

[19]中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1054756A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91101477.2

[51] Int.Cl⁵

C01B 35/12

[43] 公开日 1991年9月25日

[22]申请日 91.3.13

[30]优先权

[32]90.3.13 [33]FR [31]9003444

[71]申请人 阿托化学公司

地址 法国普托

[72]发明人 杰克·迪加

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 于燕生 卢新华

说明书页数: 15 附图页数: 5

[54]发明名称 过硼酸钠

[57]摘要

一种由最大粒径不超过 $30\mu\text{m}$ 的四水合过硼酸钠单元颗粒组成的、近似为球形的和紧密的聚集体形式的四水合过硼酸钠,它的制备方法,以及它在制造具有良好耐磨损性能的一水合过硼酸钠方面的用途。

<17>

权 利 要 求 书

1、一种由四水合过硼酸钠单元颗粒结合成的特殊的、紧密的并且近似为球形的聚集体所组成的四水合过硼酸钠，其特征在于，所说颗粒的最大粒径不超过 $30\mu\text{m}$ 。

2、根据权利要求1的过硼酸盐，其特征在于，所说的聚集体的粒径分布如下：粒径在 $200\mu\text{m}$ 至 $400\mu\text{m}$ 之间的占总重量的 85% 至 90% ，粒径大于 $150\mu\text{m}$ 的至少占总重量的 95% ，其特征还在于，与所说聚集体一起存在的，粒径小于 $50\mu\text{m}$ 的粉末重量小于总重量的 2% 。

3、根据权利要求1和2中任一项的过硼酸盐，其特征在于，其表观密度至少为 500g/l 。

4、根据权利要求3的过硼酸盐，其特征在于，所说的表观密度在 700g/l 至 850g/l 之间。

5、权利要求1至4中任一项的四水合过硼酸钠的制备方法，其中：

——使一些由过硼酸钠的过饱和水溶液中生成的过硼酸盐颗粒结合成四水合过硼酸钠的聚集体，所说水溶液的过饱和状态是通过向该水溶液中供应由过氧化氢与偏硼酸钠作用而形成的过硼酸钠水溶液来保证的，随着该溶液连续地向上运动，使它又变成了脱离过饱和的状态，所说溶液向上运动的速度能够保证在如此形成的固-液悬浮体中的颗粒与聚集体按照它们的粒径进行分级，

——在所说液体向上运动的始点把制成的聚集体从所说悬浮体中排放出来，

——在所说液体向上运动的终点把已脱离过饱和状态的液体从所说悬浮体中排放出来，

其特征在于，同时达到下列几点：

——过硼酸钠过饱和水溶液的过饱和状态是在有阴离子表面活性剂存在的情况下获得保证的，

——为了保证所说过饱和状态所必需的过硼酸钠是按照偏硼酸钠/过氧化氢的摩尔比大于1的条件来合成的，

——在所说溶液向上运动的终点，从固-液悬浮体中排出的脱离过饱和状态的液体每升至少含有30g颗粒状四水合过硼酸钠固体物质，这些固体物质的平均粒径小于从所说悬浮体中排出的已制成的聚集体的平均粒径，

——把所说的固体物质再循环到所说悬浮体中以存在于过硼酸钠过饱和水溶液中。

6、根据权利要求5中的方法，其特征在于，所说的阴离子表面活性剂含有至少一种硫酸化和/或磺酸化的官能团，该官能团连接到含有2至22个碳原子的烃基上或连接到一个或多个环上。

7、根据权利要求6的方法，其特征在于，所说表面活性剂的用量相对于每100g制成的四水合过硼酸钠聚集体（按干燥状态计）来说，在0.3g至0.6g之间。

8、根据权利要求6和7中任一项的方法，其特征在于，有一种选自硫酸化油酸或油酸异丁酯的添加剂与阴离子表面活性剂一起存在。

9、根据权利要求5的方法，其特征在于，所说的阴离子表面活性剂是一种水溶性的或可溶于碱性介质中的多羧基聚合物。

10、根据权利要求1至9中任一项的方法，其特征在于，为了形成

可以保证过硼酸钠过饱和水溶液的过饱和状态而必需的过硼酸钠，所选的偏硼酸钠/过氧化氢的摩尔比在 1.05 至 1.20 之间。

11、根据权利要求 1 至 10 中任一项的方法，其特征在于，在液体向上运动的终点从固-液悬浮体中排出的脱离过饱和状态的液体，每升含有 30 g 至 150 g 的以四水合过硼酸钠形式存在的固体物质。

12、一种制备具有良好耐机械磨损性能的一水合过硼酸钠的方法，包括在一个气-固流化床中，借助于热空气流使四水合过硼酸钠脱水，或者在减压的条件下使所说的过硼酸盐脱水，其特征在于，进行脱水处理的四水合过硼酸钠是权利要求 1 至 4 任一项中所说的四水合过硼酸钠。

