

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170035

## 反应结晶条件对过碳酸钠颗粒形态的影响

周玲, 郭明霞, 王召, 尹秋响

(化学工程联合国家重点实验室, 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 以十水碳酸钠和双氧水为原料, 通过单滴加方式制备过碳酸钠球形颗粒, 考察了碳酸钠反应液中碳酸钠的质量分数、六偏磷酸钠的质量分数、氯化钠的质量分数、滴加速率和搅拌速率对产品形貌的影响. 结果表明: 当碳酸钠反应液中碳酸钠质量分数为 33%、六偏磷酸钠质量分数为 0.18%、氯化钠的质量分数为 16%、滴加速率为 6 mL/min、搅拌速率为 450 r/min 时, 可得到粒度大小均匀、颗粒圆整且致密性好的球形过碳酸钠颗粒.

**关键词:** 过碳酸钠; 球形结晶; 团聚

中图分类号: TQ050.6

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)03-0046-05

## Influence of Crystallization Conditions on the Morphology of Sodium Percarbonate

ZHOU Ling, GUO Mingxia, WANG Zhao, YIN Qiuxiang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Sodium percarbonate spherical particles were prepared by using sodium carbonate decahydrate and hydrogen peroxide as raw materials. The effects of sodium carbonate concentration, dropping speed, agglomerating agent dosage, agitation speed and the amount of salting-out agent on the product's shape were researched. The results showed that when the mass fraction of sodium carbonate was 33%, the dropping speed was 6 mL/min, the adding amount of agglomerating agent was 0.18%, the stirring speed was 450 r/min and the mass fraction of sodium chloride was 16%, sodium percarbonate particles were uniform in size, round in grain and compact in surface.

**Key words:** sodium percarbonate; spherical crystallization; agglomeration

过碳酸钠, 也称过氧化碳酸钠或过氧水合碳酸钠, 是碳酸钠过氧化氢加合物<sup>[1]</sup>. 由于过碳酸钠易溶于水, 并能分解放出活性氧, 从而具有洗涤漂白、去除污渍、消毒灭菌和去除异味等功能, 在洗涤漂白、造纸、医疗卫生、化工生产以及水质净化等领域均有广泛的应用<sup>[2]</sup>.

过碳酸钠是碳酸钠和过氧化氢加合而成的化合物, 碳酸钠和过氧化氢以氢键形式连接, 其晶体结构属正交晶系, 层状结构<sup>[2]</sup>. 过碳酸钠产品理论活性氧含量为 15.3%. 不同的生产方法可以制得不同形式和规格的过碳酸钠, 如细粉过碳酸钠、颗粒状过碳酸

钠、耐磨性好的过碳酸钠、溶解性好的过碳酸钠等, 但最基本的原理都是碳酸钠和过氧化氢进行反应生成  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ .

根据生产工艺路线的差异, 其生产方法大体上分两大类, 即湿法和干法. 湿法是将不同浓度的过氧化氢和碳酸钠的饱和溶液反应, 产生过碳酸钠的结晶体, 经分离得到的母液可返回反应工序重新利用, 而分离后的结晶体经干燥得到产品. 干法是将过氧化氢和碳酸钠两种原料直接合成, 经干燥得到成品, 不再产生母液. 国内外过碳酸钠的生产以间歇湿法为主<sup>[3-5]</sup>.

收稿日期: 2017-02-27; 修回日期: 2017-04-14

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项资助项目(2016YFF0102503)

作者简介: 周玲(1984—), 女, 湖北天门, 博士后, lyn\_zoe@163.com

目前国内过碳酸钠生产厂家由于结晶工艺以及设备比较落后,产品的稳定性、堆密度、收率、产品的形貌(包括粒度、圆整度等方面)与国外产品尚有差距,产品的竞争力较小.目前研究主要集中在各种助剂对产品的稳定性、堆密度的影响以及提高生产收率,而真正对颗粒形貌的研究甚少<sup>[6-8]</sup>.但是,颗粒形貌尤其是表面致密性等对产品的稳定性存在很大的影响.本文重点研究单滴加反应结晶过程中各参数包括溶液浓度、团聚剂用量、反应液滴加速率、搅拌速率以及盐析剂用量对过碳酸钠颗粒形貌的影响,制备出粒度均匀、圆整致密性好的过碳酸钠球形颗粒.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

