

过碳酸钠的制备和稳定性研究

陈咏梅

(盐城工专化学工程系, 盐城, 224003)

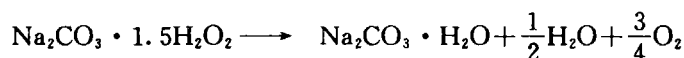
摘 要 概述过碳酸钠的制备方法, 筛选出合成的最佳工艺条件, 对硅酸钠、三乙醇胺、乙二醇四乙酸钠等内稳定剂作了研究, 发现它对过碳酸钠的稳定作用好, 产品有效氧含量高, 工艺简单, 具有较高的工业生产价值。

关键词 过碳酸钠 稳定剂 硅酸钠

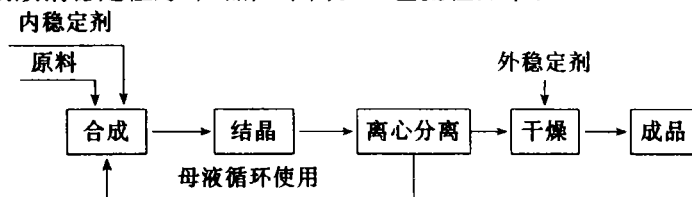
分类号 TQ2

过碳酸钠又名过氧化碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$), 是白色松散流动性好的颗粒状固体, 无味, 无毒, 易溶于水。过碳酸钠最早是 1969 年在日本研制成功的, 当时许多国家大量使用磷系洗涤剂造成严重的环境污染, 使水中含磷量大增, 藻类物质大量生长, 严重危害生态平衡, 所以过碳酸钠的开发非常重要, 它水溶性好, 去污性强, 对环境的污染小, 溶于水后会放出活性氧。主要应用在以下方面: (1) 合成洗涤剂助剂, (2) 纺织工业漂染剂、染整剂, (3) 纸浆等漂白剂, (4) 金属表面处理剂, (5) 电镀液添加剂, (6) 医疗急救时用作氧气源, (7) 卫生消毒剂和食品保鲜剂, (8) 还原染料的显色剂等。

过碳酸钠作洗涤剂, 不仅去污力强, 且能保持洗涤物色彩鲜艳, 不使洗涤物褪色。另外, 浓度为 25% 的过碳酸钠溶液可杀灭肝炎病毒。目前, 世界上生产过碳酸钠的方法主要有两大类^[1]: (1) 干法生产: 高温下向流动体上的无水碳酸钠连续喷洒过氧化氢后干燥得成品。此法工艺简单, 生产流程短, 但设备复杂, 技术条件苛刻, 能耗高。(2) 湿法生产: 一定湿度下, 将一定浓度的过氧化氢与碳酸钠反应, 结晶、分离、干燥得产品。此法工艺简单, 生产设备易得, 投资小, 技术条件易掌握。但是, 过碳酸钠遇水遇热或遇重金属均会分解。干燥的过碳酸钠在 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 分解反应方程式为



本研究即是用湿法制备过碳酸钠, 结合内外稳定剂提高稳定性。研究表明, 所选用的复合稳定剂对过碳酸钠稳定性好, 产品产率高。工艺流程如下:



1 实验部分

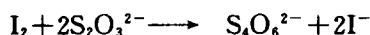
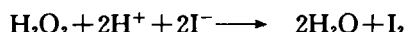
1.1 主要试剂和规格

无水碳酸钠	分析纯	宁波化学试剂厂
双氧水	分析纯	江阴化学试剂厂
硅酸钠	分析纯	上海化学试剂总厂
三乙醇胺	分析纯	上海化学试剂总厂

1.2 实验步骤

在装有搅拌、温度计和滴液漏斗的四口瓶中加入无水碳酸钠及复合内稳定剂,控温搅拌,滴加一定浓度的双氧水,滴加完后,继续控温搅拌回流数小时,出料,静置冷却结晶,抽滤干燥后喷覆 MgSO_4 和 Na_2HPO_4 外稳定剂,其用量均为反应液重量的 0.3%。再次干燥后得产品。滤液循环使用。

产品中有效氧含量的测定采用淀粉——碘化钾试剂进行氧化——还原滴定。指示剂采用钼酸铵。标准溶液采用硫代硫酸钠溶液。每样测定三次,反应式如下:



产品中铁含量采用 721 型分光光度计进行吸光度测定,测得产品中铁的百分含量为 10^{-3}M ,完全符合国家标准。

2 条件试验和讨论

2.1 双氧水浓度影响

按上述实验步骤,选择反应搅拌时间 4 小时, Na_2CO_3 和 H_2O_2 投料摩尔比为 1:1.5 反应温度 $14^\circ\text{C} \sim 15^\circ\text{C}$,以 Na_2SiO_3 和三乙醇胺作复合内稳定剂,其用量分别为反应液重的 1.0% 和 300ppm,双氧水的浓度对产品得率及有效氧浓度的影响见表 1。结果表明,双

