition Assessment Guidelines", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, June 2006
- [62] R. B. Dooley, "Guidelines for Copper in Fossil Plants", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, November 2000
- [63] R. B. Dooley, "Revised Guidelines for Makeup Water Treatment", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, October 1999
- [64] R. B. Dooley, "Integrated Boiler Tube Failure Reduction/Cycle Chemistry Improvement Program", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, May 2006
- [65] K. Shields, "Condensate Polishing Guidelines for Fossil Plants", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, March 2006
- [66] R. B. Dooley, "Guideline for Off-site Regeneration of Condensate Polishing Resins", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, June 2001
- [67] R. B. Dooley, "Steam Turbine Efficiency and Corrosion: Effects of Surface Finish, Deposits and Moisture", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, October 2001
- [68] K. Shields, "Fossil Cycle Chemistry Instrumentation and Control-State-of-Knowledge Assessment", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, March 2007
- [69] J. Mathews, "Air In-Leakage and Intrusion Prevention Guidelines", EPRI, Palo

Alto, California, Final Report, March 2008

[70] J. Mathews, "Shutdown Protection of Steam Turbines Using Dehumidified Air", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, March 2008

[71] R. B. Dooley, "Guidelines for Chemical Cleaning of Conventional Fossil Plant Equipment", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, May, November 2001

[72] R. B. Dooley, "Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Phosphate Continuum and Caustic Treatment", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, January 2004

[73] K. Shields, J. Mathews, "Condensate Filtration Technologies for Electric Power Generating Stations", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, December 2007

[74] R. B. Dooley, "Guidelines for Controlling Flow-Accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle Plants", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, March 2005

[75] R. B. Dooley, "Program on Technology Innovation: Oxide Growth Exfoliation on Alloys Exposed to Steam", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, June 2007

[76] R. B. Dooley, "Cycling, Startup, Shutdown, and Lay-up Fossil Plant Cycle Chemistry Guidelines for Operators and Chemists", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, August 1998

[77] R. B. Dooley, "Influence of Water Chemistry on Copper Alloy Corrosion in High Purity Feedwater", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, August 2003

[78] R. B. Dooley, B. C. Syrett, "Copper Alloy Corrosion High Purity Feedwater", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, May 2003

[79] R. Tiller, "Boiler Condition Assessment Guideline", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, June 2006

[80] K. Coleman, "Fossil Plant High-Energy Piping Damage: Theory and Practice", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, June 2007

[81] R. B. Dooley, "Integrated Boiler Tube Failure Reduction/Cycle Chemistry Improvement Program", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, May 2006

[82] K. Shields, "Condensate Polishing State of Knowledge Assessment", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, November 2006

[83] R. B. Dooley, "Condensate Polishing Guidelines: Ammonium Form Operation", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, September 2001

[84] R. B. Dooley, "The Volatility of Impurities in Water/Steam Cycles", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, September 2001

[85] S. Walker, D. MacDonald, "Evaluation of NDE for Detection of Hydrogen Damage", EPRI, Palo Alto, California, Technical Update, March 2006

[86] R. Tilley, "Guidelines for the Evaluation of Cold Reheat Piping", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, March 2005

[87] R. B. Dooley, "Turbine Steam Chemistry and Corrosion", EPRI, Palo Alto, California, Final Report, September 2001

[88] PowerPlantChemistry GmbH, "Fossil Cycle Chemistry, Lesson 7, Feedwater Treatment with Organic Chemicals", Power Plant Chemistry, vol. 10, No 8, 2008

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ – ΕΠΕΞΗΓΗΣΕΙΣ – ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΙΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΓΓΛΙΚΩΝ ΌΡΩΝ

AVT	All-Volatile Treatment – Πτητική Κατεργασία
Blow-Down	Απομάστευση
Boiler Water	Νερό Λέβητα
CEGB	Central Electrical Generating Board –UK
Condensate	Συμπύκνωμα
Condenser	Κύριο Συμπυκνωτή - Κύριο Ψυγείο
Economizer	Οικονομητήρας
EPRI	Electric Power Research Institute
Feed Water	Τροφοδοτικό Νερό
Make-up water	Συμπληρωματικό Νερό
MSDS	Material Safety Data Sheets – Φύλλα Ασφαλείας του Προϊόντος
Polishing	Σύστημα Εξευγενισμού του Συμπυκνώματος
Storage	Τροφοδοτική δεξαμενή - Απαεριωτής
Long Term Overheating	Υπερθέρμανση μακράς διάρκειας των αυλών του λέβητα
TOC	Total Organic Carbon – Ολικός Οργανικός Άνθρακας
ORP	Oxidation Reduction Potential – Οξειδοαναγωγικό δυναμικό