

60079-01-028

P578.9
3441

5

一种新型的沸石洗涤助剂

——天然沸石在洗涤剂生产中的应用

谢太卫

浙江省丽水地区工科所

一九八四年三月

又
木

8.9
P1

“天然沸石用作洗涤剂助剂试验研究”项目于82年由浙江省科委列为省重点科研项目下达。由浙江省丽水地区工科所和杭州万里化工厂协作承担进行。83年11月基本完成该项目的实验室试验工作。84年3月浙江省丽水地区科委受浙江省科委的委托在丽水召开了小试技术鉴定会。会议指出：国外自七十年代中期开始用4A沸石作为洗涤剂助剂，而采用天然沸石经改性后作为洗涤剂助剂，国内外未见报导。……本试验在国内为首次获得成功。会议认为：由天然沸石改性为LGZ-1型沸石洗涤剂助剂的研制成功为洗涤剂助剂提供了一个新品种，为开发应用我省的天然沸石资源在更大面广的清洗剂领域开辟了新的用途。目前，试验正在逐步地进入中间放大试验阶段，以便将该成果早日应用于生产实际中去。现将有关小试的工作情况向大家作一简要汇报。

一、问题的提出

随着石油化工发展及家用洗衣机的普及，近几十年来，使合成洗涤剂工业得到了迅速的发展。据查，全世界1977年合成洗涤剂产量达1393万吨。三聚磷酸钠作为合成洗涤剂的主要无机助洗剂，由于随着洗涤废水流入江河湖泊，产生“过肥化”现象，造成水域中藻类大量繁殖，使鱼类等水生动物由于缺氧而死亡。同时，藻类本身因过于密集而腐败，从而污染水质。据报导，由于合成洗涤剂所造成的环境污染率在美国是17—20%，意大利是16—30%，日本赖户内海是17.4%。因此，世界上一些工业发达国家，从环境保护的角度出发，以法令的形式规定合成洗涤剂中禁用或限量使用三聚磷酸钠。

我国是一个发展中国家，目前的洗涤剂消费水平还很低，对它造

成环境污染问题尚未引起重视。但由于三聚磷酸钠的价格较高，约为1600—1800元/吨，其在洗衣粉成本的比例中占14—21%，是仅次于LAS影响成本的第二大因素。因此，在我国研制三聚磷酸钠的代用品中在考虑因其贵而代用的同时，更主要的是考虑因其贵而代用的目的。

我国自72年在缙云首次发现天然沸石矿床以来，天然沸石的开发应用有了一定程度的进展，但是，作为上亿吨贮量的矿藏，它的应用潜力远远没有充分发挥出来。我国目前年产合成洗涤剂约50万吨左右按配以6—10%的沸石计，则全国约需商品沸石每年3—5万吨左右。因此，积极开展天然沸石用作洗涤助剂的研究，将使天然沸石能在最大面广的洗涤行业中找到一个新的大宗户头。

二、国内外有关沸石洗涤助剂研究概况

作为三聚磷酸钠的代用品，国外自六十年代初就开始进行大量的研制。这些代用品可分为有机助剂和无机助剂。有机助剂具有良好的助洗性能，但在生物降解性和对人体的安全性方面尚存在问题，且成本太高。在无机助剂中没有引人注目的品种，在助洗作用的综合性能上还不足以代替三聚磷酸钠。目前，只有合成4A沸石被公认为最有发展前途的磷酸盐代用品。

以合成4A沸石用作洗涤剂磷酸盐代用品，由西德的Henkel公司和Degussa首先研制成功。该公司将4A沸石同三聚磷酸钠以1:1比例混配于商品洗涤剂“Dixan”、“Prodixan”中对沸石的安全性经过四年时间的详细调研后，于1976年作为正式产品投入市场，随后，美国的柏一格公司于1977年发表了4A沸石作为磷酸盐代用品的报道，并在该公司海潮牌(Tide)洗涤剂中使用。

1978年日本“花王石碱”等六大公司在进行沸石洗涤剂去污试验基础上，确认沸石是合成洗涤剂的有效助剂，因而在各公司的产品中使用沸石代替下份三聚磷酸钠。此外，英、荷等国也开展了4A沸石的研究和应用。据不完全统计，全世界各种商品沸石的需求量如下表所示：

全世界商品沸石的需求量 单位：千吨

需 求 量	1975	1977	1979	1981
洗涤剂	—	54	209	540
催化剂	29	35	42	53
吸附剂	31	41	49	62
合 计	60	130	300	655

从上表可见，用于合成洗涤剂的沸石需求量几年来有了急剧的增长。我国于1978年起先后由吉林轻工所，宁夏轻工所、北京日化二厂等单位按照4A沸石的有关专利报导开展了不同规模的沸石洗涤助剂试验研究，由于涉及到助剂制备的原料来源，制品的性能、商品的价格以及传统的习惯偏见等等因素，至今尚无工业化的商品沸石洗涤剂销售。但由于沸石洗涤剂明显的社会效益与经济效益使越来越多的洗涤剂行业引起极大兴趣，并组织力量协作攻关。可以预言、在我国商品沸石洗涤剂的问题，决不是一个能否可行的问题，而是一个如何早日问世的问题。

值得指出的是，经查阅众多的国内外有关文献资料，大量的报导均是以4A沸石为洗涤剂助剂的应用研究，将天然沸石经改性处理成为一种不同于4A沸石的新型助剂，至今未见报导。

