



ADC 废水中尿素的水解动力学研究

陈 侠, 白凤霞, 庞 腾, 肖云天
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘 要: 为了达到偶氮二甲酰胺(ADC)生产废水零排放处理的目的,研究了 ADC 废水中尿素的水解动力学,并通过模拟 ADC 体系($\text{Urea} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$),考察温度、pH、 NH_4Cl 及 NaCl 的质量浓度对尿素水解的影响及其动力学方程和参数. 研究表明:升高温度和酸性条件(降低 pH)下会促进尿素的水解. NH_4Cl 质量浓度的提高会抑制尿素的水解,而 NaCl 质量浓度对其影响很小.

关键词: ADC 废水; 尿素; 水解; 动力学

中图分类号: TQ110.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2019)01-0038-05

Hydrolysis Kinetics of Urea in ADC Waste Water

CHEN Xia, BAI Fengxia, PANG Teng, XIAO Yuntian

(College of Chemical Engineering and Materials, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: In order to achieve the goal of azodicarbonamide(ADC) production wastewater zero discharge, the hydrolysis kinetics of urea in ADC waste water was studied. The influence of temperature, concentration of pH, NH_4Cl and NaCl on hydrolysis of urea and its kinetic equations and parameters were investigated in the simulation of ADC ($\text{Urea} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) system. The results show that the hydrolysis of urea is promoted by increasing temperature and acidity (pH reduction). The increase of NH_4Cl concentration can inhibit the hydrolysis of urea, while NaCl concentration has little effect on it.

Key words: ADC waste water; urea; hydrolysis; kinetics

偶氮二甲酰胺(ADC)发泡剂是目前应用范围最广,用量最大的广谱型发泡剂之一,在其生产过程中会产生大量的废水,其废水中主要含有质量分数为 4.53%的氯化铵(NH_4Cl)、质量分数为 13.14%的氯化钠(NaCl)及质量分数为 1.42%的尿素(Urea). 在浓盐废水处理方面,其处理工艺^[1]主要有:离子交换工艺、膜分离工艺和多效蒸发结晶脱盐工艺^[2-5]及机械式蒸汽再压缩技术(MVR). 因为蒸发法可以较为彻底地分离回收废水中的无机盐,所以在实际工程中应用广泛^[6].

尿素在蒸发过程中存在热水解现象,反应过程中产生的不凝性气体(主要是 CO_2 、 NH_3)会在蒸汽与加热板片表面形成一个障碍膜,该障碍膜具有良好的隔热性能,从而使传热效率降低^[7]. 实际生产中为了提

高传热效率,就需要掌握尿素在蒸发过程中的分解规律及动力学参数.

王延吉等^[8]、谭俊茹等^[9]研究了低 pH(1.7~5.0)下的尿素溶液水解规律,并给出了反应速率常数. Gentemann 等^[10]在 800~1300 K 的温度范围内研究了尿素溶液的热分解, Schaber 等^[11]利用热重分析对尿素热分解进行了研究. 文献[12]的研究体系为 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-Urea}$ 体系,对于尿素水解的研究主要体现在尿素水解制氨处理电厂废气脱硝脱硫方面. 然而,对于在 ADC 生产废水体系中的尿素分解特性还无详细的研究报道. 因此,为达到 ADC 生产废水零排放处理的目的,研究尿素在蒸发体系($\text{Urea} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$)中的水解规律是必要的. 本文主要通过模拟 ADC 废水体系,考察温度、pH、 NH_4Cl 及 NaCl

的质量浓度对尿素水解的影响及该体系下尿素的水解动力学方程和参数。

1 材料与方法

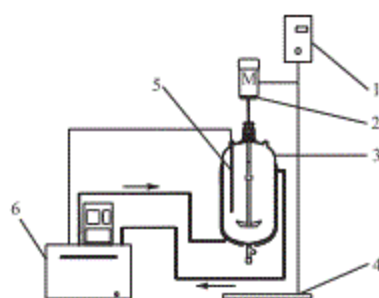
1.1 试剂与仪器

尿素、氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司;氯化铵,分析纯,国药集团上海化学试剂有限公司;浓硫酸,质量分数 98%,国药集团化学试剂北京有限公司;对二甲氨基苯甲醛,分析纯,天津市百世化工试剂有限公司。

