

脱硝供氨系统中尿素制氨技术探讨

王福伟,王倩,刘晓明,阿布都拉江·那斯尔,宋名秀,朱维群
(山东大学化学与化工学院,山东 济南 250100)

摘要:提出一种尿素制氨新工艺,即将尿素发生缩合或取代反应生成的氨用于选择性催化还原法(SCR)脱硝,副产尿素衍生物,而不生成CO₂,从而达到节能减排的目的。对尿素反应得到三聚氰酸的工艺进行了分析,并与目前尿素制氨工艺进行了比较。结果表明,制备三聚氰酸过程中各时间段放出的氨气量基本一致,反应的起动时间在几十分钟内,氨气的响应时间在1 min内。该工艺在工艺条件、经济效益和节能减排方面优于目前的尿素制氨技术。

关键词:尿素制氨;选择性催化还原法;烟气脱硝;三聚氰酸

中图分类号: TQ441.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)03-0063-03

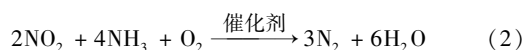
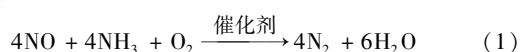
Technical research on ammonia preparation from urea for denitrification

WANG Fu-wei, WANG Qian, LIU Xiao-ming, Abudulajiang·Nasi'er, SONG Ming-xiu, ZHU Wei-qun
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: A new ammonia production technology from urea, which is energy saving and environmental friendly, has been developed, ammonia collected in condensation reaction and displacement reaction of urea can be available in denitrification and derivatives is obtained, without CO₂ releasing. The reaction of urea preparing cyanuric acid is analyzed in the paper, and a comparison is carried out between the new technology and the one applied today. According to results, the amount of ammonia released at different times is almost identical, and the time is comparatively centralized, the starting of the reaction is within tens of minutes, the response time is in 1 minute; The new technology, which is better than the one applied today in the process conditions, economic efficiency and energy savings, can be applied in the SCR denitrification project.

Key words: production of ammonia from urea; SCR; flue gas denitrification; cyanuric acid

在目前众多脱硝技术中,SCR是脱硝效率最高、最为成熟和应用最广泛的技术^[1]。SCR是利用还原剂NH₃与烟气中的氮氧化物(NO_x)在催化剂的作用下,有选择地发生化学反应,生成无害的氮气和水,进而脱除烟气中NO_x方法^[2],具体反应见式(1)、(2):



SCR脱硝需要还原剂氨,氨的来源主要有液氨和尿素^[3]。液氨大量储存属于重大危险源,不安全;尿素易于运输保存且无毒,得到了越来越广泛的重视。目前还原法脱硝(SNCR、SCR)工艺中的尿素制氨技术主要有2种方法:一是尿素水解法。工艺有AOD(Ammonia On Demand)和U2A(Urea-to-Ammonia),尿素水溶液在180~250℃和压力为1.5~3.0 MPa水解器中分解为氨气和CO₂,产物气经分离后用于脱硝反应。另一种是尿素热解法。工艺有NO_x OUT ULTRA和Envirngy法,是将尿素溶液在350~600℃绝热分解室中加热分解为氨气和CO₂,氨气用于脱硝反应^[4]。总之现有的尿素制氨

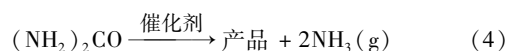
技术都是利用尿素与水的反应制取氨,反应式见式(3):



从总的物料分析来看,有50%的尿素没有得到利用,而是转化成了CO₂排放到环境中。这种尿素制氨技术运行费用较高,不利于节能减排^[5-6],国内多数电厂不得不采用液氨工艺。

1 尿素制氨新技术

考虑到目前尿素制氨工艺中尿素分子利用率比较低的缺点,笔者研究开发了尿素制氨新方法,利用生产尿素衍生物过程中产生的氨随时用于SCR脱硝,而没有CO₂排放。这样不仅节能减排,还增加了社会经济效益。新尿素制氨技术的反应式见式(4):



