

# 碳酸氢钠冷却结晶动力学

蒋士姣

(浙江汇力胶囊有限公司, 浙江 绍兴 312000)

**摘要:**碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )俗称小苏打,其产品质量取决于颗粒的大小,晶体的形貌和样品的纯度等诸多因素。本论文基于连续稳态 MSMPR 结晶器原理,研究了不同停留时间下,碳酸氢钠从碳酸钠溶液中冷却结晶过程动力学。利用实验数据建立了  $\text{NaHCO}_3$  的结晶动力学操作模型。实验和计算结果表明,随停留时间的增加, $\text{NaHCO}_3$  过饱和度降低,晶体生长速率和成核速率均减小,相应的平均粒径增加,细颗粒含量减小;适当延长停留时间是制取高品质小苏打产品的有效途径。冷却结晶过程可有效增加小苏打产量,小苏打收率维持在 55% 左右。此外,一定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  存在下冷却结晶碳酸氢钠晶体形态由细长的针状变为规整的片状。

**关键词:**碳酸氢钠;冷却结晶;停留时间;MSMPR 结晶器;结晶动力学

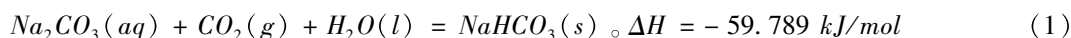
中图分类号:TQ 114.1

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2021)02-0050-08

碳酸氢钠(Sodium Bicarbonate)俗称小苏打,为白色不透明单斜晶体或晶状粉末。作为重要的绿色工业原料广泛应用于食品、医药、饲料、清洁、美容等领域<sup>[1]</sup>。目前,国内外小苏打生产方法主要有合成法、复分解法和天然碱法<sup>[2]</sup>。美国和中

国内蒙古,河南地区得益于天然的地理资源优势主要采用天然碱法,而合成法以纯碱为主要原料,产品质量稳定可靠,是国内主要采用的小苏打生产技术,合成法反应方程如式(1),



传统合成法工艺主要包括化碱,碳(酸)化,离心,干燥等工序<sup>[3]</sup>,工艺流程如图 1 所示。将次品碱、碱尘等原料经过化碱桶溶解,澄清桶净化,PE 膜过滤后合格碱液送至碳化塔进料口;在碳化塔内进行碳(酸)化反应,生成带有碳酸氢钠结晶的晶浆;碳酸氢钠晶浆进入稠厚器稠厚,将稠厚后的碳酸氢钠结晶连续输送至离心机进行液固分离;将离心之后的小苏打进行气流干燥,水分含量达标后,冷却得到小苏打成品;母液和碱尘返回化碱桶内循环使用。

小苏打的粒径及形貌要求与应用紧密相关。在食品及饮料中要求溶解性好,便于连续配料的流沙状细粉。洗涤剂有些采用粗粒状,灭火剂中又需高分散性粉末。近些年,随着我国饲料行业的飞速发展,小苏打作为饲料添加剂的需要也在大幅上升,而饲料行业要求小苏打具有一定粒

度<sup>[4]</sup>。目前我国的小苏打生产企业开始重视粒度问题,对成品再度分级。但碱液碳酸化析出小苏打结晶几乎都是针状,粒度较细,且经过离心干燥工序后破碎严重,生产出粗大的结晶难度更大<sup>[5]</sup>。周光耀等<sup>[6]</sup>采用以液相为连续相,低开孔率带降液管的高效筛板塔代替传统的菌帽塔板用于小苏打的生产,大大提高了塔的吸收效率,降低了建筑周期和运行成本。

冷却结晶过程适用于溶解度随着温度的降低而显著下降的物系,是一种能耗较低的结晶过程,可有效增加产品粒度,增加收率。碳酸氢钠的溶解度随温度的降低显著下降,冷却后析出碳酸氢钠可以作为晶种成为结晶核心,有利于得到粗粒。结晶动力学的研究可有效的实现产品的粒度控制,将产品的粒度分布与结晶器的结构参数及操作参数联系起来。在实验室中 MSMPR (Mixed-