十水碳酸钠,含量 $\geq 99.0\%$ ,天津光复科技发展有限公司;双氧水,含量 $\geq 35\%$ ,天津鼎盛鑫化工有限公司;五水偏硅酸钠,含量 $\geq 99.0\%$ ,天津市风船化学试剂科技有限公司;七水硫酸镁,含量 $\geq 99.5\%$ ,天津光复科技发展有限公司;六偏磷酸钠(SHMP),含量 $65.0\% \sim 70.0\%$ ,天津市风船化学试剂科技有限公司;乙二胺四乙酸二钠(EDTA),含量 $\geq 99.0\%$ ,天津市风船化学试剂科技有限公司;氨基三亚甲基膦酸(ATMP),含量 $\geq 95\%$ ,上海邦成化工有限公司.

结晶器体积为 600 mL,高径比约为 1.5,其中夹套通入控温介质控制结晶器内温度.搅拌速率由直流电机及搅拌控制器控制.进料系统包括带夹套的碳酸钠溶液储槽、双氧水溶液储槽以及可调节流量的蠕动泵.结晶器控温介质由恒温槽提供,恒温槽所需冷量由冷冻机提供.

### 1.2 实验方法

首先称取一定量的十水碳酸钠和水,在  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$  下搅拌溶解,过滤.然后加入一定量的五水偏硅酸钠、六偏磷酸钠和氯化钠,继续搅拌 15 min;量取一定质量分数 35% 的双氧水,然后加入一定质量的七水硫酸镁、ATMP、EDTA 和氯化钠,开动搅拌使之溶解,维持水浴温度在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;将储槽中的碳酸钠溶液以一定速率流加至双氧水溶液中;待碳酸钠溶液流加完后,继续搅拌 5 min,使过碳酸钠结晶析出更完全;将结晶器中的反应液进行真空抽滤,然后放入烘箱中进行干燥( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h).反应时,碳酸钠反应液中五水偏硅酸钠的质量分数为 0.35%,双氧水反应液中七水硫酸镁、EDTA 和 ATMP 的质量分数均控制在 0.5%~0.8% 之内,分别改变碳酸钠反应液中碳酸钠

质量分数和氯化钠质量分数、滴加速率以及团聚剂用量进行考察.

此外,为了研究过碳酸钠的结晶过程,在搅拌速率 450 r/min、反应温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、碳酸钠反应液中六偏磷酸钠的质量分数 0.18%、滴加速率 6 mL/min 条件下采取聚焦光束反射测量仪(FBRM)对体系的粒子数进行监测,并不定时取样,过滤干燥,对形貌进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 过碳酸钠颗粒的形成过程

过碳酸钠反应结晶过程中,溶液中的粒子数变化趋势如图 1 所示.从图 1 中曲线变化可以看出粒子数在出品时迅速上升,然后很快有一个下降过程.这可能是出品后形成的过碳酸钠颗粒很快聚结成球核,导致粒子数下降.

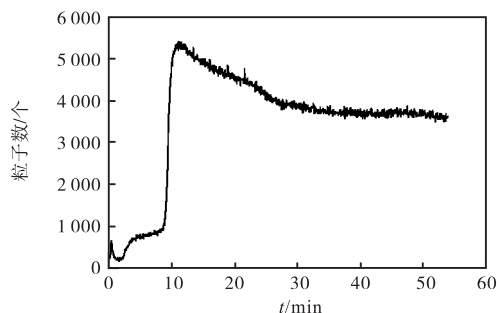


图 1 过碳酸钠结晶过程的粒子数变化

Fig. 1 Changes in the number of particles during the crystallization process of SPC

过碳酸钠反应结晶过程中不同时间取样的 SEM 照片如图 2 所示.