E-11-11-008 型 752 紫外可见分光光度计,上海菁华仪器有限公司;S212-1 L 型双层玻璃反应釜,巩义市予华仪器厂;K12-CC-pilot 型高精度温度控制器,德国 Huber 公司。

1.2 实验装置

采用的反应装置如图 1 所示,装置中双层玻璃反应釜为 1 L,反应溶液的温度由高精度温度控制仪的温度探头进行测量,反应的温度由高精度温度控制仪控制在预设温度的 ± 0.02 °C 之内。



1. 调速控制面板; 2. 电动机; 3. 双层玻璃反应釜; 4. 铁架台; 5. 温度传感器; 6. 油浴装置

图 1 尿素水解动力学反应装置

Fig. 1 Sketch of urea hydrolyze dynamics experiment

1.3 模拟体系的物料组成

根据工程实际运行浓度以及 NaCl 和 NH_4Cl 共饱点以下浓度的要求确定了 NaCl 和 NH_4Cl 不同浓度范围,分为 3 个体系进行研究,具体数据见表 1。

表 1 Urea + NH_4Cl + NaCl + H_2O 体系的物料组成

Tab. 1 Composition of materials in Urea + NH_4Cl + NaCl + H_2O systems

体系	质量浓度/(g·L ⁻¹)		
	Urea	NaCl	NH_4Cl
体系 1	15.68	50	100
体系 2	15.68	100	150
体系 3	15.68	150	200

1.4 实验步骤

在双层玻璃反应釜中加入 1 L 按照表 1 配制的体系溶液,反应釜连接高精度温度控制仪。当加热到一定温度时,迅速地向反应釜内加入质量分数为 11% 的稀硫酸或 10 mol/L 氢氧化钠溶液调至所需要的 pH,此时计时即为水解反应开始时间。在尿素水解反应过程中,要不停地向反应釜中滴加稀硫酸,并用 pH 计测定溶液的 pH,以确保溶液的 pH 始终恒定。间隔一定时间取液、滴加 10 mL 对二甲氨基苯甲醛显色剂、4 mL 质量分数为 12.25% 的稀硫酸,稀释定容至 25 mL,显色时间为 10 min,然后利用对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定溶液中尿素的质量浓度,该法在尿素质量浓度 0 ~ 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好。从数据软件分析结果可以看出,相对误差低于 0.51%,中高浓度相对误差不超过 0.30%。标准偏差较低,相对标准偏差(变异系数)不超过 10%,表明方法具有较高的精密度和准确度。

1.5 尿素水解基本原理

在工业生产上,尿素的合成是由液氨和气态 CO_2 在高温高压下进行的。尿素水解是工业上尿素合成的逆反应,包括两个反应:

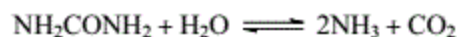


$$\Delta H_1 = -15.5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_2 = +177 \text{ kJ/mol}$$

前反应式中尿素水解生成氨基甲酸铵,反应呈现出温和的放热状态。然而在后反应式中,氨基甲酸铵进一步水解生成氨气和二氧化碳的反应则呈现出剧烈的吸热。第一步反应迅速,第二步反应会形成自由基,这些自由基可以重组形成化合物,这些化合物不太容易分解成最终的产物氨气和二氧化碳^[13]。总的反应式如下:



