

研究论文

高浓度尿素废水冷冻浓缩极限

于 涛, 马 军, 崔崇威

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 冷冻浓缩技术是处理尿素厂废水和尿液等高浓度尿素废水的有效方法之一, 浓缩极限的确定则是预测和评价该工艺最高水回收率和工作效率的必要条件. 以尿素溶液为研究对象, 采用差示扫描量热技术分析了溶液在冷冻过程中的相态变化规律, 通过冷冻试验确定了溶液发生尿素共晶析出时的浓度; 以尿液为对象, 研究了确定高浓度尿素废水冷冻浓缩极限的方法. 研究表明: 尿素废水在达到浓缩极限之前, 当尿素浓度高于 26.3% 时, 继冰晶析出之后会共晶析出尿素; 尿素废水在浓缩极限处呈玻璃态, 由差示扫描量热分析可确定废水玻璃化转变温度、推算冷冻浓缩工艺最高水回收率; 尿液的玻璃化转变温度为 -108.33 , 相应的溶液浓度为 57.92%, 冷冻浓缩可达到的最高水回收率为 97.75%.

关键词: 冷冻浓缩极限; 尿素; 废水处理; 玻璃化转变; 差示扫描量热法

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2006)12-2943-05

Freeze concentration limitation of wastewater with high-concentration urea

YU Tao, MA Jun, CUI Chongwei

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, Heilongjiang, China)

Abstract: Wastewater with high-concentration urea can be treated by freeze concentration effectively. The determination of freeze concentration limitation is necessary for forecasting and evaluating the efficiency and maximal water recovery rate of freeze concentration. The phase change of urea solution during the freezing process was analyzed with differential scanning calorimetry (DSC). The solution concentration at the eutectic point of urea was determined by freezing experiment. Urine was adopted as the sample to study the method for determining the freeze concentration limitation of wastewater containing high-concentration urea. It was found that when the urea concentration of wastewater was higher than 26.3%, urea would crystallize with ice before the freeze concentration limitation. The wastewater became glass state at the end point of freeze concentration. The maximal water recovery rate of the freeze concentrate technology and the glass transformation temperature of solution can be determined by DSC. DSC analysis showed that the glass transformation temperature of urine was -108.33 , the corresponding solution concentration of maximal freeze concentration was 57.92%, and the maximal water recovery rate was 97.75%.

Key words: freeze concentration limitation; urea; wastewater treatment; glass transformation; DSC

2005-10-29 收到初稿, 2006-03-08 收到修改稿.

联系人: 马军. 第一作者: 于涛 (1978—), 女, 博士研究生.

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2002BA806B04).

Received date: 2005-10-29.

Corresponding author: Prof. MA Jun. E-mail: majun-hit@sina.com

Foundation item: supported by the National Technology Research Plan of the 10th Five-Year (2002BA806B04).

引 言

尿素厂废水和尿液是常见的高浓度尿素废水。其中,前者尿素含量一般为 $0.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 目前主要采用化学热力水解法、微生物水解法和脲酶水解法处理, 3 种方法分别具有能耗高、受尿素浓度影响大和脲酶制取成本高的缺点; 后者主要成分是尿素 ($13 \sim 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 NaCl ($8 \sim 12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 是空间站闭环水回用与管理系统中可再生废水的主要来源之一, 在微重力下的处理方法主要有蒸馏法、高级氧化法和生物法, 但蒸馏法出水的氨氮和 TOC (总有机碳) 偏高, 高级氧化法耗氧多、安全性差, 生物法水力停留时间长、设备复杂^[1-4]。若采用对可溶杂质几乎无选择性的冷冻浓缩工艺处理高浓度尿素废水, 则在获得优质再生水的同时, 可积蓄冷量和回收尿素, 对保护环境和合理利用资源具有重要意义^[5-6]。

