

Steam Boilers Chemical Acid Cleaning Cycles Optimization by Internal Deposits Analysis

MĂLINA PRISECARU, TUDOR PRISECARU*, LUCIAN MIHĂESCU, HORIA NECULA, CRISTINA CIOBANU, SABIN CEUCA
Politehnica University of Bucharest, 313 Splaiul Independentei, 060042, Bucharest, Romania

This paper intends to predict the optimal periods of time when the acid washing process is recommended to be applied upon a steam boiler installation. All this prediction is made by taking into account the thickness of Fe_2O_3 deposits inside the boiler tubes. A final example is given, by considering the 330 t/h steam boiler from FE Braila.

Key words: variable thermal stress, chemical deposits, finite elements.

In spite of most severe measures of cooling agent treatment, water and steam flow through a steam boiler heat exchanger is usually accompanied by chemical reactions to attack their internal metallic surface.

It is obviously that this paper does not treat phenomena occurred after an accidental breakdown or after a malfunction of the water treatment installation, but only examines the effects of a long time correct operation in correlation with the solid deposits (especially due to the ferrous oxides) upon the internal faces of the heat exchangers.

At the same time, this paper tries to propose a method to establish the best moment to remove the ferrous oxide internal deposits by a chemical acid cleaning of the whole steam boiler, based on a particular approach. This moment has been adopted to be advisable when the lodestone protector deposit thickness becomes so great that the equivalent thermal stress inside it can lead to cracks.

Phenomena general presentation

Paper starts from the realistic assumption that the oxygen presence in the boiler water, can lead to a chemical attack of the metallic (ferrous) inner surfaces, even its concentration is smaller than the operation norms. Due to the reduced oxygen concentration, all these reactions take long time (over 50000 h of operation) to generate a sensible quantity of reaction products.

The second assumption regarding this fact is very attached to the above mentioned products composition; it is assumed that they consist of ferric oxide (Fe_2O_3) and magnetic iron oxide (Fe_3O_4).

During operation produced phenomena can be briefly described as follows:

- water contained oxygen attacks iron of the inner surface, producing the above mentioned ferrous oxides;
- after a while, the so called "passivation" process occurs due to the very dense magnetic iron oxide layer (superficially formed), which stops the further diffusion of the oxygen inside the material thickness;
- due to the variable thermal stress within the heat exchanger metallic walls this "passivation" layer gets cracked generating a free way to the oxygen to react with the iron further;
- the higher is magnetic iron oxide layer, the weaker will be its stability according to the temperature variations between the inner and outer surface [1], leading to a continuous decreasing of the wall thickness.

By analyzing these phenomena, it results:

- the formed metal oxide layer consists of two concentric zones: the inner one (which is diminishing the flow channel diameter) and the second one towards the exterior surface which is diminishing the metal thickness;

- the first zone has a much smaller thickness than the second one, due to the formation mechanism of the layer;
- the greatest thickness is met on the regions characterized by the highest heat fluxes and heated by water (economizers and evaporators).

Premises of the thermal analysis of the process have been based upon the following principles, accordingly to the major purpose of the paper:

- due to the very small decreasing of the flow channel diameter, there is no necessity to recalculate the cooling agent flow stability;

- over certain limit of the layer's thickness, the critical heat flux when cracking phenomenon starts must be computed;

- for a certain value of the heat flux density the critical capable thickness of the metal oxide layer must also be calculated;

- due to the lack of physical properties and experimental data concerning the magnetic iron oxide layer behaviour towards the thermal fatigue, no calculation regarding the life time evaluation of these types of layers have been performed. Though, in order to take into consideration fatigue influence a safety factor has been adopted.

Mathematical model of the process

A cross section through a bank of tubes within the furnace of a steam boiler is presented in the figure 1; tubes have behind the boiler an immuration made of refractory tiles.

The annulus which represents the magnetic iron oxides lays on the range between d_i and d_e diameters (double hachured in the figure).