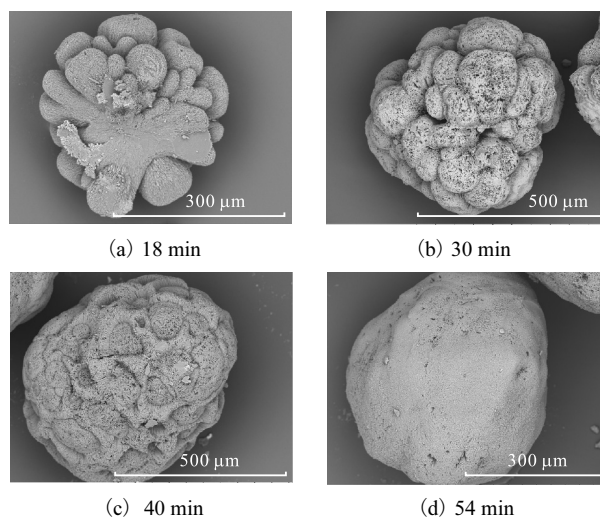


图 2 过碳酸钠反应结晶过程的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of SPC during crystallization

在出晶点 18 min 取样过滤得到的产品已经是多个过碳酸钠晶核聚结的球核再次聚结形成的球形颗粒,随着反应继续进行,晶核聚集趋于完整,球核继续生长,并将球核空隙填满,最后形成表面非常致密的球形颗粒.球形过碳酸钠颗粒形成机制示意图可以用图 3 表示.

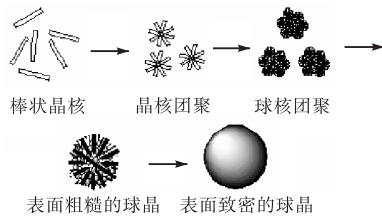


图 3 过碳酸钠球晶形成机制示意图  
Fig. 3 Schema of spherical SPC formation

随着反应液的滴加,体系的过饱和度逐渐增大直至析出棒状的过碳酸钠晶核,在团聚剂的架桥作用下晶核迅速聚集成球核,球核很快聚集成大的球晶.随着反应继续进行,晶体生长球核趋于圆整,同时晶体的生长使球核之间的空隙被逐渐填满.继续反应,在搅拌的作用下,颗粒表面变得更加光滑致密.

## 2.2 影响因素

### 2.2.1 六偏磷酸钠

在球形结晶过程中团聚剂或者架桥剂是最主要

的影响因素,加入量过高或过低都会对球形结晶过程产生重要影响.通过 FBRM 测定六偏磷酸钠对反应体系中粒子数的影响如图 4 所示.由图 4 可以看出:不加六偏磷酸钠时,粒子数一直呈增长趋势直至平衡,未发生团聚现象;而当在体系中加入六偏磷酸钠时,在结晶过程中析出晶体一段时间后粒子数出现显著的下陷趋势,发生明显的团聚现象.这说明在该反应结晶过程中,六偏磷酸钠起团聚剂作用.

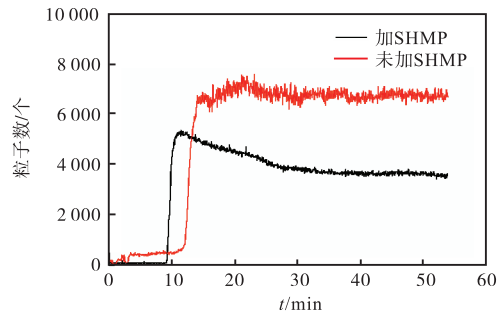


图 4 六偏磷酸钠对反应结晶过程中粒子数的影响  
Fig. 4 Effect of the concentration of SHMP on the number of particles during the crystallization process of SPC

在其他工艺参数不变的情况下,改变六偏磷酸钠的加入量,观察过碳酸钠产品形貌的变化,结果如图 5 所示.

