

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА И ОКИСЛЕНИЯ КАРБАМИДА В ВОДОКИСЛОРОДНОМ ФЛЮИДЕ

А.В. Шишкин — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0002-5431-0077. Эл. почта: andrshi@itp.nsc.ru (*для переписки*)

С.А. Алехин — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0009-0000-8850-8850. Эл. почта: alehin.as@mail.ru

М.Я. Сокол — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0003-4323-9065. Эл. почта: falke2@mail.ru

А.А. Востриков — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0001-6177-4876. Эл. почта: vostrikov@itp.nsc.ru

О.Н. Федяева — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0003-3088-5404. Эл. почта: fedyaeva@itp.nsc.ru

© 2024 г. Поступила 05.12.2023 г. Прошла рецензирование 19.12.2023 г.
Принята к публикации 19.12.2023 г.

Представлены результаты исследования превращения карбамида в водокислородном флюиде (при концентрации карбамида 0,29–0,39 моль/л, коэффициенте избытка кислорода $OR = 0,98–1,25$, мольной доле воды 70,0–91,3 %) в реакторе периодического действия при его нагреве со скоростью 1 К/мин до 873 К. Показано, что превращение карбамида протекает по механизму параллельных и последовательных реакций, включая его гидролиз, образование и разложение циануровой кислоты, окисление аммиака и продуктов разложения циануровой кислоты. Из анализа временных зависимостей температуры и давления следует, что окисление карбамида реализуется преимущественно гетерогенно на поверхности стенки реактора и Pt–Rh/Pt-термопары, введенной в центр реакционного объема. Установлено, что избыток кислорода ($OR = 1,25$) или добавление NaOH приводит к увеличению доли азота, перешедшего в N_2 , и препятствует образованию циануровой кислоты. Обсуждается влияние концентрации реагентов на соотношение маршрутов превращения карбамида и динамику тепловыделения.

Ключевые слова: карбамид, аммиак, водокислородный флюид, окисление, гидролиз.

ВВЕДЕНИЕ

Карбамид является конечным продуктом метаболизма белка у животных, поэтому входит в состав отходов биомассы (отходы животноводства и птицеводства, муниципальные стоки). Кроме того, карбамид используется в качестве удобрений в сельском хозяйстве, при производстве гербицидов и пестицидов, в мебельной промышленности, в качестве восстановителя в газоочистных установках и дизельных двигателях и антиобледенителя для самолетов. Производство карбамида в мире с 1960 по 2000 гг. увеличилось более чем в 100 раз [1], а за последние десять лет — на 23 % [2]. По степени воздействия на организм человека карбамид относится к токсичным веществам (4-й класс опасности). Для очистки сточных вод от карбамида используют электрохимическое окисление, адсорбцию, гидролиз с использованием термической обработки или ферментов, каталитическое разложение и окисление [3].

Окисление обводненных отходов в воде при параметрах выше ее критической точки ($T_c = 647$ К, $P_c = 22,1$ МПа) рассматривается в качестве одного из перспективных способов их переработки [4, 5].

При исследовании превращения карбамида в субкритической воде (автоклав, температура 383—453 К, концентрация карбамида $C_{\text{urea}} = 10\text{—}30$ мас. %, скорость перемешивания 400—1400 об/мин) установлено [6], что степень его гидролиза увеличивается с ростом температуры и скорости перемешивания, но уменьшается с ростом концентрации. Превращение карбамида при более высоких значениях температуры и давления (473—573 К, 27,5 МПа, $C_{\text{urea}} = 1,05$ моль/л) изучено с помощью ИК-спектрометра, кюветы которого изготовлены из стали 316 SS с сапфировыми окнами [7] и из Pt/Ir-сплава с алмазными окнами [8]. Для описания кинетики процесса предложена схема [8], согласно которой на первой стадии карбамид подвергается диссоциации:



а при дальнейшем гидролизе образуются CO_2 и NH_3 :



Исходя из различия кинетических констант реакций (1) и (2), авторами работ [7, 8] сделан вывод о влиянии материала и конструкции кюветы на кинетику процесса.

В работе [9] исследовано разложение карбамида в суб- и сверхкритической воде (538—651 К, 23 МПа, $C_{\text{urea}} = 0,005\text{—}0,5$ моль/л), в том числе при добавлении 5 мас. % раствора H_2O_2 , в проточном реакторе из нержавеющей стали. В отсутствие окислителя основными продуктами гидролиза были NH_4^+ и CO_2 . Выход ионов OCN^- был на порядок меньше выхода NH_4^+ и возрастал с уменьшением температуры. Максимальная степень разложения карбамида составила около 60 %. В присутствии H_2O_2 в водном растворе зарегистрированы ионы NO_3^- и NO_2^- , выход которых на порядок меньше выхода ионов NH_4^+ . Окисление карбамида в сверхкритической воде (834—943 К, 25 МПа, $C_{\text{urea}} = 10$ мас. %) изучали в работе [10] с использованием проточного реактора, изготовленного из сплава Inconel 625. Коэффициент избытка кислорода (OR — отношение количества кислорода в системе к необходимому для полного окисления всех органических ее компонентов) варьировали в интервале 0,93—1,11. С ростом температуры уменьшалось количество NO_3^- , NH_3 , N_2O и возрастало количество CO_2 и N_2 . При $T > 923$ К карбамид полностью окислялся до N_2 , CO_2 и H_2O .

