

# 直接焙烧法合成 $\delta$ -层状二硅酸钠工艺探讨和性能研究

游轻寒<sup>1</sup>, 王明帆<sup>2</sup>, 黄欢<sup>2</sup>, 王玉娇<sup>2</sup>, 易美桂<sup>1\*</sup>, 梁玉祥<sup>2\*</sup>

(四川大学化学工程学院, 四川省 成都 610065)

**摘要:** 层状二硅酸钠因具有良好的洗涤性能而受到广泛关注。本文以固体硅酸钠为原料, 采用水玻璃调模、干燥脱水 and 高温煅烧结晶的工艺, 制备 $\delta$ -层状二硅酸钠。通过对正交实验结果的分析, 煅烧温度为影响产品钙镁离子交换能力的最主要因素。分别对以钙离子交换能力(CEC)、镁离子交换能力(MEC)最优值为指标的样品进行分析发现: 产品的均为不规则层状结构的 $\delta$ -层状二硅酸钠, 晶体结构对钙镁离子交换能力影响显著。

**关键词:** 水玻璃; $\delta$ -层状二硅酸钠;煅烧温度;钙镁离子交换能力

## The synthesis and properties of $\delta$ -layered disilicate by the method of direct roasting with liquid sodium disilicate

YOU Qinghan<sup>1</sup>, WANG Mingfan<sup>2</sup>, HUANG Huan<sup>2</sup>, Wang Yujiao<sup>2</sup>, YI Meigui<sup>1\*</sup>, LIANG Yuxiang<sup>2\*</sup>

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

**Abstract:** Layered sodium disilicate was attentioned by its fine washing performance. This paper using the solid sodium silicate as raw material, with the method of adjusted water glass mold, dehydration and high temperature calcining crystalline to synthesis the  $\delta$ -layered sodium disilicate. Through the analysis of the results of orthogonal experiment, the calcination temperature was the most important factor in ion exchange capacity. Performance Analysis with the Optimal sample of CEC、MEC showed the main ingredient of the product was with irregular  $\delta$ -layered disilicate, the crystal structure on the calcium and magnesium ion exchange capacity is significantly.

**Keywords:** Water glass;  $\delta$ -layered sodium disilicate; Calcination temperature; Calcium and magnesium ion exchange capacity

### 1 前言

洗涤剂或清洁剂是人们日常生活和工业生产的必需品, 洗涤助剂是其重要的组成部分通常占洗涤剂含量的 20%~40%<sup>[1]</sup>。层状硅酸钠是目前国际公认的能够取代三聚磷酸钠(STPP)的一类无机插层材料, 主要有 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 等4种晶型, 其中 $\delta$ 晶型助洗效果最好。其层与层之间由氧化硅联接的网构成, 钠元素作为柱撑物存在于层间<sup>[2]</sup>。结构示意图见图1<sup>[3]</sup>。其合成工艺主要有: 喷雾干燥结晶法、粒化干燥结晶法、和蒸发干燥结晶法等。

董晋湘<sup>[4]</sup>选取模数在 1.5~2.4 范围内的液体硅酸钠为原料, 在温度介于 630~780℃条件

作者简介: 游轻寒, 1990 年出生, 女, 在读硕士  
通讯联系人: 易美桂, 邮箱: [meiguiyi@scu.edu.cn](mailto:meiguiyi@scu.edu.cn)

下研究了 $\delta$ -层状二硅酸钠的合成规律。de Lucas A<sup>[5]</sup>等采取晶种返料法合成 $\delta$ -层硅时晶种数量、晶种温度、晶种粒度以及合成温度对合成主要变量的影响。刘毅<sup>[6]</sup>等以液体硅酸钠、固体 NaOH 为原料制备了 $\delta$ -层状二硅酸钠，考察了水玻璃与 NaOH 质量比、干燥温度、干燥时间、焙烧温度和焙烧时间等对产品钙、镁离子交换能力影响，钙镁离子交换能力的测定能较直接的反应产品的助洗性能。。

本文以固体硅酸钠为原料，采用水玻璃调模、干燥脱水及高温煅烧的方式制备了层状二硅酸钠。并对各影响因素进行正交试验结果分析，得到影响层状二硅酸钠的主要因素。在此基础上对不同性能（钙及镁离子交换能力）最优产品进行分析，初步查明了晶体结构明显影响层状二硅酸钠的钙镁离子交换能力。