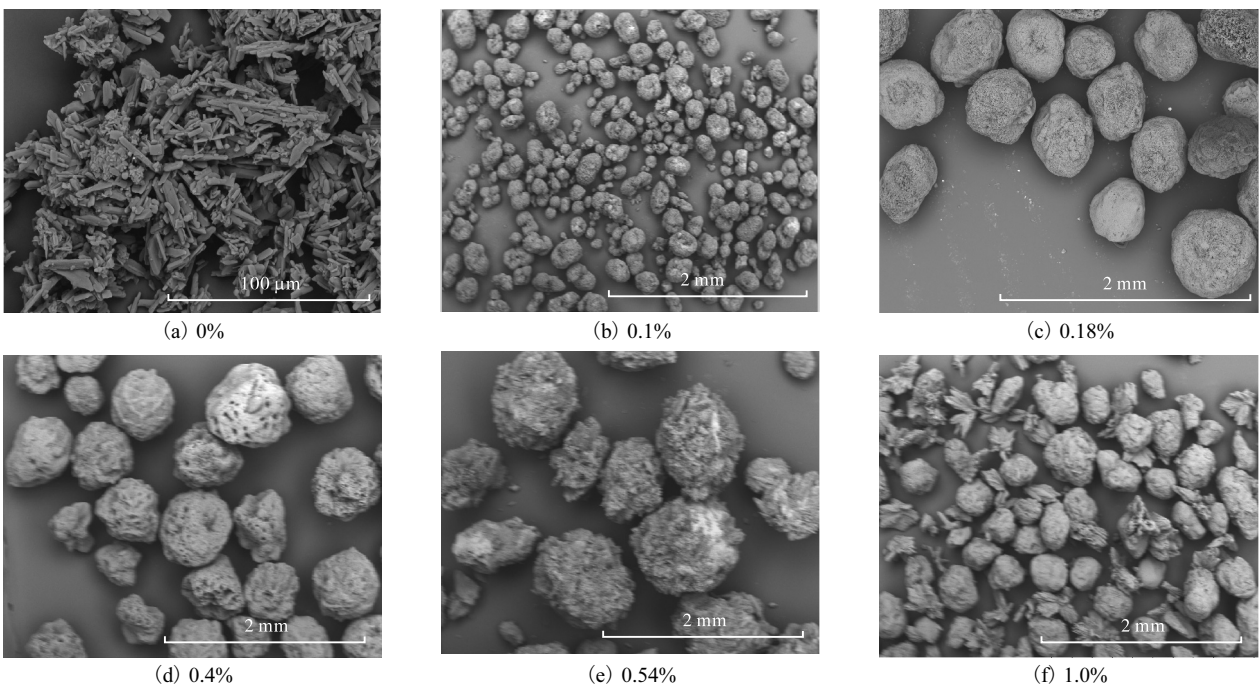


图 5 不同六偏磷酸钠质量分数产品的 SEM 图  
Fig. 5 SEM images of SPC particles obtained at different mass fraction of SHMP

从图 5 可以看出:不加团聚剂六偏磷酸钠时,可得到未团聚的棒状的过碳酸钠晶体.而当碳酸钠反应液中六偏磷酸钠质量分数为 1.0% 时,得到的产品

中有部分未团聚的颗粒.在碳酸钠反应液中六偏磷酸钠的质量分数为 0.1% ~ 0.54% 时,随着六偏磷酸钠的加入量增多,得到的颗粒粒度增大,圆整度、致

密性先变好后变差, 且细小颗粒先减少后增多. 当碳酸钠反应液中六偏磷酸钠质量分数为 0.18% 时, 得到的球形颗粒均匀致密, 且微小粉末少.