При термогравиметрическом анализе разложения карбамида в среде N_2 [11] и Ar [12] (нагрев со скоростью 10 К/мин) установлено, что основное количество NH_3 , HNCО и CO_2 (ок. 65 %) выделяется в интервале 413—513 К, то есть после плавления карбамида ($T_{\text{пл}} = 406$ К [13]). При $T \geq 563$ К потеря массы составляет 21 % и, в основном, соответствует выделению в газовую фазу HNCО (максимум при ~623 К) при разложении циануровой кислоты [12]. По данным [11] карбамид полностью разлагается к 823 К, а по данным [12] — к ~723 К. Сравнения результатов [6,11,12] показывает, что наличие воды в реакционной смеси снижает температуру начала разложения карбамида.

Из анализа литературных данных также следует, что на гидротермальное превращение карбамида оказывают влияние не только состав реакционной смеси, температура и время реакции, но и состав конструкционных материалов и геометрия реактора. Последнее, по-видимому, является следствием

протекания гетерогенных реакций разложения карбамида и окисления аммиака [8,14–17].

Цель данной работы — выявление особенностей гидролиза и окисления карбамида в $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -флюиде при равномерном нагреве реактора до 873 К. Выбор карбамида в качестве объекта исследования обусловлен тем, что он является одним из простейших органических соединений, содержащих группу NH_2 . Поскольку амиды и амины входят в состав отходов биомассы, необходимо понимание особенностей их превращения в $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -флюиде на каждом из этапов реализации процесса, включая стадию нагрева до рабочей температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали карбамид марки «ч. д. а.», аммиак водный марки «ос. ч.», гидроксид натрия марки «ч. д. а.», кислород (99,95 об. %) и дистиллированную воду.

Опыты проводили в трубчатом реакторе (внутренний диаметр 30 мм, толщина стенки 15 мм, объем 67 см³), изготовленном из нержавеющей стали 12Х18Н10Т [18]. Внутреннюю поверхность реактора предварительно пассивировали в $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -флюиде при 893 К. Схема реактора показана на рис. 1 (см. цв. вкладку). Нагрев реактора 1 осуществляли в трубчатой печи сопротивления. Скорость нагрева регулировалась термопрограмматором, оснащенный ПИД регулятором и хромель-алюмелевой термопарой 2. Температуру реактора также контролировали двумя хромель-алюмелевыми термопарами 3. Температуру реакционной смеси измеряли Pt—Rh/Pt-термопарой 4 (тип S), помещенной в двухканальную корундовую трубку 5. Для измерения температуры реакционной смеси использовали нихросил-нисилую термопару (тип N). Давление реакционной смеси измеряли преобразователем давления СДВ-И (АО «НПК ВИП», Россия) 6, закрепленном на запорном вентиле 7. Погрешность измерения температуры и давления составляла $\pm 1,5$ К и $\pm 0,15$ МПа соответственно.

Реагенты вводили в реактор через регулировочный вентиль 8, снабженный резиновой шайбой 9. Воду и водные растворы вводили в реактор с помощью шприца. Количество введенной воды и растворов определяли взвешиванием шприца на электронных весах с точностью до 1 мг до и после введения. Количество введенного в реактор O_2 определяли по разнице давления до и после введения. Холодные объемы системы V_c предварительно заполняли дистиллированной водой в расчетном количестве следующим образом. При комнатной температуре в реактор через резиновую шайбу 9 (рис. 1) с помощью шприца вводили определенный объем ($V_c + 0,2$ см³) дистиллированной воды. Затем реактор нагревали до 403 К и выдерживали в течение 45 мин. За это время холодные объемы реактора заполняются сконденсировавшейся водой, а в прогретаемом объеме реактора остается 0,2 см³ воды. После этого реактор охлаждали до 303 К.

Порядок введения реагентов в реактор аналогичен [18]. Реагенты вводили при 303 К последовательно. В опыте 1 в реактор вводили заданное количество раствора карбамида ($C_{\text{urea}} = 48,6$ мас. %). В опытах 2 и 3 сначала вводились заданное количество раствора карбамида, а затем O_2 . В опыте 4 вместо раствора карбамида вводили водный раствор NH_3 ($C_{\text{NH}_3} = 18,8$ мас. %) и затем O_2 . Последовательность введения реагентов в опытах 5–7 была аналогична опытам 2 и 3. В опыте 8 сначала вводили раствор NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 26,6$ мас. %), затем раствор карбамида и кислород. Условия опытов приведены в табл. 1.

**Вкладка к статье А.В. Шишкина, С.А. Алехина, М.Я. Сокол,
А.А. Вострикова, О.Н. Федяевой «Особенности гидролиза и окисления
карбамида в водокислородном флюиде»**

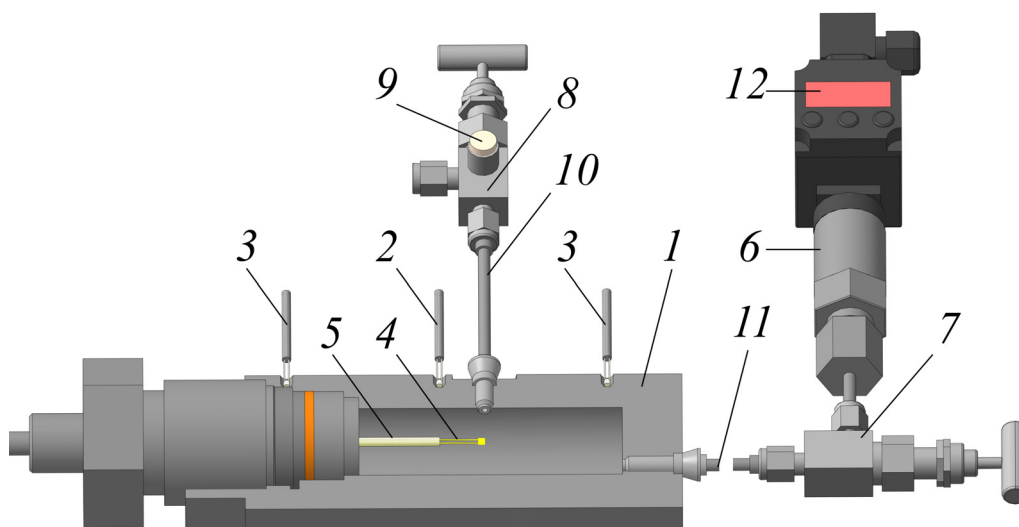


Рис. 1. Схема реактора:

1 — реактор; 2 — управляющая термопара; 3 — измерительные термопары; 4 — внутренняя термопара; 5 — керамическая трубка; 6 — преобразователь давления; 7 — запорный вентиль; 8 — регулирующий вентиль; 9 — резиновая шайба; 10 — капилляр ввода реагентов; 11 — капилляр к датчику давления; 12 — индикатор-коммуникатор

Вкладка к статье А.В. Шишкина, С.А. Алехина, М.Я. Сокол,
А.А. Вострикова, О.Н. Федяевой «Особенности гидролиза и окисления
карбамида в водокислородном флюиде»

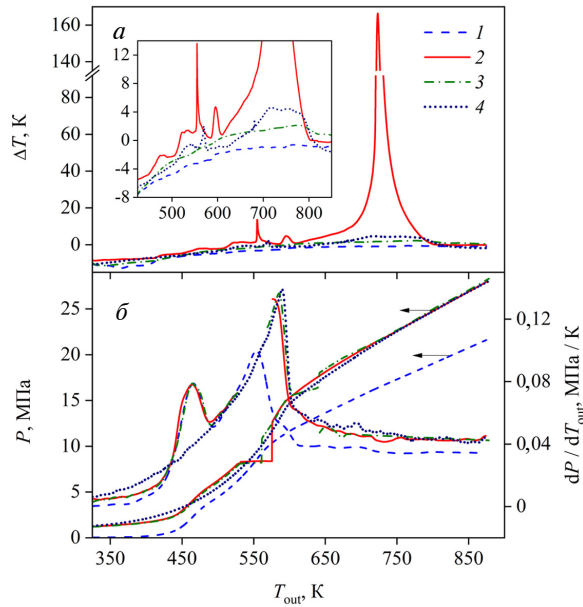


Рис. 2. Температурные зависимости разности температуры $\Delta T = T_{in} - T_{out}$ (а), давления реагентов P и производной dP/dT_{out} (б) в опытах 1—4 (табл. 1). На вставке показаны кривые при бóльшем увеличении по оси ординат

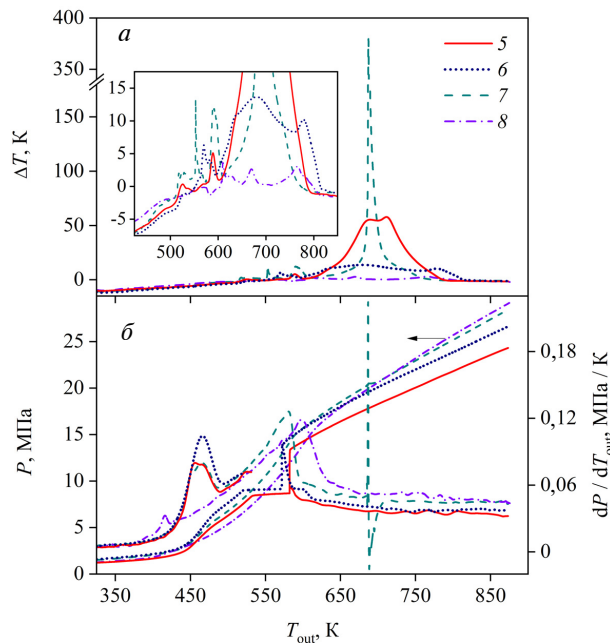


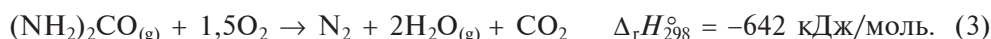
Рис. 4. Температурные зависимости разности температуры $\Delta T = T_{in} - T_{out}$ (а), давления реагентов P и производной dP/dT_{out} (б) в опытах 5—8 (табл. 1). На вставке показаны кривые при бóльшем увеличении по оси ординат

Таблица 1

Условия опытов

Опыт	Загружено, ммоль					OR	Тип термопары T_{in}	x_{H_2O} , мол. %	T_s , К	T_{s1} , К
	$(NH_2)_2CO$	O_2	H_2O	NaOH	NH_3					
1	19,6	—	206	—	—	0,00	S	91,3	584	578
2	19,6	29,0	206	—	—	0,99	S	80,6	584	578
3	19,5	28,7	211	—	—	0,98	N	81,4	585	579
4	—	29,5	208	—	39,9	0,99	S	75,0	585	—
5	19,3	28,8	156	—	—	1,00	S	76,4	567	559
6	25,8	38,5	150	—	—	1,00	S	70,0	565	554
7	19,2	36,1	203	—	—	1,25	S	78,6	583	577
8	19,5	29,8	202	28,1	—	1,02	S	80,4	583	577

Коэффициент избытка кислорода рассчитывали по формуле $OR = n_{O_2}/1,5n_{urea}$, где n_{O_2} и n_{urea} — количество молей O_2 и карбамида, введенных в реактор; 1,5 — стехиометрический коэффициент перед O_2 в реакции окисления карбамида:



