

文章编号:1671-6833(2006)04-0032-04

固体硫酸脲的研究

王光龙, 张芳军, 张宝林

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:研究了硫酸脲制备过程中可控主要因素的影响以及固体硫酸脲的晶体形状、X射线衍射图、吸湿性和水溶液的酸性。实验表明,硫酸脲制备过程中的主要影响因素为:尿素、硫酸的比例、反应温度及硫酸浓度等,其中 $n(\text{尿素}):n(\text{硫酸})=2:1$,反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,硫酸质量分数为 $95\%\sim 98\%$,显微镜下观测其晶体呈六棱柱状。X射线衍射图表明:生成物与可能生成的物质的X射线衍射图完全不同,吸湿性与时间呈直线关系,水溶液的酸性较同等浓度的硫酸弱而比柠檬酸强。以上反应条件下可以制备出性质稳定、成本较低的固体硫酸脲。

关键词:硫酸脲;制备;影响因素;物性

中图分类号:TQ 444.2 **文献标识码:**A

0 引言

尿素与硫酸、磷酸、硝酸、草酸等可以生成脲盐。在上世纪90年代,陈天朗等利用尿素、硫酸和添加剂制备成为固体解磷剂与磷矿粉混合进行了干法生产复合肥的工业试验,产生了良好的社会效益及环保效应^[1]。郑州大学磷复肥研究所对尿素-硫酸系统的物理化学性质及其与磷矿的反应特性进行了深入研究及清洁型尿基复肥生产新工艺工业化应用,并于2005年12月通过了专家鉴定^[2~3]。

硫酸作为非常重要的化工,曾被誉为“工业之母”,但是作为液态强酸在很多时候运输、使用不便,而有机酸及酸酐虽然可作为固体酸,但较弱的酸性及较高的价格也限制了其使用。硫酸脲常温下呈固态,溶于水后显酸性,酸性较硫酸已经降低很多,其化学稳定性较好,成本较低,可以弥补硫酸及有机酸的不足。液体硫酸脲本身是一种含硫氮肥产品,施用于碱性土壤有十分显著的效果,随着微灌技术的发展,它可作为全溶性肥料使用,硫酸脲还可以作为新型储热材料^[4,5],具有良好的应用前景。

国内外对硫酸脲物理化学性质的研究非常有限,缺乏物性数据。作者拟对固体硫酸脲制备过程中的主要影响因素及其晶体形状、溶液的酸性、吸湿性、晶体的X射线衍射进行测定与分析,为理

论研究及工业化应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

(1) 实验原料:尿素(分析纯,安徽宿州化学试剂厂),硫酸(质量分数为 $95\%\sim 98\%$,分析纯,开封开化有限公司试剂厂),柠檬酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心)。

(2) 实验仪器:501型超级恒温器,上海实验仪器厂;PHS-2C型数显酸度计,杭州东星仪器厂;PSX-280H型恒温恒湿箱,宁波莱福科技有限公司;X射线衍射分析,日本理学D/MAX-3B;B2型高倍双筒摄像显微镜,厦门MOTIC光学有限公司。

1.2 原理

尿素呈微碱性,可与硫酸在一定条件下作用生成盐,其反应方程式为



1.3 实验步骤

将尿素和硫酸按摩尔比 $2:1$ 在一定温度下合成硫酸脲,并对生成物的一些基本性质进行测定研究。

2 讨论与分析

(1) 固体硫酸脲的评价:考虑到在本实验中硫

收稿日期:2006-07-26;修订日期:2006-10-11

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(0611021300)

作者简介:王光龙(1951-),男,安徽泾县人,郑州大学教授,主要从事化学反应工程和化工工艺的教学与研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

酸脲的使用场合,其中以硫酸脲的晶体形状、吸湿性等为主要的物性考核指标.

(2) 反应的主要影响因素.经过初步实验发现,影响硫酸脲生成的主要影响因素有尿素和硫酸的比例、反应温度、硫酸浓度等.

