

碳酸氢铵和尿素制氨技术经济分析

彭代军

(中国大唐集团环境技术有限公司 中国大唐集团科技工程有限公司 北京 100097)

摘要: SCR脱硝技术中还原剂氨的来源主要有液氨、氨水和尿素,另有少量使用碳酸氢铵的技术方案。碳酸氢铵和尿素一样,是农业化肥,具有安全无毒的特点。通过对碳酸氢铵和尿素制氨法所使用原料的物理化学性质、制氨技术工艺、系统安全性、稳定性等作出分析,比较每种方案的技术优缺点;对制氨原料价格进行市场调查,进行经济分析。最后,对主要技术经济指标进行数据对比,得出结论。

关键词: 脱硝; 碳酸氢铵; 尿素; 氨; 技术分析; 经济分析

DOI: 10.13205/jhjgc201306018

TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS OF AMMONIA PRODUCTION WITH AMMONIUM BICARBONATE AND UREA

Peng Daijun

(China Datang Group Environment Technology Co., Ltd China Datang Group Technologies & Engineering Co., Ltd, Beijing 100097, China)

Abstract: Ammonia used as reducer for SCR technology, generally there are three methods to produce ammonia: liquid ammonia, aqueous ammonia and urea, in addition, ammonium bicarbonate method is also used in a few technology schemes. The same as urea, ammonium bicarbonate is also a fertilizer for agriculture, which is safety and non-toxic. It was analysed physical and chemical properties, process, safety, stability of ammonium bicarbonate and urea, it was also compared the advantages and disadvantages of each scheme; An investigation on raw-material prices, and a technical analysis were done. The technical and economic data were compared then giving conclusions in the end.

Keywords: denitration; ammonium bicarbonate; urea; ammonia; technical analysis; economic analysis

0 引言

通常 NO_x 包括 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 和 N_2O_5 , 其中 NO 和 NO_2 是主要的大气污染物^[1]。SCR 烟气脱硝技术是世界上最成熟的脱硝技术之一,在我国已得到广泛的应用。在脱硝系统中,还原剂是很大的消耗品,其消耗成本直接影响到脱硝系统的整体经济指标。目前,世界上脱硝系统最常见的还原剂有3种:液氨、氨水和尿素^[2]。

脱硝还原剂的选择一般从其物理性质、经济性和安全性方面考虑。液氨是危险化学品,随着国家对安全的日益重视,逐渐出台一系列相关的限制措施,使得电厂在用液氨时会在审批、工期、占地等诸多方面受到越来越多的制约,投运后通过环保验收的程序也较为繁琐。

液氨、氨水作为氨基还原剂,虽然价格低廉,但

其致命的缺点是毒性、挥发分及恶臭^[3]。作为无危险的制氨原料,尿素具有与液氨相同的脱硝性能,是绿色肥料、无毒性,使用安全,因而没有法规限制,并且便于运输、储存和使用。在一些重点区域和离居民区较近的城市电厂,SCR脱硝采用尿素为还原剂已有了越来越多的应用,尿素作为液氨与氨水的替代产品越来越多地用于烟气脱硝工程^[4]。

尿素制取还原剂氨通常有两种方法:热解和水解。由于热解在投资及运行管理等方面的优势,当前电厂的还原剂越来越多倾向于采用尿素热解技术。在国际上,利用尿素为原料对分解产物进行工业应用已有数十年的历史^[5]。尿素热解脱硝系统由脱硝反应分系统、尿素制备输送分系统、尿素热解分系统、管路分系统四部分构成^[6]。

另外,目前脱硝市场上还有采用碳酸氢铵为原料

作为 SCR 烟气脱硝还原剂的技术方案。从安全性的角度考虑,碳酸氢铵与尿素类似,也是无危险的制氨原料。下面从技术与经济两个方面对碳酸氢铵和尿素制氨进行分析。

1 技术分析

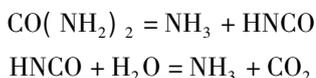
通过对尿素和碳酸氢铵的基本物理性质、化学反应原理、制取氨气技术工艺流程等作出对比,分析两种原料制氨方法的技术优缺点。

1.1 尿素热解制氨技术分析

1.1.1 尿素基本性质

尿素的分子式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 亦称脲, 分子量 60.06, 无色或白色针状或棒状结晶体。工业或农业品为白色略带微红色固体颗粒, 无臭无味, 密度 1.335 g/cm^3 , 熔点 $132.7 \text{ }^\circ\text{C}$, 溶于水、醇, 不溶于乙醚、氯仿。呈微碱性, 可与酸作用生成盐。对热不稳定, 加热至 $150 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 将脱氨成缩二脲, 若迅速加热将完全分解为氨气和二氧化碳。

尿素热解主要反应式:



尿素在低温下的分解过程复杂且产物众多^[7-8]。尿素热解反应推进率随温度升高而增大, 温度越高, 尿素分解越彻底, 故高温是获得高 NH_3 转化率的必要条件。