2.2.2 滴加速率

在反应结晶过程中, 溶液的滴加速率对结晶过程的影响较大. 当滴加速率慢时体系过饱和度较低, 有利于晶体生长, 而滴加速率快时体系的过饱和度增大有利于成核. 在过碳酸钠的结晶过程中, 其他参数不变, 改变碳酸钠溶液的滴加速率, 通过 FBRM 监测 (图 6) 发现, 滴加速率越快反应结束后体系的粒子数反而越小, 得到的产品更加均匀 (图 7). 当滴加速率为 2.4 mL/min 时, 整个结晶过程中粒子数出现 4 次上升趋势, 这说明在该结晶过程中出现 4 次成核. 这可能是因为滴加速率慢, 在出晶点体系的过饱和度小, 初级成核生成的晶核数较少, 使得反应过程中的过饱和度不能通过生长消耗在已经形成的颗粒上, 因此出现多次成核现象. 而当滴加速率为 6 mL/min 时, 整个结晶过程只出现一次粒子数下降, 然后粒子

数趋于平衡, 得到的产品粒度相对较小, 但是较为均匀. 这可能是因为碳酸钠溶液的滴加速率快, 在出晶点过饱和度较大, 从而初级成核出现的晶核越多, 团聚得到的颗粒越多, 继续滴加, 反应生成的过饱和度可以消耗在晶核上, 可以避免在后续结晶过程中再次成核.

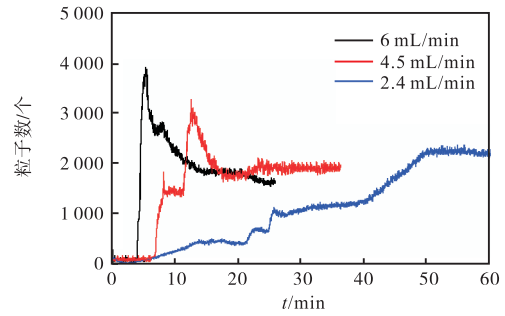


图 6 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液滴加速率对反应结晶过程中粒子数的影响  
 Fig. 6 Effect of the feeding rate of sodium carbonate solution on the number of particles during the crystallization process of SPC

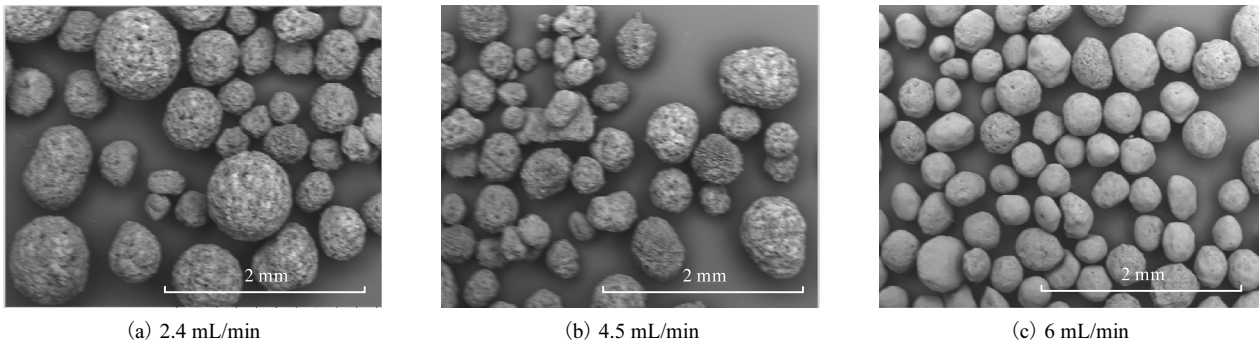


图 7 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液不同滴加速率产品的 SEM 图  
 Fig. 7 SEM images of SPC particles obtained at different feeding rates of sodium carbonate solution

2.2.3 碳酸钠质量分数

碳酸钠反应液中碳酸钠质量分数越高, 则加入的水量越少, 产品的收率会越高. 碳酸钠在水中的溶解度在 35.4 °C 时最高, 为 49.7 g/100 g, 即碳酸钠饱和溶液质量分数为 33%. 在其他工艺参数不变的情况

下改变碳酸钠反应液中碳酸钠的质量分数, 实验结果如图 8 所示, 当碳酸钠溶液质量分数降低时, 过碳酸钠颗粒生长不完全, 表面致密性明显变差. 因此, 提高反应液中碳酸钠质量分数不仅可以提高收率, 而且可以改善产品表面形貌.

