

烟气脱硝用尿素水解制氨技术理论与实践

孙立群, 吴冲

(中国华电科工集团有限公司, 北京 100160)

摘要:火力发电和石油石化等行业的烟气必须进行脱硝处理, 将 NO_x 被还原成 N_2 后被排放到大气中, 脱硝还原剂一般为液氨和尿素。由于液氨存在重大的安全隐患, 存储和运输均存在一定的限制, 并已被列为重大危险源, 因此目前还原剂多选择尿素。尿素分解制氨包括尿素热解技术和尿素水解技术, 尿素水解技术可分为尿素普通水解和催化水解技术。通过研究不添加催化剂的尿素普通水解技术和添加催化剂的尿素催化水解技术的反应机理, 以及反应速率、水解率、能耗随机组负荷变化等, 发现尿素催化水解制氨技术由于添加了催化剂, 改变了化学反应的中间过程, 在相同温度下, 催化剂的加入降低了反应活化能, 反应速率常数减小, 反应速度提高, 响应速度加快, 达到低温运行的效果, 从而能耗降低, 尿素利用率可达 99% 以上; 腐蚀减小, 解决了普通水解无法满足机组快速变化的需氨量和高温运行造成的腐蚀。催化剂与尿素反应生成一种中间产物, 中间产物又分解生成催化剂, 因此催化剂在整个反应中无消耗, 不会增加系统的运行成本。

关键词:烟气脱硝; 尿素催化水解; 尿素普通水解; 催化剂

中图分类号: X51

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)06-0229-08

Theory and practice of ammonia production by hydrolysis of urea for flue gas denitration

SUN Liqun, WU Chong

(China Huadian Engineering Co., Ltd., Beijing 100160, China)

Abstract: Flue gas denitrification treatment must be carried out for flue gas in thermal power generation and petrochemical industries. When NO_x is reduced to harmless N_2 , it is then discharged into the atmosphere. Denitrification reducers are usually liquid ammonia and urea. Due to the major security hidden danger of liquid ammonia, there are certain limits on storage and transport, and liquid ammonia has been listed as one of major hazards. Urea is the most choice for reducing agent at present. Ammonia production from urea decomposition includes urea pyrolysis and urea hydrolysis technology, and urea hydrolysis technology is divided into ordinary urea water solution urea and catalytic hydrolysis technology. By studying the reaction mechanism of urea ordinary hydrolysis technology without catalyst and urea catalytic hydrolysis technology with catalyst, as well as the change of reaction rate, hydrolysis rate and energy consumption random group load, it is found that adding urea catalytic hydrolysis catalyst manufacturing technology by adding ammonia catalyst changes the chemical reactions in the middle of the process. At the same temperature conditions, the addition of catalyst makes chemical reaction activation energy reduced, the reaction rate constant, reaction speed and response speed faster, so as to achieve the effect low-temperature operation, thus resulting in lower energy consumption and increasing urea utilization rate of more than 99%; Corrosion is reduced, which solves the rapid change of ammonia demand and corrosion caused by high temperature operation that the ordinary hydrolysis can not meet. It is found that an intermediate product is formed by the reaction between the catalyst and urea. And the intermediate product is decomposed into a catalyst, which is not consumed in the whole reaction and does not increase the operating cost of the system compared with the ordinary hydrolysis technology.

Key words: flue gas denitration; catalytic - hydrolyzation of urea; hydrolyzation of urea; catalyst

收稿日期: 2020-07-08; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.EP20070801

作者简介: 孙立群(1982—), 男, 辽宁沈阳人, 工程师, 从事电力环保烟气治理方面相关工作。E-mail: sunlq@chec.com.cn

引用格式: 孙立群, 吴冲. 烟气脱硝用尿素水解制氨技术理论与实践[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 229-236.

SUN Liqun, WU Chong. Theory and practice of ammonia production by hydrolysis of urea for flue gas denitration[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 229-236.



移动阅读

0 引言

目前,我国火力发电机组装机容量占整个发电机组装机容量的80%,其中95%以上火力发电机组采用SCR法脱硝工艺,其还原剂为氨气,氨气主要来源于氨水、液氨和尿素。现役火力发电机组的SCR脱硝还原剂氨气主要来源于液氨工艺,但目前我国将液氨的贮存量超过10 t归为重大危险源。

尿素为人工合成的无毒无味的白色晶体或粉末,是氨的理想来源,其理化性质较稳定,易于散装运输并长期储存。尿素广泛应用于工农业领域,对人员和周围居民区无不良影响。尿素颗粒极易吸水,吸收空气中的水分后会潮解板结,因此需采取措施防止其吸湿结块,尤其是在高温、高湿环境中。