收稿日期:2019-11-26;修回日期:2021-00-00

基金项目:企业资助项目

作者简介:蒋士姣(1987-),女,本科,助理工程师,研究方向:药物化学分析与检测。

suspension, mixed-product removal, 混合悬浮混合排料式)结晶器最常用于结晶成核及生长动力学的研究<sup>[7]</sup>。

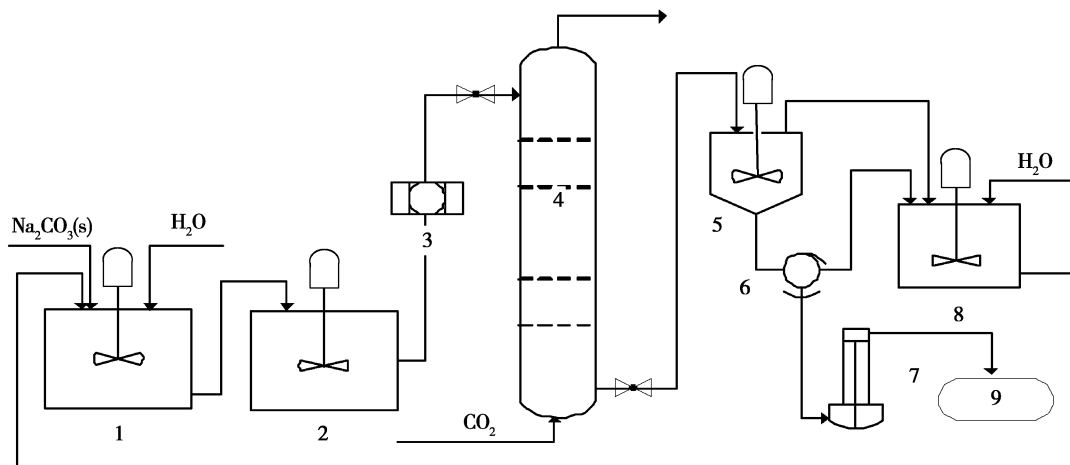


图1 小苏打合成法工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of sodium bicarbonate by synthesis method

1 - Alkali barrel; 2 - Clarifying tank; 3 - PE filter; 4 - Carbonation tower; 5 - Thickener;  
6 - Centrifuge; 7 - Dryer; 8 - Liquor barrel; 9 - Product

碳酸氢钠沉降结晶反应动力学的研究较多。Saber 等<sup>[8]</sup>利用工业碳化塔作为批式反应器,向含有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  的溶液中鼓泡通入  $\text{CO}_2$  气,进行了碳酸氢钠结晶动力学实验研究。探讨了过饱和度随时间的变化,提出了成核速率和晶体成长速率方程。Zhu 等<sup>[9]</sup>依据 MSMPR 结晶器的原理设计了强制内循环结晶器,通过精密密度计测定了小苏打溶液的密度并转化为过饱和度,根据碳酸氢钠结晶动力学实验结果提出了成核速率和晶体成长速率的模型,并利用模型预测了结晶开始到稳定状态的转变时间。另外,Zhu 等<sup>[10]</sup>以 MSMPR 结晶器研究了  $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{NaHCO}_3$  成核及生长速率的影响。显微镜下观察正常  $\text{NaHCO}_3$  晶体(单斜晶系)形态细长,而在  $\text{Ca}^{2+}$  浓度高于  $15 \times 10^{-6}$  时  $\text{NaHCO}_3$  晶体形态变为短粗。Gerard 等<sup>[11]</sup>研究了不同钙来源对小苏打结晶过程的影响。研究表明,钙可以显著降低成核速率,对生长速率无明显影响,小苏打形貌上由针状变为类球状。目前,对碳酸氢钠冷却结晶过程的研究较少。

本论文基于连续稳态进出料 MSMPR 结晶器设计原理,测定了不同停留时间下  $\text{NaHCO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中的过饱和度;对结晶动力学数据进行了回归分析,得到了碳酸氢钠冷却结晶过程的成

核速率和晶体生长速率的关系式;推导出结晶器中产品主粒度方程,同时考察了小苏打形貌的变化。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

$\text{NaHCO}_3$  (纯度 99.5%)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (纯度 99.8%),盐酸(纯度 36~38%)均由北京化学试剂厂生产。

### 1.2 实验设备

双层玻璃反应釜(5.0 L),结晶器(2.0 L), (自加工设备);SDC-6 节能型智能恒温槽(宁波新芝生物科技股份有限公司);BT 100-1J 蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司),XY-2567D-50 真空泵(美国伟伦公司);JA5003 精密分析天平(上海舜宇恒平仪器有限公司);Bettersize 2000 激光粒度分布仪(丹东市百特仪器有限公司);SU8020 冷场发射扫描电子显微镜与能谱分析仪(日本日立高新技术公司)。

### 1.3 实验方法

结晶动力学测定的实验方法包括单晶法、连

续稳态法、连续动态法和间歇动态法等。本论文采用理论成熟和数据处理简单的连续稳态法<sup>[12]</sup>。连续稳态法的实验步骤如下:将一定温度下接近饱和的原料液置于 5.0 L 玻璃釜中,该溶液通过蠕动泵以设定的速率连续稳定的向 MSMPR 结晶器进料。试验中搅拌速率设为 100 r/min,出料口高度与搅拌桨高度一致,目的是确保对混合悬浮出料取样均匀。同时使用蠕动泵从结晶体系中取样,每次取样约为 200 mL,以保证结晶过程中结

晶器液面高度的稳定<sup>[13]</sup>。实验流程如图 2 所示。在每次试验中,分别在时间为 8 ~ 10  $\tau$  ( $\tau$  为物料在结晶器中停留时间)时从结晶器中取样并将样品直接过滤,滤饼使用乙醇洗涤后在 45 °C 下干燥,采用 PSD 分析粒度分布。样品中的  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的浓度通过滴定法测定,当两样品的粒度分布和滤液中  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的浓度基本一致,表明结晶体系达到稳定。