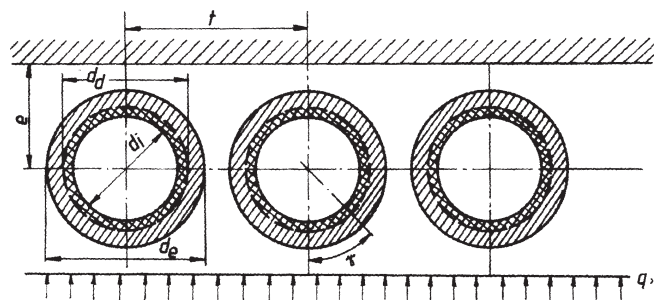


Fig. 1. e - distance between the tube and the immuration ; t - cross pitch between the tubes; d_i - inner diameter of the tube; d_e - outer diameter of the tube; q - heat flux density; γ - polar angle

* email: malina@caz.mecen.pub.ro; Tel: 0752064123

The first stage of the proposed mathematical model consists of the evaluation of the incidental radiative heat flux over the external surface of the tubes q_{fr} coming from the flame, q_{wr} coming by reflection from the immersion and q_{rr} coming from the neighborhood tubes, by reflection. The direct flame incoming heat flux can be calculated by the relation [2]:

$$q_{fr}(\gamma) = q \cdot \varphi_{fr}(\gamma) \quad (1)$$

where

$$\varphi_{fr}(\gamma) = \begin{cases} 0.5 \left(1 + \sin(\text{atan}(M(\gamma))) + \arccos\left(\frac{M(\gamma)}{\cos\gamma} \cos(\text{atan}(M(\gamma))) - \gamma\right) \right), & \text{for } 0 \leq \gamma \leq \gamma_{l1} \\ 0, & \text{for } \gamma_{l1} \leq \gamma \end{cases} \quad (2)$$

with

$$M(\gamma) = \frac{\cos\gamma}{2 \frac{t}{d_e} - \sin\gamma} \quad (3)$$

In the (2) relation, γ_{l1} represents the limit value of the angle over which the elemental surface element is out of reach for the flame direct radiation.

Thermal flux coming from the hot immersion can be calculated by the following relation [2]

$$q_{wr}(\gamma) = q_w \cdot \varphi_{wf} \cdot \varphi_{rw}(\gamma) \cdot \varepsilon_r \quad (4)$$

where

$$\begin{aligned} \varphi_{wf} &= \sin\gamma + \gamma \cos\gamma \\ \varphi_{rw}(\gamma) &= \varphi_{rf}(\pi - \gamma) \\ q_w &= \sigma_0 \left(\frac{T_r}{100} \right)^4 \varepsilon_r \left[1 + \varphi_{wf} \left[\frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_r} \left(\frac{T_f}{T_r} \right)^4 - 1 \right] \right] \end{aligned} \quad (5)$$

with

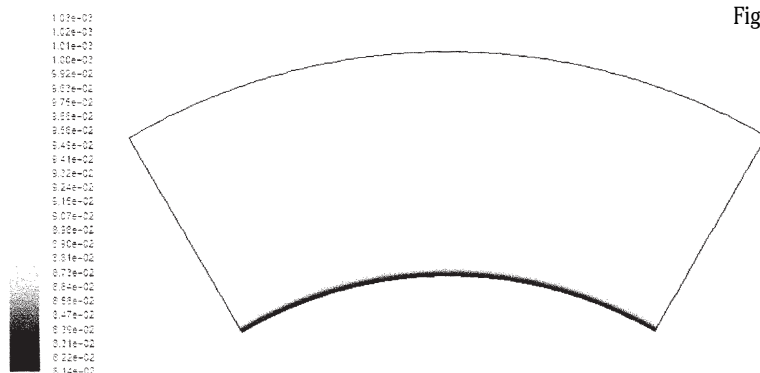
- σ_0 - Stefan-Boltzman constant of the black body;
- T_r - absolute temperature of the tube;
- ε_f - emissivity factor of the flame;
- ε_r - emissivity factor of the tube;
- T_f - average absolute temperature of the flame.