从国内应用情况看,电厂中人口密集或厂内用地紧张无法满足危险品储存要求,或液氨采购和运输过程中存在困难时,为克服燃煤电厂使用液氨进行烟气脱硝所存在的安全性问题,研发了尿素制氨工艺。虽然尿素系统较复杂、投资及运行成本比液氨高,但其消除了安全隐患,安全性远高于液氨。

制氨系统由尿素颗粒储存和溶解系统、尿素溶液储存和输送系统及尿素分解系统组成。根据尿素制氨工艺的不同,可分为尿素热解技术和尿素水解技术。目前,国外采用尿素热解技术的有:美国燃料公司的NOxOut Rltra燃烧加热技术和奥地利Envigry公司的高温空气加热技术,国内提供热解技术和产品的公司主要有上海电气电站工程公司、北京富泰克环保科技有限公司、北京洛卡环保技术有限公司等。针对尿素水解技术,美国Wahlco公司和Hamon Korea Cottrell公司拥有U2A尿素水解技术的使用权,我国自青山电厂2×350 MW机组引进首套尿素水解U2A工艺以来,已建和在建尿素水解制氨工艺数量在逐步增加。2012年成都锐思环保公司自主研发的尿素水解工艺在中国国电集团成都金

堂电厂2×600 MW机组上得到成功应用,实现了水解技术产品的国产化,初次投资成本明显降低。目前可提供尿素水解制氨工艺的公司主要有成都锐思环保技术股份有限公司、西安西热锅炉环保工程有限公司、大唐环境产业集团股份有限公司、北京新叶能源科技有限公司等。

尿素热解工艺由于能耗高、运行成本高、尿素分解率低、尾部管道易堵塞、故障率高等缺陷,逐渐被尿素水解制氨技术取代。尿素水解制氨技术包括添加催化剂的尿素催化水解技术和不添加催化剂的尿素普通水解技术。本文针对2种尿素水解制氨技术的反应速率、运行温度、尿素利用率、响应锅炉负荷的变化速度等进行对比分析,以期为尿素水解制氨技术的选择提供借鉴。

1 尿素水解制氨技术

1.1 工艺流程

1.1.1 尿素普通水解工艺流程

尿素普通水解工艺流程如图1所示,尿素颗粒由斗式提升机输送至尿素溶解罐,用除盐水将干尿素溶解为质量分数40%~60%的尿素溶液后,通过尿素溶解泵将尿素溶液从溶解罐中输送到尿素溶液储罐中,再通过尿素溶液输送泵、电磁流量计等计量系统输送到尿素水解反应器,尿素分解生成氨气、CO₂和水蒸气混合气,混合气经氨空混合稀释系统稀释后喷入脱硝系统。

1.1.2 尿素催化水解工艺流程

尿素催化水解工艺流程如图2所示,整个工艺与普通水解相似,仅增加了催化剂加药装置。

1.2 尿素水解制氨反应机理

质量分数40%~60%尿素溶液经U型换热管换热,发生水解吸热反应,生成NH₃和CO₂。尿素普通水解化学反应方程式^[1-2]为

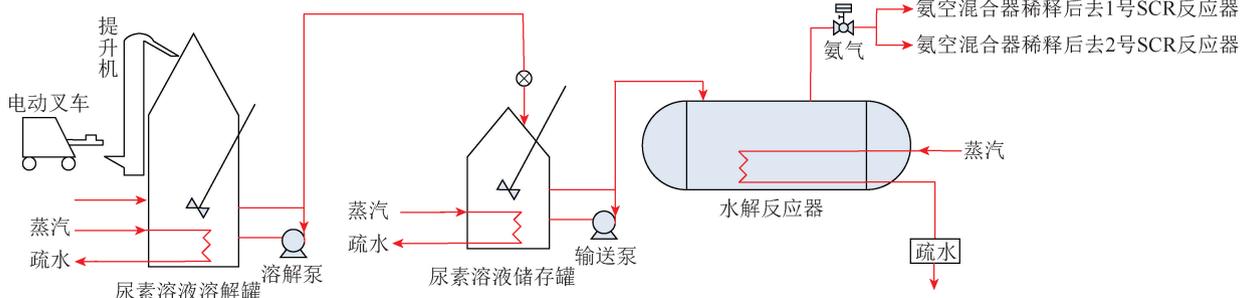
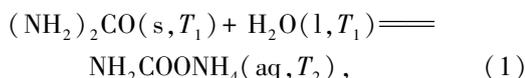


