

MARCIN BANACH, AGNIESZKA MAKARA*

TRIPOLIFOSFORAN SODU: ROZWIĄZANIE DLA ŚRODKÓW CZYSTOŚCI

SODIUM TRIPOLIPHOSPHATE: SOLUTION FOR DETERGENTS

Streszczenie

Tripolifosforan sodu (TPFS) stosowany jest w środkach czystości jako wypełniacz aktywny. TPFS spełnia wiele istotnych funkcji w procesach prania i czyszczenia. Używanie TPFS w środkach czystości zostało powiązane z przeżyźnieniem wód i bezpośrednio wynikającym z tego procesem zakwitów glonów. W pracy przedstawiono właściwości użytkowe tripolifosforanu sodu oraz opisano proces eutrofizacji.

Słowa kluczowe: tripolifosforan sodu, TPFS, eutrofizacja, detergenty

Abstract

Sodium tripolyphosphate (STPP) is used in laundry detergent as a detergent “builder”. STPP performs several useful functions in the process of washing and cleaning. The use of STPP has been associated with the environmental problem of the increase of nutrient levels in water, which can lead to the formation of large masses of algae. This paper reviews properties of the sodium tripolyphosphate and theory of eutrophication.

Keywords: sodium tripolyphosphate, STPP, eutrophication, detergents

* Dr inż. Marcin Banach, mgr inż. Agnieszka Makara, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Tripolifosforan sodu (TPFS, trifosforan(V) pentasodu, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$) stosowany jest jako wypełniacz aktywny w środkach czystości. Ogranicza on twardość wody, zwiększa alkaliczność roztworów czyszczących, umożliwia deflokulację i dyspersję cząstek brudu. Jest doskonałym środkiem pomocniczym w produkcji detergentów, zapewniającym adsorpcję środków powierzchniowo czynnych i wiązanie wody w trakcie otrzymywania gotowych produktów, a także stabilność i odpowiednie właściwości reologiczne płynnych środków czyszczących [1–3].

W latach 80. XX wieku tripolifosforan sodu w detergentach zaczęto zastępować zeolitem 4A. Powodem było przekonanie o decydującym wpływie fosforu z TPFS na eutrofizację wód. Zeolit 4A nie posiada jednak tylu ważnych właściwości użytkowych co TPFS. Charakteryzują go wyłącznie dobre właściwości kompleksujące [4, 5]. Analiza LCA potwierdziła, że stosowanie tripolifosforanu sodu jest mniej szkodliwe dla środowiska naturalnego niż stosowanie zeolitów [2, 6].

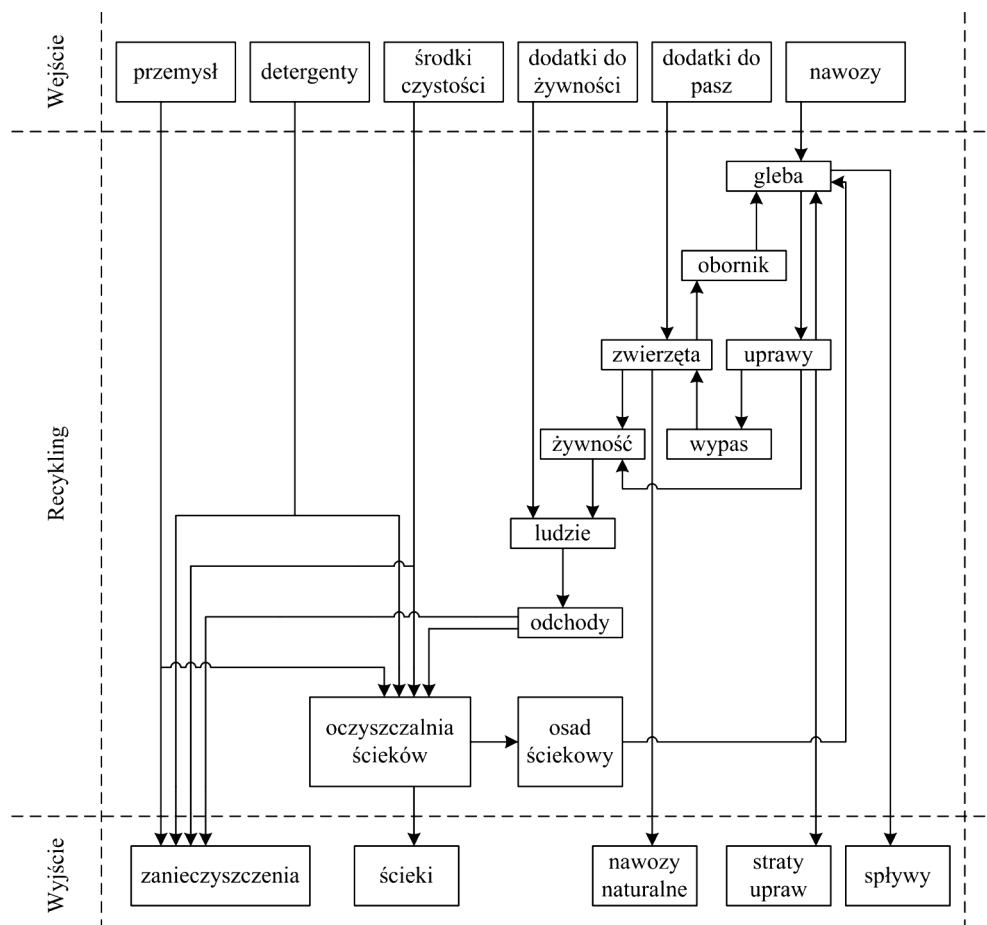
W ostatnich latach detergenty ewoluowały pod względem składu, formy i dawkowania w procesach prania i czyszczenia. Dla każdego rodzaju produktu zdefiniowane zostały parametry procesu produkcyjnego i szczegółowe specyfikacje surowców. W produkcji nowoczesnych środków chemii gospodarczej, którymi są proszki do prania typu „compact” i tabletki, szczególnie nacisk położono na parametry surowców i procesów zmierzających do wytworzenia koncentratów i produktów o wysokiej gęstości nasypowej, które zapewniają odpowiednio wysoką wydajność procesów czyszczenia przy niskiej dawce stosowania w normalnych warunkach użytkowania. Produkcja takich towarów wymaga stosowania surowców, które ułatwiają otrzymanie produktu o pożądanych właściwościach [7–10]. Tripolifosforan sodu jest szczególnie przydatny do stosowania w tych rodzajach detergentów.

