

过碳酸钠的生产、应用 与发展前景综述*

王长华 曾之平 张宏玲

(郑州工学院)

摘 要: 本文通过对过碳酸钠产品的调研, 收集整理了大量的信息资料, 从而对该产品在国内外外的生产状况、产品性质、用途、生产方法、工艺过程, 改进技术及发展前景等方面作出综述和评论, 认为该产品在我国化工市场具有较广阔的发展前景。

关键词: 过碳酸钠, 生产, 应用, 发展前景

中图分类号: O613.71

1 过碳酸钠的生产现状

过碳酸钠(sodium percarbonate)即过氧化碳酸钠, 俗称固体双氧水, 分子式为: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, 分子量 314.02, 是一种白色松散, 无毒, 无味的颗粒状或粉状固体, 也是一种强氧化剂。

过碳酸钠是七十年代初新开发的一种化工产品, 由于当时一些发达国家大量使用磷系洗涤剂造成环境污染, 使水流中含磷量大增, 藻类物质大量生长, 给环境带来严重的危害。一些国家先后提出禁止使用或减少使用含磷洗涤剂, 致使传统的洗涤助剂三聚磷酸钠产量大减。如七十年代初美国三聚磷酸钠产量为 120 万吨, 1978 年下降为 73.5 万吨, 年平均下降 5%。日本三聚磷酸钠产量 1974 年达到顶峰, 1981 年产量就骤降一半。随着洗涤剂朝着低磷和无磷化发展, 一些国家纷纷开展新的无磷洗涤剂的研究。鉴于过氧化物具有较好的漂白能力, 是一种较为理想的洗涤助剂, 因而受到了诸多研究者的重视, 先后开发了过硼酸钠, 过碳酸钠等产品。过硼酸钠和过钠酸钠均属氧系漂白剂, 性能温和, 无刺激臭味, 过硼酸钠具有较好的稳定性, 长期被用于洗涤剂的漂白剂, 但在常温下溶解度较低, 约 2g/100g 水, 且放氧速度慢, 使用过硼酸钠的最佳温度在 70-80℃, 而过碳酸钠在低于 30℃ 的温度下仍有良好的溶解性和放氧速度, 且分解产物不造成公害。所以在

* 收稿日期: 1995-03-29

目前能源日益趋于紧张的今天,前者应用受到限制。过碳酸钠则以它的水溶性好,并且有优良的洗涤漂白效果等优点而得到很快发展。作为氧系漂白剂的过碳酸钠早在十九世纪末就已被发现,但由于其稳定性较差,一直没有得到广泛应用。从本世纪六十年代起,国外许多化学工作者对其作了大量的研究,终于使其稳定性有了较大的提高。从此,过碳酸钠的应用倍受青睐,美、日、西欧等国家都开始相竞开发研究。1969年,此产品工业化生产首先由日本研制成功,到1982年日本已达到5万吨的生产能力。并将其应用于洗涤剂中,从而引起了国际上的高度重视,到八十年代世界最大的过碳酸钠单套装置能力已达每年2万吨。而世界每年需求量为70万吨,目前美国、西德及其他西方国家也在相继生产,并在不断研究开拓其新的应用领域,使它能发展成一种多用途的化工产品。

我国从七十年代开始,也相继开始了对过碳酸钠的研究,于1983年初研制成功,并由天津东方化工厂和吉林化学工业公司生产少量过碳酸钠,年产2000吨。80年代中期,黎明化工研究院研制成过碳酸钠生产新工艺,产品质量完全满足合成洗涤剂的要求。预计我国到2000年,年需求过碳酸钠量为10-20万吨,但目前我国年产量仅数千吨。因此,对于过碳酸钠的研究及生产还有待于进一步提高水平。

2 过碳酸钠的性质及用途

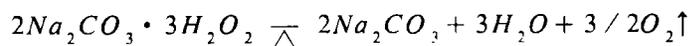
2.1 过碳酸钠的性质

①过碳酸钠的溶解性

过碳酸钠的外观为白色颗粒或粉状固体。对水有较强的亲和力,其表面吸附微量水后,易引起分解,在某些金属离子如铁、铜、锰、钴等存在的情况下也会促使其分解。

②过碳酸钠的稳定性

过碳酸钠是过氧化氢的附加化合物,其很不稳定。遇水、遇热,以及与重金属和有机物质混合都易分解成碳酸钠、水和氧,其反应式如下:

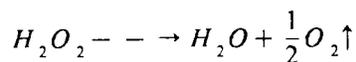


过碳酸钠稳定性随温度的上升而下降,温度更高时易分解,重金属及盐类的存在也能促使其分解。因此,过碳酸钠应在低温、干燥的条件下存放。

过碳酸钠在应用时,为提高其稳定性一般需添加少量的助剂如碳酸钠或硅酸钠等。

③过碳酸钠的漂白作用

过碳酸钠在水中极易溶解,并解离成 Na_2CO_3 和 H_2O_2 。在此碱性溶液中过氧化氢进行原子团的反应生成水和氧:



生成的氧具有较强的漂白作用,因而过碳酸钠是一种优良的氧系漂白剂。

④过碳酸钠是无毒物质。其粉状物对眼睛和皮肤有轻微刺激,但在稀释溶液中无任何刺激作用,所以在实际使用中不会对环境产生任何污染。

⑤过碳酸钠呈碱性

3%的过碳酸钠水溶液的PH值为: 10.3~10.6, 遇酸中和成相应的钠盐, 并放出CO₂, 可以定性地区别于过硼酸钠。

2.2 过碳酸钠的用途

①新型漂白剂与杀菌剂

过去都以氯系漂白剂为主, 近年由于合成纤维制品、树脂加工品的大量出现, 氯系漂白剂明显不能达到漂白的要求, 过碳酸钠是一种比氯系漂白剂更好的新型漂白剂, 弥补了氯系漂白剂的不足。同时, 还具有灭菌消毒作用, 因此还可用于医药、食品、食具的杀菌, 消毒洗涤。

②性能良好的合成洗涤剂

过碳酸钠可用作合成洗涤剂的助剂, 性能比其它助剂优越, 它对洗涤剂中有芳香味的有机添加剂及增白剂无破坏作用, 并能保持香味, 特别适用于作低磷或无磷含硅铅酸盐洗涤剂的组分。含过碳酸钠的皂粉, 洗衣粉去渍增白性能良好, 杀菌效果十分显著。过碳酸钠在冷水中溶解度大, 价格便宜, 可逐渐取代国外使用的过硼酸钠。

③作氧气发生源

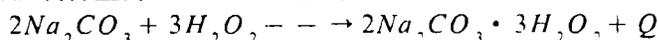
过碳酸钠作为氧气发生源是近几年开发的新用途。这不仅可用于鲜鱼及贝类的养殖、运送, 而且对于心脏病、哮喘病人疾病的治疗和急救, 以及对于边远地区, 部队前线急救伤员及突然发生事故的救护具有重要的意义。

④作为水果保鲜剂

用1%的过碳酸钠溶液处理水果、蔬菜, 可较长时间贮存不腐变, 且水果、蔬菜的硬度、品质较好。

3 过碳酸钠的生产方法及工艺过程原理

过碳酸钠是碳酸钠与过氧化氢的加成化合物, 分子内碳酸钠和过氧化氢以氢键形式联接, 其理论活性氧含量为15.3%, 反应式为:

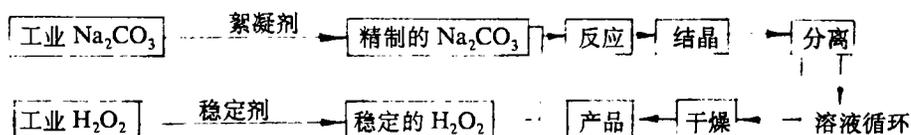


过碳酸钠的生产方法主要有两大类: 干法和湿法。

干法生产: 就是将H₂O₂的水溶液喷雾到无水Na₂CO₃固体上, 水和反应热通过流化床移去以得到干燥的过碳酸钠。由于干法生产过程中, 过碳酸钠易形成糊状物, 而且高温造成活性氧的损失, 以及设备污染使产品不纯, 所以目前工业上除德国外几乎所有生产国都用湿法工艺生产过碳酸钠。