图1 尿素普通水解工艺流程

Fig.1 Diagram of urea general hydrolysis process

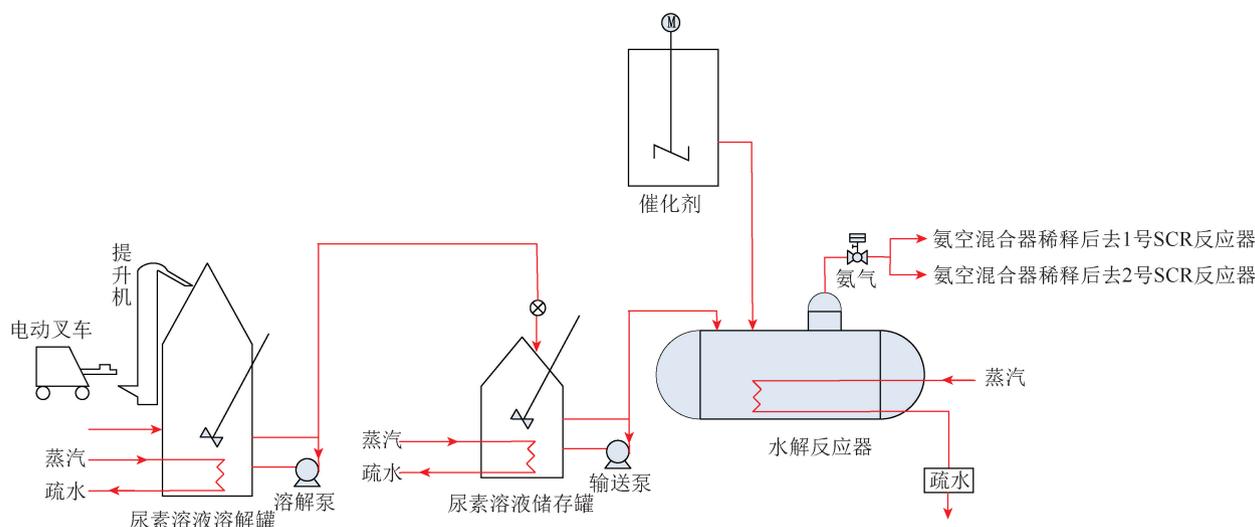
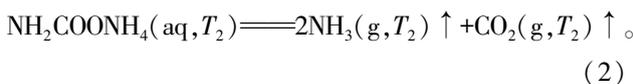
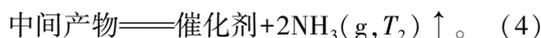
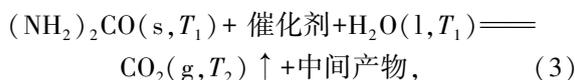


图2 尿素催化水解工艺流程

Fig.2 System diagram of urea catalytic hydrolysis process



尿素催化水解是在普通水解的基础上添加一种多元酸磷酸盐为催化剂,作为路易斯酸参加反应,改变了尿素分解反应路径,降低了反应活化能,加快了反应进行。尿素催化水解反应方程式^[3-6]为



1.3 尿素水解制氨热力学及动力学

1.3.1 热力学

尿素水解反应是等压反应,反应器中的气体近似认为理想气体。根据盖斯定律,化学反应的热效应仅与始态和终态有关,与反应路径无关,因此添加催化剂与否,尿素水解制氨的反应热均相同^[7]。

1) 焓变 ΔH

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = n(T_2 - T_1) \bar{C}_{p,m}, \quad (5)$$

式中, $T_1 = 298 \text{ K}$; $T_2 = 273 + t$, t 为摄氏温度, $^\circ\text{C}$; T 为

温度, K ; n 为物质的量, mol ; $C_{p,m}$ 为摩尔定压热容, 是温度的函数, 随温度变化不大, 可认为是定值, 定义为平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}$ 。

2) 熵变 ΔS

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT = n\bar{C}_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6)$$

3) 化学反应吉布斯自由能变 ΔG

$$\Delta_{\gamma} G_m^0 = \Delta_{\gamma} H_m^0 - T\Delta_{\gamma} S_m^0, \quad (7)$$

式中, $\Delta_{\gamma} G_m^0$ 为标准摩尔吉布斯自由能变; $\Delta_{\gamma} H_m^0$ 为标准摩尔焓变; $\Delta_{\gamma} S_m^0$ 为标准摩尔熵变。

热力学参数计算数值见表 1~3。可以看出, $120 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 内尿素水解的焓值 $\Delta H > 0$, 说明尿素水解反应是吸热反应, 温度升高, 有利于尿素水解的进行; 熵值 $\Delta S > 0$, 即混乱度增大, 有利于反应自发进行; 吉布斯自由能变 $\Delta G < 0$, 说明尿素水解在热力学角度是可能发生的。由于催化剂可对热力学上可能发生的反应起加速作用^[8], 因此可以认为添加催化剂可加速尿素水解反应的进行。