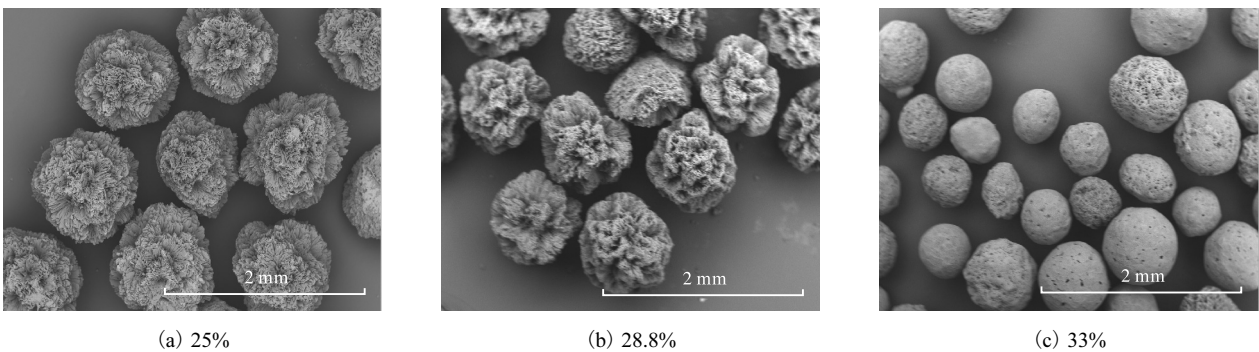


图 8 不同碳酸钠溶液质量分数产品的 SEM 图  
 Fig. 8 SEM images of SPC particles obtained at different mass fraction of sodium carbonate solution

### 2.2.4 搅拌速率

在球形结晶过程中,搅拌对结晶影响较大.当搅拌速率太大时可能影响颗粒的团聚,甚至将颗粒打碎;而搅拌速率过小时,团聚剂不能均匀地分散在体系中或者晶体之间的碰撞概率减小,这也会影响球形颗粒的形成.过高的搅拌速率会使得颗粒之间团聚的概率减小,从而出现粒度不均匀的情况.实验过程中,其他工艺条件不变,改变反应结晶过程中的搅拌

速率,实验结果如图9所示.当搅拌速率为150 r/min时,得到的产品团聚效果差,粒度不均匀且圆整度、致密性差.而搅拌速率为450 r/min时得到的过碳酸钠产品粒度均匀且圆整度、致密性好.这可能是因为搅拌速率高时,团聚剂六偏磷酸钠能更好地分散在体系中,有利于团聚.而搅拌速率提高至650 r/min时产品出现粒度大小不均一的情况.