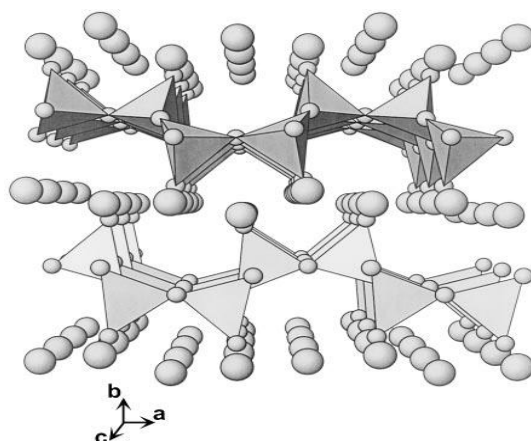


图 1  $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的整个晶体结构的透视图平行于[001] 间隙位置的球体表示 Na 原子

## 2 实验部分

### 2.1 实验方法

将质量分数为 40% 的硅酸钠水玻璃溶液置于烧杯中，加入硅胶调模在 1.9~2.1 范围，经搅拌反应 2h 后置于设定温度为 140~200℃ 的烘箱中干燥到设定地时间，获得无定型 Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，待冷却后研碎，移入坩埚中并置于马弗炉中加热到指定的时间。

### 2.2 分析检测

Ca<sup>2+</sup>交换能力的测定方法按照 GB/T 19421.4-2003 层状结晶二硅酸钠试验方法，EDTA 容量法测定钙交换能力。Mg<sup>2+</sup>交换能力的测定方法按照 GB/T 19421.5-2003 层状结晶二硅酸钠试验方法，EDTA 容量法测定镁交换能力。采用扫描电镜 SEM 表征以观察产品的晶体形态，傅里叶红外光谱 FT-IR 的方法研究产品的骨架振动特性，XRD 射线衍射光谱分析产品物相组成及晶体结构。

## 3 结果与讨论

通过正交试验结果，探讨影响产品性能的最主要影响因素。对钙镁离子交换能力最优的产品分别做 SEM、FT-IR、XRD 性能检测，并进行对比。

### 3.1 正交实验

表 1 因素水平表

因素 水平	A 干燥温度/°C	B 干燥时间/h	C 煅烧温度/°C	D 煅烧时间/h
1	140	1	560	1
2	160	2	640	2
3	180	3	720	3
4	200	4	800	4

表 2 正交实验结果

序号	A	B	C	D	CEC (mg/g)	MEC (mg/g)
1	A1	B1	C1	D1	317.54	402.38
2	A1	B2	C2	D2	334.50	395.23
3	A1	B3	C3	D3	394.26	360.33
4	A1	B4	C4	D4	288.91	366.32
5	A2	B1	C2	D3	274.52	410.38
6	A2	B2	C1	D4	326.06	403.77
7	A2	B3	C4	D1	182.92	301.47
8	A2	B4	C3	D2	345.48	366.96
9	A3	B1	C3	D4	335.72	406.09
10	A3	B2	C4	D3	372.39	401.05
11	A3	B3	C1	D2	194.33	399.24
12	A3	B4	C2	D1	288.26	406.54
13	A4	B1	C4	D2	167.08	302.74
14	A4	B2	C3	D1	403.65	397.10
15	A4	B3	C2	D4	325.66	373.42
16	A4	B4	C1	D3	157.41	360.29

根据钙镁离子交换容量的测定方法，对正交实验结果进行极差分析，如表 3、表 4。

表 3 以 CEC 为指标的极差分析

序号	A	B	C	D
$K_1$	1335.21	1094.86	995.34	1192.37
$K_2$	1128.98	1436.60	1222.94	1041.39
$K_3$	1190.70	1097.17	1479.11	1198.58

$K_4$	1053.80	1080.06	1011.30	1276.35
$\bar{K}_1$	338.8025	273.7150	248.8350	298.0925
$\bar{K}_2$	282.2450	359.1500	305.7350	260.3475
$\bar{K}_3$	297.6750	274.2925	369.7775	299.6450
$\bar{K}_4$	263.4500	270.0150	252.8250	319.0875
$R$	70.3525	89.1350	120.9425	58.7400
最优水平	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
影响因素顺序	C>B>A>D			
最优工艺条件	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub> D <sub>4</sub>			

表 4 以 MEC 为指标的极差分析

序号	A	B	C	D
$K_1$	1524.26	1521.59	1565.68	1507.49
$K_2$	1482.58	1597.15	1585.57	1464.17
$K_3$	1612.92	1434.46	1530.48	1532.05
$K_4$	1433.55	1500.11	1371.58	1549.60
$\bar{K}_1$	381.0650	380.3975	391.4200	376.8725
$\bar{K}_2$	370.6450	399.2875	396.3925	366.0425
$\bar{K}_3$	403.2300	358.6150	382.6200	383.0125
$\bar{K}_4$	358.3875	375.0275	342.8950	387.4000
$R$	44.8425	40.6725	53.4975	21.3575
最优水平	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>4</sub>
影响因素顺序	C>A>B>D			
最优工艺条件	A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> D <sub>4</sub>			