表1 热力学计算数据

Table 1 Data of thermodynamic calculation

化合物	$\Delta H_f^{298}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_f^{298}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^{298}/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45.90	-16.40	192.45
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.50	-394.37	213.74
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.81	-228.59	188.83
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{s})$	-333.10	-196.95	93.14
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.84	-237.19	69.91

注: ΔH_f^{298} 、 ΔG_f^{298} 、 S_m^{298} 分别为 298 K 时标准摩尔生成焓、标准摩尔生成自由能、标准摩尔熵。

表2 不同物质摩尔定压热容

Table 2 Molar constant pressure heat capacity of different substances

物质	温度/K	$\bar{C}_{p,m}/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$
NH ₃ (g)	273~1 500	29.107
CO ₂ (g)	273~1 800	25.580
H ₂ O(g)	273~1 800	32.406
H ₂ O(l)	—	75.290

表3 尿素水解热力数值

Table 3 Thermal value of urea hydrolysis

参数	120 ℃	130 ℃	140 ℃	150 ℃	160 ℃
$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	141.61	142.45	143.28	144.12	144.95
$\Delta S/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$	458.77	460.89	462.94	464.95	466.91
$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-38.69	-43.29	-47.91	-52.55	-57.22

1.3.2 动力学

尿素水解反应的反应速率与温度和浓度有关,其速率方程为

$$-\gamma_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n, \quad (8)$$

其中, k 为反应速率常数, s^{-1} ; $-\gamma_A$ 为反应速率, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$; C_A 为尿素溶液浓度, mol/L ; $n=1$ (该反应属于一级反应)。 k 满足阿伦尼乌斯定律,即

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (9)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (10)$$

在 $T_1 \sim T_2$, k_0 和 E_a 视为常量,得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (11)$$

式中, k_0 为频率因子, s^{-1} ; E_a 为反应活化能, J/mol ; R 为气体摩尔常量, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, K 。

质量分数50%的尿素水解反应中,测得的尿素普通水解和尿素催化水解的反应活化能 E_a 分别为 1.134×10^5 、 $0.725 \times 10^5 \text{ J}/\text{mol}$,反应速率常数 k 分别为 $7.746 \times 10^{10} \exp(-13\ 634/T) \text{ s}^{-1}$ 和 $8.847 \times 10^5 \exp(-8\ 718.5/T) \text{ s}^{-1}$ [4,9]。可以看出,添加催化剂后,降低

了反应活化能,反应速率常数增加,加快了反应的进行。由式(11)可以看出,对于不同反应,升高相同温度时, E_a 值越大, k 值增大越多。从理论计算看,升温至 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,2种技术的反应速率常数均约为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,但工程应用的尿素水解反应要求低温运行,温度越低越好,否则会造成高温腐蚀、副产物增加。

2 2种尿素水解制氨技术比较

催化水解因为添加催化剂,反应速度提高9~10倍,氨气能在1 min 响应[10-11],因此尿素催化水解工艺的氨气出气管线只需配置气动开关阀;普通水解响应速度慢,需在输氨管线配置气动调节阀,机组负荷提高前,先将水解器升压,依靠调阀进行升压控制,同时调阀后压力降低,露点降低,伴热温度可适当降低。

尿素催化水解反应器设计有两级汽水分离器,其作用是将液相过滤,相比于普通水解可降低尿素溶液的夹带。由于尿素自身携带沙尘等颗粒杂质,尿素普通水解和尿素催化水解均存在排污情况。尿素普通水解的运行温度高($150 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$),易生成缩二脲等副产物[12],因此需增加排污频率,以减少水解器内缩二脲含量。若每天排污1次,每次排污100 L,排放尿素费用约4.7万/a;若每周排污1次,每次排污100 L,排放尿素费用约0.7万/a(尿素单价2 300元/t,缩二脲含量在6%~8%),从而导致尿素运行费用增加。催化水解运行温度在 $130 \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$,生成缩二脲含量极低,排污频率减少,2~3个月排污1次,每次100 L,排放尿素费用在0.05万元/a~0.06万元/a。若尿素品质好,可半年左右排污1次,催化剂随排污过程排出,第2年补加催化剂含量在100 kg左右。