新尿素制氨技术的反应可分为两大类:缩合反应和取代反应。尿素的缩合反应有:尿素合成三聚氰酸、缩脲等;尿素的取代反应有:尿素与一元或二元醇、酚和胺发生取代反应生成酯或脲。该技术

收稿日期:2010-10-18

作者简介:王福伟(1985-),男,硕士生,主要研究方向为燃煤烟气脱硫脱硝, hutofuwei@yahoo.com.cn;朱维群(1961-),男,博士,教授,主要研究方向为燃煤烟气脱硫脱硝,通讯联系人, zhuwq@sdu.edu.cn。

已经申请专利。

本文中对尿素制备三聚氰酸过程中放出的氨气进行了分析^[7],考察了反应过程中放出氨气的稳定性,分析了反应启动时间和氨气响应时间,并对尿素制氨新技术与尿素水解热解法进行了对比。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

美的 MM721AAU-PW 微波炉(输出功率 700 W,微波工作频率 2 450 MHz),连续式微波反应器(输出功率 8 kW,微波工作频率 2 450 ± 50 MHz),聚四氟乙烯反应罐(实验室自制),尿素(工业级),氯化铵(分析纯),浓硫酸(分析纯)。

2.2 试验方法

将尿素与氯化铵(助熔剂)按质量比为 36:1 混合后在反应器中进行反应,使用稀硫酸分段吸收氨气,并记录氨气的放出时间,分析氨气的量。为了考查反应条件下氨气的响应时间,笔者分析了不同功率下放氨的时间及在此时间段中氨气的量来测定响应时间。

3 结果与讨论

3.1 反应条件对氨产生量的影响

反应条件对氨产生量的影响见表 1 至表 4。

表 1 尿素与氯化铵混匀后直接照射对氨产量的影响

	总的放氨时间/min				
	9.0	9.5	10.0	12.0	14.0
氨气初放出时间/min: s	3:00	3:00	3:00	3:01	3:01
主要放氨时间段/min: s	3:51 ~ 8:01	3:55 ~ 8:23	3:62 ~ 8:21	3:62 ~ 8:40	3:62 ~ 8:57
放氨量/g	10.8	11.3	12.8	13.3	13.5
放氨速率/g·min ⁻¹	2.40	2.53	2.96	2.77	2.74
总的放氨量/g	12.3	12.9	14.8	15.2	15.8
三聚氰酸的产率/%	56.4	62.2	69.0	68.8	63.1

注:反应条件为 90 g 尿素与 2.5 g 氯化铵混匀,在 700 W 微波照射。

由表 1 可知,反应在开始后的前 3 min 内主要是加热熔化,几乎没有氨气放出,反应启动时间基本为 3 min,且主要放氨时间均持续 4 ~ 5 min,这是由于尿素在这段时间内缩合反应生成三聚氰酸,有大量氨气放出。因为采用微波加热反应,微波有缩短反应时间加快反应进程的作用^[8],使得反应及放氨

迅速。三聚氰酸在微波照射 10 min 时产率最高。

表 2 尿素与氯化铵混匀熔融后照射对氨产量的影响

	总的放氨时间/min				
	6.0	6.5	7.0	9.0	11.0
氨气初放出时间/min: s	0:45	0:46	0:47	0:46	0:47
主要放氨时间段/min: s	1:06 ~ 5:19	1:10 ~ 5:34	1:09 ~ 5:48	1:10 ~ 6:04	1:11 ~ 6:31
放氨量/g	10.5	11.0	12.6	13.0	13.2
放氨速率/g·min ⁻¹	2.49	2.50	2.71	2.65	2.47
总的放氨量/g	12.1	13.1	14.5	14.9	15.5
三聚氰酸的产率/%	57.5	63.5	70.0	68.7	64.0