13、根据权利要求 12 的方法，其特征在于，权利要求 1 至 4 中任一项所说的四水合过硼酸钠是在一个气-固流化床中，借助于热空气流来脱水的，所说的热空气流在其进入流化段时的温度在 100 °C 至 180 °C 之间，而在流化段内的温度则在四水合过硼酸钠的熔点至 80 °C 之间，以及其中的相对湿度低于 40 %。

14、根据权利要求 13 的方法，其特征在于，在流化段中的相对湿度等于或大于 10 %。

15、根据权利要求 12 至 14 中任一项的方法制得的一水合过硼酸钠，其特征在于，它耐受机械磨损的能力相当于已知技术的一水合过硼酸钠的两倍以上，并且它具有很大的其数值在 7 至 10 m²/g 之间的比表面积。

过 硼 酸 钠

本发明涉及一种总分子式为 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，或者说具体结构式为 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的新型的四水合过硼酸钠；它的制备方法；它在制备一种性能特别优异的总分子式为 $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的一水合过硼酸钠方面的用途，以及所说的一水合过硼酸盐。

已知的制备四水合过硼酸钠的方法的基本原理是使所说的过硼酸盐的颗粒从过硼酸钠的过饱和水溶液中生成并聚集起来。

在这类方法中，根据现有技术的介绍，如果要获得一种具有满意质量的，特别是显示出优良机械强度和粉末含量足够低的四水合过硼酸钠，就必须避免生成过小的颗粒，以便能仅仅由一些粒度足够大的颗粒来形成这种聚集体。

所说的这种原理，例如在法国专利 No. 1, 187, 352 中曾经提及，但至今还一直没有人讨论过，尽管从那时以来已有人提出过一种用于制备不紧密的而是空心的聚集体的方法，这类方法，例如在法国专利 No. 1, 436, 629 中有所介绍，或者，有人提出过一种采用象阴离子表面活性剂等助剂的方法，这类方法，例如在法国专利 No. 2, 121, 428；2, 228, 718 和 2, 455, 564 中有所介绍。

因此，目前已知的四水合过硼酸钠是一种由单元颗粒聚集而成的聚集体的形式，所说的这种单元颗粒的粒径大于约 $40 - 50 \mu\text{m}$ ，并且在大多数情况下要比 $50 \mu\text{m}$ 大得多。

现已发现一种性能非常优良的四水合过硼酸钠，这种过硼酸钠是由一些粒径非常小的单元颗粒聚结成的聚集体，并且由它脱水后所产生的一水合过硼酸钠本身的性能也是非常优良的。

本发明的四水合过硼酸钠是由四水合过硼酸钠的单元颗粒所组成的特殊的、紧密的并且近似为球形的聚集体构成的，其特征不在于，所说的这些颗粒的最大粒径不超过约 $30\ \mu\text{m}$ 。

本发明的过硼酸盐与已知技术的过硼酸盐的不同之处不仅在于组成聚集体的单元颗粒的粒径不同，而且还在于本发明的这些聚集体具有完好的外形，它的外观不再是“菜花状”或“粉化状”和或多或少地较明显的无规则的形状，或是“蚕茧状”，相反地，它呈现一种较规则的、较光滑的外形以及完好得多的球形。

图 1 是一个由双目显微镜底片复制的，对本发明四水合过硼酸钠聚集体放大 11.6 倍后的图形。

图 2 是一个由电子显微镜底片复制的，对本发明四水合过硼酸钠聚集体放大 100 倍的图形。

图 3 是一个由电子显微镜底片复制的，对本发明四水合过硼酸钠聚集体放大 250 倍的图形。

利用图 1、2 和 3，可以把本发明的过硼酸盐与已知技术的过硼酸盐，例如，在上述法国专利 2,121,428 和 2,455,564 中所提供的，或者在图 4、5 和 6 中所显示的过硼酸盐进行比较，在所说的这些图中，相应地，图 4 是由双目显微镜底片复制的，放大 11.6 倍的图形，图 5 是由电子显微镜底片复制的，放大 100 倍的图形，图 6 是由电子显微镜底片复制的，放大 250 倍的图形，这三个图所显示的四水合过硼酸钠，是在 本发明的四水合过硼酸钠的

制备方法中删去了本发明的第二个目的，也就是删去了所说方法的特征而制备的四水合过硼酸钠。

本发明的四水合过硼酸钠由这样一种聚集体组成，所说聚集体的平均粒径范围随其制备方法所选择的工艺条件而有所变化。

按照下面所叙述的制备方法，可以获得一些平均粒径范围较大的在约 $150\mu\text{m}$ 至约 $800\mu\text{m}$ 之间的聚集体，因此这种聚集体可以适合各种十分不同用途的要求。

因此粒径分布并不保持一个不特别窄的范围。例如，对于平均粒径等于约 $300\mu\text{m}$ 的聚集体来说，其中近似为球形的聚集体通常至少有 90% 的粒径在 $50\mu\text{m}$ 至 $400\mu\text{m}$ 之间，有 85% 至 90% 的粒径在 $200\mu\text{m}$ 至 $400\mu\text{m}$ 之间，而约有 95% 的粒径大于 $150\mu\text{m}$ 。