三、天然沸石改性成 LGZ-1 型洗涤助剂

目前天然沸石尚未进入商品阶段，很大问题。是粒度粗，速率低。日本科技报有“去污剂”西德亦有一些报导

在洗涤剂中作为适宜的沸石助剂必需满足三个性能要求，即具有较高的阳离子交换容量，较高的白度和细微的颗粒度分布，其中以具有较高的阳离子交换容量为主。根据沸石的晶泡结构组成，分别对方钠石、A型、X型、P型、八面、Y型、丝光、斜发沸石的理论阳离子交换容量的计算结果可知，随着沸石的硅铝比升高，阳离子交换容量降低。在上述几种沸石中，方钠石虽然具有较高的阳离子交换容量，但其孔径较小，缺乏实际应用的意义，而八面沸石、X型沸石、Y型沸石由于处在六角柱笼中心的阳离子在常温下不易被交换，致使实际的交换度仅能达到68—82%。因此，在上述几种沸石中只有A型沸石、P型沸石作为洗涤剂助剂具有一定的应用价值。

目前，自然界存在的天然沸石矿，大多是高硅型的天然沸石。如：丝光沸石、斜发沸石等等。由于它们的硅铝比较高，其阳离子交换容量较低，因此直接作为洗涤剂沸石助剂是不适宜的。只有经过适当的改性处理，才有可能实际应用。为此，我们以白度、钙交换容量为主要指标，采用正交试验法，经过411只样品的反复试验、筛选，终于将天然沸石成功地改性成为具有正立方体心相的P型沸石。并定名为LGZ-1型沸石洗涤剂。实验证明，LGZ-1型助剂，具有良好的去污性能和显微结构，是能够用于作为沸石洗涤剂的。据资料记载，P型沸石存在着许多变体，目前已经能区分出八种不同的P型沸石系列。P型沸石的这些变化与阳离子组成，水合度的变化及骨架扭曲有关。其X衍射图与钙十字石、交沸石及水钙沸石相类似。其主孔道由扁圆形八元环组成。其长轴为4.4埃，短轴为3.5埃。由于八元环的平面扭曲现象，其平均有效孔径为3.5埃。

四、LGZ-1型沸石洗涤剂的主要理化性能及技术指标

1. X光衍射物相鉴定

LGZ-1型沸石助剂经X光衍射鉴定其主要组分系是一种正立方体心相的P型沸石。

2. 主要化学组分

LGZ-1型沸石助剂的主要组分如下表所示：

组 分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	K ₂ O
含量(%)	41.48	0.17	24.83	0.03	0.66
组 分	Na ₂ O	CaO	MgO	H ₂ O	灼减
含量(%)	13.38	1.49	0.10	17.3	17.86

3. 吸附性能

从沸石对亚甲基兰吸附性能的好坏，可以确认携带污垢能力的大小。经测定，0.1g样品可将100ml, 2PPm亚甲基兰吸附至无色，将100ml, 10PPm亚甲基兰溶液吸附至微绿色。（呈亚甲基兰吸附值4.5级）

在常温下水吸附值为251mg/g，甲醇吸附值为44mg/g。

4. 钙交换性能

将样品在500PPm标准钙硬水中，于35℃温度交换20分钟，测得的钙交换容量为214-235CaCO₃mg/g。

5. 晶体粒径及颗粒度分布

样品在电子显微镜下进行晶体粒度测定，测得沸石的晶体粒度约为0.5μ。利用KCY-2型自动记录颗粒测定仪按照Stokes定律颗粒沉降原理测定，LGZ-1型助剂的颗粒度分布为：小于4μ，

>88%；小于 2μ ，>80%。颗粒大小份分布在 $0.5-2\mu$ 之间。

6、白度

以QDBJ-2型白度计按ZBD白度计板校正后测得的白度值为>92。

7、PH值

将样品配成1%溶液，用PH酸度计测得PH值为 11.0 ± 0.2 。

五、去污性能试验

杭州万里化工厂用LGZ-1型沸石助剂先后配制了25个不同配方的沸石洗衣粉，并按轻工下标准在并式去污机上进行了129次的去污性能测试，筛选出了七只较为理想的沸石洗涤剂配方。其去污力测定数据如下表所示。

编 号	B ₀	B ₄	B ₀	B ₁₇	B ₀	B ₁₈
去 污 力	28.16	28.84	38.76	40.61	44.49	46.42
与B ₀ 相比百分率(%)		102.41		104.77		104.34

编 号	B ₀	B ₂₁	B ₂₂	B ₂₃	B ₂₄
去 污 力	41.40	43.02	47.05	51.44	56.86
与B ₀ 相比百分率(%)		103.91	113.65	124.25	137.34

注：B₀为未加沸石的原配方。

从上表可见，用LGZ-1型沸石助剂配制的沸石洗衣粉去污力均达到和超过原配方。

六、经济效益及社会效益的初步分析。

1. 按实验室小试的初步分析, LGZ-1型助剂的制备成本约为750元/吨, 因此成本比较低廉, 约为三聚磷酸钠价格的一半还不到。根据杭州万里化工厂以LGZ-1型沸石助剂配制的低磷洗涤剂及复配洗涤剂, 其生产成本可望下降35-70元/吨。具有明显的经济效益。

2. 由于LGZ-1型助剂可以代替三聚磷酸钠及进一步的减少其它活性组分含量, 从而可以减少含磷污水所造成的三废污染及进一步挖掘企业生产潜力, 增加生产能力。

3. 由于每生产1吨三聚磷酸钠需消耗1.7-1.8吨精磷矿粉, 1.5-1.6吨硫酸, 1.1吨纯碱。因此, 在我国磷矿资源较为缺乏, 肥料生产结构中氮磷比例严重失调(氮磷比仅1:0.24)情况下, 进行三聚磷酸钠代用品的研究可以进一步节约化工原料, 支援农业生产。

SP	PP	AL	17	40	26	10	22	31	35	式	式
3500										(30)	

200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	式	式
30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	式	式
40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	式	式