

层状结晶二硅酸钠的合成与改性

张志建, 马 荣, 关怀民, 童跃进
(福建师范大学化学与材料学院, 福建福州 350007)

摘 要: 以工业水玻璃和氢氧化钠为原料制得层状结晶二硅酸钠并进行改性, 以提高其水热稳定性。利用 FT-IR, WXR D 和 SEM 对层状结晶二硅酸钠的结构和形态进行表征, 并对其基本性能进行了研究, 探讨了煅烧温度、煅烧时间、改性剂种类和加入量对该层状结晶二硅酸钠性能的影响。最佳工艺条件: 煅烧温度为 725 °C、煅烧时间为 30 min, 层状结晶二硅酸钠的钙镁交换容量分别为 363 mg/g 和 434 mg/g, 抗酸能力为 9.32 mmol/g, 改性的效果以采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 和铝盐复合改性为最佳, 其最佳加入量分别为层硅理论产量的 1% 和 2% (以上均为质量分数), 经复合改性后明显提高了产品的水热稳定性。

关键词: 层状结晶二硅酸钠; 水热稳定性; 钙镁交换容量

中图分类号: TQ127.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2010)05-0032-03

Synthesis and modification of layered sodium disilicate crystals

Zhang Zhijian, Ma Rong, Guan Huamin, Tong Yuejin

(School of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract Layered sodium disilicate crystals were prepared by using industrial sodium silicate and sodium hydroxide as raw materials. And the product was modified in order to improve its hydrothermal stability. Structure and morphology of the product were characterized by FT-IR, WXR D, and SEM and its basic performances were also investigated. Effects of calcination temperature and time, different types and amounts of modifiers on performances of the product were discussed. The optimal process conditions were as follows: calcination temperature and time were 725 °C and 30 min respectively. Ca and Mg exchanging capacities of the product were 363 mg/g and 434 mg/g respectively and the antiacid ability was 9.32 mmol/g. Best modification result was composite modification of hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTMAB) and aluminum compounds, and the best dosage was 1% (mass fraction) and 2% (mass fraction) of the theoretically yield of layered sodium disilicate crystals. It obviously improved the hydrothermal stability of the product after composite modification.

Key words layered sodium disilicate crystal; hydrothermal stability; Ca and Mg exchanging capacity

δ型层状二硅酸钠具有优良的钙镁交换能力, 可以用来替代三聚磷酸钠, 解决合成洗涤剂助剂的无磷化问题^[1-2]。但它也存在不足之处: 1) 性质不稳定且水溶性差; 2) 不能用于合成洗涤剂的前配剂和液体、膏状洗涤剂的生产, 只适合干混法生产普通或浓缩洗衣粉; 3) 生产成本也相对较高。笔者以工业水玻璃和烧碱为原料, 经蒸发浓缩, 在一定的温度下煅烧制备 δ型层状结晶二硅酸钠, 并采用廉价的铝盐与十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 对其进行复合改性, 不仅可以提高其水热稳定性, 而且产品疏松, 易于粉碎, 生产成本较低, 易于实现工业化生产。

1 实验部分

1.1 试剂

试剂: 工业水玻璃, $n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O})$ 为 3.5 ±

0.1; 氢氧化钠、氢氧化钾, 均为化学纯; 氯化钙、氯化镁、碳酸钠、氯化锌、硫酸铝钾、硝酸铝、CTMAB, 均为分析纯。

1.2 实验步骤

1.2.1 层状结晶二硅酸钠的制备

取一定量的液态工业水玻璃, 加入计算量的氢氧化钠调模到 20 搅拌均匀, 加热蒸发至溶液呈稠状, 移入马弗炉, 在一定的温度下煅烧结晶一定时间, 成型后样品经粉碎即得层状结晶二硅酸钠。

1.2.2 改性层状结晶二硅酸钠的制备

取一定量的液态工业水玻璃, 加入计算量的氢氧化钠调模到 20 搅拌条件下缓慢滴加计量的改性剂, 反应一段时间, 加热蒸发至溶液呈稠状, 移入马弗炉, 在一定的温度下煅烧结晶一定时间, 成型后样品经粉碎即得改性层状结晶二硅酸钠。

1.2.3 未改性与改性层状结晶二硅酸钠的表征

采用 KBr 压片法,在 Avatar36 型傅立叶变换红外光谱仪上进行红外吸收光谱 (FT-IR) 的测定;采用粉末法,在 D/max-3C 型 X 射线衍射仪上进行宽角 X 射线衍射 (WXR D) 的测定;复合膜断面经真空镀铂金处理后,采用 JSM-7500F 型冷场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察表面形貌并拍照。

1.2.4 未改性与改性层状结晶二硅酸钠性能测定

钙、镁离子交换能力的测定:参照层状结晶二硅酸钠检测方法 (GB/T 19421.6-2003),用 CaCl_2 和 MgCl_2 标准溶液分别测定产品的钙、镁离子交换能力^[3]。