和那些用适合于制备聚集体的方法所获得的聚集体一起共存的粒度小于 $50\mu\text{m}$ 的细粉，其含量小于约 2%（重量），在大多数情况下甚至少于 0.5%（重量）。

本发明的聚集体形式的四水合过硼酸钠的表观密度大于 500g/l ，并且在大多数情况下在约 700g/l 至约 850g/l 之间。

根据下面叙述的试验方法测定了所说聚集体的强度，该强度以其抗机械磨损性来表示，为了对比起见，用同样的试验方法测定了已知技术的过硼酸盐的强度，结果发现，所说的聚集体的强度至少与那些已知过硼酸盐的强度一样高。

同样还发现了它可达到所希望的溶解速率。

本发明的第二个目的是一种用于制备聚集体形式的四水合过硼酸

钠的方法，所说的聚集体由一些最大粒径不超过约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的单元颗粒结合而成。

这种方法包括：

——使由过硼酸钠过饱和水溶液生成的过硼酸钠颗粒结合成四水合过硼酸钠的聚集体，这种水溶液的过饱和状态是通过向该水溶液中供应由过氧化氢与偏硼酸钠作用而生成的过硼酸钠水溶液来保证的，并且当这种过饱和水溶液连续地向上运动时，它又变成了脱离过饱和的状态，所说水溶液向上运动的速度，应能保证所形成的固—液悬浮体中的颗粒与聚集体按粒径分级，

——在所说液体向上运动的始点把已制成的聚集体从所说的固—液悬浮体中排放出来，

——在所说液体向上运动的终点把已脱离过饱和状态的液体从所说悬浮体中排放出来，

其特征在于，同时达到下列几点：

——在有一种阴离子表面活性剂存在的情况下保证过硼酸钠过饱和水溶液的过饱和状态，

——使偏硼酸钠/过氧化氢的摩尔比大于 1，以合成能够保证说过饱和状态所必需的过硼酸钠，

——在液体向上运动的终点，从固—液悬浮体中排出的脱离过饱和状态的液体至少含有 30 g/l 四水合过硼酸钠形式的固体物质，而这些固体物质的平均粒径要小于从所说悬浮体中排出的已制成的聚集体的平均粒径，

——把所说的固体物质再循环到固—液悬浮体中以存在于过硼酸钠过饱和水溶液中。

如果用硼砂代替偏硼酸钠（任选地还可存在氢氧化钠）与过氧化氢作用，以生成为了保证溶液的过饱和状态而必须加入的过硼酸钠，在此情况下，上述所给出的对本发明的方法所作的定义仍然是正确的。

所说阴离子表面活性剂可以选自，例如，那些已应用于制备四水合过硼酸钠的方法中的阴离子表面活性剂。

这类表面活性剂，例如在法国专利 No. 2, 121, 428 ; 2, 228, 718 和 2, 455, 564 中有所叙述。前面两篇专利涉及这样一些阴离子表面活性剂，它们含有硫酸化或磺酸化官能团中的至少一种官能团，这些官能团连接到在大多数情况下含有 2 至 22 个碳原子的烃链上或连接到一个或多个环上，同时还涉及由这些基本的试剂衍生的产物以及添加到这些试剂或衍生物中的添加剂。上述专利中的最后一份专利涉及羧基聚合物。

阴离子表面活性剂的用量主要取决于它的性质。如果选用在上述的法国专利 No. 2, 121, 428 和 2, 228, 718 中所叙述的阴离子表面活性剂，例如，为了制备 100 g 聚集体（按干燥状态计），那么所说表面活性剂的用量将在约 0.3 g 至约 0.6 g 之间，在大多数情况下，在约 0.4 g 至约 0.5 g 之间，并且，作为说明，还可伴随加入一种添加剂，例如这种添加剂可从硫酸化油酸或油酸异丁酯中选择，其加入量可约为上述阴离子表面活性剂用量的 1/3 至 1/20。

在固-液悬浮体中所加入的阴离子表面活性剂的数量对于本发明的结果来说相对地不十分重要，条件是所说的表面活性剂能保证达到它在过硼酸钠过饱和水溶液中所需的含量。

为了形成能够保证过饱和状态所需的过硼酸盐，偏硼酸钠/过氧

化氢的摩尔比一般选择在约 1.05 至约 1.20 之间，在大多数情况下在约 1.05 至 1.15 之间。

为了保证过硼酸钠过饱和水溶液的过饱和状态而供应过硼酸钠水溶液可以通过在上述过饱和水溶液之中或之外形成所述过硼酸盐来完成。

第一种可能采用的方案是一种一般较佳的方案，其理由是实施简单，该方案的步骤如下：把一种过氧化氢浓度为，例如，35%、50%或70%（重量）的过氧化氢水溶液和一种偏磷酸钠浓度为，例如，300 g/l 至 450 g/l（重量）之间的偏硼酸钠水溶液连续地加入固-液悬浮体中。可以用注射等方法把过氧化氢加入固-液悬浮体中，而且也可用同样方法加入偏硼酸钠的水溶液，过氧化氢的加入位置可以在一个水平点上，也可以在液体从偏硼酸钠的加入区向上流动的途径中多个水平点上。

