

烟气脱硝用尿素水解的计算与中试

摘 要：针对烟气脱硝用尿素水解反应体系，依托已搭建的尿素水解中试试验台，在建立水解反应平衡常数和 NH3-CO2-H2O-CO(NH2)2 四元体系相平衡计算方法的基础上，利用 ASPEN 软件建立模型来计算反应器的产氨能力，与装置实际运行结果进行对比。结果表明，设计的尿素水解反应装置运行参数与计算结果一致，模型建立和计算方法可行，控制工况 150℃、0.6MPa 时，尿素溶液浓度越高反应器产氨能力越大，出口气 H2O 含量越少，装置经济性较高，符合理论计算。

关键词：火电厂脱硝还原剂；尿素水解；氨气；中试试验

中图分类号：文献标识码：

0 引言

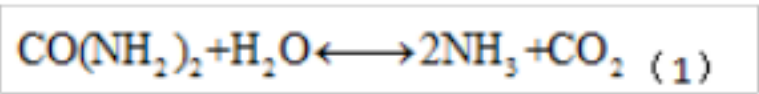
据中电联月报统计，截至 2016 年 3 月末，全国 6000 千瓦及以上电厂火电装机容量 10.1 亿千瓦。预计到 2020 年，我国火电装机容量将有可能超过 12 亿千瓦。其中，减少燃煤电厂的 NOx 排放对环境造成的污染问题，将越来越受到重视。随着环保行业的制度约定愈加严格，对液氨潜在的危险性进行了规定，燃煤电厂脱硝用尿素水解制氨技术作为一个脱硝还原剂制备方法已经受到普遍关注。

由于国内技术的欠缺，电厂基本直接采购国外 U2A 尿素水解制氨反应器，近年来国内某些机构研发了自主知识产权的尿素水解反应器。但因为技术的保密性和水解反应器的使用限制性，公开的资料几乎没有。为了填堵这一技术空白，2012 年以来，以“千人计划”海外专家为课题负责人的科研团队开展尿素水解技术攻关，通过理论计算初步设计水解反应工艺和水解反应器参数，搭建燃煤电厂脱硝用尿素水解制氨中试试验台，分析操作温度、操作压力、质量流量等对尿素水解率和产氨量的影响，验证设计方案和理论计算方法的适用性，从而开发出一套拥有完全自主知识产权与多项国家发明专利的尿素水解制氨工艺 [1-5]。

本文首先在建立尿素水解反应平衡常数（假设遵循尿素合成过程的反应平衡常数）和 NH3- CO2 -H2O- CO(NH2)2 四元体系相平衡计算方法的基础上 [6-9]，采用 PR 状态方程结合修正的 UNIQUAC 模型，利用 ASPEN 软件模拟计算，不仅验证了方法的可行性，还在搭建的中试试验台上对脱硝用尿素水解工艺进行试验模拟，优化反应控制因素和条件，获得较高的尿素水解转化率和较高的装置产氨能力。

1 理论计算方法

尿素水解制氨的基本原理如下：



不同于尿素合成工艺中冷凝液的深度水解工段，脱硝单元的尿素水溶液浓度更高，普遍使用 40%、50% 的重量比，属于高浓度尿素水解过程。而尿素合成单元的尿素水解浓度仅约 0.003 ~ 0.006mol/ kg[10]，NH3、CO2、Urea 的含量分别为 3.5-5.5%、2-3%、0.4-2%，属于低浓度尿素水解，是一个反应精馏过程，其化学反应的相平衡计算模型 [11] 和 NH3-CO2-H2O-CO(NH2)2 四元体系液相热力学行为 [12-16] 已有不少深入研究。

显然，深度水解的低浓度精馏过程相平衡计算方法不适用于高浓度的尿素水解体系，而高浓度的尿素水解平衡计算又鲜见报道。

1 尿素水解热力学计算

尿素水解作为尿素合成反应的逆过程，其研究方法可借鉴已相对成熟的尿素合成体系研究理论 [17-19] 。

1.1 反应平衡常数

反应平衡常数 K 是模拟计算的关键参数，与压力、组成无关，仅仅是温度的函数，当过程前后热容没有明显变化时，如式 (2)：

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (2)$$

由此认为，应该可以借鉴低浓度尿素水解过程的平衡常数。但是，低浓度尿素水解过程是在水解反应进行的同时，还伴随有氨和 CO₂ 弱电质的电离平衡，以及氨和 CO₂ 之间的化学反应。低浓度尿素水溶液平衡体系属于弱电解质溶液相平衡状态，静电力项在求取低浓度活度系数时起主要作用。

