

文章编号 :1007 - 649X(2000)04 - 0030 - 03

无磷洗涤助剂的研究进展

张浩勤,王亚辉,李应选,邓盛林

(郑州工业大学化工学院 河南 郑州 450002)

摘 要 : 目前工业上大量使用的无磷洗涤助剂为 4A 沸石和偏硅酸钠 ,AA 存在潜在的铝污染问题 ,而偏硅酸钠的抗硬水性差 . 新型无磷洗涤助剂的研究围绕着提高碱金属硅酸盐的抗硬水能力展开 ,一是制备结晶层状二硅酸钠 ,二是将硅酸钠与其它助剂复合制备复合洗涤助剂 . 全面介绍了国内外无磷洗涤助剂的研究进展情况 ,并指出 ,自主开发性能优良、价格适中的复合无磷洗剂助剂 ,是今后的发展方向 .
关键词 : 无磷洗涤助剂 ; 二硅酸钠 ; 复合洗涤助剂
中图分类号 : TQ 694.4 文献标识码 : A

洗涤剂是广泛应用的日用化工产品 ,洗涤剂的发展促进了洗涤助剂的研究与开发 . 磷酸盐作为重要的洗涤助剂 ,已被广泛使用多年 ,但含磷洗涤废水易引起水质过肥化 ,导致环境污染 ,受到世界范围内的重视 ,国内太湖流域及滇池流域已禁止使用含磷洗涤剂 . 洗涤剂的低磷与无磷化是产品更新换代的大趋势 . 我国已将无磷洗涤助剂列入当前国家优先发展的高技术产业化重点领域指南(目录) ,开发高效无磷洗涤助剂的研究日益受到重视 ,本文简要介绍国内外的一些研究成果 .

1 结晶层状二硅酸钠

近几年来 ,结晶层状硅酸盐 ,尤其是结晶层状二硅酸钠 ,被推荐用于洗涤助剂 .

(1) Henkel K - G. a. A^[1]以极细的石英沙(直径 0.1 mm)和烧碱为原料 ,加热至 250 ℃左右 ,制备二硅酸钠溶液 ,经蒸发浓缩 ,迅速冷却到 90 ~ 130 ℃ ,得到结晶二硅酸钠 . 若二硅酸钠溶液浓度大于 75%(质量分数) ,采用完全蒸发方法迅速冷却 ,得到块状产品 ,经粉碎后得粉状二硅酸钠 .

(2) Hoechst A. - G.^[2~4]用石英沙和烧碱在 180 ~ 240 ℃和 1000 ~ 3000 kPa 的条件下 ,制备二硅酸钠溶液 ,溶液的模数 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 为 (1.9 ~ 2.1) : 1 ,二硅酸钠溶液在 200 ~ 300 ℃的条件下 ,经喷雾干燥制成含水量为 15% ~ 23%(质量分数) 的粉末状非晶形二硅酸钠 . 将喷雾干燥所得产品

研磨后在 400 ~ 800 ℃条件下 ,通过旋转炉使其大部分转化为层状结晶二硅酸钠($\delta - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) . 产品的钙离子交换能力在 20 ℃下为 82 mg Ca/g $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,60 ℃下为 132 mg Ca/g $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

该公司研究了旋转炉的结构、温度及停留时间对产品质量的影响 . 旋转炉分为 4 个温度控制区 ,停留时间为 1 ~ 60 min ,离开旋转炉的产品含水量小于 0.1% ,含 $\delta - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 85% 以上 , $\alpha - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 小于 15% ,产品冷却并用流化床/反喷流研磨机进行磨碎 ,产品的堆密度与微粒的直径有关 ,微粒直径为 35 μm 时 ,堆密度约为 630 kg/m³ .

(3) Lion Corp^[5]用烧碱将硅酸钠的模数调整到 2.0 左右 ,加入少量的 H_3BO_3 ,使其充分溶解 ,混合溶液加热反应 ,在 250 ℃左右喷雾干燥脱水 . 脱水后粉状产品在 600 ~ 800 ℃条件下晶化得到 $\delta - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. 产品的钙离子螯合能力约为 75 mg Ca/g $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, H_3BO_3 的加入量要小于 1% .

(4) Coker , Eric Ne^[6]研究了层状结晶二硅酸钠(SKS - 6)和非晶形二硅酸钠软化水的特性 . 将样品置于硬水中经过几分钟的反应 ,测定溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子含量的变化情况 . 结果表明 ,非晶型二硅酸钠螯合 Mg^{2+} 的能力较强 ,层状结晶二硅酸钠的除 Ca^{2+} 能力较强 .

2 结晶硅酸钠的改进

Hoechst A. G.^[7]曾提出用酸性介质处理可改

收稿日期 2000 - 09 - 10 ,修订日期 2000 - 10 - 20

基金项目 河南省科技攻关项目(991120404)

作者简介 张浩勤 (1958 -) ,男 ,河南省偃师市人 ,郑州工业大学副教授 ,硕士 ,主要从事精细化工方面的研究 .