2种水解工艺技术参数见表4[13]。可以看出,2种水解工艺在运行温度和压力、蒸汽耗量、水解器体积、设备配置、水解率、排污频率等方面均存在差异。

表4 2种尿素水解工艺技术条件对比

Table 4 Comparison of two urea hydrolysis technology

项目	水解率	运行温度	蒸汽来源参数	反应器体积	设备使用寿命	副产物	响应速度	结晶堵塞
普通水解	92%~94%,运行温度在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,该温度下尿素会产生缩二脲聚合物,导致尿素水解率低于99%	$150 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$,反应速度慢,需升高运行温度加快反应速度,但考虑到设备腐蚀和水解率,反应温度不宜高于 $160 \text{ }^\circ\text{C}$	$180 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 饱和蒸汽	反应速度慢,需要的缓冲空间大,需在普通水解器外面设置缓冲罐或需要加大水解器体积	运行温度在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$,催化水解的运行温度在 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 。温度每升高 $10 \text{ }^\circ\text{C}$,腐蚀化学反应速率增大2倍,有的腐蚀反应速率随温度升高呈指数上升,设备运行寿命短	运行温度和气源温度要求高,易生产异氰酸和缩二脲副产物,造成尿素分解率低	慢	普通水解运行温度高,伴热保温要求的温度高,产品气出口管道易结晶堵塞

续表

项目	水解率	运行温度	蒸汽来源参数	反应器体积	设备使用寿命	副产物	响应速度	结晶堵塞
催化水解	99%以上	130 ~ 140 °C, 添加了催化剂, 反应速度加快	165 ~ 170 °C 饱和蒸汽	反应速度快, 需要的水解器体积小	设备运行寿命短	无	反应速度比普通水提高9倍以上, 满足电厂负荷变动需求	无
项目	设备控制	设备投资	催化剂使用寿命	汽水分离器	零排放	控制柜个数	排污频率	输氨管线自动阀门配置
普通水解	有不稳定		无	无	产生缩二脲聚合物, 排污过程中的排污液不能回收利用	2	1 d/1 周	气动调节阀
催化水解	催化水解运行温度和气源温度要求低, 设备运行更加稳定可靠	相同	催化剂可循环使用, 在反应过程中无消耗	反应器上设置旋风式汽水分离器, 汽水分离效率可达98%以上, 防止氨气管道的结晶堵塞和腐蚀	基本不产生聚合物, 排污液过滤完沙尘颗粒物后, 滤液可通过催化剂系统由催化剂泵重新打回水解器	1	2~3 个月	气动开关阀

2.1 尿素水解能耗分析

尿素普通水解和催化水解的实际运行温度分别为 150~160 °C^[14] 和 130~140 °C^[13], 50%的尿素溶液 3.53 kg, 其中剩余水 1.25 kg, 从 25 °C 升至不同温度时的吸热量见表 5。每产生 1 kg 氨气, 尿素催化水解在 130 °C 下的能耗比在普通水解 160 °C 下少

141 kJ。以 2 台 300 MW 机组为例, 需氨量约 300 kg/h, 年运行 5 000 h, 则可节省能耗 2.1×10⁵ kJ/a。换热蒸汽气源采用 165 °C 的饱和蒸汽(焓值为 2 763.29 kJ/kg)进行间接换热, 165 °C 饱和水焓值为 697.32 kJ/kg, 则可节省蒸汽量 2.1×10⁵/(2 763.29-697.32)/1 000=102.4 t/a。

表 5 不同反应温度下的水解吸热量

Table 5 Heat absorption of urea hydrolysis at different reaction temperature kJ/kg(以 NH₃ 计)

尿素含量/%	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C
40	9 748.38	9 811.60	9 874.54	9 937.76	10 000.69
45	8 469.94	8 524.35	8 578.46	8 632.86	8 686.98
50	7 426.32	7 473.53	7 520.44	7 567.64	7 614.56
55	6 591.42	6 632.87	6 674.02	6 715.46	6 756.62
60	5 886.98	5 923.56	5 959.85	5 996.44	6 032.73

尿素催化水解反应的响应速度快、运行温度低、副产物少, 可适当增加尿素溶液浓度。130 °C、60% 尿素水解比 160 °C、50% 尿素能耗节省 7 614.56-5 923.56 = 1 691 kJ/kg(以 NH₃ 计)。以 2 台 300 MW 机组为例, 需氨量约 300 kg/h, 年运行 5 000 h, 则节省蒸汽量 1 227.7 t/a。若蒸汽单价为 110 元/t, 采用尿素催化水解技术比尿素普通水解技术节省费用为 13.5 万元/a。表 6 为不同机组、不同需氨量下的能耗和成本对比, 需氨量越大, 尿素催化水