$$\Delta H = +161.5 \text{ kJ/mol}$$

总的来看,尿素水解生成氨气和二氧化碳的反应呈现出强烈的吸热,而且外部热量一旦停止供给,反应则会立即停止。反应液中过量的水分促进了尿素的水解反应。

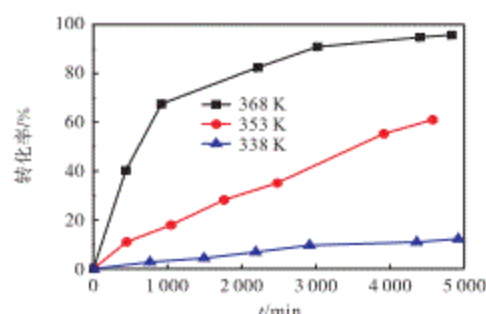
溶液中的 NH_3 不会挥发出去,在高温下,可能会有少部分的 NH_3 外泄,尿素水解产生的 CO_2 在水中的溶解度非常低,并且溶液的温度较高,可忽略溶液中 CO_2 的溶解量。因此可以通过测定溶液中的尿素浓度来确定尿素水解程度。

2 结果与讨论

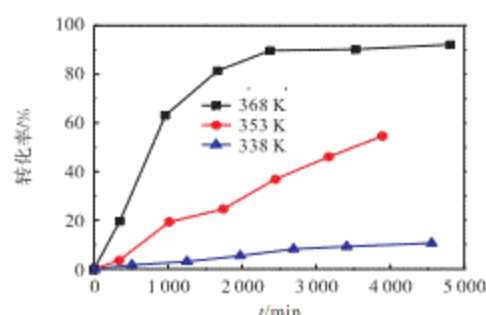
2.1 Urea + NH_4Cl + NaCl + H_2O 体系尿素水解影响因素

2.1.1 温度对不同体系尿素水解转化率的影响

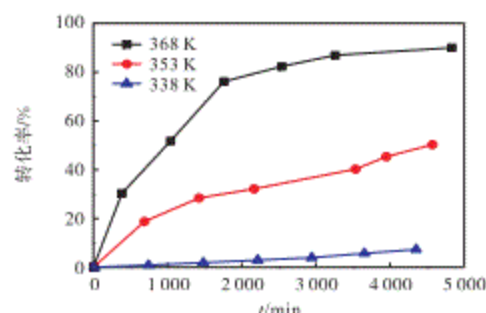
控制体系 1、2、3 的 $\text{pH} = 2.5$, 温度分别为 338、353、368 K, 考察温度对尿素水解转化率的影响, 结果如图 2 所示。此处转化率指反应物的转化质量浓度与该反应物的起始质量浓度的比值。



(a) 体系 1



(b) 体系 2



(c) 体系 3

图 2 温度对转化率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the conversion rate

由图 2 可知:随着反应时间的延长,3 个体系尿素的转化率逐步增大,对于相同的反应时间,温度越高,水解转化率越高。可见,高温有利于尿素的水解。在相同温度下(如 338 K 时),3 个体系的尿素水

解转化率会随着体系中 NH_4Cl 含量的增加而逐渐降低,即体系 1、2、3 的水解速率依次降低。这是由于 NH_4Cl 中的 NH_4^+ 对尿素水解有很强的抑制作用。而由图 3 可知,在 pH 为 2.5、温度为 338 K 时,同一反应时间、不同质量浓度的氯化钠对尿素水解转化率影响很小,产生微弱正相关的原因有可能是 NaCl 与尿素水解产生的 NH_3 、 CO_2 和水会生成碳酸氢钠和氯化铵,这使得尿素水解平衡向右移动,从而尿素的水解转化率得以提高,但是尿素的水解转化率提高幅度很小,所以不同质量浓度的氯化钠对尿素水解转化率影响很小。并且由实验可知,在其他温度和其他 pH 体系下,氯化钠的含量对尿素水解转化率影响很小,在此不再赘述,所以由图 2 可知,在相同温度下,体系 1 的转化率最高。