如有必要，可以用公知的方法，例如借助一种桨叶式或螺旋桨式的搅拌器来改善固-液悬浮体的搅拌状态，借此调节液体向上流动的速度。很明显，该搅拌的状态必须保证达到真正的悬浮状态和按颗粒粒径的分级作用，同时还必须保证使四水合过硼酸钠的颗粒有足够长的时间保持在相互接触的位置或相互足够接近的位置，这是为了使这些颗粒相互聚集所必要的条件，这种情况，例如在法国专利 No. 1, 187, 352 中有所介绍。

液体向上流动的速度可以控制在一定的范围内，例如将其控制在约 8 m/h 至约 30 m/h 之间，这样将可达到本发明的聚集体的平均粒度范围，这一范围也包括在上面已经指出的范围之内。

固-液悬浮体的温度一般就象在与本发明方法同类的方法中时一

样进行选择和控制。例如，该温度范围约在 20°C 至 25°C 之间。

在液体向上运动的终点，从具有已脱离过饱和状态的液体的悬浮体中排出的固体物质的数量通常在 30 g/l 至约 150 g/l （脱离过饱和状态的液体）之间。

所说的固体物质应尽可能完全地从已脱离过饱和状态的液体中分离出来，以便将其进行上面所说的再循环。这种分离操作可以利用，例如，倾析、过滤或更好地是利用水力旋风器来进行。实际上，只要把在输送固体时不需要的那部分液体与固体物质分离就足够了。

如上所述，在分离掉固体物质后已脱离过饱和状态的液体，以及在把已制成的聚集体与随其一起排出的液体，以及如有必要水，进行分离时所获得的母液，一般构成了一股液流，从用于制备本发明聚集体的容器的底部进入该容器。

所说的这种容器可以是任何公知的反应器，条件是它能够通过过硼酸钠过饱和溶液中生成的颗粒的聚结作用来制成所需的四水合过硼酸钠，例如在法国专利 No. 1, 187, 352 和 No. 2, 121, 428 中分别地介绍的圆柱形反应器或圆锥形反应器。

图 7 图示了本发明方法的一个实施实例。

在图 7 中的简图中，1 表示一个圆锥形反应器；2 表示装配在该反应器上的搅拌器；3 表示输入反应器 1 的过氧化氢的水溶液；4 表示输入反应器 1 的偏硼酸钠水溶液；5 表示输入反应器 1 的阴离子表面活性剂；6 表示一根导管，上述的含有固体的物质的已脱离过饱和状态的溶液，在向上运动的最终通过该导管 6 而离开该反应器；7 表示一个能使固体物质与脱离饱和状态的液体分离的设备，如水力旋风器等；8 表示已尽可能有效地分离掉固体物质的液流，该液流从反应

器 1 的底部进入该反应器； 9 表示一股载带有很多再循环到反应器 1 内进入过硼酸钠过饱和水溶液中的固体物质的液流； 10 表示排出的含有本发明的四水合过硼酸钠聚集体的液体，这些聚集体然后按公知的方法与其中所含的液体或母液分离开。分离出的母液，如同液流 8 进行再循环的情况那样，可以再循环进入反应器 1 中所含的固-液悬浮体中。有一些步骤没有包括在图 7 中，包括：聚集体的分离操作；对这些聚集体进行的后续处理，如脱水和干燥；母液的再循环；进行清洗以达到满意的水分平衡；进行热交换以使固-液悬浮体的温度保持在预定的温度，以及物料的输送，特别是用泵输送。所述的各项操作皆按常规的技术手段来进行。

本发明的第三个目的是从本发明的四水合过硼酸钠制备一水合过硼酸钠。

与四水合过硼酸钠相比，一水合过硼酸钠具有特别高的活性氧含量，此含量比四水合过硼酸钠的活性氧含量高 50%，并且还具有较高的溶解速率，这些性质使一水合过硼酸钠在洗涤剂组合物的领域中显示它日益增加的吸引力。

使四水合过硼酸盐脱除结晶水的方法是把所说的过硼酸盐置于一个气-固流化床中，借助于一股热空气流来使其脱水，这一操作可参照下列文献所记载的方法来进行，例如：法国专利

№. 2, 013, 104；法国专利 №. 2, 207, 859 和对该专利的法国增补证书 №. 2, 285, 339；以及欧洲专利

№. 0, 194, 952。也可以用减压的方法来脱水，例如象在欧洲专利 №. 0, 155, 894 中所介绍的那样。

本发明的四水合过硼酸钠特别适宜用作这种工艺方法的原料。

例如，这种脱水操作可在一个气—固流化床中借助于一股热的空气流来进行，在该气流进入流化段时的温度在 100°C 到 180°C 之间，而流化段内的温度在四水合过硼酸钠的熔点至 80°C 之间，并且相对湿度低于 40% ，较适宜是至少为 10% ，结果可获得一种同时具备优良机械强度和较大比表面积的一水合过硼酸钠。这种一水合过硼酸钠，也就是本发明的第四个目的，它的机械强度实际上相当于已知技术的一水合过硼酸钠的一般至少两倍，并且用 B.E.T. 法测得，其比表面积一般在约 7 至 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 之间。