В опыте 4 величину OR вычисляли в соответствии со стехиометрическими коэффициентами реакции



После введения реагентов реактор нагревали до 873 К со скоростью 1 К/мин. Временные зависимости температуры и давления регистрировали в цифровом виде с частотой 0,5 Гц. После опыта реактор охлаждали в печи до комнатной температуры более 12 ч, после чего газовые продукты сбрасывали в предварительно вакуумированный пробоотборник. Анализ газовых продуктов проводили с помощью масс-спектрометра МС7303 (Экспериментальный завод научного приборостроения, Россия) по методике [19]. Степень превращения аммиака до N_2 и NO_x рассчитывали по формуле

$$\alpha_N = 100 \% \cdot [N_g]/[N_s],$$

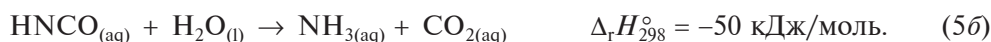
где $[N_g]$ — количество азота, обнаруженного в виде N_2 и NO_x , $[N_s]$ — количество азота в загруженном в реактор карбамиде (табл. 1).

Содержание ионов NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^- в растворах, собранных из реактора после опытов, измеряли методом капиллярного электрофореза с помощью прибора «Капель-105М» (Люмекс, Россия). Среднеквадратичная погрешность определения < 10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Превращения в системе карбамид — вода

В соответствии с реакциями (1) и (2), диссоциацию и последующий гидролиз карбамида можно представить в следующем виде:



Данные по тепловым эффектам реакций (5) получены с учетом энтальпии растворения NH_3 [20] и HNCO [21] в воде. Энтальпия растворения карбамида рассчитана из фазового равновесия в системе карбамид—вода [22].

Температурные зависимости разности температуры $\Delta T = T_{\text{in}} - T_{\text{out}}$, давления реакционной смеси P и производной dP/dT_{out} , зарегистрированные при конверсии карбамида в среде воды (опыт 1), показаны на рис. 2. Здесь и далее T_{in} — температура, измеряемая внутренней термопарой, и T_{out} соответствует заданному увеличению температуры стенки реактора со скоростью 1 К/мин (в отсутствие тепловых эффектов температура T_{out} соответствует температуре термопары 2, рис. 1). На зависимости $\Delta T(T_{\text{out}})$ видно (рис. 2а), что разложение карбамида не сопровождается заметными тепловыми эффектами, а эндотермический эффект реакции (5а) компенсируется поступлением тепла от стенки реактора из-за работы нагревателя. Вид зависимости $\Delta T(T_{\text{out}})$ определяется интенсификацией теплообмена внутри реактора с увеличением плотности газовой фазы.

Разложение карбамида сопровождается увеличением количества молей веществ, находящихся, в том числе, в газовой фазе. Это приводит к тому, что, начиная с температуры $T_{\text{out}} \approx 418 \text{ К}$, увеличение давления и его производной dP/dT_{out} (рис. 2б) заметно опережает рост давления насыщенного водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Более отчетливо это проявляется на зависимости $d(P - P_{\text{H}_2\text{O}})/dT_{\text{out}}$ (рис. 3). Наблюдаемый эффект согласуется с данными [6], где показано, что медленное разложение карбамида начинается уже при 383 К и более заметно идет при 423 К. Максимум скорости разложения карбамида и, соответственно, роста давления реакционной смеси, регистрируемый как максимум $d(P - P_{\text{H}_2\text{O}})/dT_{\text{out}}$ (рис. 3) и первый максимум dP/dT_{out} (кривая 1, рис. 2б) приходится на $T_{\text{out}} = 465 \text{ К}$. Эта величина примерно на 40 К ниже температуры максимума скорости разложения карбамида в инертной атмосфере [11, 12] и согласуется с выводом об интенсификации разложения карбамида в присутствии воды.

Второй максимум производной dP/dT_{out} (кривая 1, рис. 2б) приходится на $T_{\text{out}} = 554 \text{ К}$. Этой температуре соответствует резкое падение производной $d(P - P_{\text{H}_2\text{O}})/dT_{\text{out}}$ (рис. 3). Отсюда следует, что температура 554 К характеризует начало перехода системы из двухфазного в однофазное состояние. Исходя из количества введенной в реактор воды, этот переход должен произойти в интервале температуры $T_{s1} - T_s$ (табл. 1), где T_s — температура, при которой количество насыщенного пара становится равным количеству введенной в реактор воды; T_{s1} — температура, при которой количество насыщенного пара равно количеству введенной воды за

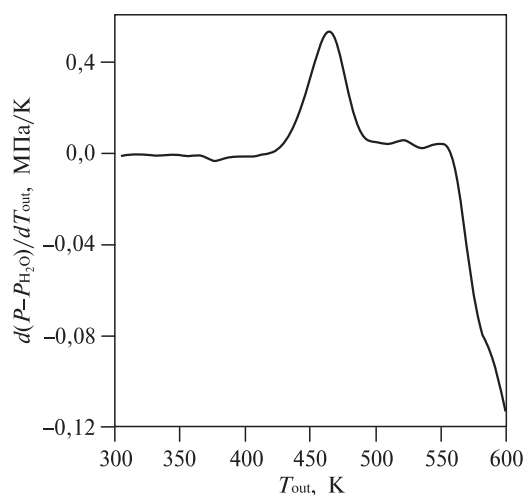


Рис. 3. Температурная зависимость производной разности давления в реакторе и давления насыщенного пара воды в опыте 1