Thermal flux coming by reflection from a neighborhood tube can be evaluated by the following relation [2]:

$$q_{rr}(\gamma) = \sigma_0 \left(\frac{T_r}{100} \right)^4 \varepsilon_r^2 \varphi_{rr}(\gamma)$$

with

$$\varphi_{rr}(\gamma) = \begin{cases} 0.5 \left(1 - \sin(\text{atan}(M(\gamma))) + \arccos\left(\frac{M(\gamma)}{\cos\gamma} \cos(\text{atan}(M(\gamma))) - \gamma\right) \right), & \text{for } 0 \leq \gamma \leq \gamma_{l2} \\ \sin(\gamma - \text{atan}(M(\gamma))) \cdot \frac{M(\gamma)}{\cos\gamma} \cdot (\cos(\text{atan}(M(\gamma)))) & \text{for } \gamma_{l2} < \gamma \leq \pi - \gamma_{l2} \\ 0.5 \left(1 - \sin(\text{atan}(M(\gamma))) + \arccos\left(\frac{M(\gamma)}{\cos\gamma} \cos(\text{atan}(M(\gamma))) - \gamma\right) \right), & \text{for } \pi - \gamma_{l2} < \gamma \leq \pi \end{cases} \quad (6)$$



In this situation the total incidental heat flux on the tube is given by

$$q_t(\gamma) = q_{fr}(\gamma) + q_{wr}(\gamma) + q_{rr}(\gamma) - f q_r \quad (8)$$

where:

- q_r - is the tube own outer radiation;
- f - a loss coefficient [2].

The second stage to model the magnetic iron oxides layer behavior on the inner surface of the tube, consists of the evaluation of the the temperature distribution within its cross section.

In the first place, the finite element method has been applied to determine this distribution, for different operating situations for the steam boiler no.1 at F.E. Braila [3]; then all data obtained have been gathered into a Fourier type series to be used in the following stage.

Finite element method simulation has been performed taking into account the following aspects:

- magnetic iron oxides layer is situated on the inner face of the tube and it is displaced with 0.03 mm inside the metallic zone (fig.2); the whole thickness of the layer is about 0.3 mm;
- maximum load operation (1st case) ;
- medium load operation (2nd case) ;
- 50% load operation (3rd case) ;

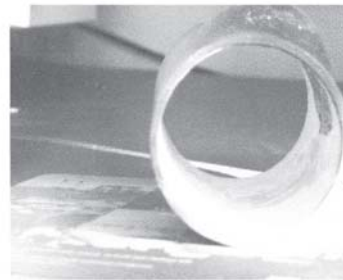


Fig.2. Magnetic iron oxide layer on a steam boiler tube after about 250000 h of operation

The grid from the figure3 has been built in order to realize this numerical simulation [4,5], which has been designed to insure an optimum relevance from the point of view of the computer effort reported to the validation degree of results. This grid consists of 54500 triangle elements, separated into two different zones: the first one to cover the oxide layer area - more accurate (31100 elements) due to the very small thickness (only 0.3 mm) and the second one to cover the rest of the metallic surface.



Fig. 3. Geometrical model and the grid adopted for numerical simulation

Fig. 4. Temperature distribution and the isotherm curves (K) within the tube's wall in the worst case analysis (3), when the internal cooling process is very affected due to its very low weight rate (once through steam boiler)

Table 1

Outer diameter of the tube	mm	30
Inner diameter of the tube	mm	20
Magnetic iron oxide layer thickness	mm	0,3
External heat flux	kW/m ²	480
External temperature of the tube	K	1025
Temperature at the oxide layer and metal contact	K	938
Temperature on the inner surface of the tube	K	813
Temperature of the inner fluid	K	613
Equivalent stress within the oxide layer	Pa	10,5×10 ⁶

Modeling post-processed results are presented in the figure 4 for all the above up cases mentioned :

Constructive data and the numerical local values are presented in the table 1.