因此，与现有技术所能预料到的情况相反，本发明的四水合过硼酸钠具有特别优良的物理性能，这些性能可以成功地转移到可由该四水合过硼酸钠得到的并适于用户日益增长的要求的一水合过硼酸钠上。

下面所列的实施例用于说明本发明或作为对比之用，它只作为一种指导而不起任何限定的作用。

实施例 1：

根据图 7 所示的工艺和设备图进行操作。

圆锥形反应器 1 的总高度为 3.5 m ，其圆柱形部分的高度为 2.5 米，直径为 1 米；该反应器主要装备有：搅拌器 2，用于把过氧化氢 H_2O_2 和偏硼酸钠 NaBO_2 的水溶液送入反应器的注射器，以及用于热交换和热控制的装置。

进入反应器 1 中并进入过硼酸钠过饱和水溶液中的各液流途径如下：通过 3 进入的是流量为 101 kg/h ，浓度为 70% (H_2O_2 重) 的 H_2O_2 水溶液；通过 4 进入的是流量为 500 kg/h ，浓度为 31.3% (NaBO_2 重) 的 NaBO_2 水溶液；通过 5 进入的是一种阴离子表面活性剂，它是对法国专利 No. 2, 121, 428 的法国增

补证书 No. 2, 228, 718 有关的表面活性剂之一, 在该情况下是一种以硫酸化油酸酯为基料的阴离子表面活性剂, 其加入量应使得存在于所说过饱和溶液中的活性剂的含量达到这样的比例, 即通过 10 从反应器 1 排出的每一公斤 (按干料算) 制成的四水合过硼酸钠聚集体来说, 有 6 g 所说的活性剂。

反应器 1 中的温度实际上保持在 $20 - 21^{\circ}\text{C}$ 。

同时, 从反应器 1 中排出的物料途径如下: 通过 6 在反应器 1 内液体向上运动的终点排出的是固体含量为 $30 - 35 \text{ g/l}$ 的脱离了过饱和状态的液体, 该液体在反应器 1 的圆柱形部分内向上流动的线速度为 13 m/h , 流量为 $10 \text{ m}^3/\text{h}$ 。在倾析—分离器 7 中, 所说液体的大部分与所说固体物质分离并通过管线 8 进行再循环到反应器 1 中。

所说的固体物质随同足以帮助它转移的脱离过饱和状态的液体一起, 通过 9 再循环到反应器 1, 进入过硼酸钠的过饱和水溶液中, 与此同时, 有一股流率在 0.9 至 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 之间波动的, 内含制成的四水合过硼酸钠聚集体的物流通过 10 离开反应器 1。用常规的方法将这些聚集体与随同它们一起出来的液体分离、脱水并干燥。

这些聚集体是紧密的并且近似为球形的, 它们由一些最大粒径小于 $30 \mu\text{m}$, 实际上甚至小于 $15 \mu\text{m}$ 的四水合过硼酸钠的颗粒所组成。

这些聚集体的机械强度的测定方法如下: 将 50 g 聚集体装入一个卧式不锈钢球磨机中研磨 6 分钟, 该球磨机的圆筒内径为 100 mm , 长度为 115 mm , 内装 8 个直径为 20 mm 的不锈钢球, 磨机的旋转速度为 150 转/分钟。然后根据所测得的粒径小于 $53 \mu\text{m}$

的四水合过硼酸钠的数量（以重量%表示）来评价其机械磨损率。

对于本实施例所得的聚集体来说，其机械磨损率等于3%。

这些聚集体的表观密度为790 g/l。

这些聚集体的平均粒径为310 μ m，其粒径分布如下：

累积筛余物：800 μ m	:	0.44%
400 μ m	:	14.30%
250 μ m	:	79.50%
150 μ m	:	99.20%
50 μ m	:	100%

实施例2：

重复实施例1，不同之处仅在于改变了搅拌器2的类型，借此改善了该系统的动力学性能。

在此情况下，通过管线6流出的，脱离过饱和状态的液体平均含固体150 g/l。

最后获得的四水合过硼酸钠聚集体同样符合于本发明的目标。具体地说，它们由一些最大粒径完全低于30 μ m的四水合过硼酸钠颗粒所组成。

按实施例1的方法测得的该聚集体的机械磨损率为8%。其表观密度为780 g/l。

聚集体的平均粒径为320 μ m，其粒径分布如下：

累积筛余物：800 μ m	:	0%
400 μ m	:	10.1%
250 μ m	:	82%
150 μ m	:	93.4%

50 μ m : 99.5%

实施例 3:

按照前面实施例的操作原理进行操作,但具体操作情况如下:注射入反应器 1 内的过硼酸钠过饱和水溶液中的浓度为 70% (H_2O_2 重)的 H_2O_2 水溶液的加入速率为 95 kg/h; 浓度为 31.3% (NaBO_2 重)的 NaBO_2 水溶液的加入速率为 431 kg/h; 阴离子表面活性剂的种类与前两个实施例相同,但对每 100 g (按干料算)制成的四水合过硼酸钠聚集体来说,引入过硼酸钠过饱和水溶液中的阴离子表面活性剂的数量为 0.45 g; 通过管线 6 从反应器 1 中流出的脱离过饱和状态的液体的流量为 10 m^3/h , 而每升所说的液体所含的固体量为 70—90 g, 所说固体是一种平均粒径约为 80 μ m 的颗粒; 在实施例 1 和 2 中所用的倾析分离器 7 被一个水力旋风机取代。带有上述固体物质的液体,以 2 m^3/h 的流量通过管线 9 返回反应器 1 并进入过硼酸钠的过饱和水溶液中。而清彻的,内含固体约 5—10 g/l 的液体以 8 m^3/h 的流量通过管线 8 返回反应器 1 的底部。反应器 1 中的温度仍控制在 20—21°C。

制成的四水合过硼酸钠聚集体在一股体积流速为 0.8 m^3/h 的液流中通过管线 10 从反应器排出。

这些聚集体符合于本发明的目标,也就是说,与前面实施例中的情况相同,它们是紧密的和近似为球形的,并且它们也由一些最大粒径小于 30 μ m 的四水合过硼酸钠颗粒所组成。

聚集体的机械磨损率为 3.5%; 其表观密度为 840 g/l。

聚集体的平均粒径为 315 μ m, 其粒径分布如下:

累积筛余物: 800 μm	:	0 %
400 μm	:	7 %
250 μm	:	93 %
150 μm	:	99.7 %
50 μm	:	100 %

实施例 4 (对比例)

在本实施例中,用来保证过硼酸钠过饱和水溶液的过饱和状态的过硼酸钠是按下述的方法来获得的,即通过管线 3,注入流速为 98 kg/h,浓度为 70 % (H_2O_2 重)的 H_2O_2 溶液;通过管线 4,注入流速为 445 kg/h,浓度为 31.3 % (NaBO_2 重)的 NaBO_2 水溶液,也就是说,按照与实施例 3 相同的比例注入 H_2O_2 和 NaBO_2 。反应器 1 内的温度也保持在 20—21°C。

本实施例与实施例 3 的不同之处在于,按实施例 3 的方式表示的,阴离子表面活性剂的用量为 0.3g 并且由管线 6 以 10 m³/h 的流速排出反应器的脱离过饱和状态的液体含有固体 10—20 g/l,而且该液流直接返回反应器 1 的底部,也就是省去了通过分离装置 7 并流经管线 9 返回反应器 1 的再循环回路。

这样制得的并从物流 10 中分离出来的四水合过硼酸钠聚集体不符合本发明的目标,这表现在它们的外观是不规则的,尤其是它们由一些大部分的粒径比 30 μm 大得多的颗粒所组成。

按照前面的实施例中的方法测得的这些聚集体的机械磨损率为 7%,也就是相当于实施例 3 中获得的聚集体的机械磨损率的两倍。

与实施例 3 的聚集体相比,实施例 4 的聚集体的平均粒径也差不多,即等于 320 μm ,但是它在 400 μm 的筛上存留率却相当于

前者的三倍，即等于20%。

图1、2和3代表例如在实施例1、2或3中所获的符合于本发明的四水合过硼酸钠。

图4、5和6代表象在实施例4中所获的那些不符合本发明的四水合过硼酸钠。

实施例5：

在本实施例中用于把四水合过硼酸钠制成一水合过硼酸钠所需的设备由一个流化床反应器组成，在此情况下该反应器主要是一根直径为90mm的圆柱形不锈钢管，在它的底部设置有一个空气入口，而在其上部则设置有一个供待脱水的过硼酸钠进入的入口和一个供处于流化介质上方的脱水空气排放的出口，以及一个供已经脱水了的过硼酸钠以向外溢流的方式从流化介质中排放的出口，最后还包括这样一个系统，它通常是一个或多个旋风分离器，它能使该系统有效地分离出被脱水空气夹带到流化段以外区域的颗粒。

把符合于本发明的，聚集体形式的四水合过硼酸钠以0.5kg/h的流速引入上述的流化床反应器中。

进入流化段的空气的温度为150℃。

向上气流的速度为0.25m/s。

在流化段内的温度为70℃，而相对湿度为16%。

在反应器出口处收集到的已制成的过硼酸钠具有15.3%（重量）的活性氧含量以及具有优异的机械强度，它用机械磨损率表示为2%，在此情况下，所说的机械磨损率被定义为在150μm的筛余物的降低数，以%表示，它是由于过硼酸盐有效的薄层形式的气—固流化所引起的。

本实施例所制得的一水合过硼酸钠的比表面积为 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ (以 B.E.T. 法测定)。

实施例 6 (对比例)