解比普通水解节省的能耗和蒸汽成本越高。

表 6 不同机组节省能耗和蒸汽成本

Table 6 Save energy consumption and steam cost of different units

项目	2×300 MW	2×600 MW	2×1 000 MW
需氨量/(kg·h ⁻¹)	300	500	800
50%~60%节省蒸汽量/(t·a ⁻¹)	1 227.7	2 046.2	3 274.0
50%~60%节省蒸汽成本/(万元·a ⁻¹)	13.5	22.5	36.0

2.2 尿素水解温度

根据文献[15-16]:温度每升高 10 ℃, 腐蚀化学反应速率可增大 2 倍, 有的腐蚀反应速率甚至随温度升高呈指数上升。一般腐蚀速率 v 以每年的腐蚀深度来表示: $v = 0.01 \sim 0.10 \text{ mm/a}$, 属于耐腐蚀材料; 腐蚀深度 $v = 0.1 \sim 1.0 \text{ mm/a}$, 属于一般耐腐蚀材料。

不同温度下, 采用 2 种尿素水解技术的气相和液相腐蚀试验结果如图 3 所示。温度低于 140 ℃ 时, 催化水解和普通水解的气相和液相中的 316L 不锈钢试片腐蚀深度均在 0.1 mm/a 以下, 均属于耐腐蚀材料级别。150 ℃ 以上时, 催化水解和普通水解液相中 316L 试片腐蚀深度大于 0.1 mm/a, 150 ℃ 时 316L 已处于一般耐腐蚀材料级别。因此, 2 种水解的反应温度均应控制在 140 ℃ 以下。但由于普通水解的响应速度慢, 其实际运行温度在 150~160 ℃, 催化水解实际运行温度为 130~140 ℃ [12-13]。

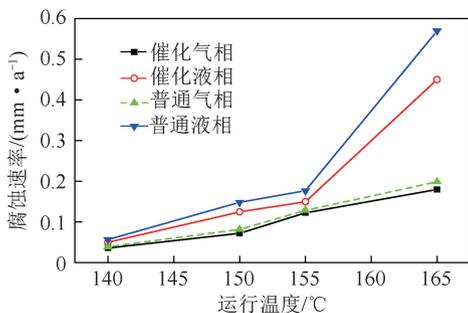


图3 2种尿素水解反应器腐蚀速率

Fig.3 Corrosion rate of two urea hydrolysis reactors

2.3 尿素催化水解低温运行优势

尿素催化水解比普通水解实际运行温度低 10~30 ℃, 尿素催化水解的低温运行优势有:

1) 尿素催化水解气源温度和运行温度均较低,

产生缩二脲和异氰酸副产物含量较少^[17], 提高了尿素分解率, 降低了尿素消耗量和设备腐蚀率, 设备运行更加稳定可靠。不同温度下相同质量分数的尿素生成缩二脲的速率不同, 如图 4 所示。尿素浓度越高, 化学反应温度越高, 生成缩二脲的含量越高。尿素含量相同下, 尿素水解制氨的温度越低, 生成缩二脲的含量越低。尿素质量分数为 50% 时, 尿素普通水解的运行温度为 150~160 ℃, 生成的缩二脲含量为 6%~8%, 普通水解的尿素利用率(分解率)在 92%~94%; 尿素催化水解的运行温度为 130~135 ℃, 生成的缩二脲含量在 0.7% 左右, 尿素利用率(分解率)在 99% 以上。可见尿素催化水解制氨技术能减少缩二脲的生成, 提高尿素利用率, 降低年运行成本^[4]。

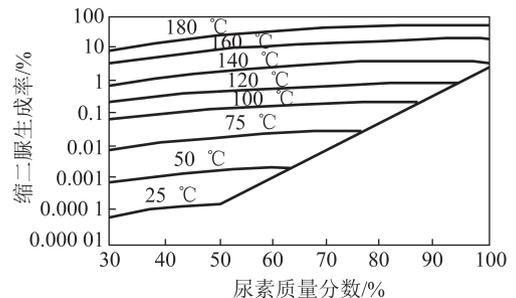


图4 缩二脲生成速度与温度的关系

Fig.4 Relationship between the rate of biuret formation and temperature

2) 成本计算基准价: 尿素单价 2 300 元/t, 年运行时间 5 000 h, 尿素普通水解率按最大 94% 计, 尿素催化水解率按 99% 计, 不同机组的年尿素消耗量见表 7, 可以看出, 需氨量越大, 催化水解比普通水解节省的尿素越多。对于 2 台 300 MW 机组, 若需氨量在 300 kg/h 左右, 采用尿素催化水解技术可节省尿素 142 t/a, 费用节省 33 万元/a。

