

The Simulation of Byproduct Steam Hydrogen Chloride Synthesis Furnace

Shan Chen, Nan Yang, Fangyuan Shao, Shun'an Wei

College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing
Email: cqshsan@163.com

Received: Nov. 18th, 2011; revised: Dec. 20th, 2011; accepted: Dec. 23rd, 2011.

Abstract: Hydrogen chloride (HCl) is synthesized by hydrogen and chlorine in the industry. Making full use of the reaction heat is our long-term goal in the design and operation process of HCl synthesis furnace. The model of reaction and heat transmission in the furnace is established on the byproduct steam HCl synthesis furnace. The simulation calculation is conducted by the method of infinitesimal section integral and the results are according with actual working conditions. The results show that: the radiation heat transfer is predominant in the whole heat transfer process and its heat transfer quantity is 9 times higher than convective heat transfer; Most of reaction heat is taken away by byproduct steam and the ratio of energy utilization is up to 69.58%; The major loss of effective energy is in the generation system of steam and the effective energy of byproduct steam is only 37.71% of the whole effective energy.

Keywords: Infinitesimal Section Integral Method; Radiation Heat Transfer; Simulation Calculation; Effective Energy

副产蒸汽氯化氢合成炉的模拟计算

陈 珊, 杨 楠, 邵方元, 魏顺安

重庆大学化学化工学院, 重庆
Email: cqshsan@163.com

收稿日期: 2011年11月18日; 修回日期: 2011年12月20日; 录用日期: 2011年12月23日

摘 要: 在氢气和氯气燃烧合成氯化氢的工业过程中, 充分利用燃烧热是氯化氢合成炉设计和操作的长期目标。本文通过建立炉内反应及传热模型, 采用微元段积分方法对副产蒸汽氯化氢合成炉进行模拟计算, 计算结果与实际工况相符。计算结果表明: 在整个传热过程中, 辐射传热占主导地位, 辐射传热量约是对流传热量的9倍; 副产蒸汽移走了大部分反应热, 能量利用率达到69.58%; 蒸汽发生系统的有效能损失较大, 副产蒸汽有效能为总有效能的37.71%。

关键词: 微元段积分方法; 辐射传热; 模拟计算; 有效能

1. 引言

在我国, 传统的氯化氢生产设备主要是钢制水夹套式合成炉。近年来, 随着企业对产品质量和节能降耗的更高要求, 副产蒸汽氯化氢合成炉(以下简称“蒸汽合成炉”)逐渐获得了更广泛的采用。蒸汽合成炉不仅解决了水夹套合成炉循环水负荷量大的问题, 而且有效的回收了合成反应热。在能源日趋紧张的形势

下, 推广使用蒸汽合成炉对于节能减排、提高企业竞争力和建设友好型社会具有十分重要的现实意义。但是, 现有蒸汽合成炉存在设计缺陷, 一般认为炉内介质均匀一致且不考虑辐射传热, 因此, 造成了这种设备在实际生产中, 产生局部高温腐蚀、反应热利用率低等问题^[1,2]。

针对上述问题, 本文对蒸汽合成炉建立对流传

热、辐射传热以及沸腾传热的数学模型，采用轴向微元段积分方法，对蒸汽合成炉的反应和传热过程进行模拟计算，并分析了炉内对流传热和辐射传热及其影响、炉内外壁温度分布、热能及有效能的利用和损失等。该模拟计算结果和分析观点，可为系统的优化设计和操作运行提供理论依据和建议。

2. 蒸汽合成炉结构特点

蒸汽合成炉自下而上分三个部分^[3]：下部为石墨制合成燃烧段，由石英灯头与水冷夹套组成，石英灯头安装在石墨炉底的灯头座上，钢制外壳与底座相连的石墨炉筒间通冷却水，氢气和氯气从底部进入并燃烧；中部为钢制水冷壁蒸汽发生段，炉筒内中空，炉筒外侧采用管排式换热器，管内副产蒸汽，汽包通过管道与蒸汽发生段相连组成蒸汽发生系统；上部为石墨制冷却段，冷却水从底部进入，从顶部流出，合成气体通过具有中间流道的块孔式石墨换热块。

3. 蒸汽合成炉数学模型

3.1. 反应的初始温度

在合成炉内， H_2 和 Cl_2 在灯头处混合燃烧后喷射至炉体。合成气体在进入蒸汽发生段之前，部分能量被冷却水带走，根据重庆长寿化工有限公司蒸汽合成炉实际工况采集的数据，带走的热量约占总反应热的 9%~10%。因此，反应后的初始温度 T_1 ，即是约 90% 的反应热将合成气体升高的温度^[4]。