注:反应条件为 90 g 尿素与 2.5 g 氯化铵混合加热熔化,在 700 W 微波照射。

由表 2 可知,反应物熔化后,700 W 微波照射下 0.5 min 后反应就开始,初放氨时间缩短,反应启动时间明显缩短,在 45 s 左右。与表 1 对比可以看出,主要放氨时间没有变,都在 4 ~ 5 min 内,而放出氨气量减少,这是因为尿素加热熔融后副反应减少,反应主要生成了三聚氰酸,三聚氰酸产率略有增加而氨气生成量略有减少。

表 3 90 g 尿素与 2.5 g 氯化铵混匀熔融后不同功率下照射 7 min 放出的氨气量

时间段/ min	g					
	700 W	500 W	1-2 min, 700 W; 2-7 min, 500 W	1-3 min, 700 W; 3-7 min, 500 W	1-2 min, 500 W; 2-7 min, 700 W	1-3 min, 500 W; 3-7 min, 700 W
0-1	0.79	0.56	0.81	0.79	0.58	0.58
1-2	2.85	2.04	2.86	2.85	2.01	2.07
2-3	3.13	2.37	3.01	3.11	2.93	2.36
3-4	3.44	2.46	2.51	3.27	3.35	3.14
4-5	3.18	2.35	2.33	2.30	3.22	3.29
5-6	0.91	1.72	1.54	1.60	2.4	1.85
6-7	0.30	1.43	1.34	0.76	1.26	0.31

由表 3 看出,相同功率反应条件下各主要放氨时间段放出的氨气量基本相同,放氨比较稳定,反应功率改变时氨气放出量在 1 min 后就开始改变。辐射功率由 700 W 转换到 500 W 1 min 后放出的氨气量和在 500 W 辐射功率下相同时间段内基本相同,当辐射功率由 500 W 转换到 700 W 时,氨气放出量也在 1 min 后改变。说明氨气随反应功率改变的响应时间在 1 min 内。

表4 4 kg 尿素与 110 g 氯化铵混匀后在连续式微波反应器 8 kW 下照射下反应情况

反应物状态	总反应时间/min	开始放氨时间/min: s
固态反应物	18	9:03
	20	9:51
	22	9:59
熔融反应物	8	1:26
	10	1:31
	12	1:33

由表4可知,物料放大后氨气初生成时间有所增加,反应在10 min内,但反应物熔融后氨气的初始放出时间还是在1.5 min内。所以放大后反应的起动时间在几十分钟内。

表5 尿素制氨新技术与水解热解法工艺条件比较

项目	热解法		水解法		尿素制氨新技术
	NO _x OUT ULTRA	Envimgy	AOD	U2A	
反应方法	燃油或气直接加接雾化尿素反应	热交换器间接加接热雾化尿素反应	直接喷射蒸汽加热尿素溶液反应	盘管间接加热尿素溶液反应	微波加热熔融尿素反应
运行温度/℃	350~600	420	180~250	157	180
运行压力/MPa	0.101	0.101	1.500~3.000	0.550	0.101
反应压力是否稳定	是	是	否	否	是
尿素进料状态	质量分数40%~50%尿素溶液	质量分数40%~50%尿素溶液	质量分数40%~60%尿素溶液	质量分数40%~60%尿素溶液	熔融尿素
起动时间	数小时	数小时	数小时	数小时	几十分钟
响应时间	5~10s	5~10s	5~15 min	5~15 min	1 min内
能耗	高	高	高	高	低

由表5可以看出,尿素制氨新技术在温度、压力、稳定性、起动时间和能耗方面明显优于尿素水解热解法。尿素制氨新技术比水解热解起动快,可以很好地解决烟气脱硝过程中因水解热解起动比较慢带来的起动时间段里无法对烟气中的氮氧化物进行脱除的弊端^[5]。

尿素制氨新技术经济性比较见表6。

表6 尿素制氨新技术经济性比较(估算值)