通过对实验结果分析得到：以 CEC 值最佳的工艺条件为干燥温度 140℃、干燥时间 2h、煅烧温度 720℃、煅烧时间 4h，影响因素顺序由高到低为：煅烧温度、干燥时间、干燥温度、煅烧时间；以 MEC 值最佳的工艺条件为干燥温度 180℃、干燥时间 2h、煅烧温度 640℃、煅烧时间；

煅烧时间 4h，影响因素顺序由高到低为：煅烧温度、干燥温度、干燥时间、煅烧时间。根据实验结果，煅烧温度对层状二硅酸钠的 CEC、MEC 值的影响均最大。

### 3.2 结果讨论与分析

分别对实验中钙、镁离子交换能力较强的样品，采用扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 及 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析检测。

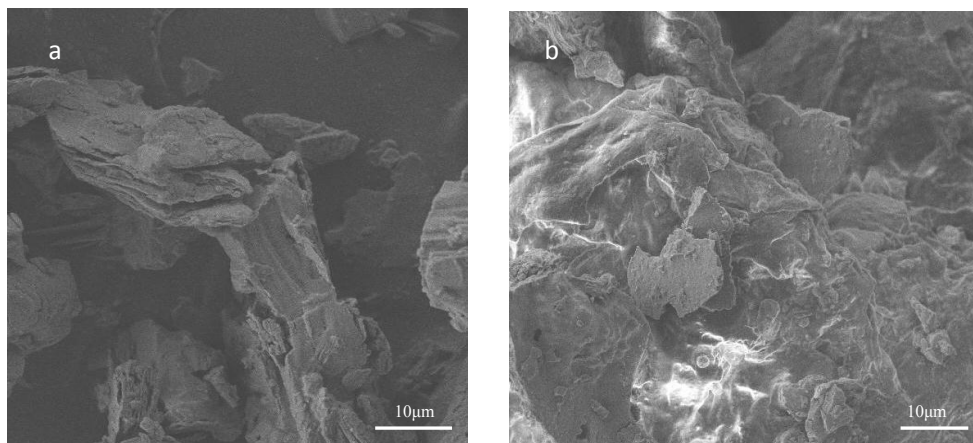


图 2 各个样品的 SEM 形貌图(CEC 值最优产品: a MEC 值最优产品: b)

CEC 和 MEC 指标最优值产品的扫描形貌如图 2 所示，从图中可以看出样品均为不规则层状晶体，其粒径都在数十微米左右，可能是由层状二硅酸钠的本征形貌引起的。

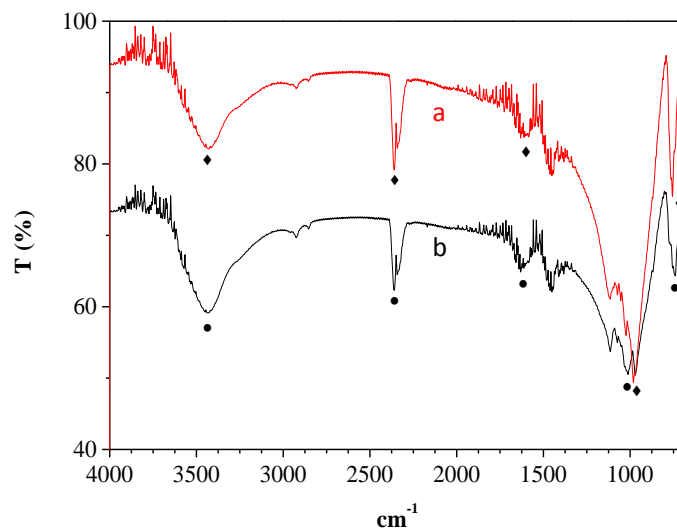


图 3 不同实验样品的 FT-IR 谱图(a: CEC 值最优产品, b: MEC 值最优产品)

以 CEC 和 MEC 值为指标最优产品的红外谱图，如图 3 所示。样品的红外光谱图与纯相的  $\delta$  相层状二硅酸钠<sup>[7]</sup>在  $770\text{ cm}^{-1}$ 、 $970\text{ cm}^{-1}$ 、 $1631\text{ cm}^{-1}$ 、 $3440\text{ cm}^{-1}$  几个特征峰出峰位置大致相同，可以判定  $\delta$  相为主相。在  $2360\text{ cm}^{-1}$  左右出现一强吸收峰，为未知晶型的特征峰。

b 曲线相对于 a 曲线在波数为  $970\text{ cm}^{-1}$  左右的位置发生了明显的蓝移，这可能是由于量子尺寸效应或者材料的尺寸减小、能隙增加引起的。