合成炉内发生的反应有：



根据 Kirchhoff 公式可得，原料气体在标准态进料情况下，总的反应热 Q_r 及初始温度 T_1 为^[5]：

$$Q_r = G_{HCl} \times \Delta H_{HCl}^0(298) + G_{H_2O} \times \Delta H_{H_2O}^0(298) \quad (3)$$

$$Q_r \times 90\% = G_{\text{合}} \times \int_{298}^{T_1} \sum z_i C_{pi} dT \times 10^{-3} \quad (4)$$

3.2. 蒸汽合成炉微元段模型

建立蒸汽合成炉微元段模型，并做如下假设^[7]：

1) 假设每个微元段内气体的温度、组分及其基础物性是均匀一致的，取每个微元段的进口温度作为该微元

段的定性温度，前一段的出口温度就是下一段的入口温度。2) 只考虑微元段内径向气体与周围管壁之间的换热，而不计轴向。

如图 1 所示，沿气体流动方向将蒸汽发生段平均分为 n 个微元段。

3.2.1. 炉内对流传热模型

在炉膛内，合成气体自下而上流动属于湍流强制对流传热，根据经验型炉内对流传热计算公式^[6,7]：

$$Nu = (1 + 2.2 \sin \beta) \times 0.042 \times Re^{0.8} \quad (5)$$

$$\text{其中：} Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} \quad (6)$$

$$Re = \frac{\rho du}{\mu} = \frac{4 \times G_m}{\pi \times d \times \mu} \quad (7)$$

β 是火焰对炉壁的冲刷角，在合成气体进入蒸汽发生段之前完全燃烧，因此，取 $\beta = 0$ 。

故第 i 段的对流传热量 Q_{Ci} 为：

$$Q_{Ci} = \alpha_{Ci} \times A_i \times (T_i - t_{w_{i1}}) \quad (8)$$

3.2.2. 炉内辐射传热模型

进入蒸汽发生段的合成气体，温度约 2500℃，因此存在辐射传热。合成气体中具有辐射和吸收能力的为非对称型分子 HCl 、 CO_2 、 $H_2O_{(g)}$ 这三种气体^[7]。

利用有效辐射的概念，气体与漫射灰壁的辐射传热公式^[8]：

$$Q_{g-w} = \varepsilon'_w \times \sigma \times (\varepsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_w^4) \quad (9)$$

其中壁面的有效黑度 ε'_w 为：

$$\varepsilon'_w = \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_w + \varepsilon_g - \varepsilon_w \alpha_g} \quad (10)$$

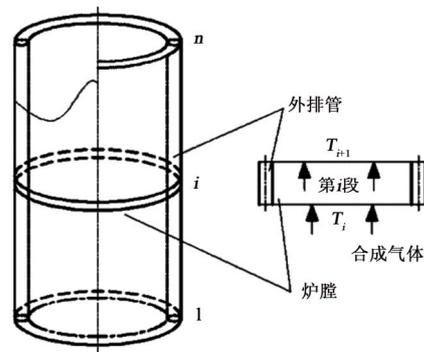


Figure 1. Infinitesimal section model
图 1. 微元段模型

在微元段计算模型中，气体黑度 ε_g 和吸收率 α_g 随温度的变化是辐射传热计算的关键。其中 CO_2 和 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 可由黑度算图提供的数据拟合获得^[8]。对于 HCl 气体的黑度，本文采用一种类推的方法获得。

$$F_{0-\lambda T} = \frac{\int_0^\infty e_{b\lambda} d\lambda}{\sigma T^4} \quad (11)$$

$$\varepsilon_g^\infty = \frac{\int e_{\lambda b} d\lambda}{\sigma T_g^4} = \sum_{\Delta\lambda} F_{(0-\lambda_{\uparrow} T)} - F_{(0-\lambda_{\downarrow} T)} \quad (12)$$

其中黑体在 $0 - \lambda$ 波段内的辐射函数 $F_{0-\lambda T}$ ，通过黑体辐射函数表提供的数据拟合获得，然后根据气体吸收光谱，由式(12)可得气体在无限厚即气体像黑体一样发射能量时的黑度 ε_g^∞ 。选取吸收光谱相近的 CO_2 作为对比态，分别求出任意温度下无限厚 CO_2 和 HCl 的黑度，对应某一条件下 CO_2 的黑度即可得到相同条件下 HCl 的黑度。即：

$$\varepsilon_{\text{HCl}} = \frac{\varepsilon_{\text{HCl}}^\infty \cdot \varepsilon_{\text{CO}_2}^{\text{HCl}}}{\varepsilon_{\text{CO}_2}^\infty} \quad (13)$$