	热解法	水解法	尿素制氨新技术	备注
投资成本/万元	23	27	10~12	平均值
尿素费用/万元·a ⁻¹	1225	1225	3200	2000元/t
电能消耗/万元	495	125	270	0.9元/t
天然气消耗/万元	127	14	18	60元/t
收益/万元	0	0	6500	6500元/t (三聚氰酸)

注:以4台250 MW机组为估算标准,三聚氰酸的产量为10 000 t。

3.2 产品纯度分析

采用文献[9]中的分析方法对反应过程中尿素衍生物三聚氰酸进行分析,纯度都在98.0%以上,符合行业级三聚氰酸的标准。

由以上分析看出,尿素合成三聚氰酸过程中副产的氨用于SCR脱硝,各个时间段产生的氨气量基本一致,产生氨气稳定;反应的起动时间短,在几十分钟内就会有大量氨气产生;氨气的响应时间短,在1 min内就可以改变单位时间内氨气生成量。说明在该技术条件下生产的氨气满足SCR脱硝用氨。

3.3 尿素制氨新技术与水解热解法的工艺比较

尿素制氨新技术与水解热解法的工艺比较见表5。

由表6可知,尿素制氨新技术在满足脱硝用氨需求的同时还可以取得一定的经济效益。总之尿素制氨新技术具有以下优点:①反应起动时间短。②氨气响应时间短。③节能减排。尿素合成衍生物同时将生产的氨用于脱硝,能很好地节约能源,反应常压,温度为180℃左右,能耗小,没有废气排放,尿素分子利用率高。④经济效益好,减少了SCR脱硝用氨的运行费用。

4 结论

尿素制备尿素衍生物作为一种新的制氨新技术,生产的氨比较稳定,放氨时间集中,主要在反应开始后的前2/3的时间内;起动时间远小于尿素水解热解法;氨气的响应时间在1 min内。该制氨技术可以用于SCR脱硝,且在工艺条件、经济效益和节能减排方面优于尿素水解热解制氨。

(下转第67页)

1.2 实验料液和膜

碱化红霉素发酵液, pH 8.5 ~ 8.9, 还原糖质量分数 0.6% ~ 0.7%, 黏度 3 ~ 4 Pa·s, 菌丝体含量 20% ~ 30% (体积分数), 效价为 4 600 ~ 10 616 U/mL。实验用超滤膜为 3 种: CA-30 (醋酸纤维素)、PVDF-70 (聚偏氟乙烯) 和 PES-150 (聚醚砜), 截留相对分子质量 (MWCO) 分别为 3 万、7 万和 15 万; 纳滤膜为 NF250 (聚酰胺), MWCO 为 250。

2 实验结果与讨论

2.1 超滤

2.1.1 超滤膜的选择

根据实验条件和超滤膜的使用要求, 设定超滤的操作条件: 进料体积 100 L, 温度 35℃, 进膜压力 0.5 MPa, 操作时间 200 min。

采用 CA-30、PVDF-70 和 PES-150 超滤膜分别对碱化发酵液进行超滤平行实验。UF-1 ~ UF-3、UF-4 ~ UF-6、UF-7 ~ UF-9 批次分别对应 CA-30、PVDF-70 和 PES-150 超滤膜, 3 种膜的分离效果情况见表 1。

表 1 超滤的分离性能情况

批次	滤液效价/ U·mL ⁻¹	滤液效价/ U·mL ⁻¹	浓缩液效价/ U·mL ⁻¹	平均通量/ L·m ⁻² ·h ⁻¹	收率/ %
UF-1	7350	2762	940	106.3	96.5
UF-2	10616	3853	1421	103.2	94.8
UF-3	7234	2066	466	76.9	96.0
UF-4	9271	3372	988	97.4	95.7
UF-5	9129	3019	626	107.4	96.4
UF-6	7502	2902	939	98.7	94.2
UF-7	5032	1884	816	99.5	99.3
UF-8	4607	1614	372	113.3	99.5
UF-9	4607	1672	357	104.3	99.1