Таблица 2

Количество газовых продуктов и ионов в водном растворе после опыта

Опыт	P*, МПа	Количество летучих продуктов, ммоль						Количество ионов в водном растворе, ммоль			α _N , %
		O ₂	N ₂	CO ₂	NO	N ₂ O	NH ₃	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	
1	0,07	—	—	1,1	—	—	1,4	14,2	—	—	—
2	1,17	5,1	13,2	13,4	0,03	—	—	3,3	—	—	68
3	1,12	3,7	13,6	13,8	0,02	—	0,2	3,4	—	—	70
4	0,72	4,3	16,9	—	<0,01	0,1	0,3	3,9	0,15	0,05	85
5	1,17	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	3,2	—	—	—
6	1,64	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	2,2	—	—	—
7	1,58	7,7	14,9	17,5	0,05	0,2	—	0,7	—	—	78
8	0,77	4,7	15,9	0,2	0,03	—	—	1,6	0,08	0,03	81

Примечания: P* — давление в реакторе после опыта при 303 К; н.о. — не определяли.

вычетом воды, израсходованной на гидролиз карбамида. При аппроксимации правой стороны второго максимума dP/dT_{out} (кривая 1, рис. 2б) прямой линией точка пересечения с базовой линией (горизонталью $dP/dT_{out} \approx const$) с точностью ± 1 К соответствует значению $T_{out} = T_s$. Продолжительность перехода системы из двухфазного состояния в однофазное связана с уменьшением скорости испарения жидкой фазы, вызванным растворением компонентов системы в воде, уменьшением площади свободной поверхности жидкой фазы и наличием холодных областей в капиллярах.

Из результатов масс-спектрометрического анализа газовых продуктов, полученных в опыте 1 (табл. 2), следует, что их основными компонентами были NH₃ и CO₂. Кроме того, обнаружены (в ммоль) 0,17 H₂, 0,03 CO, 0,01 CH₄, а также следовые количества других углеводородов, метиламина и пиридина. Наличие CO в продуктах указывает на протекание реакции водяного газа



или реакции парового риформинга

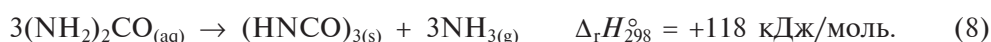


Одним из каналов образования углеводородов мог быть синтез Фишера—Тропша [23], катализируемый материалом стенки реактора (переходными металлами и/или их оксидами). Наличие метиламина и пиридина в продуктах может являться результатом радикальных реакций, протекающих с участием алкильных радикалов и продуктов разложения карбамида. Отметим также, что на поверхности Pt—Rh/Pt-термопары наблюдался черный налет, удаляемый при ее отжиге в воздушной среде при 1103 К.

Превращения в системе карбамид — вода — кислород

Зависимости ΔT , P и dP/dT_{out} от температуры T_{out} , зарегистрированные при окислении карбамида (опыты 2, 3 и 5—8) и аммиака (опыт 4) в H₂O/O₂-флюиде,

показаны на рис. 2 и рис. 4. Общей закономерностью для опытов 2, 3, 5, и 6 является наличие горизонтального участка на кривых $P(T_{\text{out}})$ в интервале $T_{\text{out}} = 520\text{--}580$ К (рис. 2б и 4б) на фоне непрерывного увеличения температуры. Очевидно, что такое поведение кривых $P(T_{\text{out}})$ связано с закупориванием капилляра, ведущего к датчику давления. Отсутствие горизонтального участка на кривой $P(T_{\text{out}})$ в опыте 1 означает, что этот эффект связан с присутствием O_2 в реакционной смеси. Принимая во внимание данные по составу продуктов разложения карбамида [12, 14], можно предположить, что закупоривание капилляра связано с образованием циануровой кислоты:



Согласно [24], образование циануровой кислоты инициируется отрывом атома Н при реакции:



Образующийся при этом радикал $\text{NH}_2(\text{CO})\text{NH}^\bullet$ атакует карбонильную группу другой молекулы карбамида. Последующий внутримолекулярный перенос водорода от атома N к атому O в образующемся аддукте и элиминация радикала OH способствуют продолжению цепи. Очевидно, что при наличии O_2 в реакционной смеси процесс зарождения цепи протекает с большей скоростью.

Согласно [25], циануровая кислота плавится с одновременным распадом до HNCO при $T > 633$ К. Увеличение содержания O_2 в реакционной смеси (опыт 7) и добавление NaOH (опыт 8) предотвращают образование циануровой кислоты (закупоривание капилляра) из-за более интенсивного окисления и увеличения скорости гидролиза карбамида в щелочной среде.

Опыты 2 и 3 проведены при почти одинаковом составе реакционной смеси ($\text{OR} \approx 1$), но с использованием разных типов термопар в положении 4 T_{in} (рис. 1, табл. 1). Из сравнения кривых $\Delta T(T_{\text{out}})$ в опытах 2 и 3 (рис. 2а) следует, что окисление карбамида в присутствии Pt—Rh/Pt-термопары сопровождается интенсивным тепловыделением на ее поверхности. На это указывает отсутствие значимого увеличения давления на фоне прироста температуры в опыте 2 ($\Delta T = 166$ К при $T_{\text{out}} = 723$ К) и почти одинаковый вид зависимостей P и производной dP/dT_{out} от температуры T_{out} в опытах 2 и 3 (рис. 2б). Поскольку при окислении аммиака в опыте 4, проведенном, как и в опыте 2, с использованием Pt—Rh/Pt-термопары и при почти одинаковом количестве аммиака (в предположении полного гидролиза карбамида) (табл. 1), максимальный прирост температуры составил лишь $\Delta T = 4,6$ К ($T_{\text{out}} = 718$ К) (рис. 2а), можно заключить, что основной вклад в тепловыделение на поверхности Pt—Rh/Pt-термопары в опыте 2 вносило окисление продуктов разложения карбамида, отличных от аммиака, например, изоциановой кислоты. Согласно [26, 27], HNCO подвергается диссоциативной адсорбции как на поверхности Pt, так и на поверхности Rh.