After that, all these results concerning the temperature variation along the cross section of the tube wall can be restraint in the following relation keeping a sufficient relevance [6, 7]:

$$\theta(r, \gamma) = K_1(\gamma) + K_2(\gamma) \ln(d/d_i) + \sum_{n=1}^{20} [K_3(n, \gamma) r^n + K_4(n, \gamma) r^{-n}] \cos(n\gamma) \quad (9)$$

where d - is the default diameter and [7]

$$K_1(\gamma) = q_{fr}(\gamma) \cdot \frac{\gamma}{\alpha_{int}} + t_{sat},$$

$$K_2(\gamma) = \frac{d_i \gamma}{2\lambda} q_{fr}(\gamma),$$

$$K_3(n, \gamma) = \frac{(\lambda n - \alpha_{int} r_i) r_i^{2n}}{\pi \lambda} \frac{2 \int_0^{\pi/2} q \cos(\gamma \varphi_{\sigma}(\gamma)) \cos(n\gamma) d\gamma}{nr_e^{1-n}}$$

$$\lambda n + \alpha_{int} r_i - (\lambda n - \alpha_{int} r_i) \left(\frac{r_i}{r_e} \right)^{2n}$$

$$K_4(n, \gamma) = \frac{(\lambda n + \alpha_{int} r_i) r_i^{2n}}{\pi \lambda} \frac{2 \int_0^{\pi/2} q \cos(\gamma \varphi_{\sigma}(\gamma)) \cos(n\gamma) d\gamma}{nr_e^{1-n}}$$

$$\lambda n + \alpha_{int} r_i - (\lambda n - \alpha_{int} r_i) \left(\frac{r_i}{r_e} \right)^{2n}$$

To evaluate the K_i coefficients [1, 8] it has to be taken into consideration the two concentric layers with different thermal properties.

The third stage of the study consists of analysis of the plane status of the thermal and mechanical stress of the oxide layer presumed to be a perfect annulus.

The following relations have been used to evaluate the mechanical stress created by the internal pressure p [9-11], at the radius $r_m = d_m / 2$:

$$\sigma_r^m \Big|_{d_m} = - \frac{p d_i^2 (d_e^2 - d_m^2)}{d_m^2 (d_e^2 - d_i^2)}, \text{ radial stress at the radius } r_m$$

$$\sigma_t^m \Big|_{d_m} = - \frac{p d_i^2 (d_e^2 + d_m^2)}{d_m^2 (d_e^2 - d_i^2)}, \text{ tangential stress at the radius } r_m \quad (10)$$

and

$$\sigma_r^m \Big|_{d_i} = -p, \sigma_t^m \Big|_{d_i} = - \frac{p(d_e^2 + d_i^2)}{(d_e^2 - d_i^2)}, \quad (11)$$

Radial and tangential stress at the inner radius $r_i = d_i / 2$

The following relations have been used to evaluate the thermal elastic stress (on radial and tangential direction) [1, 11]:

$$\sigma_r^t = \frac{\alpha E d}{d_i^2 + d_m^2} \left(1 - \frac{d_i^2}{d^2}\right) \left(1 - \frac{d_m^2}{d^2}\right) K_4 \left(1, \frac{\pi}{2}\right) \frac{\cos \gamma}{1 - \nu}, \quad (12)$$

$$\sigma_t^t = \frac{\alpha E d}{d_i^2 + d_m^2} \left(3 - \frac{d_i^2 + d_m^2}{d^2} - \frac{d_i^2 d_m^2}{d^2}\right) K_4 \left(1, \frac{\pi}{2}\right) \frac{\cos \gamma}{1 - \nu}, \quad (13)$$

where:

d is the default diameter;

α - coefficient of thermal expansion of layer;

E - elastic modulus of the layer;

n - contraction coefficient.

Total stress results by algebraic sum of the mechanical and thermal partial values, according to [9]:

$$\sigma_r = \sigma_r^m + \sigma_r^t \quad (14)$$

$$\sigma_t = \sigma_t^m + \sigma_t^t$$

The equivalent stress is calculated using the Third Theory of Strength

$$\sigma_{ech} = \sigma_t - \sigma_r \quad (15)$$

which is compared with the allowable stress value of the magnetic iron oxides layer [13, 14].