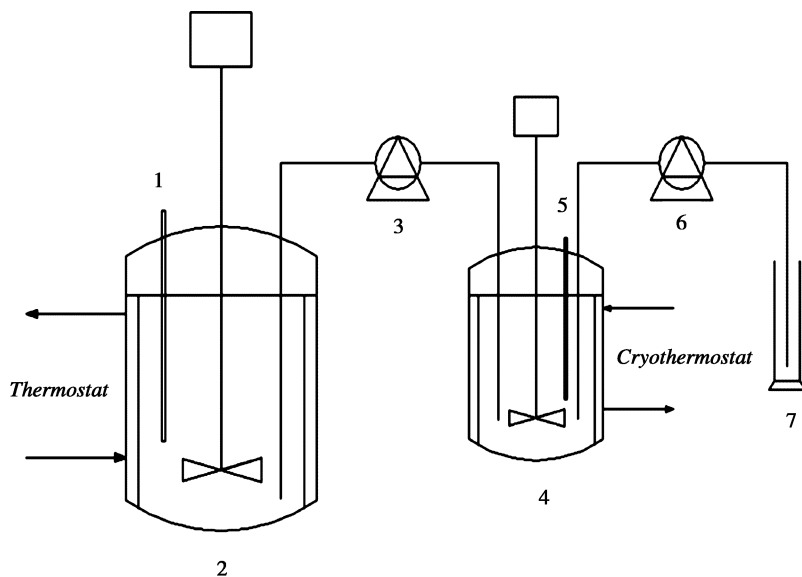


图 2 实验装置流程

Fig. 2 Flow diagram of the experimental equipment

1. Thermometer; 2. Feed tank; 3. Peristaltic pump; 4. MSMPR crystallizer; 5. Thermometer;  
6. Peristaltic pump; 7. Graduated flask

## 2 碳酸氢钠溶解度和过饱和度的计算

由于同离子效应,在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  存在下,  $\text{NaHCO}_3$  的溶解度相较于纯水中降低, Broul<sup>[14]</sup> 等给出了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  存在下  $\text{NaHCO}_3$  的溶解度关系方程,

$$\log x = 6.71535 - \frac{843.086}{T} - 2.243360 \log T \quad (2)$$

式中:  $x$ — $\text{NaHCO}_3$  的摩尔分数;  $T$ —温度, K

图 3 为利用 OLI 软件计算在不同浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  存在下, 30 ~ 80 °C 不同温度的  $\text{NaHCO}_3$  溶解度变化曲线。随温度降低,  $\text{NaHCO}_3$  溶解度迅速降低, 因此降低温度可有效降低小苏打溶解度<sup>[8]</sup>。

过饱和度 (Supersaturation) 是使固体溶质从

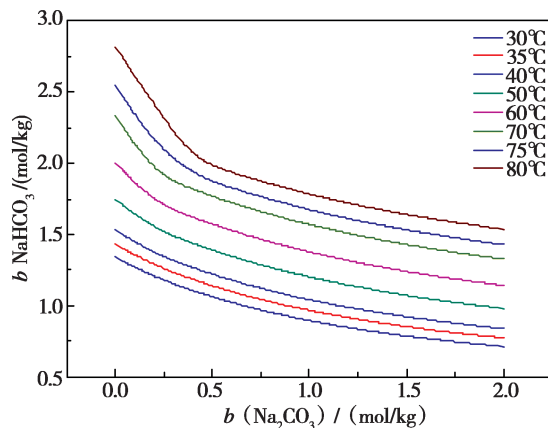
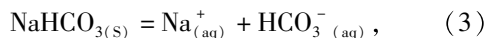


图 3  $\text{NaHCO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中的溶解度

Fig. 3 Solubility of  $\text{NaHCO}_3$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions

溶液中结晶出来的必要条件。作为结晶过程的推动力, 过饱和度的大小直接影响着晶核形成过程

和晶体生长过程的速率。而体系中存在小苏打的溶解平衡,



过饱和度( $S$ )的准确表达式为:

$$S = \frac{m(\text{Na}^+)m(\text{HCO}_3^-)\gamma(\text{Na}^+)\gamma(\text{HCO}_3^-)}{K_{\text{sp}}}; \quad (4)$$

同时定义相对过饱和度 $\sigma$ :

$$\sigma = S^{1/15} - 1. \quad (5)$$

式中, $m(\text{Na}^+)$ , $m(\text{HCO}_3^-)$ (单位 mol/kg)分别表

$$\log \gamma_i = \frac{-AZ_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \sum_j \left[ \frac{(0.06 + 0.6Bi_j)|Z_iZ_j|}{(1 + \frac{1.5I}{|Z_iZ_j|})^2} + Bi_j + C_{ij}I + D_{ij}I^2 \right] \left( \frac{|Z_i| + |Z_j|}{2} \right)^2 m_j. \quad (6)$$