HCl 气体吸收率的计算公式为：

$$\alpha_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \varepsilon_{\text{HCl}} \left(\frac{T_g}{T_w} \right)^{0.65} \quad (14)$$

因此，第 i 段的辐射传热量为：

$$Q_{Ri} = Q_{(g-w)_i} \times A_i \quad (15)$$

3.2.3. 管排内沸腾传热模型

蒸汽合成炉管排内发生具有相变化的垂直管内沸腾传热，根据 Mostinski 关联式得^[9]：

$$\alpha_B = \left(0.10605 \times (P_c \times 1000)^{0.67} \times F_{(Pr)} \right)^{3.33} \times \Delta t^{2.33} \quad (16)$$

$$F_{(Pr)} = 1.8Pr^{0.27} + 4Pr^{3.2} + 10Pr^{10} \quad (17)$$

$$\Delta t = tw_{\text{外}} - T_{\text{H}_2\text{O}} \quad (18)$$

故第 i 段合成炉的沸腾传热量为：

$$Q_{Bi} = \alpha_{Bi} \times A_i \times \Delta t \quad (19)$$

3.3. 计算程序

首先将蒸汽发生段，从下而上的分成 n 个微元段，假设第一微元段的外壁温度为 $tw_{\text{外}1}$ ，分别计算出该微

元段的对流传热量 Q_C 、辐射传热量 Q_R 以及沸腾传热量 Q_B ，当满足 $Q_B \approx Q_C + Q_R$ 时，假设成立，得到第一微元段合成气体的出口温度。然后，将第一微元段合成气体的出口温度作为第二微元段的入口温度，逐次迭代计算至出口，用 Fortran 语言编程计算，程序流程如图 2 所示。

4. 计算实例及结果分析

以重庆长寿化工有限公司 30 t/d 氯化氢气体生产装置为例，原料气进炉条件如表 1 所示。

对蒸汽合成炉进行能量平衡分析，计算结果如表 2 所示。

对合成炉蒸汽发生系统各流股物质的有效能分析，计算结果如表 3 所示。

对合成炉内气体温度梯度、内外壁温度分布、对流传热和辐射传热及其影响分析，结果如图 3 所示。

结果分析：

1) 从表 2 中可以看出，副产蒸汽移走了大部分合成反应热，能量利用率为 69.58%。

2) 从图 3 中，对各流股有效能的计算显示，副产蒸汽回收的有效能为总有效能的 37.71%，且在整个蒸汽发生系统，蒸汽发生段以及汽包的有效能损失较大，占总有效能的 52.21%，这主要的原因是由于合成气体与饱和水的传热温差太大造成的。

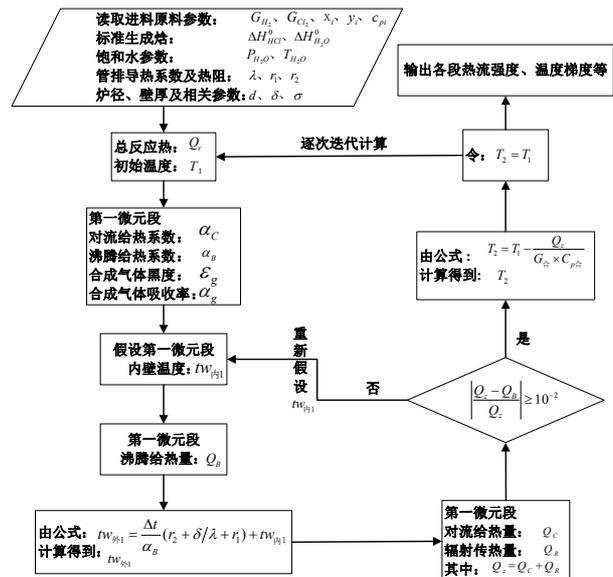


Figure 2. The simulation process of this system
图 2. 系统模拟计算流程

副产蒸汽氯化氢合成炉的模拟计算

Table 1. Conditions and composition of feed gas
表 1. 原料气条件和组成

原料气组分	温度(°C)	压力(MPa)	组分					
			H ₂	Cl ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O
原料氢气	25	0.11	97.611%		0.054%	0.028%		2.307%
原料氯气	25	0.11	1.334%	82.14%	3.042%	5.113%	5.233%	3.135%