所以，尿素合成工艺冷凝液尿素水解的平衡体系热力学计算不适用于脱硝用尿素水解平衡体系，而合成工段的尿素浓度较高，不同尿素生产工艺的温度为 180-210 和压力在 13-24MPa 的范围内，属于非电解质溶液相平衡状态，可以参考尿素合成过程中的平衡常数计算 [20-23]，也可由试验数据拟合得到，如 (3) 式：

$$K_a(T) = \exp\left(-\frac{40676.5}{T} + 91.8792\right) \quad (3)$$
$$443.15K \leq T \leq 478.15K$$

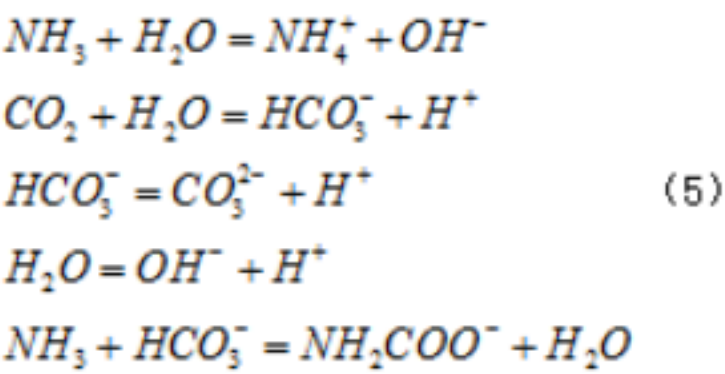
同时，使用活度系数来校正液相分子的非理想性，在求取活度系数时，静电力项忽略，忽略尿素中性分子与其他粒子间的二元相互作用，如反应平衡也可表达为式 (4)：

$$K_a(T) = \frac{(m_{NH_3} \cdot \gamma_{NH_3})(m_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2})}{m_{U_r} \cdot \gamma_{U_r} \cdot a_w} \quad (4)$$

其中：mi 是各组分的质量浓度， 是各组分的活度系数， w 是水的活度。

1.2 四元体系相平衡

四元体系相平衡计算十分复杂，应考虑到各组分的电离平衡，目前没有较为准确的方法可以获得。低浓度的尿素水解过程电离反应式有 [24-26]：



系统涉及较多组分，气相 3 组分：水、氨、CO₂ 之间的平衡液相涉及 10 个组分：尿素水解反应、氨和 CO₂ 电离平衡、甲铵离子生成的平衡反应。

本文通过 Edwards 模型获得三元体系的活度系数，并在液相增加一个尿素水解约束方程，获得四元体系的相平衡计算。

1.3 尿素水解率

尿素水解是一个可逆过程，当温度低于 60℃ 时，几乎不发生水解反应，随着温度升高，水解速率加快，当温度达 80℃ 时，1h 内尿素的水解量仅为 0.5%，110℃ 时 1h 内可增加到 3%，当加热溶液温度高于 130℃ 时，尿素会直接水解为氨和二氧化碳 [27]，当达到平衡时，最终尿素浓度取决于停留时间和温度。