持续冷冻溶液时, 母液浓度和黏度增加, 冰晶生长受到抑制, 直至冰晶停止生长, 溶液达到浓缩极限并发生玻璃化转变^[7-9]。浓缩极限的存在决定了冷冻浓缩处理工艺的最高水回收率不可能达到 100%, 但至今尚未见到有关尿素废水浓缩极限和冷冻浓缩工艺最高水回收率研究的报道。本文用差示扫描量热 (differential scanning calorimetry, DSC) 仪定性分析了尿液在冷冻过程中的共晶析出; 用冷冻试验确定了尿素溶液发生尿素共晶析出时的浓度; 用 DSC 测定了尿液的玻璃化转变温度, 并在此基础上推算出相应的玻璃态溶液浓度和冷冻浓缩可达到的最高水回收率。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

新鲜尿样 (TOC 为 $2944.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 杂质浓度为 3%); 尿素质量浓度分别为 3%、6%、...、27% 的人工模拟尿素废水。

DSC 2920 型差示扫描量热仪 (IA Instruments, 美国); 标准液体铝皿 (IA Instruments, 美国)。

DC-2015 型低温恒温槽 (天恒仪器厂, 宁波); 浓度为 33% 的乙二醇溶液; 低温温度计 (精度 ± 0.01); 1 L 烧杯; 搅拌器。

DSC-Pyris Diamond 差示扫描量热仪 (Perkin-Elmer, 美国); PE 标准液体铝皿 (Perkin-Elmer,

美国); Pyris 热分析软件 (Perkin-Elmer, 美国, 5.0 版本)。

液氮; 高纯度氦气; 赛多利斯 BP 天平系列; 压片机。

1.2 试验方法

1.2.1 尿素共晶析出的 DSC 分析 取 1 mg 尿样于样品皿中, 样品冲洗气体 (高纯度氦气) 流量为 $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, DSC 2920 型差示扫描量热仪以 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 降温至 -62.67 , 再以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 10 , 在降温和升温过程中读取数据。试验在哈尔滨工业大学凝聚态物理实验室进行。

1.2.2 冷冻试验 分别取浓度为 3%、6%、...、27% 的尿素溶液在低温恒温槽内冷冻, 搅拌溶液的同时观察其温度变化情况, 记录析冰点。冷冻温度最初均设为 -10 , 之后, 随水样浓度的增加而适当降低。在能成功实现成核过程的前提下, 尽可能选用较高的冷冻温度。

1.2.3 玻璃化转变温度的测定 采用环戊烷降温过程中的 -135.06 相转变以及纯净水的熔融 (均采用外推起始温度) 对温度进行两点标定。采用纯净水的熔融焓 ($333.88 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 进行热焓标定, 标定速率为 $10 \text{ } \cdot \text{min}^{-1}$ 。取 $10 \sim 20 \text{ mg}$ (精确到 $\pm 0.01 \text{ mg}$) 尿样于样品皿中, 样品冲洗气体 (高纯度氦气) 流量为 $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。DSC-Pyris Diamond 差示扫描量热仪首先以 $250 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速降温至 -160 , 等温 1 min; 然后以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 10 , 等温 1 min, 在升温中读取数据, 得到 DSC 升温曲线。然后, 为了达到最大冻结浓缩状态, 对溶液进行退火处理, 试验过程如下: 在 -160 下等温 1 min, 然后以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 加热至 -45 , 等温 30 min, 再以 $250 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 降温至 -160 , 等温 1 min, 最后以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 10 , 等温 1 min, 并在此升温过程中读取数据。试验在上海理工大学制冷与低温技术研究所进行。

2 结果与讨论

2.1 尿素共晶析出的 DSC 曲线

水样的降温和升温 DSC 曲线分别如图 1 和图 2 所示。

水样在降温过程中 (图 1) 出现两个放热峰, 放热峰 的温度变化范围为 $-13.47 \sim -14.02$, 峰面积为 $13.23 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应着冰晶生成的过程; 放热峰 的温度变化范围为 $-32.78 \sim -33.38$,