注: 收率 = (透析液体积 × 透析液单位效价) / (原液体积 × 原液单位效价) × 100%。

(上接第 65 页)

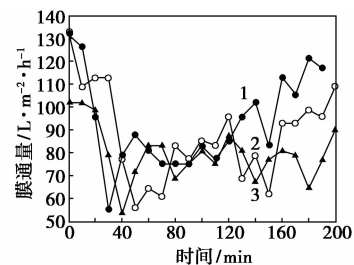
参考文献

- [1] 岳涛, 庄德安, 杨明珍, 等. 我国燃煤发电厂烟气脱硫脱硝技术发展现状[J]. 能源研究与信息, 2008, 24(3): 125-129.
- [2] 贾双, 燕路涛, 李晓云, 等. 选择性催化还原烟气脱硝技术及其在我国的应用研究[J]. 电力环境保护, 2004, 20(1): 19-21.
- [3] 王文选, 肖志均, 夏祥祥. 火电厂脱硝技术综述[J]. 电力设备, 2006, 7(8): 1-5.
- [4] 沈滨. 尿素制氨工艺在 SCR 烟气脱硝工程中的应用[J]. 中国特

实验结果表明, MWCO 最小的 CA-30 超滤膜的红霉素收率最高, 超过 99%, 且平均膜通量最大, 达到 100 L/(m²·h) 左右。原因是 CA-30 为醋酸纤维材质, 与聚偏氟乙烯和聚醚砜 2 种膜相比, 亲水性最好, 更有利于红霉素的透过。另外, PVDF-70 和 PES-150 超滤膜的膜孔较大, 蛋白等大分子物质易进入膜孔形成阻塞, 降低膜的通量。因此选择 CA-30 超滤膜作为以后实验用膜。

2.1.2 超滤的膜通量及系统稳定性

选用 CA-30 膜, 操作条件同上, 膜的通量随时间的变化情况如图 2。结果表明, 对 3 批不同的发酵液而言, 膜的通量情况基本一致。初始 40 min 内, 膜通量下降较快, 主要是料液和滤液浓度变大, 产生浓度极化, 降低过滤速率; 并且料液中蛋白等物质进入膜孔内堵塞膜通道^[8], 对膜造成污染。40 min 时达到膜通量最小值, 此时为加水点, 并向 3 批发酵液中加入相同体积的去离子水, 降低进料液的浓度, 促进红霉素透过超滤膜。结果表明, 加水后膜通量上升。60 min 以后膜通量基本稳定, 维持在 100 L/(m²·h) 左右, 原因是膜面逐渐形成凝胶层, 阻碍了进一步污染^[9-10]。膜通量维持较高的值, 表明超滤膜系统稳定运行, 满足工业生产要求。



1—UF-12; 2—UF-11; 3—UF-10

图 2 超滤膜通量随时间的变化

2.1.3 加水倍数与浓缩倍数

超滤不断进行的过程中, 浓缩液的浓度不断提高, 产生浓差极化, 降低过滤速率, 增加红霉素的

和设备安全, 2009, 26(1): 52-55.

- [5] 汪建光. 燃煤电站 SCR 脱硝技术中尿素热解和水解制氨技术对比[J]. 能源与环境, 2008, 4: 59-60.
- [6] 赵冬贤, 刘绍培, 吴晓峰, 等. 尿素热解制氨技术在 SCR 脱硝中的应用[J]. 热力发电, 2009, 38(3): 65-67.
- [7] 张亮清, 车曾轮. 微波常压法制备三聚氰酸[J]. 合成化学, 2002(2): 175-176.
- [8] 莫莉萍, 周璇, 李拥军, 等. 微波技术在现代有机合成中的应用进展[J]. 广东化工, 2004, 31(4): 44-48.
- [9] 张理平, 赵峭梅, 王俏, 等. 三聚氰酸纯度化学分析方法[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003(5): 45-47. ■