本实施例与实施例 5 的不同之处仅仅在于,用来进行脱水处理的是不符合本发明的四水合过硼酸钠,它是在实施例 4 获得的聚集体。

然后按与实施例 5 相同的方法来测定,结果测得所获一水合过硼酸钠的机械磨损率为 8%,这一数值相当于在实施例 5 中用符合于本发明的四水合过硼酸钠制得的一水合过硼酸钠磨损率的 4 倍。

图 1



图 2

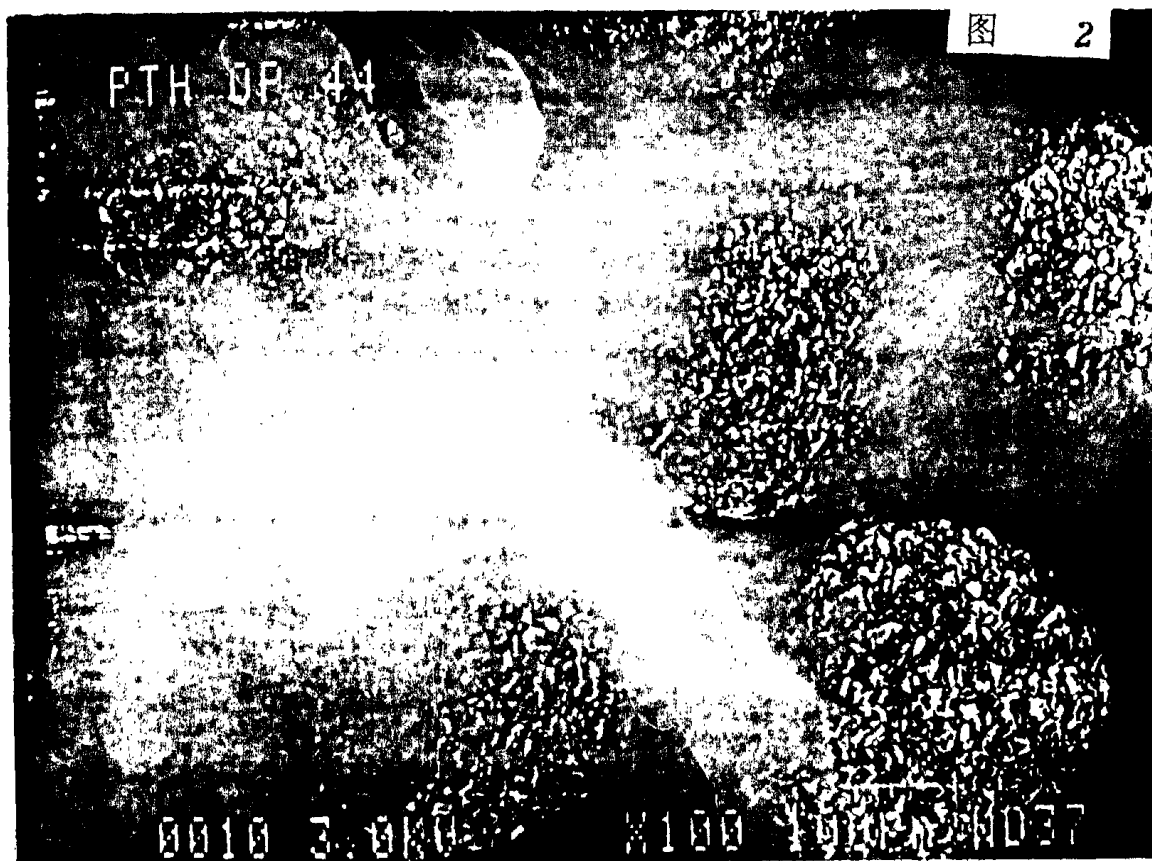


图 3

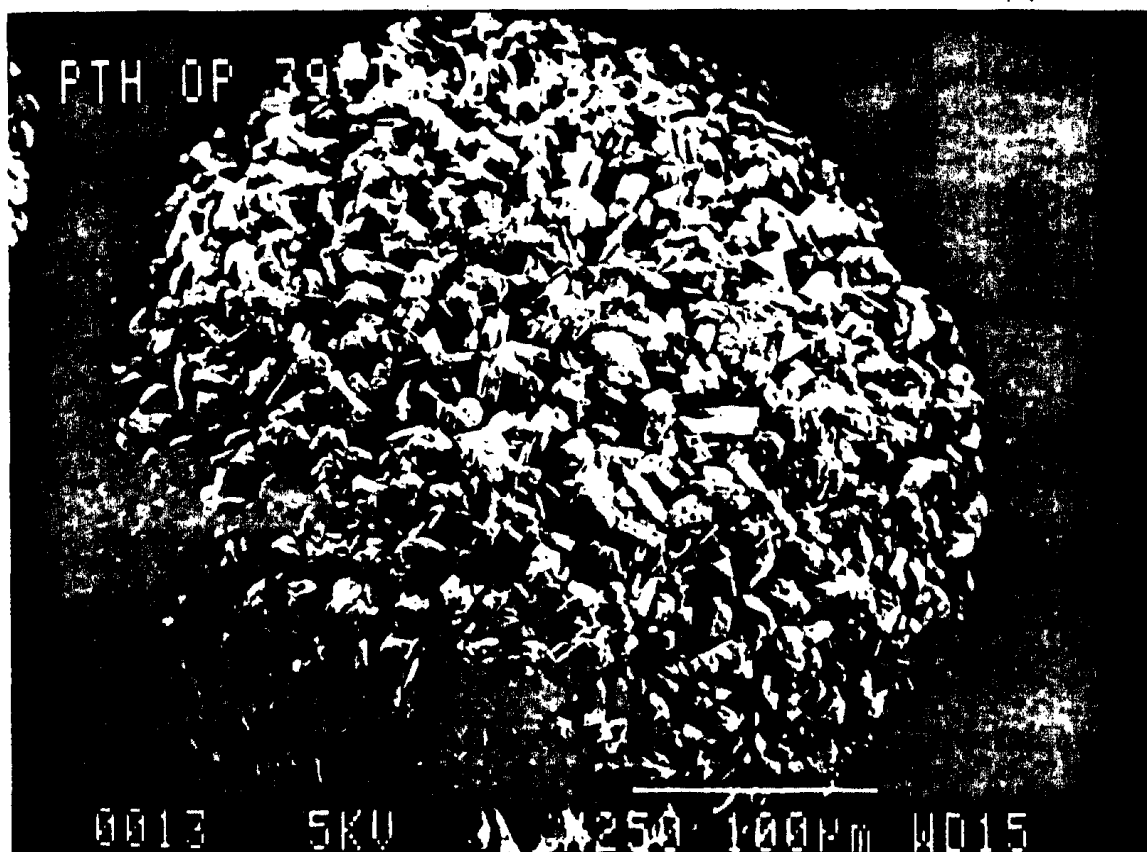


图 4



图 5

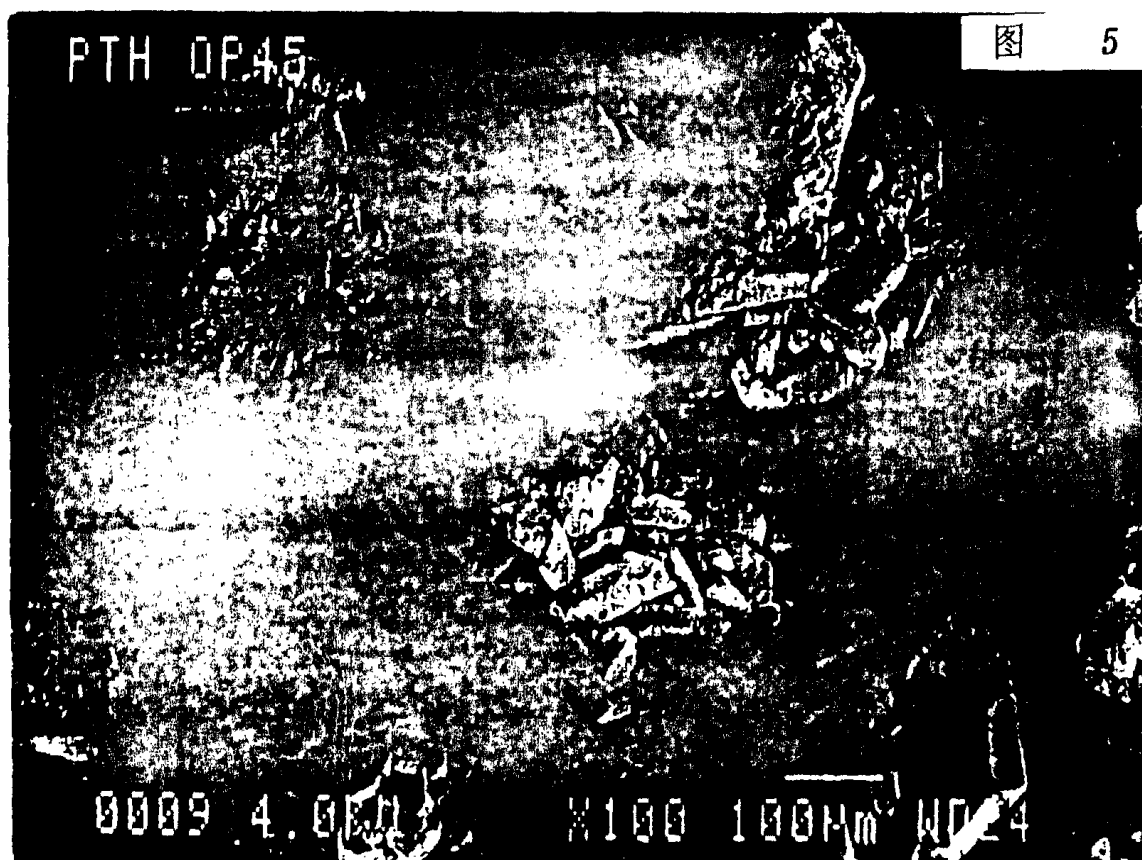


图 6



图 7