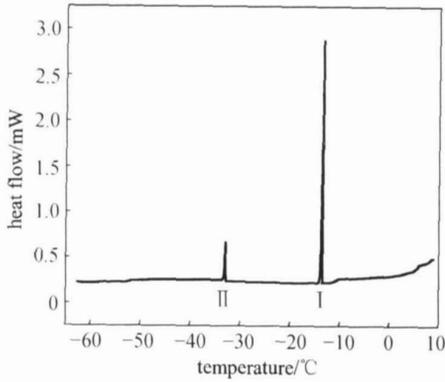


Fig 1 DSC curve obtained during cooling (2 K · min⁻¹)

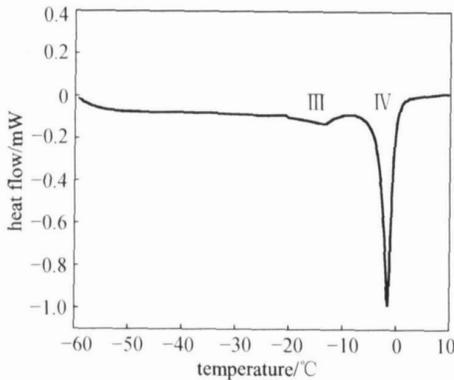


Fig 2 DSC curve obtained during heating (10 K · min⁻¹)

峰面积为 3.25 J · g⁻¹，对应着溶质的结晶过程。水样在升温过程中（图 2）出现两个吸热峰，吸热峰 的温度变化范围为 - 10.14 ~ - 21.49 ，峰面积为 1.51 J · g⁻¹，对应着共晶相熔融的过程；吸热峰 的温度变化范围为 - 7.32 ~ 1.02 ，峰面积为 12.26 J · g⁻¹，对应着冰晶的融化过程。

由图 1 和图 2 可知：

(1) 放热峰和吸热峰成对出现，与结晶过程相比，熔融过程是在较宽的温度范围内完成的；

(2) 吸热峰 的温度变化范围囊括了尿素的共晶点 (- 11) 和 NaCl 的共晶点 (- 21) ，这证明吸热峰 对应的是尿素和 NaCl 的共晶熔融，放热峰 对应的是尿素和 NaCl 的共晶析出，说明水样在冷冻浓缩过程中，继冰晶析出后，先后有尿素和 NaCl 的共晶析出，且此过程发生在玻璃化转变之前；

(3) 本试验系统所能达到的最低温度为 - 62.67 ，在此试验条件下，水样没有发生玻璃化转变，说明水样的玻璃化转变温度低于

- 62.67 。为了测定水样的玻璃化转变，需要更快的降温速率和更低的冷冻温度。

2.2 冷冻试验

不同浓度的尿素溶液在如表 1 所示的温度下冷冻，得到如图 3 所示的溶液浓度与析冰点的关系曲线。

Table 1 Different freezing temperature

Solute concentration / %	Temperature /
3—9	- 6.0
12—18	- 10.0
21—24	- 10.5
26—28	- 13.0