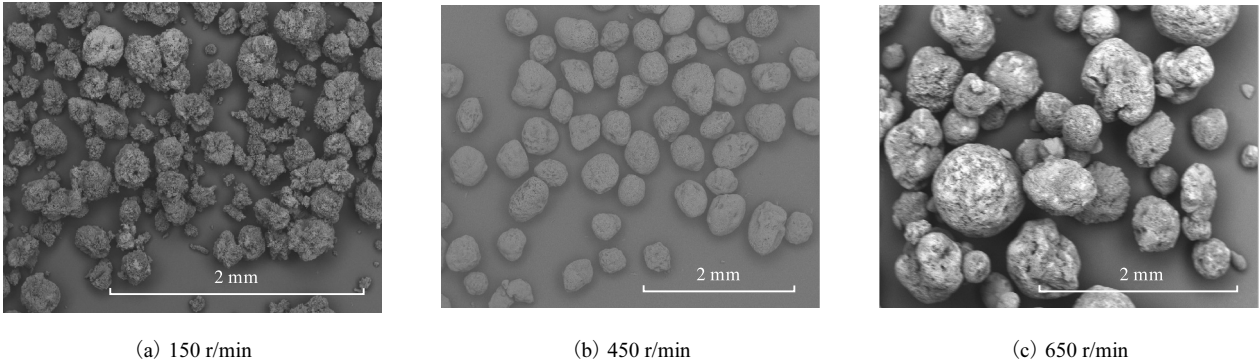


图9 不同搅拌速率产品的SEM图

Fig. 9 SEM images of SPC particles obtained at different stirring rates

### 2.2.5 碳酸钠反应液中氯化钠质量分数

由于过碳酸钠在水中的溶解度比较大,可以采用醇析法和盐析法<sup>[9-10]</sup>来增大过碳酸钠产品的收率.相对于醇析法,盐析法成本更低且更能提高过碳酸钠的收率.实验过程中,固定原料配比以及其他工艺参数不变,改变碳酸钠反应液中的氯化钠的质量分数,实

验结果如图10所示.当氯化钠质量分数为16%时得到的产品圆整度和致密性好.氯化钠含量过高时,会引起体系过饱和度过高,出现粒度不均匀,且产品表面不圆润;而氯化钠含量过低时,颗粒表面生长不完全,致密性差.

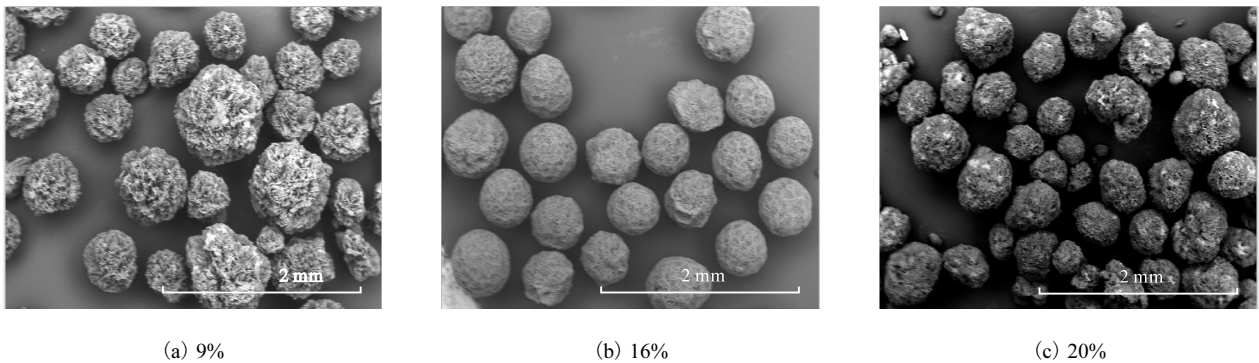


图10 不同氯化钠质量分数产品的SEM图

Fig. 10 SEM images of SPC particles obtained at different mass fraction of NaCl

## 3 结论

(1) 本文通过碳酸钠和双氧水反应结晶,采取单滴加的方法,制备出粒度均匀、圆整度好的过碳酸钠颗粒.

(2) 碳酸钠和双氧水反应结晶首先生成棒状的过

碳酸晶核,晶核迅速团聚成球核,球核再团聚成球晶,球晶继续生长且球晶之间的空隙被生长的过碳酸钠晶体填满,最后形成圆整的表面光滑致密的球晶.

(3) 在过碳酸钠的反应结晶过程中,助剂六偏磷酸钠是团聚剂,有助于过碳酸钠形成球形颗粒,且加入量对颗粒影响很大.氯化钠作为盐析剂,提高其加

(下转第78页)