氧水浓度越高,产品得率及有效氧浓度越高。

表 1 双氧水浓度的影响

双氧水浓度 %	5	10	20	30
有效氧浓度 %	9.41	9.55	11.22	13.24
得率 %	70.9	71.8	85.2	92.3

2.2 反应温度的影响

反应条件同上,选择双氧水浓度为 30%,只改变反应温度进行实验,发现随着反应温度的升高,产品的收率逐渐下降,而有效氧含量则在 15°C 时达到最高值。从图 1 可知,保持活性氧含量大于 13%,收率大于 85% 的温度区域在 15°C 左右。

2.3 复合稳定剂的影响

国外文献报导^[2],在合成过碳酸钠的反应过程中,添加有机螯合剂及无机盐类,可以提高过碳酸钠的稳定性,作用机理是有机螯合剂络合了反应液中微量的铁、锰等金属杂质,使之不能和过碳酸钠中的有效氧反应,从而阻止了过碳酸钠的分解。据多次实验考查,有机螯合剂选用三乙醇胺或 EDTA、无机盐选用 Na_2SiO_3 、 MgSO_4 和 Na_2HPO_4 。它们对过碳酸钠的作用列于表 2。另外,还对过碳酸钠的稳定性作了研究。把制得的过碳酸钠结晶置于空气中 30 天,测定它的有效氧含量的下降率,用下式计算:

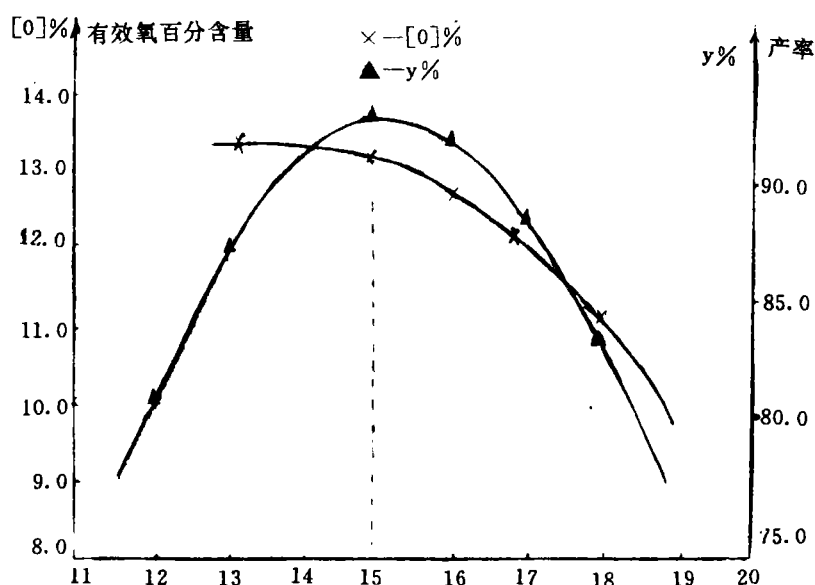


图 1 温度对过碳酸钠产率用有效氧含量的影响

$$[\text{O}] \text{ 含量下降率} = \frac{[\text{O}]_{\text{原}} - [\text{O}]_{\text{现}}}{[\text{O}]_{\text{原}}} \times 100\%$$

另外,将 2 号加外稳定剂 MgSO_4 和 Na_2HPO_4 ,发现其分解率从 4.1%降至 3.4%,故采用内外稳定剂相结合的方式提高过碳酸钠的稳定性。

表 2 稳定剂的选择

序号	稳定剂		产率 %	有效氧含量 %	在空气中 30 天的分解率 %
	种 类	添加量			
1	Na_2SiO_3	1.0%	86.2	12.03	7.0
2	Na_2SiO_3	1.0%	92.3	13.24	4.1
3	三乙醇胺	300ppm	83.2	11.24	6.1
4	EDTA	300ppm	82.7	12.16	5.8
5	EDTA	300ppm	91.2	13.42	5.2
	Na_2SiO_3	1.0%			

3 结论

在 15℃,双氧水浓度 30%以上,用 Na_2SiO_3 和三乙醇胺复合内稳定剂,结合外稳定剂 MgSO_4 和 Na_2HPO_4 ,制备过碳酸钠,产率高,达 92%,活性氧浓度达 13%,产品稳定性好。

参考文献

- 1 于慧生. 过碳酸钠的改性及应用. 无机盐工业. 1987(1), 31
- 2 特许公报. 平 4—15163
- 3 李国森. 过碳酸钠的热分析. 无机盐工业. 1984(9), 22
- 4 游文泉. 中空球状颗粒过碳酸钠的合成. 化学与粘合. 1990(4), 227