Conclusions

The following results have been obtained for the concrete case of the thermal analysis of the magnetic iron oxide layer behavior from the steam boiler 1A at Braila Power Plant:

- inside this furnace (operated with oil) there are high heat fluxes, especially over the radiation area situated immediately above the burners (ZMR1). The maximum recommended [10] characteristic value for the inner magnetic iron oxide layer' s thickness is about 400 g/m² for this type of areas. In this case, the resulted safety factor was calculated to be within the range 1,5-1,9 considering a stationary load.

- another result offered the conclusion that the oxides layer was cracking when surpassing a thickness of 0,15-0,18 mm (according to a range of heat fluxes between 400-350 kW/m²);

- due to the low heat fluxes in other regions of the boiler's furnace, there is no possibility to crack the magnetic iron oxide layers, before they will disturb dramatically the cooling water flow (that means an inner diameter decrease of 0.5 mm at least). This phenomenon cannot be reached along a normal life long existence of the steam boiler due to the very low increasing of the oxide layer.

References

1. PRISECARU, T., ENE A.S., ș.a. 'Special Problems of Steam Boilers' Evaporators', Ed. Matrix Rom, București, 1996, p.98.
2. PICH VON, R., Mitt. der VGB, **97**, 1965, p.46
3. PRISECARU, T., Rev. Chim. (București) **52**, nr.12, 2001, p. 764
4. IEREMIA, M. 'Elasticity, Plasticity, Nonlinearity', Ed. Printech, Bucuresti, 2002, p. 279

5. PRISECARU, T., Rev. Chim. (București) **53**, nr.1, 2002, p.58
6. CIOCLOV, D., 'Mechanics of Material's Fractures', Ed. Academiei, București, 1977, p. 156
7. BREMI, P., Tecn. Rund. Sulzer, Forschung., **24**, 1971, p.35
8. ȘABAC, I. GH., 'Special Mathematics', Vol.2, E.D.P., București, 1965, p.257
9. BUZDUGAN, GH., 'Strength of Materials', Ed. Academiei, București, 1990, p.455
10. *** TRD 301, 1995, p.654
11. JINESCU, V.V., POPESCU, I.C., Rev. Chim. (București) **58**, nr.12, 2007, p.1278
12. SANDOR, I. B., 'Mechanical Engineering', CRC Press LLC, N.Y, p.12.10
13. AVALLONE, E., BAUMEISTER, T., 'Standard Book for Mechanical Engineers', Mc Graw Hill, NewYork, 1999, p. 6.159
14. MALIKA, A. U., s.a., Desalination, **171**, 2005, p. 289

Manuscript received: 12.06.2008

recenzie

INDUSTRIA DE PETROL ȘI GAZE DIN ROMÂNIA

Gh. IVĂNUȘ, I.Șt. STEFĂNESCU, N.N. ANTONESCU, Șt.T. MOCUȚA, M.P. COLOJA

Editura AGIR, București 2008

Sub egida *Academiei de Științe Tehnice din România* (ASTR), a văzut lumina tiparului la Editura AGIR această lucrare, rod al strădaniei unui colectiv de specialiști de înaltă valoare, sub coordonarea dr.ing. Gheorghe Ivănuș, membru titular al ASTR. După epuizarea cărții "Istoria petrolului în România", elaborată de un colectiv sub îndrumarea aceluiași coordonator, publicată în anul 2004 de aceeași editură, actuala lucrare vine cu un volum mai mare de informații și este oarecum complementară, ținând seama și de evoluțiile semnificative ce au avut loc în ultimii ani atât în industria românească dar și pe plan mondial. Acad. Radu Voinea, președintele ASTR, a onorat volumul cu un succint dar dens cuvânt înainte.

Lucrarea este organizată în 10 capitole dintre care primul, intitulat "Provocările petrolului", tratează succint subiectul, prin prisma unui autor contemporan. Următorul capitol, intitulat "Din vremuri străvechi" reamintește cunoștințele anticilor privind extracția și utilizarea țițeiului pentru ca apoi să trateze informațiile despre petrol pe teritoriul țării noastre în antichitate și în evul de mijloc. Tot în contextul istoric se înscrie și capitolul al treilea care se ocupă de trei premiere petroliere mondiale realizate, toate trei, în anul 1857, în țara noastră: înregistrarea oficială a unei producții de țiței, intrarea în funcțiune a unei rafinării industriale, introducerea iluminatului public cu petrol lampant (în București).