其中 $j$ 为溶液中所有的阴离子; $A$ 为 Debye-Huckel 参数; $I$ 为溶液的离子强度; $B$ , $C$ 和 $D$ 为与温度相关的经验系数, $B_{ij} = B_{1ij} + B_{2ij}T + B_{3ij}T^2$ ( $T/^\circ\text{C}$ ), $C$ 和 $D$ 均可使用相似形式的计算式来表示; $Z_i$ 和 $Z_j$ 分别为阳离子和阴离子的电荷数。对于阴离子在多元电解质溶液中的活度系数,则方程中的字母 $i$ 代表阴离子,字母 $j$ 代表溶液中所有的阳离子。

$K_{\text{sp}}$ 由 OLI 软件包嵌入的 HKF 模型以及自带的数据库计算得到。

### 3 结果与讨论

小苏打产品质量取决于颗粒的大小,晶体的形貌和样品的纯度等因素<sup>[16]</sup>。其中晶体的粒度分布直接受晶体的成核动力学,生长动力学的控制,与结晶器的重要操作参数有关。包括结晶温度、溶液的过饱和度、停留时间、搅拌强度、晶浆密度等<sup>[7]</sup>,其中停留时间的影响尤为为重要。本研究考察停留时间对晶体粒度及形貌的影响,停留时间分别设定为 600 s,900 s,1200 s,1800 s,2400 s,3000 s,3600 s,4800 s。

#### 3.1 碳酸氢钠过饱和度的变化

图 4 表明了不同停留时间下  $\text{NaHCO}_3$  过饱和度的变化情况。可以看出随停留时间的增加, $\text{NaHCO}_3$  过饱和度降低,且降低趋势随停留时间的增加逐渐变缓,因此适当增加停留时间可有效降低过饱和度。

#### 3.2 碳酸氢钠收率的变化

小苏打冷却结晶(温度由  $80^\circ\text{C}$  降至  $35^\circ\text{C}$ )

示过饱和溶液中  $\text{Na}^+$  和  $\text{HCO}_3^-$  的质量摩尔浓度; $\gamma(\text{Na}^+)$ , $\gamma(\text{HCO}_3^-)$  分别表示  $\text{Na}^+$  和  $\text{HCO}_3^-$  的活度系数; $K_{\text{sp}}$ 表示  $\text{NaHCO}_3$  的溶度积。

活度系数的计算选用嵌入 OLI 软件的 Bromley-Zemaitis 方程。此方程是 Zemaitis 通过修正 Bromley 的经验参数后得到,适用于温度  $0 \sim 200^\circ\text{C}$ ,电解质溶液浓度在  $0 \sim 30 \text{ mol/L}$  范围内体系。阳离子 $i$ 在多元电解质溶液中的 Bromley-Zemaitis 活度系数模型可由式 6 表示<sup>[15]</sup>,

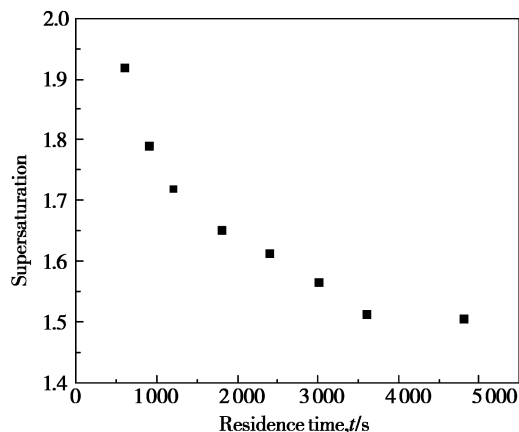


图 4 不同停留时间下  $\text{NaHCO}_3$  过饱和度变化

Fig. 4 Supersaturation of  $\text{NaHCO}_3$  in different residence time

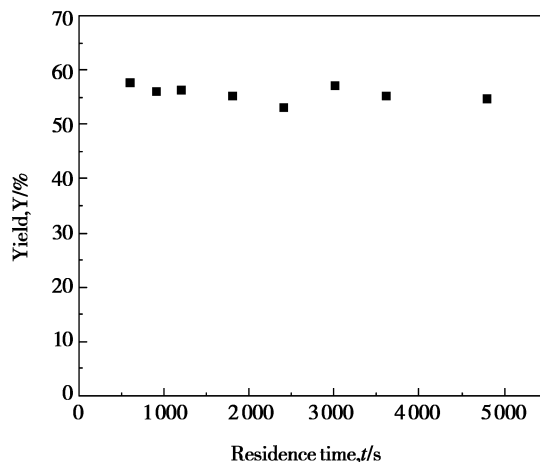


图 5 不同停留时间下  $\text{NaHCO}_3$  收率变化

Fig. 5 Yield of  $\text{NaHCO}_3$  in different residence time

收率计算如式(7)。图 5 表示不同停留时间下小苏打收率的变化,可以看出小苏打收率维持在 55% 左右;表明冷却结晶过程可有效增加小苏打

产量,且停留时间对小苏打收率无明显影响。

$$Y = \frac{NaHCO_3 \text{ 析出量}(35^{\circ}C)}{NaHCO_3 \text{ 溶解量}(80^{\circ}C)} \times 100\% \text{。}(7)$$