Данные табл. 2 показывают, что количество и состав продуктов, также как и величина α_{N} , в опытах 2 и 3 примерно одинаковые (в пределах погрешности измерения), несмотря на использование разных типов термопары T_{in} . Из анализа зависимостей $\Delta T(T_{\text{out}})$ и $P(T_{\text{out}})$, а также величин $\alpha_{\text{N}} \approx 70\%$ в опытах 2 и 3 следует, что окисление основной массы карбамида и продуктов его превращения протекает гетерогенно на стенке реактора. Это не приводит к заметному

росту температуры газовой фазы из-за высокой теплопроводности и теплоемкости стенки реактора, которая примерно в 500 раз превышает теплоемкость газовой фазы. Также повышение температуры стенки реактора компенсируется уменьшением мощности, подаваемой на нагреватель.

Величина α_N в опыте 4 оказалась примерно на 15 % выше, чем в опытах 2 и 3. Кроме того, в отличие от опытов 2 и 3, в водном растворе после опыта 4 обнаружены ионы NO_2^- и NO_3^- . Принимая во внимание примерно одинаковое количество O_2 , введенное в реактор в опытах 2–4 ($\text{OR} \approx 1$, табл. 1), можно заключить, что более глубокое окисление аммиака в опыте 4 связано с неполным гидролизом карбамида в опытах 2 и 3, в частности, из-за образования циануровой кислоты по реакции (8).

По сравнению с опытом 2, в опытах 5 и 6 уменьшена степень разбавления смеси карбамид/ O_2 водой (табл. 1). В опыте 6 ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 70$ мол. %) это привело к более ранней закупорке капилляра (при $T_{\text{out}} = 520$ К), снижению максимального прироста температуры до $\Delta T = 13,6$ К (при $T_{\text{out}} = 683$ К) и увеличению продолжительности окисления до достижения $T_{\text{out}} = 815$ К (рис. 4а). Эти данные указывают на то, что снижение плотности воды способствует протеканию реакций конденсации, например, образования циануровой кислоты, и снижению вклада гидролиза карбамида, т.е. изменению маршрутов брутто-реакции (3). Состав и количество газовых продуктов в опытах 5 и 6 не измеряли, однако из сопоставления количества введенных в реактор реагентов (табл. 1) и остаточного давления газа P^* в реакторе после его охлаждения (табл. 2) следует, что окисление карбамида в опыте 6 протекало менее эффективно, чем в опытах 2 и 5.

Увеличение количества O_2 , введенного в реактор в опыте 7 ($\text{OR} = 1,25$, табл. 1), интенсифицировало окисление карбамида. Это проявилось как в начале окисления при более низкой температуре, так и в увеличении прироста температуры до $\Delta T = 374,9$ К (при $T_{\text{out}} = 688$ К, рис. 4а). Интенсивное тепловыделение на поверхности Pt–Rh/Pt-термопары привело к кратковременному повышению давления в реакторе (рис. 4б). Отметим, что подобный эффект, связанный с каталитической активностью платины, наблюдался при окислении пиридина в аналогичных условиях [28]. Из результатов измерения состава газовых продуктов и количества ионов в водном растворе (табл. 2) следует, что увеличение содержания O_2 в реакционной смеси способствует увеличению доли азота, перешедшего в N_2 , выхода NO и N_2O , снижению количества ионов NH_4^+ в водном растворе, т.е. обеспечивает более полное окисление карбамида.

Опыт 8 проведен при введении в реактор раствора NaOH с целью увеличения скорости гидролиза карбамида. Из сравнения зависимостей $\Delta T(T_{\text{out}})$ в опытах 2 и 8 (рис. 2а и 4а) видно, что присутствие NaOH привело к резкому снижению тепловыделения на поверхности Pt–Rh/Pt-термопары. Это может быть вызвано снижением каталитической активности Pt в присутствии NaOH [29, 30] из-за блокирования поверхности термопары продуктами превращения. На это, в частности, указывает образование серого налета на поверхности термопары, сохраняющегося даже после ее отжига в воздушной среде при 1103 К. Влияние NaOH на протекающие процессы наиболее ярко выражено на кривой зависимости dP/dT_{out} от T_{out} . Резкий рост производной dP/dT_{out} в опыте 8 начинается при более низкой температуре, чем в опыте 2 (при $T_{\text{out}} = 383$ и 418 К, соответственно); положение первого максимума на производной dP/dT_{out} также