湿法生产: 用饱和的碳酸钠溶液和30%的H₂O₂水溶液反应, 在一定量的过碳酸钠稳定剂存在下, 在低温(0~5℃)条件下生成稳定的过碳酸钠: $2Na_2CO_3 + 3H_2O \xrightarrow[20-5^\circ C]{\text{稳定剂}} 2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 + Q$ 加入少量的NaCl通过盐析作用可促进过碳酸钠的生成, 生成的过碳酸钠经分离干燥即得成品。

工艺流程示意图如下:



除以上湿法生产外, Lntorox 公司开发了一种新的“湿法”工艺过程, 即将 H_2O_2 湿溶液和 Na_2CO_3 溶液喷射到热空气的流化床中。流化床即作为反应器, 又作为造粒和干燥的设备, 过筛后的筛余物再循环作为流化床中造粒的基核。这种工艺的好处是避免了废弃物的产生, 改进了产物的稳定性, 耐磨蚀性亦较好。

湿法工艺又可分为低湿结晶法, 有机溶剂法, 喷雾法和连续结晶法等, 而其中关键是稳定剂的选择问题。

4 对改进过碳酸钠稳定性的研究

过碳酸钠制造工艺比较简单, 但由于工业碳酸钠含有铁、锰、铜等金属杂质, 易使过氧化氢在反应过程中被分解, 导致过氧化氢的损失。同样也使最终产品在储存和使用中稳定性不好, 易分解, 吸潮, 降低产品质量。因此, 制造过碳酸钠的关键是怎样生产出稳定性好的产品, 也就是怎样选择稳定剂的问题。

下面介绍几种国内、外选用稳定剂的方法。

河南省化工研究所试验证明, 添加一定量的有机螯合物 EDA 和硅酸钠, 可使产品有优异的稳定性。黑龙江省科学院石油化学研究所经多次实验考察, 确定了一种代号为 CY 型的稳定剂, 并以该稳定剂为基础, 对合成反应的多种参数进行研究, 求得最佳工艺条件。

国外, 对稳定剂选择:

①涂复法

据日本专利介绍, 用含有硼酸盐的涂复剂涂复过碳酸钠粉末表面得到稳定的过碳酸钠, 其贮存稳定性很好, 特别是与洗净剂配合时更好。涂复的方法是把具有结晶水的硼酸盐的涂复剂粉末涂在湿润状态的过碳酸钠上, 而后进行干燥处理, 所用硼酸盐最好是偏硼酸钠二水盐或四水盐、四硼酸钠十水盐。湿润的过碳酸钠含水 7—18%。涂复过碳酸钠所用的硼酸盐的量: 为 0.1—5%(w/w), 硼酸盐的最佳粒径为 100—150 μ 。

②提高原料的纯度

该方法是对原料碳酸钠进行精制, 以除去其中所含的其它金属离子。

据日本专利报道, 除去碳酸钠中的铁、锰、铜离子, 所采用的方法之一是在反应前, 将碳酸钠溶解在水中, 加入一定量的硫酸镁和硅酸钠, 使碳酸钠中的金属离子和生成的硅酸镁一起沉淀, 过滤除去, 得到的提纯溶液再同过氧化氢反应。方法之二是将碳酸钠先溶于水, 后浓缩或冷却得到基本不含这些金属的一水碳酸钠或十水碳酸钠, 再同过氧化氢反应, 以得到稳定性能较好的产品。采用上述两种方法虽都能除去原料中的杂质, 但因反应物中有过量的水存在, 无论哪种除水方式都会造成产品收率的降低。

③造粒包复, 提高产品的机械性能

该法一般是将制得的粉状产品进行造粒, 并包复一种稳定剂, 使它在贮存时不因湿气渗入而被分解。

据日本专利报道, 将碳酸钠和碳酸氢钠或者硫酸钠一起结晶, 所得到的混合物 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{Na}_2\text{CO}_3$, n 为 $0.3 \sim 3$) 包复过碳酸钠, 方法是选用上述任一种混合盐溶液, 以雾状喷洒在动态的过碳酸钠粒子上, 在 $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 蒸发水分, 产品表面即析出混合盐。干燥设备可采用沸腾床。另外, 也有采用将粉状过碳酸钠放入捏合机内, 然后将适当比例的磷酸盐和镁化合物等定量加入捏合机内混合, 再经挤压造粒、干燥、得到稳定性好的产品。