3.3 碳酸氢钠粒度分布的变化

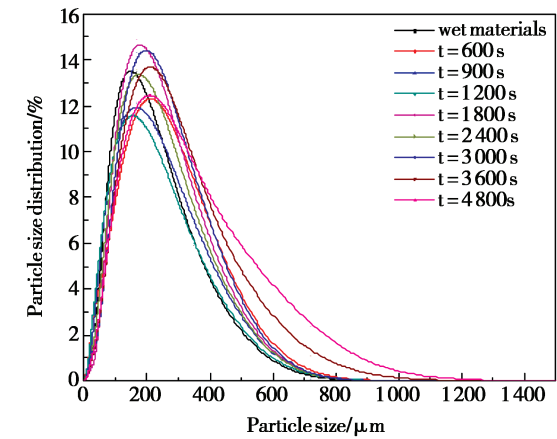


图 6 不同停留时间下 NaHCO<sub>3</sub> 的粒度分布

Fig. 6 Particle size distribution of NaHCO<sub>3</sub> in different residence time

图 6 和表 1 给出了不同停留时间下小苏打的粒度分布。随停留时间的增加,小苏打平均粒径变大,细颗粒含量(≤180 μm)降低。出塔湿物料停留时间τ为 80 min 即 4 800 s,平均粒径  $\bar{L}$  为 160.1 μm,细颗粒含量 68.54%,相较于工厂的出塔湿物料,相同停留时间下粒度增加效果明显,这

说明适当延长停留时间是制取高品质小苏打产品的有效途径。

表 1 不同停留时间下 NaHCO<sub>3</sub> 的粒度分布

Table 1 Particle size distribution of NaHCO<sub>3</sub> in different residence time

| $\tau/s$ | $L_d/\mu m$ | $\bar{L}/\mu m$ | $\leq 180 \mu m/\%$ |
|----------|-------------|-----------------|---------------------|
| 600      | 151         | 152.0           | 71.79               |
| 900      | 154         | 163.6           | 70.86               |
| 1200     | 164         | 173.6           | 69.98               |
| 1800     | 171         | 176.3           | 65.32               |
| 2400     | 185         | 177.9           | 63.00               |
| 3000     | 193         | 189.4           | 59.79               |
| 3600     | 195         | 217.6           | 53.11               |
| 4800     | 195         | 223.0           | 51.70               |

3.4 碳酸氢钠晶体形貌变化

小苏打出碱液自然干燥下形态为单斜晶系,形态细长,一定 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 存在下形态变为片状,且随着停留时间的增加,小苏打形态更为规整,粒度更为均匀。

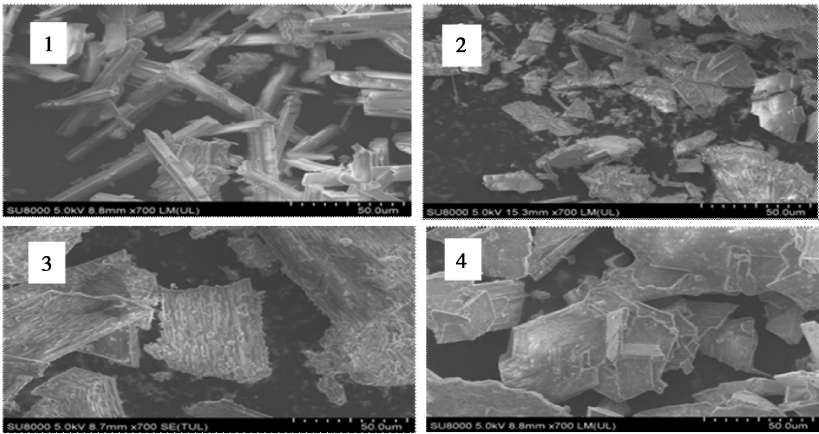


图 7 不同停留时间得到 NaHCO<sub>3</sub> 晶体的形貌

Fig. 7 SEM morphologies of NaHCO<sub>3</sub> crystals in different residence time

1 - wet materials; 2 - τ = 10 min; 3 - τ = 40 min; 4 - τ = 80 min

### 3.5 碳酸氢钠冷却结晶动力学

#### 3.5.1 粒数平衡方程及结晶动力学参数<sup>[7,17-18]</sup>

对于清液进料及连续稳定操作下,MSMPR 结晶器的粒数衡算式为,

$$\frac{d[G(L)n(L)]}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0, \quad (8)$$