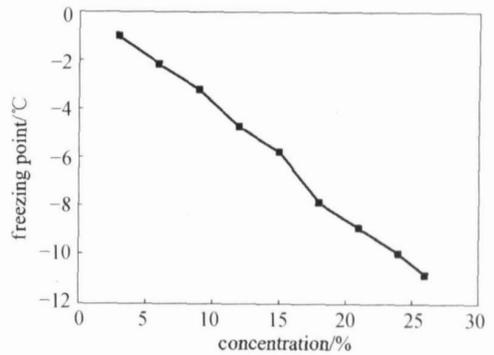


Fig 3 Relation between freezing point and urea concentration

由表 1 和图 3 可知：尿素浓度高于 26 % 时，冷冻温度需低于 - 11 ；尿素浓度高于 26.3 % 时，析冰点将低于 - 11 。从理论上讲，在此条件下，若冷冻结晶时间过长，则在析出冰晶的同时会伴随着尿素的共晶析出，形成共晶体。但实际上，受溶质结晶特性和实际废水中低熔点组分的影响，溶液从共晶点处继续降温时，还会继续生成冰晶，未冻结相的浓度还会进一步增加^[10]。因此，尿素共晶点并不是最终的浓缩极限。真正达到浓缩极限的溶液，其中的未冻结水分不再结晶，冰晶周围的浓缩基质达到最大冻结浓缩状态，若进一步降低温度，浓缩基质将发生玻璃化转变。也就是说，发生玻璃化转变是溶液达到浓缩极限的临界点和判据^[11]。定义最大冻结浓缩基质的玻璃化转变温度为 T_g ，相应的溶液浓度为 C_g ，则 T_g 是溶液中仍存在液相的最低温度， C_g 为溶液达到浓缩极限时的浓度。由 T_g 可推算 C_g ， C_g 是从理论上预测冷冻浓缩工艺最高水回收率的重要依据。在补充相图上，(T_g ， C_g) 是一个不变的点， T_g 与溶液初始浓度无关^[12-13]。溶液的 T_g 与溶液组分和性质有关，不同

废水的冷冻浓缩极限和最高水回收率可参照本文介绍的方法做具体分析。

2.3 玻璃化转变温度 T_g

未经退火处理时，尿液的 DSC 升温曲线如图 4 所示。图 4 中的矩形部分（部分玻璃化转变区域和反玻璃化转变区域）放大后得到图 5。

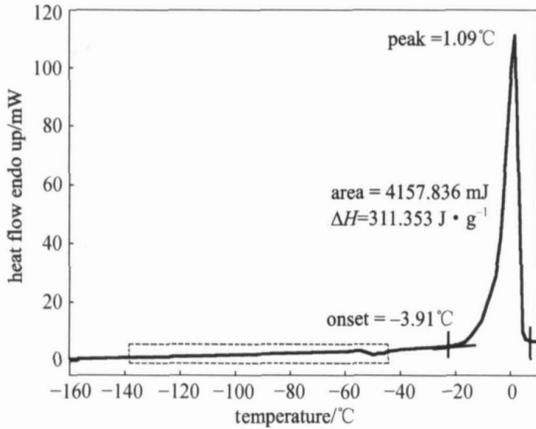


Fig. 4 DSC curve of urine obtained during heating (without annealing)

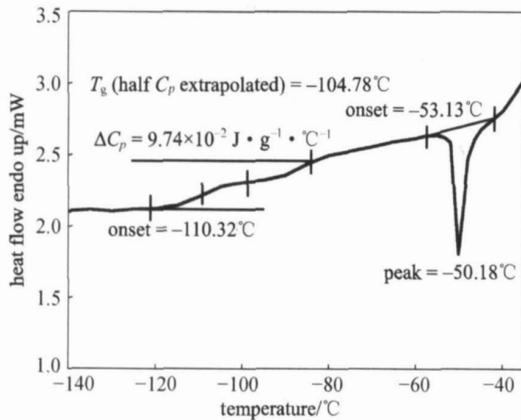


Fig. 5 Glass transformation of urine obtained during heating (without annealing)

由图 4 和图 5 可知：

(1) 在 - 110.32 处，溶液比热容发生变化，DSC 曲线发生突变，且不再回到基线，表明水样发生了玻璃化转变；

(2) 复温过程中，水分子活性增加，玻璃态物质产生热焓松弛，在 - 50.18 处，出现向下的吸热峰，水样发生反玻璃化转变，说明原水样中的水分未完全冻结，- 110.32 是水样的部分玻璃化转变温度 T_g ；

(3) 在 - 3.91 处，玻璃态物质开始熔融。

经退火处理后，尿液的 DSC 升温曲线如图 6

所示。图 6 中的矩形部分（玻璃化转变区域）放大后得到图 7。

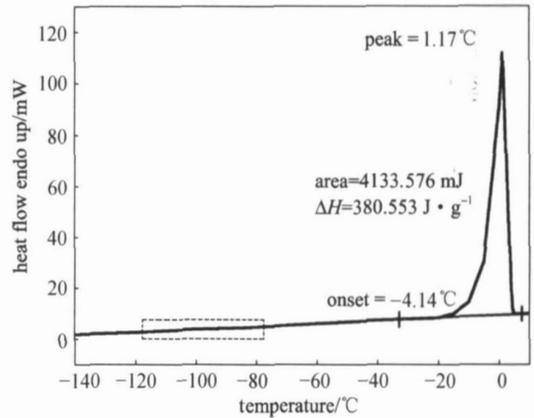


Fig. 6 DSC curve of urine obtained during heating (with annealing)