抗酸能力:称取 2 g 干燥好的试样 (准确至 0.001 g) 于 50 mL 蒸馏水中,用酚酞作指示剂,用 0.2 mol/L 盐酸标准溶液滴定至粉红色消失,记录盐酸耗用量,可计算出每克样品耗用盐酸毫摩尔数。

水热稳定性:称取一定量的产品与蒸馏水按质量比为 1:1 混合,搅拌均匀后,密闭放入 80 °C 的恒温水浴中 30 min,取出在 400 °C 马弗炉中快速干燥 10 min 后,测定产品的钙镁交换能力。

2 结果与讨论

2.1 未改性与改性层状结晶二硅酸钠的表征

利用 FT-IR, WXR D 和 SEM 对产品的结构和形态进行表征。图 1 是未改性样品和改性样品的 FT-IR 谱图。在未改性样品的谱图中可以看到,在 500 cm^{-1} 附近的吸收特征峰为 Si-O-Si 键的弯曲振动; 750 cm^{-1} 附近产生的吸收特征峰为 Si-O-Si 键的对称伸缩振动;在 $970\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带为 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动;在 1650 cm^{-1} 附近的属于 H-O-H 的弯曲振动吸收峰;在 $3400\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 的属于吸附水分子的吸附特征峰^[4]。采用铝盐改性的红外谱图与未改性的基本相同,可知铝元素未进入层间或晶格中,而在复合改性的红外谱图中,可以明显看到 Si-O-Si 键的反对称振动吸收峰从 1000 cm^{-1} 转移到 1050 cm^{-1} 附近,说明铝元素可能部分代替钠离子进入层间或部分替代硅进入晶格,而发生蓝移。

图 2 是未改性样品和改性样品的 WXR D 谱图。与 δ 型层状二硅酸钠的国家标准 XRD 谱图比较,特征峰的位置基本相同,可知未改性样品和改性样品都为纯度较高的 δ 型层状结晶二硅酸钠,而且结晶度较高。特征峰的位置没有发生变化也说明了铝元素只进入层间,部分代替钠离子,而不是代替硅进入

晶格。

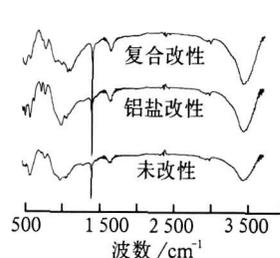


图 1 未改性样品和改性样品的 FT-IR 谱图

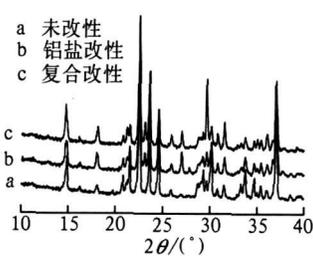


图 2 未改性样品和改性样品的 WXR D 谱图

图 3 图 4 分别是未改性样品和复合改性样品的 SEM 照片。由图 3 图 4 中样品的形貌可以看到,产品均具有层状结构。

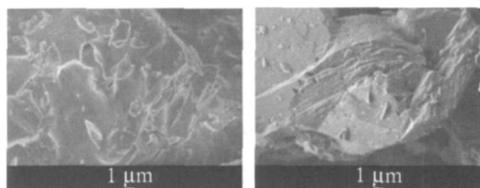


图 3 未改性样品的 SEM 照片

图 4 复合改性样品的 SEM 照片

2.2 讨论各工艺条件对产品性能的影响

2.2.1 煅烧温度对产品钙镁交换能力的影响

图 5 为煅烧温度对未改性样品钙镁交换能力的影响。由图 5 可以看出,当煅烧温度低于 650 °C 时,会生成 β 型层状二硅酸钠,因此钙镁交换能力相对较小;在 $700\sim 750\text{ °C}$ 时,产品的钙镁交换能力相对较高,在 725 °C 时最高;当煅烧温度高于 800 °C 时,钙镁交换能力急剧下降,这是因为 δ 型层状二硅酸钠在 800 °C 左右时向 α 型晶型转变。综上所述,煅烧温度在 $720\sim 730\text{ °C}$ 时,产品的钙镁交换能力最佳,分别为 363 mg/g 和 434 mg/g 。

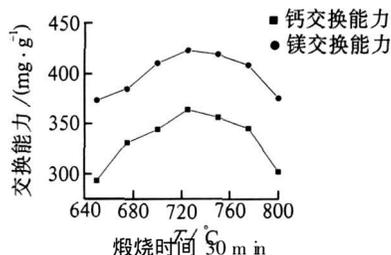


图 5 煅烧温度对未改性样品钙镁交换能力的影响

2.2.2 煅烧时间对产品钙镁交换能力的影响

图 6 为煅烧时间对未改性样品钙交换能力的影响。由图 6 可见,当煅烧时间小于 20 min 时,产品的钙交换能力较低,可能是由于晶型转化不完全所

致, 实验中还发现当煅烧时间低于 30 min 时产品会呈一定的灰度, 影响产品的外观; 在 30 min 左右时, 钙交换能力最大, 而且产品白度较高, 产品综合性能最佳; 当煅烧时间大于 40 min 时, 钙交换能力又呈下降趋势, 可能是因为 δ 型层状二硅酸钠向其他晶型转化所致, 虽然白度较好, 但耗能较高, 不利于工业生产。综上所述, 煅烧时间以 30 min 左右为宜。