表7 不同机组年节省尿素成本

Table 7 Annual saving of urea cost for different units

项目	2×300 MW 机组 (需氨量 300 kg/h)		2×600 MW 机组 (需氨量 500 kg/h)		2×1 000 MW 机组 (需氨量 800 kg/h)	
	普通(94%)	催化(99%)	普通(94%)	催化(99%)	普通(94%)	催化(99%)
年尿素耗量/(t·a ⁻¹)	2 816	2 674	4 693	4 465	7 509	7 130
年节省尿素耗量/(t·a ⁻¹)		142		228		379
年尿素成本/(万元·a ⁻¹)	648	615	1 079	1 025	1 727	1 640
年节省尿素成本/(万元·a ⁻¹)		33		54		87

3 工程应用

理论上, 相同温度下尿素催化水解的速率常数约为普通水解的 2 倍, 且当温度升高 7~10 ℃, 2 个

水解反应的速率常数可能较接近。但实际工程应用中, 相同条件下尿素催化水解的响应速度远高于普通水解, 即使将尿素普通水解温度升至 150 ℃ 左右, 响应速度仍低于 135 ℃ 下的催化水解技术。这可能

是由于理论计算是基于一定假设条件的缘故。

对2种水解技术的实际运行情况进行现场数据采集和分析,结果如图5所示。

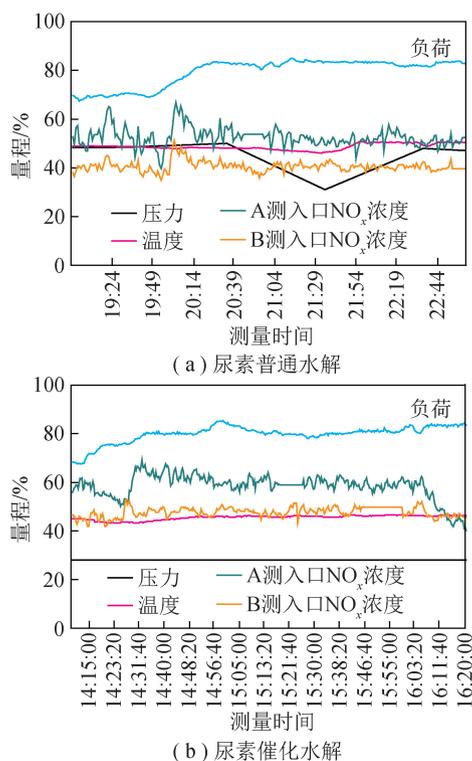


图5 尿素水解制氨工艺的运行情况

Fig.5 Actual operation situation of ammonia production by urea hydrolysis

某项目在2018年6月开始运行尿素催化水解器,2019年6月水解器检修后按照普通水解技术运行(图5(a)),机组负荷从65%提高到85%时,响应时间在2h后压力恢复正常值,严重影响机组脱硝的进行。2019年9月加入催化剂运行,在相同升负荷条件下,水解器压力始终保持平稳(图5(b))。

2012—2016年,由于普通水解运行温度高、副产物多、废水排污次数多、排污量大,且废水无相应处理手段,使其应用受到一定限值。我国自2012年开始进行尿素催化水解研究,2014年完成示范工程,2016年开展市场化工作,添加催化剂的“催化水解”工艺大幅降低了反应温度,由于催化剂的加入,尿素溶液的pH值从10.5降至7.0左右,减少了碱性腐蚀和高温腐蚀。同时运行温度和副产物大幅度降低,含催化剂的废水无需处理,经过滤后滤液重新注入到水解器中,达到废水零排放,截至目前国内已有170多套催化水解器。

4 结 论

1)添加催化剂的尿素催化水解技术在反应能

耗、反应条件、水解器体积、腐蚀程度、尿素耗量、排污频率及所需外界蒸汽参数(温度、压力条件)均低于无催化剂的普通水解技术。

2)添加催化剂后,降低了尿素水解反应的活化能,加快了水解反应速率。在实际运行中,尿素催化水解制氨工艺能很好地满足锅炉负荷的变化,但尿素普通水解制氨工艺需1~2h的缓冲时间。

参考文献(References):