基于  $\text{NaHCO}_3$  的粒度分布 (Particle size distribution, PSD), 晶体生长速率  $G(L)$  为粒数无关生长时, 可由 McCabe  $\Delta L$  定律表示, 因此对式(8)积分可得到如下的粒数密度表达式,

$$n(L) = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right). \quad (9)$$

对上式两边取自然对数并绘制  $n(L) - L$  的关系曲线可得到一条直线, 从直线的斜率即可求得晶体的生长速率  $G$ , 而从截距可求得晶核密度  $n^0$ , 并可得出由下式(10)求得成核速率  $B$ ,

$$B = n^0 G, \quad (10)$$

成核速率与相对过饱和度及晶浆密度  $M_T$  存在以下关系, 其中  $k_N$  为成核速率常数,  $n$  为成核速率指数,

$$B = k_N M_T^n \sigma^n. \quad (11)$$

生长速率与相对过饱和度的经验关系可表示为下式(12),  $k_G$  为生长速率常数,  $m$  为生长速率指数,

$$G = k_G \sigma^m, \quad (12)$$

将式(11)和(12)关联消去  $\sigma$ , 重新得到成核速率的表达式,

$$B = k_r M_T^j G^i, \quad (13)$$

式中  $k_r$  表示成核动力学常数,  $j$  为晶浆密度指数, 动力学参数  $i$  为  $n$  与  $m$  的比值, 可用经验数据的回归分析确定。根据已发表的研究结果,  $i$  和  $j$  参数的范围如下<sup>[7]</sup>:

$$0.5 \leq i \leq 3, 0.4 \leq j \leq 2.$$

Mullin 指出, 结晶体系可通过晶体的主粒度表示, 并给出了主粒度  $L_d$  的表达式,

$$L_d = 3G\tau, \quad (14)$$

将式(10)、(13)、(14)联立可得到一个操作模型,

$$L_d = k_l M_T^{\frac{1-j}{i+3}} \tau^{\frac{i-1}{i+3}}, \quad (15)$$

上式中  $k_l$  为总结晶常数, 在确定了  $i, j$  及  $k_l$  后就可利用操作模型方程式(15), 预测在一定晶浆密度和停留时间下运行的结晶器中产品的主粒度。

图8为MSMPR结晶器中  $\text{NaHCO}_3$  ( $\tau = 600$  s) 的粒数密度曲线, 拟合为一条直线得到相应的  $G$  和  $n^0$ , 粒数密度公式如下,

$$n(L) = \frac{\Delta m M_T}{\Delta L \alpha \rho \bar{L}^3}. \quad (16)$$

式中,  $\Delta m$  为各通道粒数的体积百分数 (即重量百分数),  $\alpha$  为体积形状系数,  $\rho$  为晶体密度,  $\bar{L}$  为平均粒度,  $\Delta L$  各通道间平均粒度差, 对于本体系,  $\alpha = 0.3$ <sup>[17]</sup>。

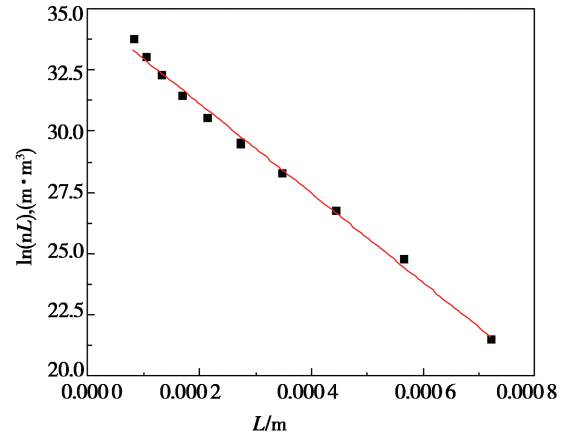


图8 MSMPR 结晶器中  $\text{NaHCO}_3$  ( $\tau = 600$  s) 的粒数密度  
Fig. 8 Population density of  $\tau = 600$  s for crystallization of  $\text{NaHCO}_3$  in MSMPR crystallizer

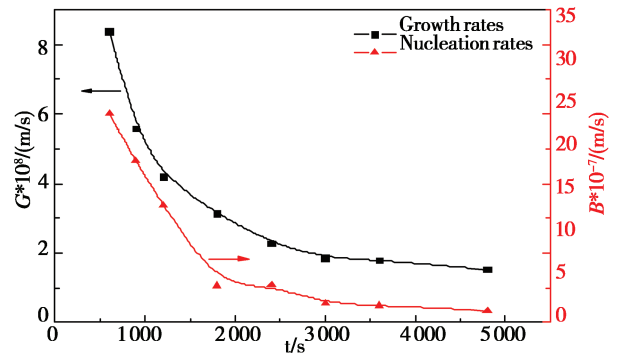


图9 不同停留时间下  $\text{NaHCO}_3$  晶体的成核和生长速率  
Fig. 9 Nucleation rate and growth rate of  $\text{NaHCO}_3$  crystals in different residence time