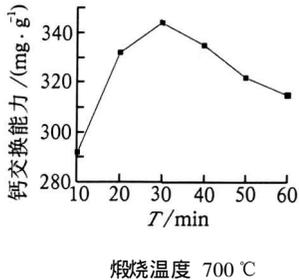


图 6 煅烧时间对未改性样品钙交换能力的影响

2.2.3 抗酸能力对产品性能的影响

洗涤过程中, 如果溶液保持一定的碱性, 对油污和酸性的污渍具有良好的去污能力, 这就要求洗涤剂应具有一定的抗酸能力。抗酸值越大, 其抗酸性能力越大。经测定, 自制层状二硅酸钠、STPP 和 4A 沸石的抗酸值分别为 9.32, 0.99, 0.41 mmol/g。因此, 层状二硅酸钠作为洗涤剂时, 无需复配其他碱性物质, 可单独应用, 采用复合改性的产品的抗酸值为 8.99 mmol/g 也可以符合要求。

2.2.4 不同改性剂对产品性能的影响

由于层状二硅酸钠的水热稳定性较差, 可加入无机物和有机物对其改性以提高它的水热稳定性。实验中发现, 当加入不同改性剂时对其性能的影响不同, 表 1 为煅烧温度为 725 °C, 改性剂加入量为层状二硅酸钠理论产量的 2% (质量分数, 下同) 时, 不同改性剂对产品性能的影响。

表 1 不同改性剂对产品性能的影响 mg/g

改性剂	钙交换能力	水热后钙交换能力	外观
氢氧化钾	282	245 差	晶体状
碳酸钠	312	268 差	粉末
硝酸铝	323	293 中	粉末
氯化锌	302	265 差	粉末
硫酸铝钾	310	278 中	粉末, 疏松
复合改性	342	321 好	粉末, 疏松
未改性	366	295 中	粉末, 易粘锅

由表 1 可见, 加入改性剂后样品的钙交换能力都有一定的下降, 其中以采用 CTMAB 与铝盐的复合改性的下降最少, 且与未改性样品相比, 水热后的

钙交换能力提高, 而且得到的产品疏松、不粘锅、易粉碎, 易于实现工业化, 可满足于洗衣粉前配工艺。

2.2.5 复合改性剂加入量对产品性能的影响

表 2 为复合改性中铝盐加入量对产品性能的影响。由表 2 可见, 复合改性剂中 CTMAB 的加入量对产品性能影响不大, 以加入理论层状二硅酸钠产量的 1% 即可; 复合改性剂中铝盐的加入量对产品性能影响也不大, 加入量以 2% 为宜。实验发现, 改性剂的加入对产品镁交换能力影响不大, 改性后及水热后镁交换能力分别为 433 mg/g 和 403 mg/g。

表 2 复合改性中铝盐加入量对产品性能的影响

编号	加入铝盐的质量分数 / %	钙交换能力 / (mg·g ⁻¹)	水热后钙交换能力 / (mg·g ⁻¹)
1	1.0	240	305
2	1.5	345	312
3	2.0	342	321
4	2.5	335	320
5	3.0	323	314

3 结论

以液态的工业水玻璃为原料, 用氢氧化钠调模, 采用蒸发浓缩、煅烧等工艺制备了 δ 型层状结晶二硅酸钠。最佳工艺合成条件: 煅烧温度为 725 °C, 煅烧时间为 30 min, 该产品的钙镁交换能力分别为 363 mg/g 和 434 mg/g, 抗酸能力为 9.32 mmol/g。通过 CTMAB 与铝盐的复合改性提高了产品的水热稳定性, 改性后产品的钙镁交换能力分别为 342 mg/g 和 433 mg/g, 经水热后分别为 321 mg/g 和 403 mg/g, 而且得到的产品疏松、不粘锅、易粉碎, 易于实现工业化, 可满足于洗衣粉前配工艺。

参考文献:

- [1] 余秀丽, 王立卓, 孙亚光, 等. 结晶层状硅酸盐的性质和应用 [J]. 日用化学工业, 2001, 31(8): 67-68.
- [2] 魏素英, 袁伟. 结晶型二聚硅酸钠的制备 [J]. 北京工业大学学报, 2000, 27(4): 86-88.
- [3] 张中华, 满瑞林. 烧碱法合成 δ -层状结晶硅酸钠及发展趋势 [J]. 化工科技市场, 2006, 29(9): 5-8.
- [4] 赵谦, 殷广明, 姜廷顺, 等. 水热条件下 CaMCM-41 介孔分子筛的合成与表征 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(5): 619-623.

收稿日期: 2009-11-21

作者简介: 张志建 (1985—), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为无机功能材料。

联系人: 董跃进

联系方式: tongyuejin@yahoo.com.cn