- [1] 郑伟,甄志,黄波,等. 烟气脱硝还原剂制备工艺[J]. 热力发电,2013,42(2):103-105.
ZHENG Wei,ZHEN Zhi,HUANG Bo,et al. Preparation process of reductant for flue gas denitrication [J]. Thermal Power Generation,2013,42(2):103-105.
- [2] 姚宣,沈滨,郑鹏,等. 烟气脱硝用尿素水解装置性能分析[J]. 中国电机工程学报,2013,33(14):38-43.
YAO Xuan,SHEN Bin,ZHENG Peng,et al. characteristics of urea hydrolysis equipment for flue gas denitrication [J]. Proceedings of the CSEE,2013,33(14):38-43.
- [3] 孟磊. 火电厂烟气SCR脱硝尿素制氨新技术[J]. 交流与探讨,2015(6):51-54.
MENG Lei. New Technology for ammonia manufacture from urea by flue gas SCR denitrication in power plant [J]. Communication & Discussion,2015(6):51-54.
- [4] 黄琳. 火力发电厂尿素催化水解制氨技术[J]. 技术改造,2018(6):97-98.
HUANG Lin. Application of catalytic hydrolysis of urea to ammonia in thermal power plant [J]. Technical Renovation,2018(6):97-98.
- [5] 孟磊. 火电厂烟气SCR脱硝尿素催化水解制氨技术研究[J]. 节能与环保,2016,49(1):157-160.
MENG Lei. Research on the urea catalytic hydrolysis technology for fluegas SCR denitrication of thermal power plant [J]. Energy Conservation and Environmental Protection,2016,49(1):157-160.
- [6] DONALD C Young, FULLERTON Calif. Transporting urea for quantitative conversion into ammonia: U. S. 005252308A [P]. 1993-10-12.
- [7] LANGE N A. 兰式化学手册[M]. 尚久方,操时杰,辛无名,译. 北京:科学出版社,1991:1467-1527.
LANGE N A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. SHANG Jiufang, CAO Shijie, Xin Wuming, trans. Beijing: Science Press, 1991:1467-1527.
- [8] 袁万钟,迟玉兰. 无机化学[M]. 北京:高等教育出版社,2006:62-63.
YUAN Wanzhong, CHI Yulan. Inorganic chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press,2006:62-63.
- [9] 陆续,张向宇,刘彤,等. 尿素水解制氨机理的模拟与实验[J]. 热力发电,2015,44(10):46-51.
LU Xu,ZHANG Xiangyu,LIU Tong,et al. mechanism of urea hydrolysis for ammonia production: Numerical simulation and experimental study [J]. Thermal Power Generation,2015,44(10):

46-51.

- [10] 李春雨,丁艳军,孟磊,等. 燃煤电厂烟气SCR脱硝低能耗尿素催化水解技术开发与应用研究[J]. 中国科技成果, 2017(17):68-69.
LI Chunyu, DING Yanjun, MENG Lei, et al. Development and applied research for ammonia production from urea catalytic hydrolysis of low energy consumption by flue gas SCR denitration in coal-fired power plant [J]. China Science and Technology Achievements, 2017(17):68-69.
- [11] 封琦君. 脱硝SCR液氨站改尿素制氨技术探讨[J]. 化工管理, 2018(32):181-182.
FENG Qijun. Discussion of technology of urea producing ammonia instead of liquid ammonia[J]. Chemical Enterprise Management, 2018(32):181-182.
- [12] 吴岩,杨天明. 锅炉烟气脱硝尿素热解炉催化水解节能改造[J]. 热力发电, 2018,47(10):132-136.
WU Yan, YANG Tianming. Energy saving reformation for catalytic hydrolysis of boiler flue gas denitration urea pyrolysis furnace[J]. Thermal Power Generation, 2018,47(10):132-136.
- [13] 罗峻,刘国军. 烟气脱硝尿素制氨工艺技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2019,25(4):8-13.
LUO Jun, LIU Guojun. Research progress of preparing ammonia technologies by urea in gas denitrification [J]. Clean Coal Technology, 2019,25(4):8-13.
- [14] 张向宇,张波,陆续,等. 火电厂尿素水解工艺设计及试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2016,36(9):2452-2457.
ZHANG Xiangyu, ZHANG Bo, LU Xu, et al. crafts design and experimental study of urea hydrolysis to ammonia in thermal power plant [J]. Proceedings of the CSEE, 2016,36(9):2452-2457.
- [15] 左景伊. 腐蚀数据与选材手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
ZUO Jingyi. Handbook of corrosion data and material selection [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995.
- [16] 冈毅民. 中国不锈钢腐蚀手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
GANG Yimin. China stainless steel corrosion handbook [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992.
- [17] 苗映明,张伟. 以尿素为氮源生产复混肥中缩二脲的控制[J]. 磷肥与氮肥, 2004,19(1):59-60.
MIAO Yingming, ZHANG Wei. Control of biuret content in urea-based compound fertilizer [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2004,19(1):59-60.