

## 新型复合无磷洗涤助剂的实验研究

张浩勤, 王亚辉, 邓盛林, 刘金盾

(郑州大学化学工程学院, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 实验以价格低廉的硅酸钠为原料, 通过改变其组成结构, 将其与多种无机助剂和少量有机助剂反应, 制成可替代三聚磷酸钠的新型复合洗涤助剂. 研究旨在保持硅酸盐良好特性的同时, 着重提高抗硬水能力和抗结块能力, 保持产品有良好的水溶性. 通过初步筛选和正交实验, 确定了各组分的用量, 进行了放大实验. 产品 CEC $\approx$ 200 mgCaO/g 样品, 溶解度 $>20 \times 10^{-2}$  g/mL 水, 吸附性能良好. 由于原料易得, 工艺简单, 在性能价格比方面具有优势.

**关键词:** 无磷洗涤助剂; 结晶层状二硅酸钠; 复合洗涤助剂; 抗硬水能力

**中图分类号:** TQ 694.4 **文献标识码:** A

### 0 引言

工业上目前大量使用的无磷洗涤助剂为 4A 沸石和偏硅酸钠, 4A 存在潜在的铝污染问题, 而偏硅酸钠的抗硬水性差<sup>[1]</sup>. 目前, 国内外新型无磷洗涤助剂的研究方兴未艾, 主要研究思路有两种: 一是以聚合羧酸钠和 4A 复配取代三聚磷酸钠; 二是改进硅酸盐的助洗特性, 围绕着提高碱金属硅酸盐的抗硬水能力展开研究<sup>[2]</sup>. 已经实现工业化的产品为层状结晶二硅酸钠<sup>[3]</sup> (有代表性的是德国 Hoechst A.G. 研制的 SKS-6), 价格过高, 且产品的水溶性很差, 限制了其在国内市场上的应用. 为了满足国内市场上对性能良好、价格适中的无磷洗涤助剂的需求, 我们进行了一些探索. 实验以价格低廉的硅酸钠为原料, 通过改变其组成结构, 将其与多种无机助剂和少量有机助剂反应制成可替代三聚磷酸钠的新型复合洗涤助剂.

### 1 复合无磷洗涤助剂制备原理

层状结晶二硅酸钠(SKS-6)是近期国际上流行的无磷洗涤助剂. 层状结晶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<sup>[4]</sup>. 有人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, 结果表明, 非晶型二硅酸钠整合  $Mg^{2+}$  的能力较强, 层状结晶二硅

酸钠的除  $Ca^{2+}$  能力较强. 层状结晶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<sup>[5]</sup>. 改变硅酸盐的结构, 将层状硅酸盐与无定型硅酸盐组合能同时提高钙、镁离子的交换能力; 改变硅酸盐的结构并与其它无机物及少量有机物进行复合, 在保持硅酸盐良好特性的同时, 着重提高抗硬水能力和抗结块能力, 保持产品有良好的水溶性, 以便于洗涤剂行业的应用. 选择复合组分、用量及复合工艺条件, 提高产品的性能价格比, 是研究的关键.

### 2 研究方法

将泡化碱和烧碱混合调整到适当的比例, 加入有关组分进行复合反应, 然后在一定的温度下进行造粒得到产品.

实验主要测定了钙离子束缚能力、溶解性和吸附性. 参照 4A 沸石钙离子交换能力的测定方法: 将 25 mL 0.05 mol 的氯化钙溶液在容量瓶中稀释至 250 mL, 溶液与试样在 pH = 10, 恒温 25  $^{\circ}\text{C}$ , 搅拌反应 15 min, 过滤后吸取 25 mL 滤液, 在 PH = 12 的条件下, 加钙指示剂并用 EDTA 滴定, 由酒红色变为纯兰色为终点. 同时做空白实验. 计算公式为

$$CEC = \frac{(B - V) \times M \times 56}{m \times \frac{25}{250}},$$

收稿日期: 2001-04-08; 修订日期: 2001-05-10

基金项目: 河南省科技攻关项目(001090303)

作者简介: 张浩勤(1958-), 男, 河南省偃师市人, 郑州大学副教授, 硕士, 主要从事功能材料方面的研究.

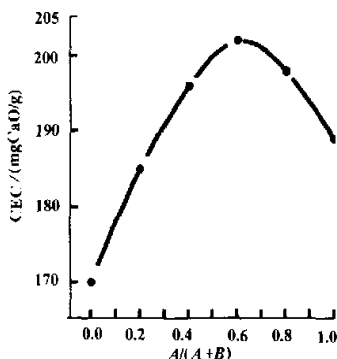


图1 复合无磷洗涤剂实验过程

Fig.1 The experimental process of phosphate-free composite detergent builder

式中:  $B$ ,  $V$  为空白实验和滴定消耗的 EDTA 体积, mL;  $M$  为 EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;  $m$  为样品的质量, g; CEC 为钙离子束缚能力, mgCaO/g.

助剂的吸附性可用于间接判断制成洗衣粉的流动性. 对一定量的样品逐滴加入蒸馏水, 搅拌试样至面团状为止, 加入水的数量即为助剂的吸附性, 单位为 mL/g.

### 3 实验过程

#### 3.1 复合组分的初步筛选

按照钙离子束缚能力、溶解性、吸附性几个指标, 并考虑产品的性能价格比, 在 3 种无机物和 3 种有机物中经过实验初步选定了 2 种无机物和 1 种有机物作为复合组分.

#### 3.2 两种无机物比例确定

在规定的条件下, 对两种无机物的比例进行了实验, 其结果如图 2 所示.