(3) 尿素和硫酸比例的影响.在尿素和硫酸的反应过程中,根据实践及可能的条件,选取 $n(\text{尿素}) : n(\text{硫酸}) = 1:1, 2:1, 3.6:1, 4:1$, 分别进行实验研究,只有在摩尔比为 2:1 时才能形成晶体形状及吸湿性符合要求的硫酸脲晶体.

(4) 反应温度的影响.尿素和硫酸在反应初期阶段具有很强的热效应,在摩尔比 1:1 以前系统放热明显,随后继续加入尿素,反应趋于缓和,热效应不明显,同时由于尿素具有水解性,在 60 °C 以下,酸性、碱性或中性溶液中不发生水解反应,当温度超过 60 °C 时开始水解,80 °C 时过程速度明显加快,1h 内可水解 0.5%,110 °C 1h 可增加到 30%,在高温下还可进行缩合反应,生成缩二脲,缩三脲和三聚氰酸等,因此在必须控制系统的反应温度,防止由于反应温度的剧增生成其它产物.实验中分别考察了在冷却水浴、常温、80 °C 恒温水浴下的反应,结果表明在冷却水浴中及常温下操作反应的控制比较困难,不易得到符合指标的硫酸脲晶体,经过探索,本实验采取在 80 °C 的恒温水浴中进行,反应的控制变得简单易行.

(5) 硫酸浓度.分别研究了稀硫酸、质量分数为 95%~98% 的浓硫酸、质量分数为 20% 的发烟硫酸与尿素的反应,由于硫酸脲的溶解度较大,与水可以形成很稳定的硫酸脲溶液,稀硫酸不易得到固体硫酸脲.而发烟硫酸由于反应的热效应 SO_3 的逸出量很大,综合考虑实验反应温度、操作环境、最终产物的晶体状态及吸湿性,因此以高浓度的硫酸(95%~98%) 制取固体硫酸脲为宜.

(6) 反应结束后,硫酸脲晶体的析出伴随放热,同时存在一个较长的过冷过程,可以加入晶种促使硫酸脲晶体的析出以缩短过冷期.

3 硫酸脲的测定

(1) 硫酸脲晶体形状的观测见图 1 和图 2.由显微镜观测结果可以看出,实验制备出的硫酸脲晶体与尿素针状晶体形态完全不同,在硫酸脲晶体中无尿素晶体.

(2) 硫酸脲酸性的比较见表 1 和表 2.可以看出,同等浓度的硫酸脲水溶液酸性较硫酸变弱,而比柠檬酸强.

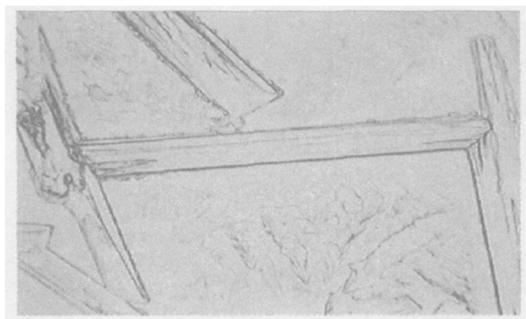


图 1 尿素晶体形状

Fig. 1 The crystal shape of urea

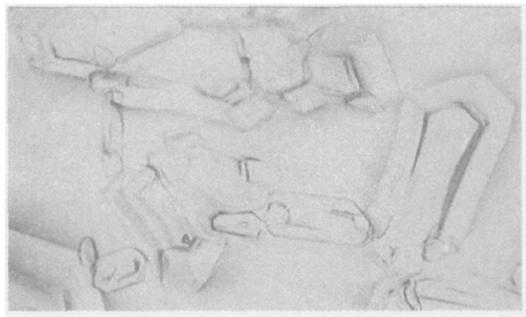


图 2 硫酸脲晶体形状

Fig. 2 The crystal shape of urea sulfate

表 1 0.52 ml /L 时的酸度

Tab. 1 The acidity of 0.52 ml /L

物质	硫酸脲	柠檬酸	硫酸
pH 值	0.77	1.36	0.45

表 2 质量分数为 5% 时的酸度

Tab. 2 The acidity of 5%

物质	硫酸脲	柠檬酸	硫酸
pH 值	1.19	1.52	0.53

(3) 硫酸脲的吸湿性见图 3.可以看出,在 20 °C,相对湿度 60% 的条件下,硫酸脲具有较强的吸湿性,18h 可吸湿 15.25%,因此必须密封保存.