#### 3.5.2 碳酸氢钠晶体成核和生长速率的变化

图9为不同停留时间下  $\text{NaHCO}_3$  晶体的成核和生长速率变化。可以看出, 在其他条件一定时, 随停留时间的增加小苏打生长速率和成核速率均

减小,这主要是因为随停留时间的增加过饱和度降低造成的。由于成核速率比生长速率受过饱和度的影响更大,导致过饱和度减小时成核速率比生长速率减小更多。结果,相应获得的产品粒径增加而细颗粒含量减少,与图 6 得到的实验结果相对应。

### 3.5.3 碳酸氢钠结晶动力学参数模拟

动力学参数  $i$  依据式 (13) 调节  $j$  以得到  $\ln(B/M_T^j)$  与  $\ln(G)$  最佳回归曲线,图 10 给出了对

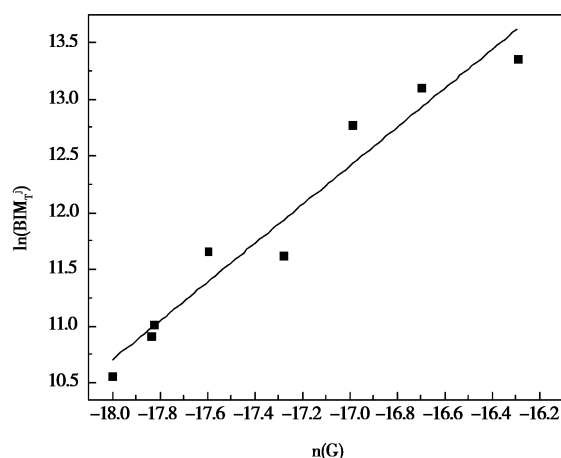


图 10 不同停留时间  $\text{NaHCO}_3$  的动力学参数

Fig. 10 Kinetic order determination for  $\text{NaHCO}_3$  in different residence time

表 2 不同停留时间测得  $\text{NaHCO}_3$  冷却结晶动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for crystallization of  $\text{NaHCO}_3$  in different residence time

| $j$  | $i$  | $k_i$     | $R_1^2$ | $k_l$    | $R_2^2$ |
|------|------|-----------|---------|----------|---------|
| 1.34 | 1.71 | 1.045E+18 | 0.941   | 7.863E-5 | 0.999   |

$$B = 1.045E + 18M_T^{1.71}G^{1.34} \quad (17)$$

$$L_d = 7.863E - 5M_T^{-0.072}\tau^{0.151} \quad (18)$$

## 4 结 论

本文通过实验及模型分析对 10 ~ 80 min 不同停留时间下  $\text{NaHCO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中结晶过程、动力学进行研究,得到以下结论。

(1) 10 ~ 80 min 范围内随停留时间的增加,  $\text{NaHCO}_3$  过饱和度降低,小苏打生长速率和成核速率均减小,相应的平均粒径增加而细颗粒含量减小,这说明适当延长停留时间是制取高品质小苏打产品的有效途径。

式 (13) 进行回归得到的最佳回归结果。对应的动力学参数  $i$  和  $j$  的值见表 2。表 2 中的  $i$  值大于 1 说明  $\text{NaHCO}_3$  结晶的产品粒度分布主要受停留时间及过饱和度的影响。

确定了成核及生长动力学参数后,总结晶常数  $k_i$  的值可以用式 (14) 及表 1 中的实验数据进行回归,得到的最佳回归结果如表 2 所示。晶体成核速率,生长速率及主粒度操作模型如式 (17) 及 (18)。

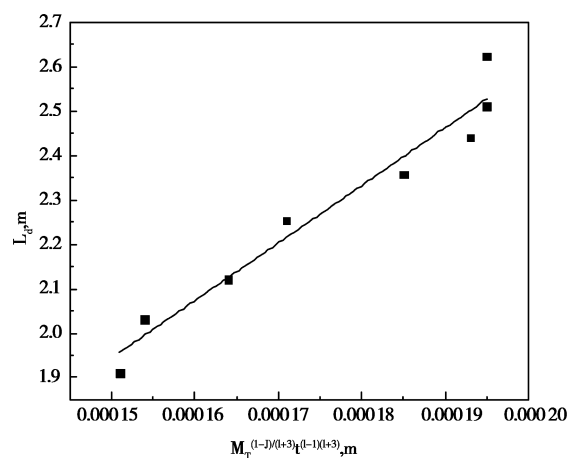


图 11 不同停留时间  $\text{NaHCO}_3$  总结晶常数的确定

Fig. 11 Total crystallization constant determination for  $\text{NaHCO}_3$  in different residence time

(2) 不同停留时间下,小苏打收率维持在 55% 左右,表明冷却结晶过程可有效增加小苏打产量,且停留时间对小苏打收率无明显影响。

(3) 一定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  存在下小苏打冷却结晶形态由细长的针状变为规整的片状。

(4) 基于实验数据建立了  $\text{NaHCO}_3$  的结晶动力学方程及操作模型,新模型能够满足小苏打冷却结晶工艺的开发。

### 参考文献:

- [1] 苑永承,孙树明. 浅谈国内外小苏打行业现状及展望[J]. 纯碱工业,2004(1):14-17.
- [2] 大连化工设计研究院. 纯碱工学[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2004. 382-387.