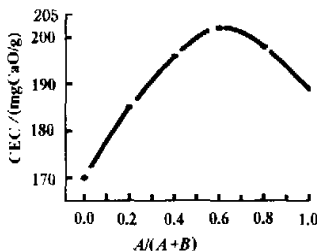


图2 两种无机物的比例确定

Fig.2 Confirming proportions of two kinds of inorganic compounds

#### 3.3 正交实验及结果

为了进一步考查各组分用量与产品性能之间的关系, 在参阅有关文献的基础上<sup>[2]</sup>, 经过反复摸索, 设定  $A$  为硅酸钠的模数;  $B$  为无机物的用量;

$C$  为有机物的用量;  $D$  为造粒温度 4 个因子, 进行了两水平的正交实验, 实验结果见表 1.

选用带有交互作用的正交表, 考察了四个因子之间的相互影响. 数据处理结果表明:  $A1B2C1D2$  为最优方案, 多次重复该方案, 实验结果平均值为  $CEC = 218.6 \text{ mgCaO/g}$ .

对正交实验结果进行了方差分析和  $F$  检验, 结果见表 2.

表1 复合洗涤助剂的正交实验

Table 1 The orthogonal experiment of phosphate-free composite detergent builder

序号	A	B	C	D	CEC/ (mgCaO/g)
1	2.0	20	1.5	170	171.8
2	1.7	20	1.5	210	186.9
3	1.7	25	1.5	170	171.2
4	2.0	25	1.5	210	190.5
5	1.7	20	0.8	210	203.4
6	2.0	25	0.8	210	190.7
7	2.0	20	0.8	170	185.9
8	1.7	25	0.8	170	203.6

表2 实验的方差分析和 F 检验

Table 2 The analysis of variance and F test of the orthogonal experiment

方差名称	S	F	显著性
A	85.8	20.2	*
A * B	111	26.5	*
C	499	117	**
A * C	149	35.1	*
D	190	47.7	*

由于  $F_{0.95}(1,2) = 18.5$ ,  $F_{0.99}(1,2) = 98.5$ , 由表 2 知,  $C$  因子的影响最为显著,  $B$  因子表面上看最不显著, 但  $A * B$  有显著影响, 因此配方中  $B$  的存在是必要的.

#### 3.4 放大实验

根据正交实验选定的条件, 在 1 h 生产 5 kg 的造粒设备上进行了放大实验. 实验所得产品  $CEC \approx 200 \text{ mgCaO/g}$  样品. 溶解性、吸附性指标良好. 但是, 产品的密度随进料量、进风量的不同而变化. 实验条件控制要求相当严格, 风温过高易造成喷头堵塞, 风温偏低会出现产品不干的现象.

### 4 结果与讨论

表 3 对几种无磷洗涤助剂的几个指标进行了比较, 其中部分数据来源于文献<sup>[6,7]</sup>. 通过以上比较, 我们可以看出:

表3 各种洗涤助剂性能价格比较

Table 3 The compareson among some detergent builders

名称	CEC/(mgCaO/g)	溶解度/( $\times 10^{-2}$ g/mL)	吸附性/(mL/g)	价格/(元/吨)	备注
STPP	160	17	0.488	3500	
5A	155	不溶	0.528	3000	
偏硅酸钠	54	好	0.462	2100	
SKS-6	207	不溶	0.916	18600	进口
层状二硅	184	不溶	0.894	5000	甘肃
DG-V	206	14.85		5200	
实验产品	200	>20	1.00	2800	

(1) 实验以硅酸盐为主要原料,与其他无机和有机组分反应得到复合无磷洗涤助剂,基本上达到了预定的目标:①保持硅酸盐分散性好和pH值缓冲能力强的特性;②抗硬水能力优于三聚磷酸钠和4A沸石,接近层状二硅酸钠;③抗吸湿能力优于偏硅酸钠;④成本低于4A和三聚磷酸钠,并远低于层状二硅酸钠。其主要性能良好、原料易得、工艺简单,在性能价格比方面具有优势。

(2) 通过初步筛选和正交实验确定了各组分的用量,进行了放大实验,产品CEC $\approx 200$  mgCaO/g,溶解性 $>20 \times 10^{-2}$  g/mL,吸附性能良好。

(3) 控制造粒时的工艺条件,可改变产品的密度,以适应不同用户的需要,但必须严格控制风量、风温与进料量,才能得到预期的产品。

(4) 实验所得产品水溶性良好,既可用于洗衣粉,也可用于工业清洗剂。

### 参考文献:

- [1] 杜志平,张高勇.洗衣粉代磷助剂的现状和发展趋势[J].日用化学科学,1999(增刊):154-157.
- [2] 张浩勤,王亚辉.无磷洗涤助剂的研究进展[J].郑州工业大学学报,2000,21(4):30-32.
- [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] GILL P, BORGSTEDT E V R (PQ Corp). Composite silicate materials[P]. WO:9534505.1995-12-21.
- [5] 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):523-9.
- [6] 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.
- [7] 谭桂娥,束毅峰,陈关良. DG无磷助剂的性能研究[J].日用化学科学,2000,23(增刊):203-206.

### Study on a New Type of Phosphate-free Composite Detergent Builder

ZHANG Hao-qin, WANG Ya-hui, DENG Sheng-lin, LIU Jin-dun

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

**Abstract:** A new phosphate-free detergent builder is developed to increase softening water capability of alkali silicates in this paper. Through changing structure of alkali silicates and reacting with other compounds, the new composite detergent builder can be made. The experimental results show that the builder has good ability to bind up  $\text{Ca}^{2+}$  (CEC $\approx 200$  mgCaO/g sample), good solubility ( $>20 \times 10^{-2}$  g/mL water) and good non-caking ability.

**Key words:** Phosphate-free detergent builder; crystalline layered sodium disilicates; composite detergent builders; softening water capability