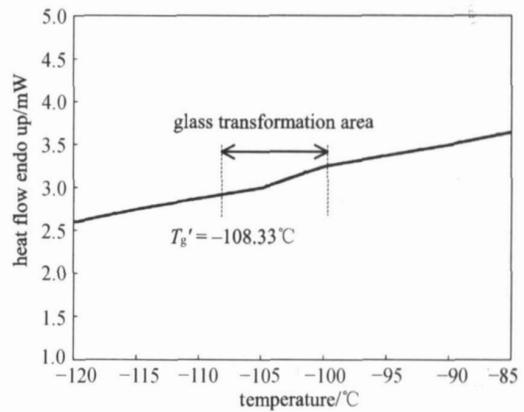


Fig. 7 Glass transformation of urine obtained during heating (with annealing)

由图 6 和图 7 可知：

(1) 在 - 108.33 处，DSC 曲线发生突变，且不再回到基线，水样发生玻璃化转变；

(2) 经退火后，升温曲线未出现向下的反玻璃化转变峰，说明水分已充分结晶析出，溶液达到最大冻结浓缩状态，- 108.33 为水样的玻璃化转变温度 T_g ；

(3) 经退火后的玻璃化转变温度 T_g 要略高于未经退火的部分玻璃化转变温度 T_g ；

(4) 玻璃态物质的熔融温度为 - 4.14 。

2.4 玻璃化转变浓度 C_g 和水回收率的计算

熔融过程中的熔融焓可用来估算溶液发生玻璃化转变后的冻结水量及最大冻结浓缩溶液中的水分含量^[10,14]。具体计算过程如下。

水样的熔融焓为 DSC 熔融曲线对基线积分后

的峰面积. 温度为 T_m 的纯水的熔融焓的计算式为

$$H(T_m) = H_0 - \int_{T_m}^{T_0} (C_{p,w} - C_{p,i}) dT \quad (1)$$

当熔融温度 T_m 接近 273 K 时, 比热容可看作常量. 此时, 式 (1) 可近似为

$$H(T_m) = 333.88 - (4.2 - 2.1) \times (273 - T_m) \quad (2)$$

由 DSC 测得的水样的熔融焓与纯水的熔融焓的比值可表示每千克纯水中的冻结水量^[15]. 因此, 初始浓度为 C_0 的溶液发生玻璃化转变后, 溶液中未冻结水的含量为

$$= 1 - \frac{H(T_m)_{DSC}}{H(T_m)} (1 - C_0)^{-1} \quad (3)$$

对应的溶液浓度 C_g 的表达式为

$$C_g = \frac{C_0}{+ C_0} \quad (4)$$

水回收率 R 的表达式为

$$R = 1 - \frac{C_0(1 - C_g)}{C_g(1 - C_0)} \quad (5)$$

将 $T_m = 268.86$ K (图 6) 和尿液的初始浓度 $C_0 = 3\%$ 代入上述各式, 可求得: $H(T_m) = 325.186$ J · g⁻¹, $\frac{H(T_m)_{DSC}}{H(T_m)} = 0.0218$, $C_g = 57.92\%$, $R = 97.75\%$, 即该尿样 97.75% 的水分可由冷冻浓缩提取.

3 结 论

(1) 冷冻浓缩尿素废水时, 在达到浓缩极限前, 继冰晶析出之后, 存在尿素的共晶析出.

(2) 尿素废水在浓缩极限处呈玻璃态, 由差示扫描量热分析可确定 T_g , 由 T_g 可推算 C_g , 由 C_g 可建立 T_g 与最高水回收率的联系.