善 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的性能, PQ Corp^[8] 进行了详细的研 究, 其专利文献内容长达 37 页. 文献认为结晶层 状硅酸盐在低温下软化水的能力不高, 阻碍了其 在洗涤剂工业中的应用, 结晶层状硅酸盐和非晶 形金属硅酸盐的复合物具有更好的助洗特性.

对喷雾干燥制成的非晶形二硅酸钠在 600 ~ 700 °C 加热 1 h, 使其部分转化为 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 经 研磨后在酸性或碱性介质中再次水合并迅速进行 过滤, 在室温下干燥后磨粉至 75 μm 得产品, X- 射线衍射分析表明, 产品中有 Kanemite 结构存在 (Kanemite 为水合层状四硅酸钠, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4$).

产品的 Ca^{2+} 交换能力与 4A 相当, 但 Mg^{2+} 交 换能力远大于 4A; 产品流动性很好, 在相对湿度 80% 条件下, 可存放 3 个月不结块. 产品与表面活 性剂具有良好的配伍性, 也可与 4A 复配做为洗 涤助剂, 既可用于高塔喷雾干燥工艺, 也可用于附 聚成型工艺生产无磷洗涤剂.

3 复合洗涤剂

用多种组分复合制备无磷洗涤剂的研究报 道较多, 主要有:

(1) EKA Nobel AB^[9] 将模数为 1.5 ~ 3 的硅酸 钠与碳酸钠混合反应制成高密度、高水溶性的洗 涤助剂.

Degussa A-G^[10] 以模数为 2 的硅酸钠与碳酸 钠混合并反应后, 用喷雾干燥法制成粉末, 然后在 300 ~ 400 °C 条件下实现晶形转化, 制得复合助 剂. 产品的钙离子螯合能力很强, 最高时可比 STPP 高约 50%.

(2) Rhone-Poulenc Chimie^[11] 将模数为 1.5 ~ 3.5 的硅酸钠与碳酸钠混合, 混合物与少量的磷 酸盐和部分聚羧酸钠复配制成复合洗涤剂, 具 有很强的软化水的能力.

(3) Tokuyama Corp^[12] 以石英沙、碳酸钠和少 量硫酸钠混合, 在 1200 ~ 1500 °C 条件下制成含硫 酸盐的硅酸钠玻璃体. 初步粉碎后加入少量二甘 醇进行磨细, 直至粒子尺寸到 3 ~ 5 μm . 该产品模 数接近于 2, 硫含量接近 3%, 可直接用于洗涤助 剂(不需加热溶解为液体), 具有较强的钙离子螯 合能力和较低的吸湿性.

(4) 有人提出将分子筛与 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 混合 制成洗涤剂^[13], 也有厂家将 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 与聚 羧酸钠混合制成洗涤剂^[14].

(5) 日本的三田宗雄^[15] 等人将层状结晶二 硅酸钠与饱和水蒸气的 CO_2 气体反应制成非晶

质的二硅酸钠和碳酸盐的复合体, 产品的钙离子 交换能力接近三聚磷酸钠的二倍, 且吸湿性较小.

4 其他硅酸盐洗涤助剂

Schramm, Charles John, Jr.^[16] 利用微波干燥 技术替代原有的喷雾干燥技术制备无定形硅酸盐 洗涤助剂, 使其溶解度有了较大的提高, 避免了层 状二硅产品溶解度较差的缺陷. 日本的管野和良 等人^[17] 以泡花碱为原料在调整模数后通过浓缩、 结晶、粉碎、干燥制成一种多硅酸钠, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 约 为 3 ~ 5, 具有良好的助洗特性.

5 国内发展状况

国内对硅酸盐类洗涤剂的研究也已初见成 效. 甘肃开元化工集团年产 5000 吨层状结晶二硅 酸钠的生产装置不久前建成投产, 成都明天高科 技实业股份有限公司开发了高效复合二硅酸钠, 文献 [18] 介绍其性能接近德国的层状结晶二硅酸 钠(SKS-6)但仍有一些差距, 但成本低于层状结 晶二硅酸钠. 总体而言, 国内的开发和应用研究都 有待于加强和提高.

6 问题与讨论

含磷洗涤剂引起的水污染问题日益受到世界 各国的重视, 洗涤剂的无磷化已成为发展趋势. 国 内无磷化产品发展较慢, 缺乏性能优良、价格适中 的无磷洗涤剂是原因之一, 所以洗涤剂无磷化 的关键是开发代替磷酸盐的无磷洗涤剂.

目前, 工业上大量使用的无磷助剂为 4A 和 偏硅酸钠. 4A 水溶性很差, 且存在潜在的铅污染 问题, 其应用将会受到限制. 五水偏硅酸钠的去 污、分散、杀菌、防腐等性能优良, 但耐硬水性差. 综合考虑, 保持硅酸盐的优良性质, 改善其抗硬水 性能应为新型无磷洗涤剂的发展方向.