5 过碳酸钠的发展前景

综上所述, 过碳酸钠是一种很有发展前途的新型化工产品, 它生产工艺简单, 生产设备易得, 投资小, 技术条件易掌握, 便于建厂生产。从过碳酸钠的性质来看, 它具有很多优点。

①其有效含氧量可以在 13% 以上, 水分含量在 2% 以下, 3% 水溶液的 PH 值为 10-11, 在使用、包装、运输、贮存、安全方面都比双氧水方便得多, 所以有固体双氧水之称。

②常温溶解性好。过碳酸钠适用于冷水或 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 温水中洗涤, 而常用的氧系漂白剂过硼酸钠, 通常需在 60°C 以上热水中使用, 所以使用过碳酸钠既可节约能源, 又适合我国人民的洗衣生活习惯。所以, 过碳酸钠在以后的发展中, 将取代过硼酸钠。

③漂白性能好。过碳酸钠溶于水时, 发生离解作用, 生成的 H_2O_2 放出原子氧, 在碱性溶液中起强烈的漂白作用。如果对过碳酸钠进行改性处理, 就可以广泛调节其放氧速度, 从而满足不同用户的需求。它作为漂白剂与氯系漂白剂相比较, 可以克服氯系漂白剂异味浓度使衣物变色的缺点。适应于氯系漂白剂不适用的合成纤维, 动物纤维, 树脂加工的纤维和荧光增白剂处理过的纤维。不使布料发生黄变或损坏, 和一般氧系漂白剂相比同时又具有在低温下有较好溶解性能的优点。因而在纺织品工业日益发展的同时, 具有很大的潜在市场。

④过碳酸钠是一种理想的洗涤助剂, 它不仅保持原有洗涤助剂的性能, 而且可增加其去污、增白、杀菌的效果, 特别适用于低磷或无磷洗涤剂组分。目前我国洗涤剂年产 200-300 万吨, 如其中添加 5-10% 的过碳酸钠, 据报道, 预计到 2000 年仅洗衣粉一项就消耗过碳酸钠 10-20 万吨/年。因而进一步对这一产品进行开发研究和推广应用有显著的社会效益和经济效益。

展望未来, 加强对过碳酸钠稳定性的研究, 是生产和应用中至关重要的问题, 也是对过碳酸钠产品开发的 key 问题, 这将是国内外有关人士研究的焦点。

过碳酸钠作为新产品, 已逐渐被人们所认识, 并且正在被开发, 应用于其它各个领域。对于过碳酸钠的研究与应用, 在国外起步比较早, 发展也比较快, 在我国目前发展还比较缓慢。但随着人们的认识和应用领域的不断开拓, 过碳酸钠在我国必将得到较大的发展。

参 考 文 献

- 1 白慧杰.一种有发展前途的化工产品—过碳酸钠.山西化工.1990 (1)
- 2 刘安强.过碳酸钠的应用及发展前景.湖北化工.1988 (2)
- 3 吴瑞裕.过碳酸钠的性质和用途.表面活性剂工业.1985 (1)
- 4 陆乃光.过碳酸钠的生产与应用.黎明化工.1992.(1)
- 5 河南省化工研究所.过碳酸钠的研制.河南化工.1991 (4)
- 6 张英涛.过碳酸钠.河南科技.1991 (3)
- 7 李林.制备稳定的过碳酸钠.广州化工.1993.21卷 (2)
- 8 谢大强.过碳酸钠的研制.四川化工.1989. (2)
- 9 同彦同.张文昭.余宝源.过碳酸钠的制造和应用.化工时刊.1990. (1)
- 10 游文泉.中空球状颗粒过碳酸钠的合成.化学与粘合.1990. (4)
- 11 日本特许公报昭59-6802
- 12 日本特许公告昭62-1563
- 13 日本专利.J01129100
- 14 日本专利.J60194243
- 15 苏联专利.SU1068472
- 16 欧洲专利.EP546815

A Summary about the production, application and development foreground of sodium percarbonate

Wang Canghua Zheng Zhiping Zhang Hongling
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: In this paper, a great deal of information and document was collected through the investigation and exploration about sodium percarbonate, then reviews its production status, product character, application, production mothed, procedure of industry art, modification, development trend and other aspects at home and broad. The result shows that sodium percarbonate has broad development foreground in China.

Keywords: Sodium percarbonate, Production, Application, Development foreground