смещено в область более низких температур (рис. 2б и 4б). Меньшее давление в этом опыте по сравнению с остальными при $T_{\text{out}} < 600$ К является следствием связывания CO_2 с образованием карбонатов и гидрокарбонатов натрия. Последнее также привело к снижению остаточного давления P^* в реакторе после опыта (табл. 2). По сравнению с опытом 2 в опыте 8 величина α_{N} повысилась на 19 %, а количество NH_4^+ в растворе снизилось в 2,1 раза. Как и при окислении аммиака (опыт 4), в водном растворе присутствовали ионы NO_2^- и NO_3^- . Это указывает на то, что добавление NaOH увеличивает степень гидролиза карбамида и глубину его окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые исследовано превращение карбамида в водокислородном флюиде в реакторе периодического действия в широком диапазоне температур от комнатной до 873 К при нагреве реактора со скоростью 1 К/мин. Установлено, что превращение карбамида протекает в несколько стадий, включающих его гидролиз с образованием NH_3 и CO_2 , образование и разложение циануровой кислоты, окисление NH_3 и продуктов разложения циануровой кислоты. Увеличению степени гидролиза карбамида способствует как увеличение содержания воды в реакционной смеси, так и добавка NaOH. Из анализа временных зависимостей температуры и давления реакционных смесей следует, что окисление карбамида протекает преимущественно гетерогенно на поверхности стенки реактора и Pt—Rh/Pt-термопары. Показано, что увеличение плотности воды интенсифицирует окисление на поверхности Pt—Rh/Pt-термопары, а увеличение содержания кислорода в смеси, также как и добавка NaOH, препятствует образованию циануровой кислоты и увеличивает конверсию азотсодержащих соединений в N_2 . Из полученных результатов следует, что переработку карбамид-содержащих отходов, в том числе отходов биомассы, в водокислородном флюиде целесообразно осуществлять в разбавленных растворах при избытке кислорода и с добавлением щелочи.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д.О. Артамонова (ИТ СО РАН) за анализ растворов методом капиллярного электрофореза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20003, <https://rscf.ru/project/22-19-20003/> при финансовой поддержке Правительства Новосибирской области № р-10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glibert P.M., Harrison J., Heil C., Seitzinger S. // Biogeochem. 2006. Vol. 77. P. 441.
2. Production of urea worldwide from 2009 to 2020 // Statista Research Department. <https://www.statista.com/statistics/1287028/global-urea-production/>. Access 9.02.2023.
3. Zaher A., Shehata N. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2021. Vol. 1046. P. 012021.
4. Федяева О.Н., Востриков А.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 2. С. 3.
5. Zhang F., Li Y., Liang Z., Wu T. // Biomass Bioenergy. 2022. Vol. 156. P. 106322.
6. Sahu J.N., Hussain S., Meikap B.C. // Korean J. Chem. Eng. 2011. Vol. 28. No 6. P. 1380.

7. Kieke M.L., Schoppelrei J.W., Brill T.B. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. No 18. P. 7455.
8. Schoppelrei J.W., Kieke M.L., Wang X., Klein M.T., Brill T.B. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. No 34. P. 14343.
9. Okazaki M., Funazukuri T. // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. P. 2316.
10. Timberlake S., Hong G., Simson M., Modell M. // SAE Tech. Paper Series. 1982. P. 820872.
11. Yu X., Liu Y., Zhou Y., Wang Y., Zhang Y., Zhu Y. // IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci. 2020. Vol. 555. P. 012050.
12. Zhu N., Qian F., Xu X., Wang M., Teng Q. // Materials. 2021. Vol. 14. P. 6190.
13. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. Gaithersburg, MD, 2023. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
14. Eichelbaum M., Farrauto R.J., Castaldi M.J. // Appl. Catal. B: Environ. 2010. Vol. 97, No 1–2. P. 90.
15. Yim S.D., Kim S.J., Baik J.H., Nam I.-S., Mok Y.S., Lee J.-H., Cho B.K., Oh S.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 4856.
16. Webley P.A., Tester J.W., Holgate H.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. Vol. 30. P. 1745.
17. Segond N., Matsumura Y., Yamamoto K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P. 6020.
18. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 2. С. 23.
19. Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Борисова Л.С., Каширицев В.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6. № 4. С. 60.
20. Vanderzee C.E., King D.L. // J. Chem. Thermodyn. 1972. Vol. 4. No 5. P. 675.
21. Roberts J.M., Liu Y. // Atmos. Chem. Phys. 2019. Vol. 19. P. 4419.
22. Voskov A.L., Babkina T.S., Kuznetsov A.V., Uspenskaya I.A. // J. Chem. Eng. Data. 2012. Vol. 57. No 11. P. 3225.
23. Chun D.H., Park J.C., Hong S.Y., Lim J.T., Kim C.S., Lee H.-T., Yang J.-I., Hong S.J., Jung H. // J. Catal. 2014. Vol. 317. P. 135.
24. Jeilani Y.A., Orlando T.M., Pope A., Pirim C., Nguyen M.T. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 32375.
25. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
26. Solymosi F., Kiss J. // Surf. Sci. 1981. Vol. 108. P. 641.
27. Kiss J., Solymosi F. // Surf. Sci. 1983. Vol. 135. P. 243.
28. Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // J. Eng. Thermophys. 2021. Vol. 30, No 2. P. 184.
29. Chatenet M., Genies-Bultel L., Aurousseau M., Durand R., Andolfatto F. // J. Appl. Electrochem. 2002. Vol. 32. No 10. P. 1131.
30. Shumilova N.A., Khrushcheva E.I. // Proc. Indian Natn. Sci. Acad. 1982. Vol. 48A. No 4. P. 362.