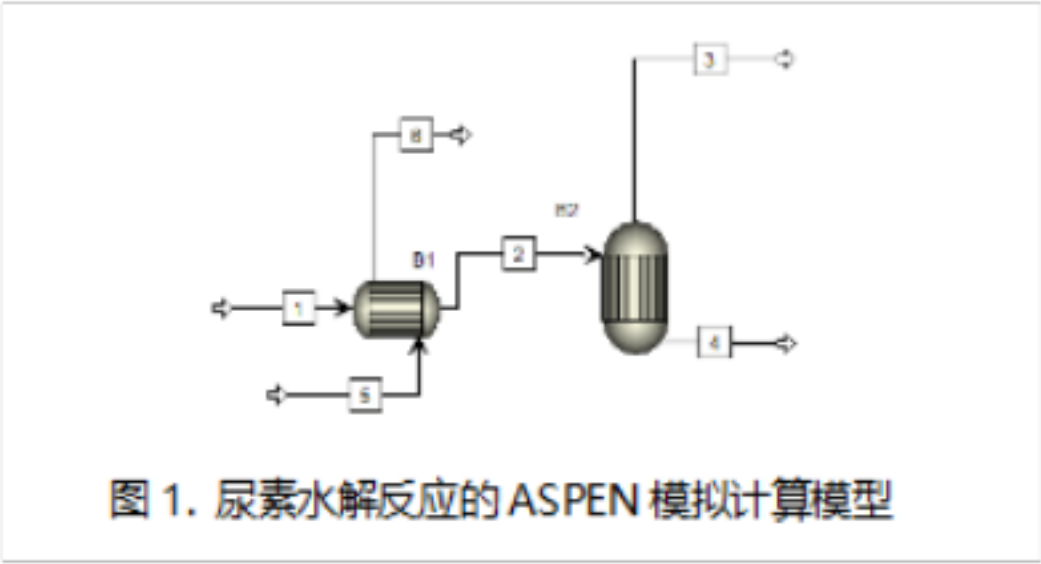
尿素水解率的表达式如下：

$$\frac{U_e}{U_0} = \frac{1}{(1+k\tau)^n} \tag{6}$$
$$K = 1.076 \times 10^{12} e^{\left(-\frac{13677}{T}\right)}$$

其中，U_e、U₀ 分别是反应前初始的和反应后最终的尿素浓度，mg/L；τ 是尿素溶液在反应器中的停留时间，min;n 是水解反应器级数；k 是尿素水解反应的速度常数；T 是水解反应温度。

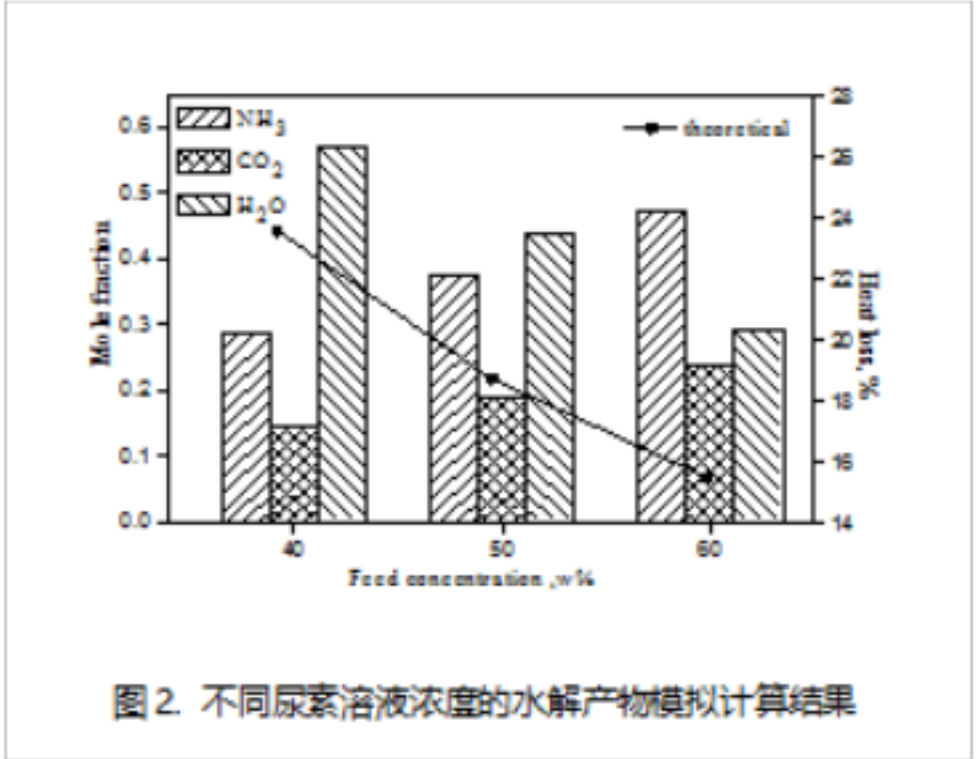
2 模型建立与模拟

在尿素水解热力学计算的基础上 [28-29]，结合尿素水解反应模型和反应动力学模型 [30-32]，采用 ASPEN 进行流程模拟计算，将 HYSYS 工艺计算得到的各个操作点物性参数，导入 HTRI 进行反应器和换热器的计算和选型，如图 1 所示。