Table 2. Synthesis furnace energy balance
表 2. 合成炉能量平衡表

名称	反应热	冷却水带走	副产蒸汽带走	热损失	出口气体带走
热量(kW)	924.4	92.4	643.2	33.9	154.9
百分比%	100%	10.0%	69.58%	3.67%	16.76%

Table 3. The flows of the effective energy
表 3. 各流股的有效能

物流	合成气体进口	合成气体出口	软水	副产蒸汽
有效能(kw)	613.724	64.375	2.507	231.419
百分比%	100%	10.49%	0.41%	37.71%

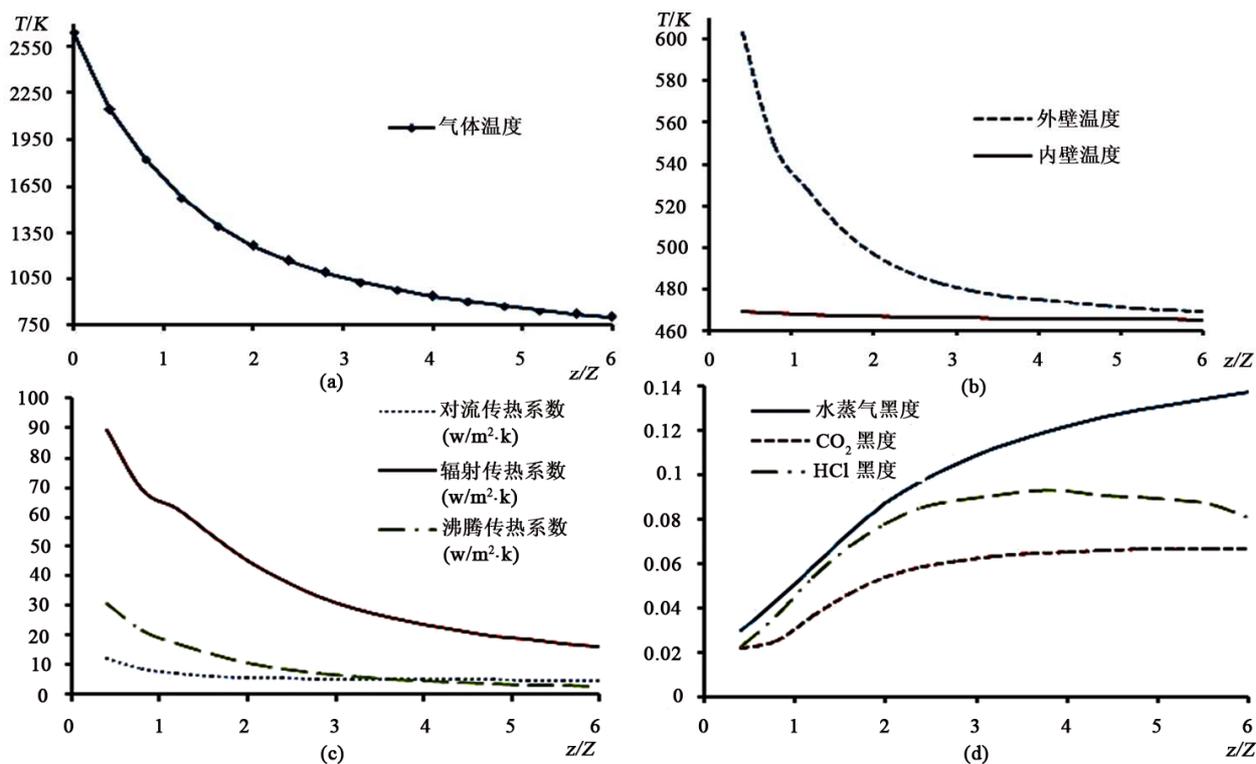


Figure 3. The temperature distribution and influencing factors
图 3. 温度分布及其影响因素

3) 从图 3(a)中可知, 合成气体的初始温度接近 2400℃, 在底部下降幅度剧烈; 图 3(b)中显示内外壁温差较大, 这主要是考虑到污垢热阻的作用, 在计算中发现, 当不考虑污垢热阻时, 内外壁温差最大为 32℃, 因此严格控制软水质量以及及时清理污垢对合成炉的安全正常运行具有重要意义。

4) 从图 3(c)中可以看出, 沸腾传热系数远远大于对流传热系数和辐射传热系数, 而辐射传热系数相对于对流传热系数也比较大, 因此, 在总的传热系数中, 辐射传热系数占主导地位, 严格准确的计算辐射传热量, 对合成炉设计计算的关联性最强。图 3(d)中显示, 三种气体中, 水蒸气的黑度最大, 尤其是在蒸汽发生段出口低温区, 因此, 在合成气体中, 存在一定量的水蒸气可以有效地保证传热效果, 但是水蒸气的含量一定要控制得当, 否则会造成炉体的严重腐蚀等结果。