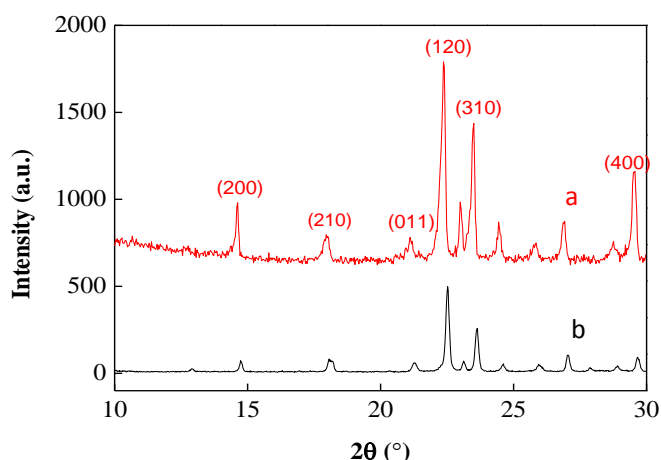


图 4 不同实验样品的 XRD 谱图(a: CEC 值最优产品, b: MEC 值最优产品)

CEC 和 MEC 指标最优值产品的 XRD 谱图，如图 4 所示。衍射图谱表明，样品均为 $\delta$ -层状二硅酸钠。使用布拉格方程<sup>[8]</sup>( $2d\sin\theta = \lambda$ ，式中  $d$  为晶面间距， $\theta$  为入射 X 射线与相应晶面的夹角， $\lambda$  为 X 射线的波长  $1.5405\text{Å}$ )计算不同晶面指数下的晶面间距  $d$ ，如表 5 所示。

表 5 不同晶面指数下的晶面间距  $d \times 0.1\text{nm}$

晶面指数 产品	(200)	(210)	(011)	(120)	(310)	(400)
$\delta$ 纯相样品	6.04	4.90	4.19	3.93	3.62	3.02
CEC 最优样品	6.00	4.91	4.17	3.94	3.61	3.01
MEC 最优样品	6.05	4.92	4.14	3.97	3.64	3.02

对比 CEC 和 MEC 为指标最优值产品与 $\delta$ -层状硅酸钠标准物质的晶面间距，a、b 产品相对于  $\delta$  层状二硅酸钠标准物质主要特征晶面的晶面间距略有变化。MEC 指标最优产品主要晶面（除 (011) 面）间距大于标准物质，而 CEC 指标最优产品主要晶面（除 (210) 面和 (120) 面）间距小于标准物质。MEC 指标最优产品相对于 CEC 指标最优产品的晶面间距都较大（除 (011) 晶面），可能是因为某种杂质的产生或者发生了缺陷导致晶面间距变化。以上分析表明， $\delta$  层状二硅酸钠晶面间距越大越有利于镁离子交换能力，反之有利于钙离子交换能力。a 产品主要衍射晶面（(200)、(120)、(310) 及 (400) 面）的衍射强度明显强于 b 产品且显露面较多。对于  $\delta$  层状二硅酸钠，可能晶面显露越多越有利于钙离子交换能力。

## 结论

水玻璃溶液经调模、干燥再煅烧形成了  $\delta$ -层状二硅酸钠。直接煅烧法合成层状二硅酸钠最重要的影响因素是对无定型二硅酸钠的煅烧温度。 $\delta$ -层状二硅酸钠主要晶面的晶面间距大、显露面越多,有利于镁离子交换能力;反之有利于钙离子交换能力。

#### 参考文献

- [1] 杨瑾.我国洗涤助剂的应用及生产工艺[J].化工科技市场,2004,27(10):42.
- [2] V. Kahlenberg, G. DoK rsam, M. Wendschuh-Josties, R. X. Fischer. The Crystal Structure of  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 146: 380~386.
- [3] 许海涛,周炳阳,宋曙光,巴新胜.层状结晶二硅酸钠发展现状及技术进展[J].中国洗涤用品工业,2006,06:80-84.
- [4] 徐红,朱海洋,李有林.新型无磷洗涤剂助剂层状二硅酸钠的合成与性质研究[J].日用化学工业, 2001,31(4):14~16.
- [5] de Lucas A, Rodriguez L, Lobato J, Sanchez P. Synthesis of crystalline delta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  from sodium silicate solution for use as a builder in detergents[J]. Chemical Engineering Science, 2002,57: 479~486.
- [6] 刘毅,谈媛媛,石莹莹.  $\delta$ -层状结晶二硅酸钠的制备[J]. 淮阴工学院学报,2008,17(01):72~75
- [7] Huang Yining, Jiang Zhimei Schwieger Wilhelm, A vibrational spectroscopic study of kanemite, Microporous and Mesoporous Material,1998,26:215~219.
- [8] 常铁军,刘喜军.材料近代分析测试方法[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2010.3