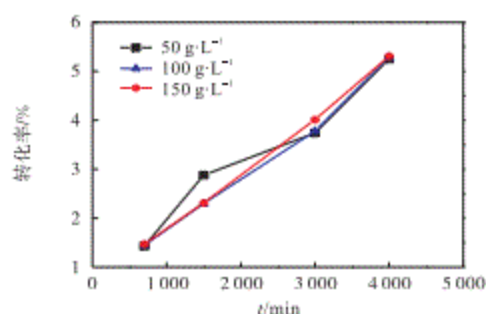


图 3 在 $\text{pH} = 2.5$ 、 $T = 338 \text{ K}$ 时,氯化钠质量浓度对尿素水解转化率的影响

Fig. 3 Effect of sodium chloride on the hydrolysis conversion of urea at $\text{pH} = 2.5$ and $T = 338 \text{ K}$

2.1.2 pH 对不同体系尿素水解转化率的影响

控制体系 1、2、3 的反应温度为 353 K, pH 分别为 2.5、7.0、9.0,考察 pH 对于尿素水解转化率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知:3 个体系,同一反应时间下,酸性条件下的转化率明显高于中性和碱性条件下的水解转化率。这是由于尿素水解是一个可逆反应,在酸性条件下,水解产生的 NH_3 会和 H^+ 反应生成 NH_4^+ ,所以尿素水解产生的 NH_3 都转化为 NH_4^+ ,提高了 NH_3 的消耗量从而促进了水解。而在中性和碱性的条件下,其他离子对尿素的水解影响基本不大,所以其水解转化率基本一致。在相同 pH 的情况下,不同体系对应的转化率呈现一定规律,都会随着 NH_4Cl 含量的增加而降低。这是由于随着 NH_4Cl 含量的增加, NH_4Cl 会提供更多的 NH_4^+ ,由反应式 $\text{NH}_2\text{CONH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$ 可知,增加 NH_4^+ ,平衡向左移动,因此抑制了尿素的水解。此外在体系

3 中,碱性和中性的水解转化率极低,原因可能是大量的铵盐呈水合氨的形式存在,抑制了中间产物氨基甲酸铵的分解,所以导致水解转化率急剧降低。

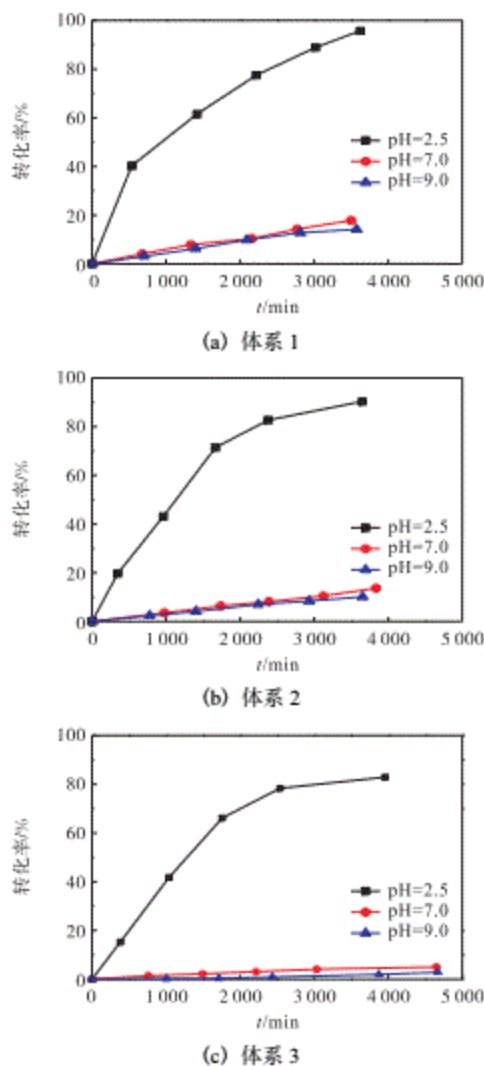


图 4 pH对转化率的影响

Fig. 4 Effect of pH on the conversion rate

2.2 Urea + NH₄Cl + NaCl + H₂O 体系下尿素的水解动力学方程及参数

2.2.1 水解速率常数 k 的测定

尿素水解是在双层玻璃反应釜中进行的,反应基本是在封闭状态下进行,因此,尿素的水解反应可以视为恒容反应,尿素水解的速率方程可以用幂函数来表示

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k'c_A^\alpha c_B^\beta \quad (1)$$