层状结晶二硅酸钠(如 SKS-6) 具有良好的 抗硬水性能, 是新一代的无磷洗涤剂. 由于价格 偏高(远高于三聚磷酸钠), 水溶性较差, 国内洗 涤剂行业应用较少. 但是, 国内有许多企业都试图开 发和生产层状结晶二硅酸钠, 这必将推动该产品 的发展. 因此, 加强研究, 掌握关键技术, 降低成 本, 调节市场需求, 进行合理布局, 成为发其展要 点.

复合洗涤剂具有巨大的发展潜力, 选择适 当的组分、用量和工艺过程改善和加强硅酸盐的 助洗特性, 应为主要研究方向.

借鉴国外研究成果,自主开发性能优良、价格适中的高效无磷洗涤助剂,才能适应国内市场的要求.研究工作中要重视液体洗涤剂 and 工业清洗剂方面的市场需求.

参考文献:

- [1] JUST G. Hydrothermal process for the manufacture of high – purity crystalline sodium disilicate[P]. Germany Patent : 4038388 ,1991 – 06 – 06 .
- [2] KOTZIAN M ,SCHIMMEL G. Manufacture of crystalline layered sodium disilicate[P]. Germany Patent :4142711 , 1993 – 07 – 24 .
- [3] 科茨安 M 施梅尔 G ,太伯尔 A. 结晶二硅酸钠制备方法[P]. 中国专利 :1088547 ,1994 – 06 – 29 .
- [4] WILKENS J ,SCHIMMEL G ,TAPPER A. Preparation of sodium disilicate with high ionexchange efficiency[P]. European Patent :768276 ,1997 – 04 – 16 .
- [5] 常名伸夫 ,田边和泉 ,堀口恭伸. δ 型ラルカリ金属二硅酸盐的制造方法[P]. 日本专利 :04 – 160013 , 1992 – 06 – 03 .
- [6] COKER E N ,REES L V C . Solubility and water – softening properties of a crystalline layered sodium disilicate SKS – 6 J]. J Mater Chem ,1993 ,3 (5) 523 – 529 .
- [7] ADRIAN R ,BAUER H ,SCHIMMEL G. Manufacture of layered sodium silicates and their use[P]. European Patent :578986 ,1994 – 01 – 19 .
- [8] GILL P ,BORGSTEDT E V R. Composite silicate materiales [P]. World Patent :9534505 . 1995 – 12 – 21 .
- [9] SOERENSSON O ,SEVERINSSON K. Alkali matel silicate

compositions use in cleaning agent[P]. European Patent : 486078 ,1992 – 05 – 20 .

- [10] KERNER D ,LORTZ W ,SCHUBERT J. Homogeneous mixture comprising alkali silicate and alkali carbonate for sequestering calciumions[P]. European Patent :667391 , 1995 – 04 – 16 .
- [11] AVICE M ,BOITTIAUX P ,JOUBERT D. Detergent builder composition for reducing calcium scaling[P]. World Patent :9629386 ,1996 – 09 – 26 .
- [12] FUKUYAMA Y ,TAGA G. Amorphous sodium silicate – matal sulfate composite powder[P]. European Patent : 728837 ,1996 – 04 – 28 .
- [13] CHAPPLE A. Detergent compositions containing zeolite and sodium silicate as builder system[P]. European Patent :533392 ,1993 – 03 – 24 .
- [14] KUD A ,TRIESELT W. Silicates and carboxy – containing graft copolymers as detergent builders[P]. Germany Patent :4139826 ,1993 – 07 – 09 .
- [15] 三田宗雄 ,前岛邦明 ,上本贤治. 复合ラルカリ金属盐、その制造方法及ご洗剤用ビルダへ[P]. 日本专利 :09 – 309719 ,1997 – 12 – 02 .
- [16] SCHRAMM C J Jr. Microwave – dried amorphous alkali metal silicate powders[P]. World Patent :9854280 ,1998 – 12 – 03 .
- [17] 铃木启三 ,境田匡记. 合成层状クイ酸盐[P]. 日本专利 :10 – 203822 ,1998 – 08 – 04 .
- [18] 王 勤 ,王 莹. 高效助剂——复合二硅酸钠的物理化学性能及在洗衣粉中的应用[J]. 日用化学工业 ,1999 (3) 4 – 7 .

Research Progress in the Phosphate – free Detergent Builders

ZHANG Hao – qin , WANG Ya – hui , LI Ying – xuan , DENG Sheng – lin

(College of Chemical Engineering ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002 ,China)

Abstract Zeolit(4A) and sodium metasilicates are largely used as phosphate – free detergent builders in industry. There is a potential pollution because of the zeolite containing Al^{3+} . The softening water capability of sodium metasilicate is poor. New phosphate – free detergent builders are developed in order to increase softening water capability of alkali silicates. One way is the manufacturing of crystalline layered sodium disilicates , and the other is that of the manufacture of composite detergent builders. The industrial producing situation , research progress and development tendency in the phosphate – free detergent builders are fully introduced in this paper.

Key words phosphate – free detergent builder ; sodium disilicate ; composite detergent builder