1.1.2 尿素热解制氨工艺

尿素热解系统主要的工艺流程为固体尿素经溶解配置成约 50% 左右的尿素溶液, 经喷枪喷入热解炉中, 在高温下分解为 NH_3 。热解需要的热量来源于经过加热器加热后的热一次风, 稀释风机输送来的稀释空气与分解得到的氨混合成为氨浓度小于 5% 的氨/空气混合气, 经氨气喷射格栅 (AIG) 喷射入烟气系统中^[9-10]。

通常认为, 在把配置好的尿素溶液喷入热解炉后, 首先发生的是水的蒸发, 然后是固体尿素的融化并分解成氨气 (NH_3) 和异氰酸 (HNCO)^[11]。

尿素热解工艺流程如图 1 所示。

典型的尿素热解法制氨系统包括干尿素储藏间、斗式提升机、尿素溶解罐、尿素溶液给料泵、尿素溶液储罐、循环/传输装置、计量和分配装置、背压控制阀、热解炉 (内含喷枪)、电加热装置及控制装置等。

袋装尿素储存于干尿素储藏间, 由斗式提升机输送到溶解罐里, 用去离子水将干尿素溶解成约 50%

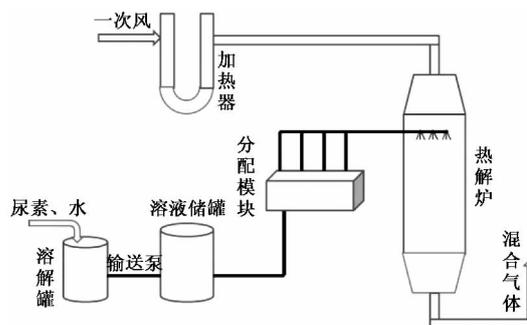


图 1 尿素热解制氨工艺流程

Fig. 1 Process diagram of thermal decomposition of urea

质量浓度的尿素溶液, 通过尿素溶液给料泵输送到尿素溶液储罐; 尿素溶液经由循环/传输装置、计量与分配装置、雾化喷嘴等进入热解炉, 从锅炉空气预热器抽取的一次风进入电加热装置加热后进入热解炉。雾化后的尿素液滴在热解炉内分解, 生成 SCR 脱硝系统所需的还原剂 NH_3 , 分解产物经由氨喷射系统 (AIG) 进入烟气脱硝系统。

1.2 碳酸氢铵制氨技术分析

1.2.1 碳酸氢铵基本性质

碳酸氢铵分子式 NH_4HCO_3 , 简称碳铵, 又称重碳酸铵, 分子量为 79, 含氮 (N) 量 17% 左右。溶解度 (水) 11.9 g/100 mL ($0 \text{ }^\circ\text{C}$)。纯品为白色粉末状结晶体, 工业用品略发灰白, 并有氨味。碳酸氢铵一般含水量 5% ~ 6%, 易潮解, 易结块。温度在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下还比较稳定, 温度稍高或产品中水分超过一定的标准, 碳酸氢铵就会分解为氨气和二氧化碳, 气体逸散在空气中。碳酸氢铵的溶解度比其他固体氮肥都小, 但较易溶于水, 其本身为生理中性速效氮肥, 是固体氮肥中含氮量最低的一个品种。

碳酸氢铵分解主要反应式:



1.2.2 碳酸氢铵湿法制氨工艺

碳酸氢铵湿法制氨工艺流程如图 2 所示。

$90 \text{ }^\circ\text{C}$ 碳酸氢铵溶液经过升压后进入热解炉的雾化喷嘴逆流喷出, 碳酸氢铵雾滴在从下向上流动的高温烟气的加热作用下分解出氨气, 残余的碳酸氢铵溶液在热解炉底部汇集后通过循环泵回到溶解池, 反复循环利用; 氨气随空气流入到缓冲罐, 随后进入氨气空气混合器, 被稀释到一定浓度后通过喷氨格栅进入 SCR 反应器^[12]。