式中: r_A 是尿素的消耗速率; k' 为反应速率常数; c_A 、 c_B 分别为尿素和水在时间 t 时刻的浓度; α 、 β 分别为尿素和水的反应级数。

尿素水解过程中,水是大量存在的,且水的量远

远大于尿素的量。因此在反应中,可以忽略水浓度的变化,视为常数,将 c_B^β 并入反应速率常数 k' 中,因此速率方程可以简化为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha \quad (2)$$

对于反应中只考虑一种反应物的浓度变化,反应速率方程可以用通式(3)表示

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kf(c_A) \quad (3)$$

将式(3)简化得到式(4)

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{f(c_A)} = F(c_A) = \int_0^t k dt = kt \quad (4)$$

式(4)中 $F(c_A)$ 是各级(零级、一级、二级、三级)反应的动力学方程积分式,如果反应的反应级数选择合适,则 $\ln(c_{A0}/c_A)$ 与时间 t 的关系呈直线关系。这一方法主要特点是逐个尝试,计算量大。特别的,对于一级反应,式(4)变为

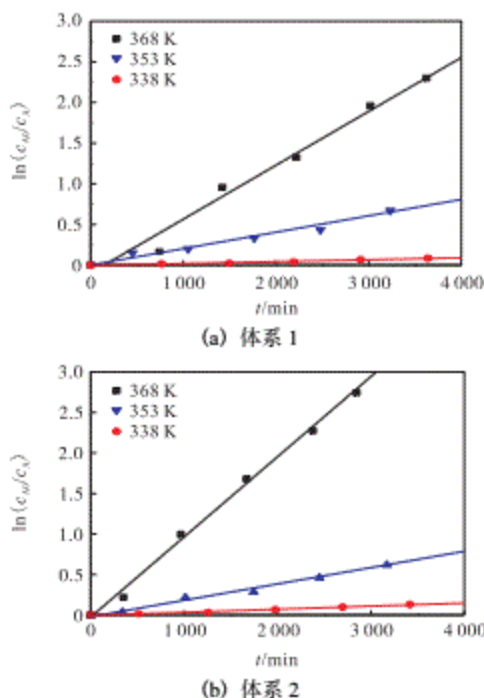
$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (5)$$

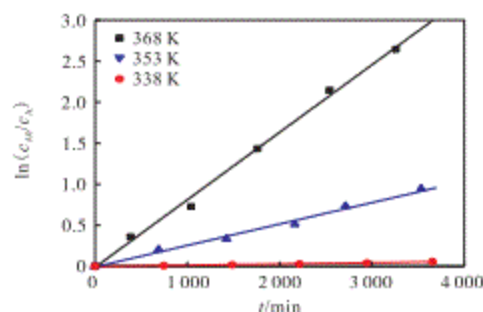
在 $0 \sim t$ 的时间区域内,对应的积分式为

$$\ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) = kt \quad (6)$$

对 $\ln(c_{A0}/c_A)$ 和 t 作图,一级反应应为一组直线,直线斜率即为 k 值。

控制体系 1、2、3 的 pH = 2.5, 水解反应温度分别为 338、353、368 K, 拟合 $\ln(c_{A0}/c_A)$ 与 t 图, 分别求解水解速率常数 k , 结果如图 5 和表 2 所示。