(3) 尿液的 T_g 为 -108.33, C_g 为 57.92%. 冷冻浓缩处理尿液时, 可达到的最高水回收率为 97.75%.

符 号 说 明

- C_g ——最大浓缩基质浓度, %
 $C_{p,i}$, $C_{p,w}$ ——分别为冰和水的比热容, J · g⁻¹ · °C⁻¹
 C_0 ——溶液初始质量浓度, %
 $H(T_m)$ ——纯水在 T_m 处的熔融焓, J · g⁻¹
 $H(T_m)_{DSC}$ ——DSC 测得的熔融焓, J · g⁻¹
 H_0 ——纯水在冰点的熔融焓 ($H_0 = 333.88$ J · g⁻¹)
 R ——水回收率, %
 T_g ——部分玻璃化转变温度, K
 T_g ——玻璃化转变温度, K
 T_m ——溶液熔融温度, K
 T_0 ——纯水的熔融温度 ($T_0 = 273$ K)
——溶液中未冻结水的含量, %

References

- [1] Qiao Deyang (乔德阳). Study on conversion and utilization of urea wastewater. *Chemical Production and Technology (China)* (化工生产与技术), 2001, 8 (5): 7-10
- [2] Zhou Kanghan (周抗寒), Fu Lan (傅岚), Han Yongqiang (韩永强), Li Junrong (李俊荣). Research and development of technique of regenerative environmental and life support system. *Space Medicine and Medical Engineering (China)* (航天医学与医学工程), 2003, 16 (12): 566-572
- [3] Flinn M, Borchers B. An evaluation of the vapor phase catalytic ammonia removal process for use in a mars transit vehicle. *International Journal of Life Support and Biosphere Science*, 1998, 5 (6): 415-421
- [4] Leonard J S, James E A. A urease bioreactor for water reclamation aboard manned spacecraft. *Chemosphere*, 1995, 30 (23): 985-994
- [5] Lorain O, Thiebaud P, Badore E, Aurelle Y. Potential of freezing in wastewater treatment: soluble pollutant application. *Wat. Res.*, 2001, 35 (2): 541-547
- [6] Wakisaka M, Shirai Y, Sakashita S. Ice crystallization in a pilot-scale freeze wastewater treatment system. *Chemical Engineering and Processing*, 2001, 40 (3): 201-208
- [7] Felix F. Freeze-drying/lyophilisation of pharmaceutical and biological products. *Cryobiology*, 2000, 40 (4): 381-382
- [8] Miyawaki O, Liu L, Shirai Y, Sakashita S, Kagitani K. Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. *Journal of Food Engineering*, 2005, 69 (1): 107-113
- [9] Zhonglai Z, Richard W H. Multilayer freezer for freeze concentration of liquid milk. *Journal of Food Engineering*, 1996, 29 (1): 23-38
- [10] Zuo Jianguo (左建国), Hua Zezhao (华泽钊), Liu Baolin (刘宝林), Zhou Guoyan (周国燕). Study of the freezing properties of solutions for freeze-drying by DSC. *Cryogenics (China)* (低温工程), 2005, 145 (3): 48-52
- [11] Roos Y H. Thermal analysis, state transitions and food quality. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 71 (1): 197-203
- [12] Liu Baolin (刘宝林), Hua Zezhao (华泽钊). Several factors affecting the glass transition temperature of sucrose solutions. *J. East University of Technology (China)* (华东工业大学学报), 1997, 19 (3): 31-36
- [13] Levine H, Slade L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPS). *Carbohydr. Polym.*, 1986, 9 (6): 213-244
- [14] Liesebach J, Rades T, Lim M. A new method for the determination of the unfrozen matrix concentration and the maximal freeze-concentration. *Thermochimica Acta*, 2003, 401 (2): 159-168
- [15] Liesebach J, Lim M, Rades T. Determination of unfrozen matrix concentrations at low temperatures using stepwise DSC. *Thermochimica Acta*, 2004, 411 (1): 43-51