Fondarea și afirmarea industriei românești a petrolului și gazelor naturale până la primul război mondial constituie subiectul celui de al patrulea capitol în care, după o privire generală care circumscrie contextul istoric, se prezintă stadiul cercetării geologice, nivelul tehnic al forajului sondelor de petrol și gaze naturale, prelucrarea petrolului și înzestrarea tehnică a rafinăriilor, depozitarea și transportul țițeiului și derivatelor, nivelul tehnic la care ajunsese utilajul petrolier și, în final, învățământul consacrat domeniului petrolului și gazelor.

Un scurt capitol, al cincilea, prezintă "peripețiile" industriei românești a țițeiului în circumstanțele primului război mondial, așa cum capitolul al șaptelea prezintă evoluția aceleiași industrii în condițiile încă mai dificile ale celui de al doilea război mondial. Între aceste două capitole, capitolul al șaselea este dedicat perioadei de maturizare (1920-1939), începând cu refacerea după primul război mondial și continuând cu extinderea și aprofundarea cercetărilor geologice și geofizice, dezvoltarea proceselor de foraj și exploatare a sondelor, prelucrarea țițeiului în rafinăriile românești care lucrau la standarde mondiale și terminând cu transportul și depozitarea precum și cu progresele în domeniul realizării și exploatarei utilajelor specifice. În pas cu acestea a progresat și învățământul dedicat acestui domeniu.

Cel mai amplu capitol, al optulea, se ocupa de perioada imediat următoare celei de a doua conflagrații mondiale (1945-1989), trecând prin refacerea potențialului petrolier și etatizarea întregii industrii, incluzând naționalizarea industriei petrolului și gazelor naturale. În această perioadă s-au reorganizat și s-au dezvoltat cercetările geologice și geofizice, forajul și exploatarea sondelor au înregistrat progrese ca intensitate și extindere iar domeniul prelucrării a inclus refacerea rafinăriilor distruse și apoi realizarea de rafinării mari și cu nivel tehnologic superior. Începuturile petrochimiei se înscriu în perioada interbelică dar acum, în pas cu evoluția mondială, s-a născut petrochimia modernă. Industria de utilaj petrolier s-a dezvoltat și s-a maturizat creându-și propria activitate de cercetare-proiectare. Toate acestea au fost posibile într-o strânsă interacțiune cu învățământul de petrol și gaze la nivel preuniversitar și universitar. În prima parte a perioadei discutate, până la mijlocul deceniului al șaptelea al sec. XX, s-a realizat refacerea și dezvoltarea rafinăriilor și s-au pus bazele exportului de instalații petroliere; baza astfel creată a servit ulterior la realizarea de proiecte și construirea de obiective pe bază de tehnologii proprii și importate, care s-au implementat în unități din țară și din străinătate, dezvoltând la nivel superior colaborarea internațională.

Capitolul al nouălea se ocupă de evoluția după 1990, urmând o structurare asemănătoare, începând cu creionarea succintă a contextului istoric și legislativ iar apoi discută cercetarea geologică, forajul și extracția, situația rafinăriilor și a industriei de utilaj petrolier, încheind cu formarea resurselor umane în învățământul preuniversitar și superior.

Ultimul capitol, intitulat "Quo vadis", prezintă succint problemele resurselor și valorificării lor precum și constrângerile de mediu.

Volumul se încheie cu o cronologie, cu scurte prezentări ale unor personalități din domeniu precum și cu o bibliografie bogată dar, inevitabil, selectivă. Ar fi fost util, în opinia noastră, un index de nume la sfârșitul volumului și poate se va avea în vedere la o viitoare reeditare.

Avem în față un volum masiv, de peste 800 de pagini, editat îngrijit dar mai ales scris cu mult suflet, cu multă dăruire, de specialiști care și-au trăit și își trăiesc întreaga viață profesională în domeniul despre care scriu. Acestea toate ne conving că avem acum o carte destinată să rămână o lucrare de referință.

G. IVAN