(c) 体系 3

图 5 $\ln(c_{A0}/c_A)$ 与 t 关系图Fig. 5 Relationship between $\ln(c_{A0}/c_A)$ and t

表 2 不同温度下尿素水解速率常数

Tab. 2 Kinetic data of urea hydrolysis at different temperature

体系	温度/K	k/s^{-1}	R^2
体系 1	338	3.93×10^{-7}	0.99
	353	3.33×10^{-6}	0.99
	368	1.10×10^{-5}	0.99
体系 2	338	6.38×10^{-7}	0.99
	353	3.37×10^{-6}	0.99
	368	1.65×10^{-5}	0.99
体系 3	338	2.57×10^{-7}	0.99
	353	4.35×10^{-6}	0.99
	368	1.37×10^{-5}	0.99

图 5 和表 2 中的反应速率常数值表明:酸性条件下,尿素在 $\text{Urea} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 体系中水解呈一级水解反应,温度对水解速率常数影响显著,338 K 尿素水解速率常数极低,尿素几乎不水解,此结论与氮肥化工设计手册上表述一致.温度升高,速率常数增大,所以高温有利于该体系下水解.

2.2.2 水解反应活化能和指前因子测定

根据阿伦尼乌斯理论,速率常数 k 和温度 T 之间的关系为

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (7)$$

式中: A 是指前因子, s^{-1} , E 是活化能, kJ/mol .

式(7)两边取对数可得

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (8)$$

以 $\ln k$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图(图 6),拟合实验数据所得直线的斜率即为反应活化能.由截距大小即可知指前因子 A .

由图 6 可得,体系 1、2、3 的尿素水解直线方程分别为

$$\ln k_1 = -10395.26/T + 16.16 \quad (9)$$

$$\ln k_2 = -13154.12/T + 24.68 \quad (10)$$

$$\ln k_3 = -16629.53/T + 34.05 \quad (11)$$

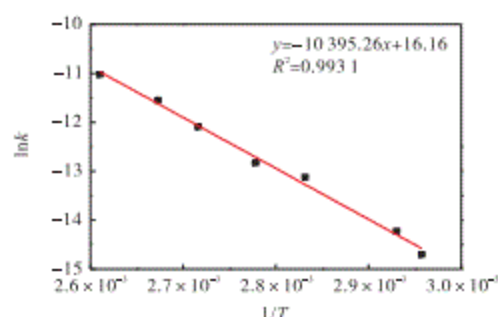
即:活化能 $E_1 = 86.43 \text{ kJ/mol}$ 、 $E_2 = 109.36 \text{ kJ/mol}$ 、 $E_3 = 138.26 \text{ kJ/mol}$;指前因子 $A_1 = 1.62 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 $A_2 = 5.23 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、 $A_3 = 6.13 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.由 2.2.1 节可知,体系 1、2、3 的尿素水解速率依次降低,所以反应活化能也依次降低,即 $E_1 < E_2 < E_3$.

体系 1、2、3 的尿素水解的反应速率方程分别为

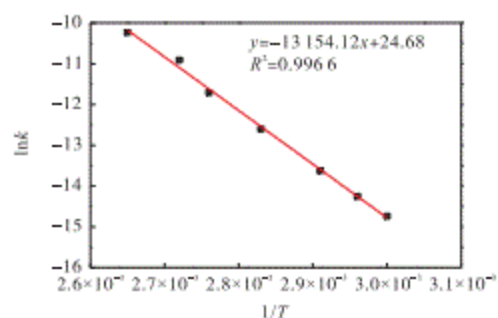
$$r_1 = -\frac{dc_A}{dt} = 1.62 \times 10^7 \exp\left(-\frac{10395.26}{T}\right) c_A \quad (12)$$

$$r_2 = -\frac{dc_A}{dt} = 5.23 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{13154.12}{T}\right) c_A \quad (13)$$