## 参考文献:

- [1] 杨国庆. 基于 ARM 和 WinCE 的手指静脉识别系统设计[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
- [2] 胡翌博. 基于 ARM 的嵌入式系统平台及其移植性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [3] 杨金锋, 孟凡胜, 史玉坤, 等. 嵌入式手指多模态特征同步采集系统设计[J]. 中国民航大学学报, 2016, 34(1): 40-44.
- [4] 余成波, 余玉洁, 方军, 等. 基于 FPGA 手指静脉图像采集系统的研制[J]. 电子技术应用, 2015, 41(11): 81-84.
- [5] 杨数强, 余成波, 崔焱喆, 等. 手指静脉智能采集装置的研制[J]. 计算机工程与设计, 2009(21): 4977-4979.
- [6] 李志欣, 卓亚琦. 基于 OpenCV 的数字图像处理实验教学研究[J]. 大学教育, 2013(9): 42-43.
- [7] Pham T D, Park Y H, Nguyen D T, et al. Nonintrusive finger-vein recognition system using NIR image sensor and accuracy analyses according to various factors[J]. Sensors, 2015, 15(7): 16866-16894.
- [8] 杨金锋, 刘源山. 多光谱手指静脉成像与采集系统设计[J]. 中国民航大学学报, 2012, 30(2): 24-29.
- [9] 黄建元, 赵新荣, 张长顺, 等. 基于 CMOS 成像器件的手指静脉图像采集方法及装置[J]. 红外技术, 2009, 31(1): 51-56.
- [10] 杨数强, 王军强, 周涛. 手指静脉采集控制板的研制[J]. 计算机工程与应用, 2011, 47(27): 80-82.
- [11] 郝晓玲, 赵刚, 靳海英, 等. 基于 Socket 的无线网络传输研究[J]. 中国西部科技, 2008, 7(29): 23-24.
- [12] 王珏, 何秋燕, 王露凯. 基于 UDP 改进的可靠传输协议研究与实现[J]. 电脑知识与技术, 2015, 11(9): 71-73.
- [13] He Y M, Du J Q. Segment of tongue and tongue's venation based on OpenCV[J]. Advanced Materials Research, 2013, 718-720: 2276-2280.
- [14] 罗敏. 手指静脉认证系统的设计与实现[D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- [15] 徐朋. 基于 SOCKET 的跨平台通讯系统的研究与设计[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.

责任编辑: 常涛

(上接第 50 页)

入量不仅有利于提高产品收率, 更有利于形成致密性好的球形颗粒.

## 参考文献:

- [1] de CT Carrondo M A A F, Griffith W P, Jones D P, et al. X-Ray crystal structure of the industrial bleaching agent 'sodium percarbonate' [sodium carbonate-hydrogen peroxide (2/3)] [J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1977, 9(23): 2323-2327.
- [2] Firsova T P, Sokol V I, Bakulina V M, et al. Reaction of sodium bicarbonate with hydrogen peroxide and some properties of the compound  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Russian Chemical Bulletin, 1968, 17(9): 1850-1853.
- [3] 王香爱, 陈养民. 过碳酸钠的合成与应用[J]. 纯碱工业, 2006(4): 7-9.
- [4] 崔小明. 过碳酸钠的生产技术进展[J]. 杭州化工, 2009, 39(2): 1-4.
- [5] 崔小明, 李明. 过碳酸钠的应用及生产技术进展[J]. 化工科技市场, 2010, 33(7): 20-25.
- [6] 潘鹤林, 宋新杰, 田恒水. 常温结晶法过碳酸钠制备工艺研究[J]. 无机盐工业, 1999, 31(4): 3-5.
- [7] 马艳然, 韩玲芹. 常温下过碳酸钠制备的研究[J]. 化学世界, 2002, 43(8): 398-400.
- [8] 王卫兵, 赵跃强, 孙鸿. 过碳酸钠生产的最佳工艺条件研究[J]. 应用化工, 2010, 39(8): 1215-1217.
- [9] Zhao H K, Tang C, Zhang D S, et al. Solid-liquid equilibrium for the quaternary system of sodium carbonate + sodium chloride + hydrogen peroxide + water at 293.15 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2006, 51(2): 676-679.
- [10] Zhao H, Tang C, Zhang D, et al. Solubility and phase diagram for the quaternary system  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  at 293 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2006, 51(5): 1567-1570.

责任编辑: 周建军