如图 1 所示，重量比为 50w% 的尿素水溶液作为物流（1）在换热器 B1 中与 180℃、1.0MPa 的水蒸汽（5）进行换热，尿素水溶液的温度提高到 60℃ 后，作为水解反应器 B2 的进料物流（2），进入 150℃、0.6MPa 的反应器发生尿素水解反应，产品气（3）主要组分为 NH₃、CO₂、H₂O。

图 2 给出了不同进料浓度下，水解产物中各组分的摩尔浓度及反应器热功率的模拟计算对比结果。可以看出，随着尿素溶液浓度的提高，水解产物中组分 NH_3 浓度增加，组分 H_2O 浓度降低，产氨的单位能耗减小。当进料尿素溶液浓度由 50w% 提升到 60w% 后，产品气中组分 NH_3 的摩尔分率由 0.37 提升到 0.47，组分 H_2O 的摩尔分率由 0.43 降低到 0.28。由于产品气中组分 H_2O 浓度降低，不仅可以减少反应液中多余水分蒸发所吸收的汽化潜热，同时也降低了反应器加热蒸汽的耗量，于是能有效地提高尿素水解反应器的经济性。



3 中试试验

3.1 中试反应器系统

中试装置运行，尿素水溶液的配制由配制系统完成，控制水溶液中尿素的浓度。中试试验过程的原料采用袋装尿素，总氮含量 46.3%，缩二脲含量 0.9%，水 (H_2O) 分 0.5%，满足国标 GB2440-2001 要求。

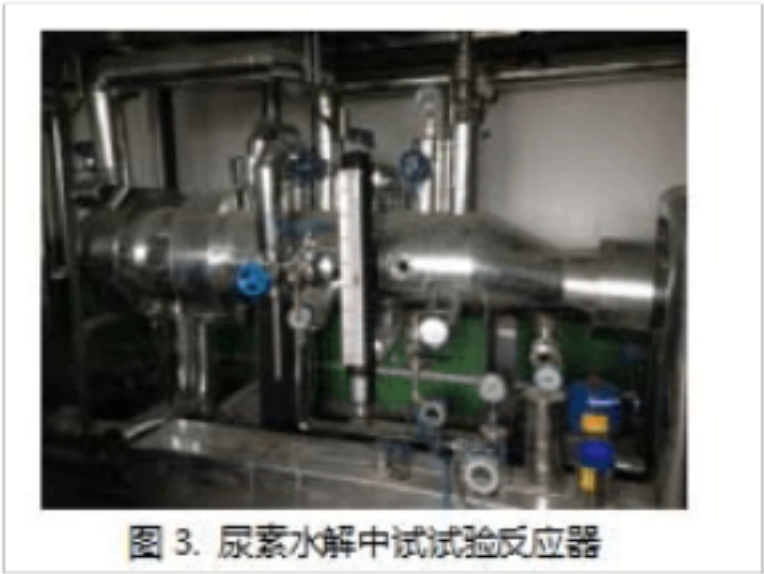


图 3 所示尿素水解中试装置的工艺流程为：疏水箱中的软化水通过给水泵一路送入尿素溶解罐中与尿素颗粒混合以制备尿素溶液，另一路经过换热器预热后送入电锅炉中产生高温蒸汽。尿素溶液由给料泵送入水解反应器中，发生水解反应生成氨气，反应所需热量由来自分气缸中的流动蒸汽提供，蒸汽放热变为饱和水经换热器降温后回到疏水箱。气相产物经反应器顶部排出。反应残液送往废水箱进行后处理。