该技术采用 50% 碳酸氢铵溶液为原料, 耗水量大, 每生产 1 kg 氨气, 需要溶解水 4.65 kg, 采用尿素

- [J]. 环境工程 2008 26(S1):200-202.
- [8] Turner D Michael , Laurence L Robert , Conner W Curtis. Microwave radiation ' s influence on sorption and competitive sorption in zeolites[J]. AICHE Journal ,2000 ,46(4) : 758-768.
- [9] Zaher Hashisho , Mark Rood. Microwave-swing adsorption to capture and recover vapors from air streams with activated carbon fiber cloth [J]. Environmental Science and Technology ,2005 ,39 (17) : 6851-6859.
- [10] Ania C O , Parra J B , Menendez J A , et al. Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons [J]. Microporous and Mesoporous Materials ,2005 ,85:7-15.
- [11] 李惠民. 载苯活性炭微波辐照再生方法的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学 2005.
- [12] Cherbanski R , Molga E. Intensification of desorption processes by use of microwaves: An overview of possible applications and industrial perspectives [J]. Chemical Engineering and Processing , 2009 ,48: 48-58.
- [13] 马双忱 金鑫 姚娟娟 等. 微波辐照活性炭床烟气脱硝实验研究[J]. 化学学报 2011 69(18) :2179-2184.
- [14] Kong Y , Cha C Y. Reduction of NO_x adsorbed on char with microwave energy [J]. Carbon ,1996 ,34(8) : 1035-1040.
- [15] Chang Yunfeng , Angel Sanjurjo , Jon G , et al. Microwave-assisted NO reduction by methane over Co-ZSM -5 zeolites [J]. Catalysis Letters ,1999 ,57:187-191.
- [16] 唐军旺. 微波辐射下 NO 转化的研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 2001.
- [17] 马双忱 金鑫 王梦璇 等. 微波辐照载催化剂活性炭床除烟气中 NO 的实验研究[J]. 中国科学 2011 41(12) :1606-1611.
- [18] Hu F , Zeng G H , Li H Q , et al. Microwave catalytic conversion of SO₂ and NO_x over Cu/zeolite [J]. Energy Science and Technology ,2011 ,1(2) : 21-28.
- [19] Zhang Xunli , Hayward O David , Lee Colleen , et al. Microwave assisted catalytic reduction of sulfur dioxide with methane over MoS₂ catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental ,2001 ,33:137-148.
- [20] 马双忱 赵毅 马宵颖 等. 微波诱导催化还原脱硫脱硝实验研究[J]. 中国电机工程学报 2006 26(18) :121-125.
- [21] 马双忱 靳义净 金鑫 等. 烟气共存成分对微波辐照活性炭同时脱硫脱硝的影响研究[J]. 燃料化学学报 2011 39(6) :460-464.
- [22] Tai Huashan , ChihJu G Jou. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat phenol [J]. Chemosphere ,1999 ,38(11) : 2667-2680.
- [23] Hideaki Takashima , Martin Karches , Yoshinori Kanno. Catalytic decomposition of trichloroethylene over Pt-Ni-catalyst under microwave heating [J]. Applied Surface Science ,2008 ,254: 2023-2030.
- [24] Opperman S H , Brown R C. VOC emission control with polymeric adsorbents and microwave desorption [J]. Pollution Engineering , 1999 ,31: 58-60.
- [25] Cha C Y , Carlisle C T. Microwave process for removal and destruction of volatile organic compounds [J]. Environmental Progress ,2001 ,20(3) : 145-150.
- [26] 曹晓强. 活性炭吸附-微波解吸-催化燃烧处理含甲苯废气研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学 2008.
- [27] 侯晨. 有机废气的微波催化热解技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学 2009.
- [28] 廖建波, 卜龙利, 张钰彩 等. 微波辐照下碳化硅与沸石负载氧化铜催化剂协同去除甲苯的实验研究[J]. 环境科学学报 , 2011 31(11) :2416-2422.

作者通信处 吕丽 100191 北京市海淀区花园北路35号西楼 防化研究院
E-mail shxllv@163.com

2012-12-13 收稿

(上接第73页)

- [3] 李文艳 范永林 张强. 碳酸氢铵用于 SCR 脱硝的试验研究 [J]. 热力发电 2010 39(5) :27-30.
- [4] 杜成章 刘诚. 尿素热解和水解技术在锅炉烟气脱硝工程中的应用[J]. 华北电力技术 2010(6) :39-41.
- [5] Peter M Schaber , James Colson , Steven Higgins , et al. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel [J]. Thermochemica Acta ,2004 424: 131-142.
- [6] 王伟 沈凯 黄亚继. 定费用时尿素热解脱硝系统的可靠性研究[J]. 环境工程 2012 30(1) :135-138.
- [7] 吕洪坤 杨卫娟 周俊虎 等. 尿素溶液高温热分解特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报 2010(30) :35-40.
- [8] Sung Dae Yim , Soo Jean Kim , Joon Hyun Baik , et al. Decomposition of urea into NH₃ for the SCR process [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research ,2004 ,43: 4856-4863.
- [9] 中国大唐集团环境技术有限公司. 一种应用于 SCR 脱硝的尿素热解反应器: 中国 ,CN202849079 U [P]. 2013. 04. 03.
- [10] 中国大唐集团环境技术有限公司. 一种应用于尿素热解制氨系统的新型喷枪: 中国 ,CN202849078 U [P]. 2013. 04. 03.
- [11] Vahid Ebrahimian , Andre Nicolle , Chawki Habchi. Detailed modeling of the evaporation and thermal decomposition of urea-water solution in SCR systems [J]. American Institute of Chemical Engineers AIChE J ,2012 58: 1998-2009.
- [12] 叶力平 翁卫国. 用于烟气脱硝的碳酸氢铵湿法制氨工艺及系统: 中国 ,CN 101829486 A [P]. 2010. 09. 15.
- [13] 西安热工研究院有限公司. 一种碳酸氢铵热解制氨系统: 中国 ,CN 201793380 U [P]. 2011. 04. 13.
- [14] 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.

作者通信处 彭代军 100097 北京市海淀区紫竹院路120号中国大唐集团环境技术有限公司
电话 (010) 58389507
E-mail densenpeng@vip.qq.com

2013-03-07 收稿