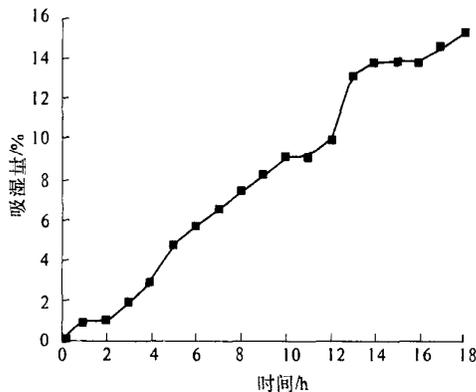


图 3 硫酸脲吸湿量随时间变化图(25 °C,相对湿度 60%)

Fig. 3 The hygroscopic capacity of urea sulfate

with time variety (25 °C, relative humidity is 60%)

(4) 硫酸脲晶体X射线衍射图见图4。图4及表3表明,硫酸脲具有完全不同于其它可能的产物的晶体特征,本实验条件下,尿素与硫酸反应生成了硫酸脲,产物中没有其它可能的物质。

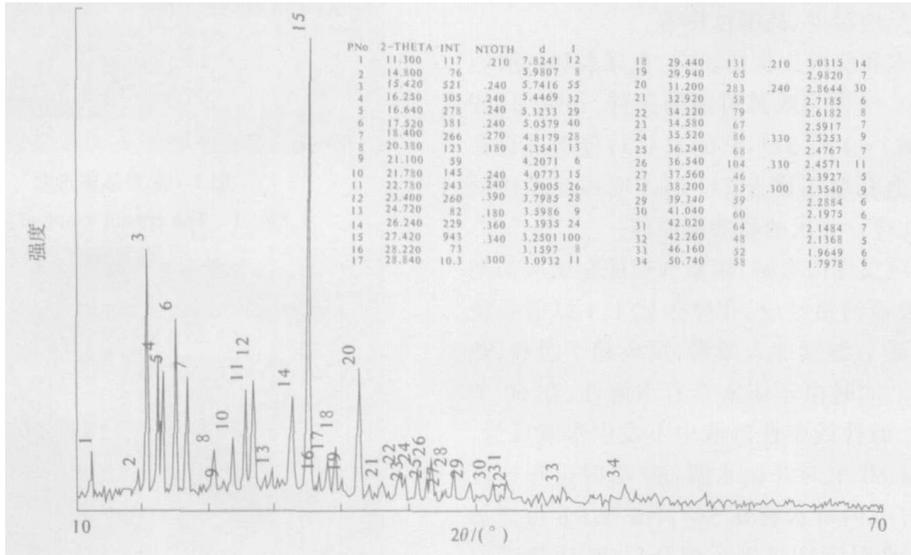


图4 硫酸脲X射线衍射图

Fig 4 XRD of urea sulfate

表3 尿素硫酸系统晶体特征参数

Tab.3 the characteristic parameter of crystals in urea-sulfuric acid system

名称	PDF	晶面间距 I $\times 10^{10}/m$	晶面间距 II $\times 10^{10}/m$	晶面间距 III $\times 10^{10}/m$	最大晶面间距 $\times 10^{10}/m$
$n(\text{尿素}) : n(\text{硫酸}) = 2:1$	—	3.25 (100)	5.74 (55)	5.06 (40)	7.82 (12)
尿素	8~822	4.01 (100)	3.62 (25)	3.01 (30)	4.01 (100)
缩二脲	11~720	7.75 (100)	4.04 (55)	3.09 (55)	7.75 (100)
缩三脲	31~1530	8.34 (100)	3.39 (40)	3.06 (50)	8.34 (100)
三聚氰胺	24~1654	3.40 (100)	5.01 (90)	3.09 (70)	6.74 (20)
硫酸铵	10~314	4.33 (100)	4.39 (65)	3.06 (55)	5.31 (16)
氨基磺酸硫酸铵	22~505	3.31 (100)	4.82 (95)	3.55 (63)	8.02 (10)