5. 结论

1) 本文通过蒸汽合成炉内的轴向积分微元段计算方法, 更为精确地描述了合成气体在炉内的热流强度和温度梯度的变化, 为工业上更为合理的设计出高产能, 高节能的合成炉提供了一定的理论基础。

2) 在对蒸汽合成炉的传热过程计算中, 本文合理的引入了辐射传热数学计算模型, 计算结果表明辐射传热在整个传热过程中的主导地位, 并分析了合成气体中存在适量水蒸汽的重要性以及必要性。在整个蒸汽发生系统中, 合成气体有效能利用率不足 40%, 所以通过对蒸汽合成炉技术的改造和加工工艺参数的调整, 可以更为有效地回收有效能。

参考文献 (References)

- [1] 程文波, 涂世勇. 三合一盐酸合成炉使用中的几个问题[J]. 氯碱工业, 2004, 6: 28-30.
- [2] 夏斌, 张进尧, 孙建军等. 一种副产高压蒸汽的组合式氯化氢合成炉[P]. 中国专利: CN 101698468 A, 2010-04-28.
- [3] 季新忠, 夏汉林, 张志军. 全回收热能氯化氢合成装置[P]. 中国专利: CN 200920233573.3, 2009-07-24.
- [4] 熊洁羽, 王国军, 马飞, 王斌. 氯化氢合成炉灯头温度计算方法及影响因素[J]. 计算机与应用化学, 2008, 25(6): 1401-1404.
- [5] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(上册)(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [6] 秦裕琨. 炉内传热[M]. 第二版. 北京: 机械工业出版社, 1992.
- [7] 陈敏恒, 丛德滋, 方图南等. 化工原理(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [8] 陆大有. 工程辐射传热[M]. 北京: 国防工业出版社, 1988.
- [9] K. Spindler. Overview and discussion on pool boiling heat transfer data and correlations of ammonia. Refrigeration, 2010, 33(7): 1292-1306.

符号说明:

Q_r	总反应热, kJ/h;	Q_{g-w}	气体辐射传热量, kJ/h;
T_1	合成气体初始温度, K;	σ	斯蒂芬 - 波尔兹曼常数, $5.67 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$;
G_{HCl}	HCl 气体摩尔流量, kmol/h;	ε_g	气体黑度;
$G_{\text{H}_2\text{O}}$	H ₂ O 气体摩尔流量, kmol/h;	α_g	气体吸收率;
ΔH_{HCl}^0	HCl 的标准摩尔生成焓, kJ/mol;	T_w	炉内壁温度, K;
$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0$	H ₂ O 的标准摩尔生成焓, kJ/mol;	ε_w	壁面黑度;
Z_i	合成气体中各组分的摩尔百分比;	$T_{\text{H}_2\text{O}}$	饱和水温度, K;
C_{p_i}	合成气体中各组分的热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;	ε_w^∞	无限厚气体黑度;
Nu	努赛尔准数;	$\varepsilon_{\text{CO}_2}^{\text{HCl}}$	CO ₂ 气体在 HCl 气体相同条件下的黑度;
Re	雷诺数;	α_{HCl}	HCl 气体吸收率;
α	对流传热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$;	C_{HCl}	HCl 气体吸收率修正系数;
d	合成炉内径, m;	P_c	水的临界压力, MPa;
λ	合成气体导热率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;	P_r	饱和水的相对压力;
μ	合成气体黏度, Pa·S;	$t_{w_{\text{外}}}$	管排内壁温度, K;
G_m	合成气体质量流量, kg/h;	Q_{Bi}	第 i 微元段沸腾传热量, kJ/h
α_{ci}	第 i 微元段对流传热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$;	G_{H_2}	原料氢气的摩尔流量, kmol/h;
A_i	第 i 微元段换热面积, m ² ;	G_{Cl_2}	原料氯气的摩尔流量, kmol/h;
Q_{Ci}	第 i 微元段对流传热量, kJ/h;	x_i	原料氢气中各组分的摩尔百分比;
T_i	第 i 微元段合成气体温度, K;	y_i	原料氯气中各组分的摩尔百分比;
$t_{w_{\text{内}i}}$	第 i 微元段炉内壁温度, K;	r_1, r_2	炉内外壁污垢热阻, $(\text{m}^2 \cdot \text{K})/\text{W}$;
		δ	管排壁厚度, m。