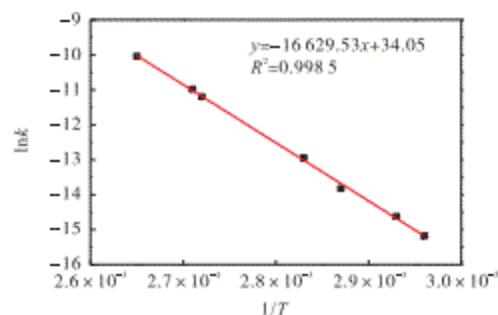
$$r_3 = -\frac{dc_A}{dt} = 6.13 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{16629.53}{T}\right) c_A \quad (14)$$



(a) 体系 1



(b) 体系 2



(c) 体系 3

图 6 $\ln k$ 与 $1/T$ 关系图Fig. 6 Relationship between $\ln k$ and $1/T$

3 结 语

本文考察了在 ADC 废水中尿素的水解规律,主
(下转第 58 页)

of an S-P containing benzotriazole derivative as additive in rapeseed oil[J]. Tribology, 2002, 22(2): 122-125.

- [8] Yan J, Zeng X, van der Heide E, et al. The tribological performance and tribochemical analysis of novel borate esters as lubricant additives in rapeseed oil[J]. Tribology International, 2014, 71: 149-157.

- [9] 卢向阳. 含氮硼酸酯极压抗磨添加剂的合成及应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.

- [10] 刘婕, 李辉, 沈虹滨. 汽车减震器油的研制[J]. 合成润滑材料, 2009, 36(4): 9-10.

- [11] 王庆日, 赵丽, 李元鸿. 车辆减震器油的研制[J]. 化学工程与装备, 2013(8): 67-70.

责任编辑: 周建军

(上接第 42 页)

要探究了 Urea + NH_4Cl + NaCl + H_2O 不同体系下对应的温度、溶液 pH 对尿素水解转化率的影响. 结果表明: 在相同温度和 pH 条件下, 尿素的水解转化率随着 NH_4Cl 含量的增加而逐渐降低, 而 NaCl 对其影响不大; 并求取了该体系 pH = 2.5 下的动力学参数及水解速率方程.

参考文献:

- [1] Lefebvre O, Moletta R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review[J]. Water Research, 2006, 40(20): 3671-3682.
- [2] Glass C, Silverstein J. Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater[J]. Water Research, 1999, 33(1): 223-229.
- [3] Kargi F, Dincer A R. Effect of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1996, 19(7): 529-537.
- [4] Zhang H, Ma X, Qu X, et al. Process study on adsorption of glycerin from saline wastewater by strong base anion resin[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2011, 5(1): 113-116.
- [5] Rengaraj S, Yeon K H, Moon S H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 87(1):

273-287.

- [6] 王丹, 蒋道利. 蒸发结晶技术在高含盐废水零排放领域的应用[J]. 中国井矿盐, 2014, 45(4): 7-10.

- [7] 梁立强. 不凝性气体对母液蒸发的影响与排除方法[J]. 有色冶金节能, 2008, 24(3): 34-35.

- [8] 王廷吉, 周萍华. 在低 pH 值下尿素水解速度规律的研究[J]. 华东地质学院学报, 1994, 17(1): 94-97.

- [9] 谭俊茹, 韩云芳. 湿法制备钴蓝颜料中尿素水解行为的研究[J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2002, 35(3): 340-344.

- [10] Gentemann A M G, Caton J A. Decomposition and oxidation of a urea-water solution as used in selective non-catalytic removal (SNCR) processes[C]//Proceedings of the 2001 Technical Meeting of the United States Section of the Combustion Institute. Oakland: The Combustion Institute, 2001.

- [11] Schaber P M, Colson J, Higgins S, et al. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel[J]. Thermochimica Acta, 2004, 424(1): 131-142.

- [12] Rahimpour M R. A non-ideal rate-based model for industrial urea thermal hydrolyser[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2004, 43(10): 1299-1307.

- [13] Jones D G. Method for converting urea to ammonia: US 5827490[P]. 1998-10-27.

责任编辑: 周建军