- [3] 曾凤春,张开仕. 合成法生产小苏打的新工艺[J]. 现代化工, 2008, 28(1): 69-73.
- [4] 徐肇锡. 我国小苏打工业概况[J]. 无机盐工业, 1993(3): 28-33.
- [5] 徐志国,王继叶. 离心与干燥工序对成品小苏打粒度的影响[C], 中国化工学会无机酸碱盐专业委员会 1998 年无机盐学组年会. 1998. 65-66.
- [6] 周光耀,胡小翔,裴宏伟,等. 一种用于小苏打生产的碳化塔[P]. 中国:CN 204224269U, 2015. 03. 25.
- [7] 丁绪淮,谈遵. 工业结晶[M]. 北京:化学工业出版社, 1985. 382-387.
- [8] Saberi A, Goharizi A S, Ghader S. Precipitation Kinetics of Sodium Bicarbonate in An Industrial Bubble Column Crystallizer[J]. Cryst. Res. Technol., 2009, 44(2): 159-166.
- [9] Zhu Y, Hautet B, Halloin V, et al. Investigation of Crystallization Kinetics of Sodium Bicarbonate in A Continuous Stirred Tank Crystallizer[J]. J. Crystal Growth., 2005(282): 220-227.
- [10] Zhu Y, Demilie P, Davoine P, et al. Influence of Calcium Ions on the Crystallization of Sodium Bicarbonate[J]. J. Crystal Growth., 2005(275): e1333-e1339.
- [11] Gerard A, Muhr H, Plasari E, et al. Effect of Calcium Based Additives on the Sodium Bicarbonate[J]. Powder Technol., 2014(255): 134-140.
- [12] Li X N, Yin Q X, Chen W, Wang J K. Solubility of Hydroquinone in Different Solvents from 276. 65 K to 345. 10 K[J]. J. Chem. Eng. Data, 2006(51): 127-129.
- [13] Wang D G, Li Z B. Study of Crystallization Kinetics of Ammonium Carnallite and Ammonium Chloride in the  $\text{NH}_4\text{Cl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  System[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51(5): 2397-2406.
- [14] Broul M, Nyvlt J, Sohnel O. Solubility in Inorganic Two Component System[J]. Phys. Sci. Data., 1981(6): 23-28.
- [15] Cheng W T, Li Z B. Nucleation Kinetics of Nesquehonite( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) in the  $\text{MgCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$  System[J]. J. Crystal Growth., 2010, 312(9): 1563-1571.
- [16] Waggenger R, Taylor J. Carbonate process for the manufacture of Process for the Manufacture of Sodium Bicarbonate[P]. CA, US3780160. 1982.
- [17] 王道广.  $\text{MgCl}_2\text{-CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系结晶热力学和动力学及其在二氧化碳固定和氧化镁生产中的应用[D]. 北京:中国科学院过程工程研究所, 2012. 120-121.
- [18] 天津大学化工系统工程研究室. 氯化钾结晶器的数学模型[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版). 1985(2): 1-11.
- [19] Wylock C, Gutierrez V, Debaste F, et al. Influence of Mixing and Solid Concentration on Sodium Bicarbonate Secondary Nucleation Rate in Stirred Tank[J]. Cryst. Res. Technol., 2010, 45(9): 929-938.

## Cooling Crystallization Kinetics of Sodium Bicarbonate

JIANG Shi-jiao

(Zhejiang Huili Capsules Co., Ltd., Zhejiang province, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** Sodium bicarbonate( $\text{NaHCO}_3$ ) commonly known as baking soda, its product quality depends on the particle size, crystal shape and sample purity, etc. Cooling crystallization kinetics of sodium bicarbonate in the sodium carbonate solutions was experimentally investigated with the steady continuous MSMPR crystallizer. A kinetic operation model was finally built based on the experimental data. The experimental and calculation results showed that the crystal growth and nucleation rates decrease as the residence time increases. These results may be explained by the expected decrease in supersaturation as the residence time increases. Subsequently, larger crystals with lesser amounts of fines were generated. It is apparent that increased residence times are effective in obtaining high-quality  $\text{NaHCO}_3$  crystals. Cooling crystallization process can effectively increase the output of sodium bicarbonate and yield of sodium bicarbonate is around 55%. Furthermore, in the presence of a certain amount of sodium carbonate, the crystals which are thin elongated needles turned into compact and thicker flakiness.

**Key words:** Sodium bicarbonate; Cooling crystallization; Residence time; MSMPR crystallizer; Crystallization kinetics