PECULIARITIES OF CARBAMIDE HYDROLYSIS AND OXIDATION IN WATER-OXYGEN FLUID

A.V. Shishkin — S.S. Kutateladze Institute of Thermophysics, the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. ORCID: 0000-0002-5431-0077. E-mail: andrshi@itp.nsc.ru (for correspondence)

S.A. Alekhin — S.S. Kutateladze Institute of Thermophysics, the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. ORCID: 0009-0000-8850-8850. E-mail: alehin.as@mail.ru

M.Ya. Sokol — S.S. Kutateladze Institute of Thermophysics, the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. ORCID: 0000-0003-4323-9065. E-mail: falke2@mail.ru

A.A. Vostrikov — S.S. Kutateladze Institute of Thermophysics, the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. ORCID: 0000-0001-6177-4876. E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

O.N. Fedyaeva — S.S. Kutateladze Institute of Thermophysics, the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. ORCID 0000-0003-3088-5404. E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

The transformations of carbamide in a water-oxygen fluid (at a carbamide concentration of 0.29–0.39 mol/l, oxygen excess coefficient OR = 0.98–1.25, mole fraction of water 70.0–91.3 %) was studied in a reactor periodic type when heated to 873 K at a rate of 1 K/min. It has been shown that the transformations proceed via the mechanism of parallel and sequential reactions, including carbamide hydrolysis, formation and decomposition of cyanuric acid, oxidation of ammonia and products of cyanuric acid decomposition. From the analysis of the time dependences of temperature and pressure, it follows that the oxidation of carbamide occurs predominantly heterogeneously on the surfaces of the reactor wall and the Pt–Rh/Pt-thermocouple inserted into the center of the reaction volume. It has been established that excess oxygen (OR = 1.25) or the addition of NaOH leads to an increase in the fraction of nitrogen converted into N₂ and prevents the formation of cyanuric acid. The influence of the concentration of reagents on the ratio of carbamide conversion pathways and the dynamics of heat release is discussed.

Key words: carbamide, ammonia, water-oxygen fluid, oxidation, hydrolysis.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank D.O. Artamonov (IT SB RAS) for the analysis of solutions by capillary electrophoresis.

The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 22-19-20003, <https://rscf.ru/en/project/22-19-20003/> with financial support from the Government of the Novosibirsk Region No. p-10.

REFERENCES

1. Glibert P.M., Harrison J., Heil C., Seitzinger S. // *Biogeochem.* 2006. Vol. 77. P. 441.
2. Production of urea worldwide from 2009 to 2020 // Statista Research Department. <https://www.statista.com/statistics/1287028/global-urea-production/>. Access 9.02.2023. p
3. Zaher A., Shehata N. // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2021. Vol. 1046. P. 012021.
4. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. Vol. 16. P. 1371. DOI: 10.1134/S1990793122080085.
5. Zhang F., Li Y., Liang Z., Wu T. // *Biomass Bioenergy.* 2022. Vol. 156. P. 106322.
6. Sahu J.N., Hussain S., Meikap B.C. // *Korean J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 28. No 6. P. 1380.
7. Kieke M.L., Schoppelrei J.W., Brill T.B. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. No 18. P. 7455.
8. Schoppelrei J.W., Kieke M.L., Wang X., Klein M.T., Brill T.B. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. No 34. P. 14343.
9. Okazaki M., Funazukuri T. // *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. P. 2316.
10. Timberlake S., Hong G., Simson M., Modell M. // *SAE Tech. Paper Series.* 1982. P. 820872.
11. Yu X., Liu Y., Zhou Y., Wang Y., Zhang Y., Zhu Y. // *IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci.* 2020. Vol. 555. P. 012050.
12. Zhu N., Qian F., Xu X., Wang M., Teng Q. // *Materials.* 2021. Vol. 14. P. 6190.
13. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. Gaithersburg: MD, 2023. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
14. Eichelbaum M., Farrauto R.J., Castaldi M.J. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. Vol. 97, No 1–2. P. 90.
15. Yim S.D., Kim S.J., Baik J.H., Nam I.-S., Mok Y.S., Lee J.-H., Cho B.K., Oh S.H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. Vol. 43. P. 4856.
16. Webley P.A., Tester J.W., Holgate H.R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. Vol. 30. P. 1745.

17. *Segond N., Matsumura Y., Yamamoto K.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41. P. 6020.
 18. *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2019. Vol. 13. P. 1279. DOI: 10.1134/S1990793119080086.
 19. *Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Borisova L.S., Kashirtsev V.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2012. Vol. 6. P. 793. DOI: 10.1134/S1990793111080069.
 20. *Vanderzee C.E., King D.L.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1972. Vol. 4. No 5. P. 675.
 21. *Roberts J.M., Liu Y.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. Vol. 19. P. 4419.
 22. *Voskov A.L., Babkina T.S., Kuznetsov A.V., Uspenskaya I.A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. Vol. 57. No 11. P. 3225.
 23. *Chun D.H., Park J.C., Hong S.Y., Lim J.T., Kim C.S., Lee H.-T., Yang J.-I., Hong S.J., Jung H.* // *J. Catal.* 2014. Vol. 317. P. 135.
 24. *Jeilani Y.A., Orlando T.M., Pope A., Pirim C., Nguyen M.T.* // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 32375.
 25. *Svojstva organicheskikh soedinenij. Spravochnik / Pod red. A.A. Potehina. L.: Himiya, 1984. 520 s. (in Russ.).*
 26. *Solyosi F., Kiss J.* // *Surf. Sci.* 1981. Vol. 108. P. 641.
 27. *Kiss J., Solyosi F.* // *Surf. Sci.* 1983. Vol. 135. P. 243.
 28. *Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A.* // *J. Eng. Thermophys.* 2021. Vol. 30. No 2. P. 184.
 29. *Chatenet M., Genies-Bultel L., Aurousseau M., Durand R., Andolfatto F.* // *J. Appl. Electrochem.* 2002. Vol. 32. No 10. P. 1131.
 30. *Shumilova N.A., Khrushcheva E.I.* // *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.* 1982. Vol. 48A. No 4. P. 362.
-
-