说明:括号内数字为相对强度 I/I_1 。

4 结论

(1) $n(\text{尿素}) : n(\text{硫酸}) = 2:1$, 80°C 的反应温度下可以生成稳定的固体硫酸脲;

(2) 与尿素针状结晶完全不同,硫酸脲晶体呈六棱柱状;

(3) 同等浓度的柠檬酸水溶液、硫酸脲、硫酸酸性依次增大;

(4) X射线衍射图表明尿素与硫酸的产物与可能存在的尿素、缩二脲、三聚氰胺、硫酸铵以及氨基磺酸硫酸铵具有完全不同的晶体特征;

(5) 硫酸脲的吸湿量与时间基本呈直线关系,具有较强的吸湿性;

(5) 硫酸脲原料成本分析。尿素 2006 年 7 月份出厂价格 1 500 元/t, 硫酸(98%) 400 元/t, 经核算硫酸脲原料成本为 1 065 元/t, 整个反应比较简单, 不需要特殊的设备, 具有较低的生产成本。

(6) 硫酸脲生产工艺简单, 成本低廉, 可作为固体酸替代硫酸等无机强酸及固体有机酸应用于一定场合, 具有较强的市场竞争力。

参考文献:

- [1] 陈天朗, 范红松, 肖慎修. “干法” 硫酸脲磷肥[J]. 磷肥与复肥, 1996, (6): 12~13.
- [2] 王光龙, 张宝林, 侯翠红. 硫酸-尿素系统的物理化学性质[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(4): 547~549.
- [3] 侯翠红, 张宝林, 王光龙, 等. 硫酸脲分解磷矿反应过程及机理的研究[J]. 化工矿物与加工, 2003, (10): 12~15.
- [4] 余洛汀, 陈天朗. 硫酸脲相变储热的实验研究[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(4): 343~346.

[5] 李冬光,许秀成,张艳丽,灌溉施肥技术[J].郑州大

学学报(工学版),2002,23(1):78~81.

Study on Solid Urea Sulfate

WANG Guang-long, ZHANG Fang-jun, ZHANG Bao-lin

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The controlled main influence factors and crystal shape of urea sulfate, XRD, hygroscopy and acidity in water in urea sulfate production are studied. The result indicates that the main effect factors are ratio of urea and sulfuric acid, reaction temperature, concentration of sulfuric acid, and the optimization are 2:1, 80°C, 95%~98% respectively. The crystal shape of urea sulfate examined under microscope is hexagonal, the XRD is different from likely productions, the hygroscopy is linear, and the acidity at same concentration is weaker than sulfuric acid, but stronger than citric acid. In the reaction conditions above, urea sulfate with stable qualities, low cost can be got. All of these can be used as references to theoretical research and industrialization application.

Keywords: urea sulfate; production; influence factor; physical characteristic

(上接第24页)

A New Algorithm of Ultimate Uplift Resistance of Horizontal Anchor Plates

LIU Hua-qiang, YIN Zong-ze

(School of Civil Engineering, Hehai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The development history of computational methods for vertical uplift capacity of horizontal anchor plates was reviewed. Based on the logarithmic spiral failure surface and combined with the characteristic line theory, a new computational method is proposed and the procedure is prepared. To the cohesionless soils, through the comparison of results which obtained with predecessor's experiments and Meyerhof and the Adams's computation theory, the correction and feasibility is indicated.

Key words: anchor; characteristic line; uplift; logarithmic spiral line; cohesionless soils