装置采用定压运行，连续进料，加热蒸汽流量和产品气流量由安装在管道上的质量流量计实时记录。当反应体系达到平衡状态后，加热蒸汽流量和产品气流量保持稳定，水解反应器气相温度则逐渐降低直到稳定。

3.2 产品气分析

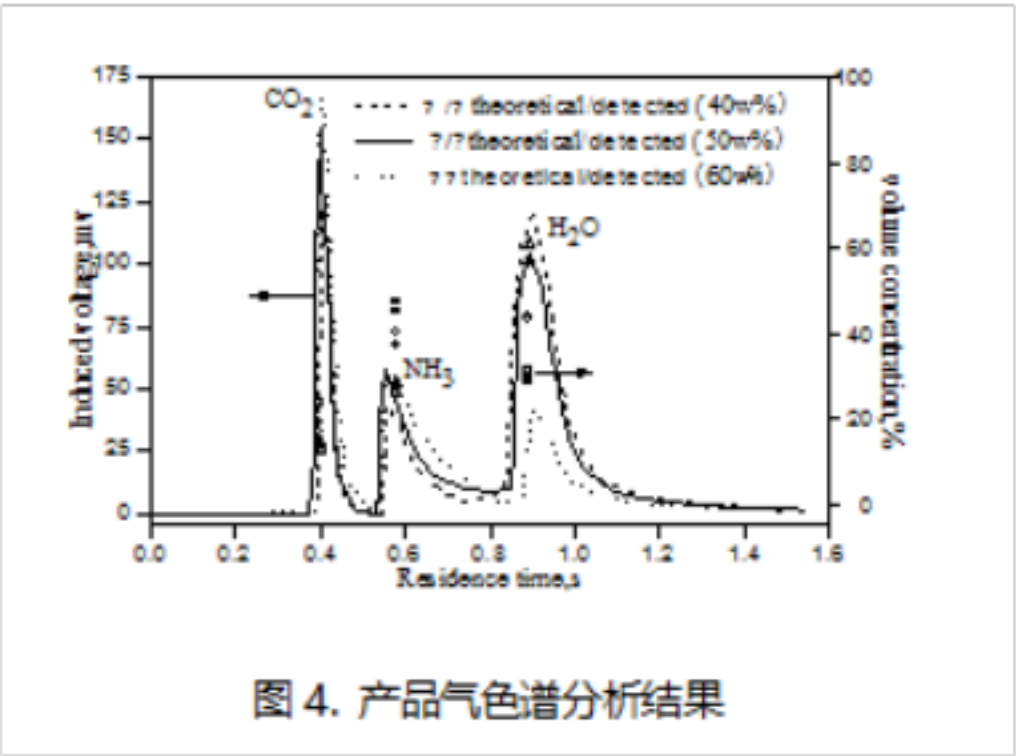


图 4. 产品气色谱分析结果

出口产品气利用在线色谱仪进行成分分析，如图 4 所示，随着进料尿素溶液质量浓度的提高，尿素水解产物中 NH_3 和 CO_2 的组分浓度上升，而 H_2O 的组分浓度下降，与模拟研究得到的结论一致，检测结果符合装置的反应设计要求。

3.3 系统物料平衡和热量平衡

为了进一步的修正工艺设计和计算方法，对反应器换热面积、反应器尺寸、进料速度、蒸汽发生器功率等设计参数进行校核，以装置运行期间的某次试验数据为例，分析尿素水解装置的物料平衡和热量平衡。

其中，物料平衡是通过安装在尿素水解反应器进料入口和产品气出口处的质量流量计，在维持反应器内液位恒定时，检测获得的流量数据进行体系物料平衡的校核。而尿素水解反应器内的热量平衡，主要包括工质吸热量、蒸汽放热量、加热盘管导热量之间的平衡。加热蒸汽参数为 1.0MPa、180，在盘管内流动并释放出汽化潜热，经管壁导热给反应器内尿素溶液，尿素溶液的吸热过程可简化为沸腾换热处理。加热盘管内蒸汽放热量主要指饱和蒸汽放出汽化潜热变为饱和水的热量。加热盘管外尿素溶液吸热量包含三部分：尿素溶液由进料温度到反应温度所需的热量；升温后的尿素溶液发生水解反应吸收的化学反应热；水解反应后反应器内剩余水汽化成蒸汽所吸收的汽化潜热。其中总换热量对应的换热系数由盘管内对流换热系数、盘管导热系数、盘管外沸腾换热系数三部分构成，根据检测获得的加热蒸汽流量进行反应体系热量平衡的校核，如图 5。

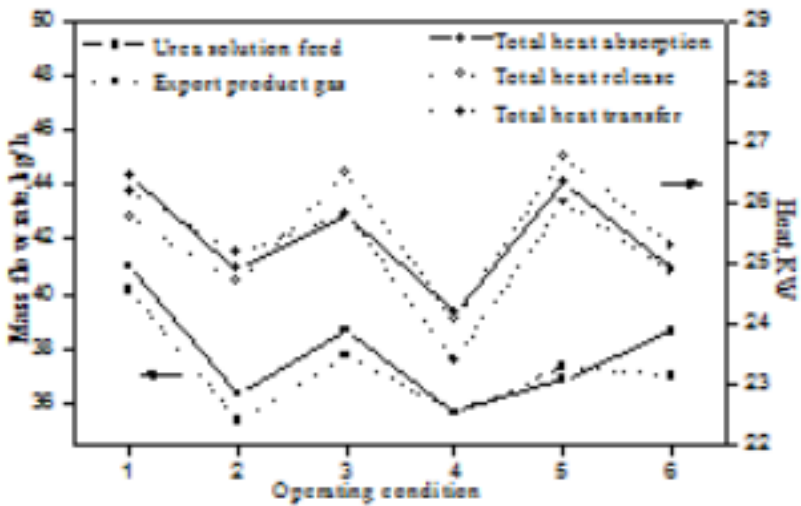


图 5 反应器物料平衡与热量平衡校核

由图可以看出，当反应体系达到平衡状态时，进出体系的物料质量相等。当反应体系达到平衡状态时，加热蒸汽放出的总热量与反应器内总吸热量相等，并且与换热系数计算得到的总换热量相等。

3.4 其他

水解反应的液相产物不是中试评价的主要目标，可以由反应器底部的取样装置进行降温降压后检测，再与相平衡计算结果进行比较，试验表明，不同进料浓度下，反应液中的尿素及其衍生物的浓度均随着操作压力的升高而减小。

4 结论

火电厂尿素水解制氨反应体系属于高浓度尿素水溶液体系，本文利用 ASPEN 软件模拟计算尿素水解过程，假设遵循尿素合成过程的反应平衡常数，进行模拟计算，获得反应器的产氨能力，用中试试验验证假设的可行性。

结果表明，假设条件在修正后是可行的，且与装置实际运行结果相符。多批次测试期间，装置最大氨气出力 9.9kg/h，最小氨气出力 13.65kg/h，与氨气出力设计值 10 kg/h 相符，装置能满足脱硝系统氨负荷变化要求和调节需求。

随着进料尿素溶液浓度的提高，水解产物中氨气浓度增大，水蒸汽浓度降低，产氨单位能耗减小。当进料尿素溶液质量浓度由 50w% 提升到 60w% 后，产品气中氨气组分体积浓度由 37.5% 提升到 48%，水蒸汽则由 43% 降低到 28%。减少过量的水消耗的汽化潜热造成的能量损失，不仅可以提高进料浓度，降低过量水分吸热能耗，也将有益于降低水解工艺的运行成本。

从动力学来说产氨速率也是影响水解制氨工艺运行成本的另一个重要因素。随着进料浓度的增加，平衡状态下反应液中尿素浓度上升，相同产氨速率需求的操作温度下降，从而降低了系统能耗，并提高了装置变负荷的响应能力，有益于提高水解装置的经济性，为下一步开发烟气脱硝用尿素水解制氨工艺设计和水解反应器设备研制提供基础参数。

目前，尿素水解制氨技术已经成功应用于华能烟台发电有限公司、国电龙华延吉热电有限公司和华能左权电厂，已投运设备运行稳定，主要参数达到行业内先进水平。