2. Wpływ tripolifosforanu sodu na środowisko i zdrowie człowieka

Skóra, układ oddechowy i pokarmowy to główne drogi narażenia człowieka na działanie tripolifosforanu sodu. Całkowite narażenie organizmu na jego działanie jako komponentu środków czystości określone zostało na $33 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{dobę}$ [11]. Przy tej koncentracji nie zostały stwierdzone żadne negatywne oddziaływania TPFS na organizm, poza podrażnieniem dróg oddechowych, związanym z jego pylistością. W wodnych roztworach tripolifosforan sodu nie podrażnia skóry, oczu ani błon śluzowych. Związek ten nie wykazuje właściwości mutagennych, genotoksycznych i rakotwórczych. Nie stwierdzono również jego negatywnego wpływu na rozrodczość i rozwój [11–13].

Stosowanie tripolifosforanu sodu jako wypełniacza aktywnego detergentów nie stanowi zagrożenia dla gleby i powietrza atmosferycznego [11]. Tripolifosforan sodu trafia natomiast do ścieków, z którymi może dostawać się do wód powierzchniowych. W wyniku hydrolizy TPFS w środowisku wodnym powstają ortofosforany, które mogą być asymilowane przez glony i mikroorganizmy wodne, i powodować ich nadmierny wzrost. W ten sposób tripolifosforan sodu włączany jest do naturalnego obiegu fosforu (rys. 1) [11, 14, 15].

Dla organizmów wodnych tripolifosforan nie jest toksyczny ($\text{LC}_{50} > 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Ortofosforany będące produktami hydrolizy TPFS również nie stanowią ryzyka toksykologicznego dla organizmów żyjących w środowisku wodnym [11].



Rys. 1. Cykl fosforu [15]

Fig. 1. Phosphorus cycle [15]

3. Eutrofizacja wód

Eutrofizacja jest procesem wzbogacania wody biogenami, głównie związkami fosforu i azotu, powodującymi przyspieszony wzrost glonów oraz wyższych form życia roślinnego. W wyniku tego następują niepożądane zakłócenia biologicznych stosunków w środowisku wodnym oraz pogorszenie jakości tych wód [16, 17].

Przeżytnienie wody nie może jednak być rozpatrywane jako jedyne kryterium dla nadmiernej trofii. Możliwe jest, że wzrost roślinności wodnej ograniczają inne czynniki jak temperatura, światło lub procesy życiowe zwierząt. W wodach wolno płynących lub stojących, nadmierny rozwój glonów może mieć miejsce bez antropogenicznego wzbogacenia biogenami, a tylko w sprzyjających warunkach nasłonecznienia i temperatury [18–20].

Proces eutrofizacji powoduje zaburzenie równowagi pomiędzy funkcjami życiowymi roślinności wodnej. W stanie równowagi skład chemiczny wody oraz flora i fauna pozostają

w równowadze. Sytuacja taka ma miejsce tylko w wodach pozbawionych zanieczyszczeń. Jeżeli dominującym procesem w środowisku wodnym jest fotosynteza, wówczas zbiornik pozostaje eutroficzny i następuje w nim stopniowy rozrost glonów. W początkowym etapie wzrostu zawartości pierwiastków biogenych, wzrasta liczba i różnorodność organizmów w zbiorniku. Po osiągnięciu nadmiernego stężenia biogenów w środowisku wodnym następuje zakłócenie normalnego funkcjonowania ekosystemu [21–24]. Zakwit wód może wtedy prowadzić do powstania deficytu tlenowego, co w następstwie powoduje obumarcie organizmów żywych. Brak tlenu prowadzi do beztlenowego rozkładu substancji organicznych, co skutkuje ponownym wzrostem koncentracji biogenów i ich częściową akumulacją w akwenu. Warunki beztlenowe prowadzą do redukcji CO_2 oraz jonów NO_3^- i SO_4^{2-} . Produktami są związki szkodliwe dla organizmów wodnych oraz powodujące powstanie odorów (N_2 , NH_4^+ , H_2S , CH_4). Z postępowaniem eutrofizacji, powtarzające się cyklicznie wahania stężenia substancji odżywczych uniemożliwiają utrzymanie stanu równowagi pomiędzy produkcją i rozkładem materii organicznej. Nadmiar związków organicznych ostatecznie deponowany jest na dnie zbiorników. Ilość osadów dennych wzrasta z czasem, prowadząc do powstawania bagien [18, 25–28].

Wzrost szybkości fotosyntezy prowadzi także do zwiększonej konsumpcji wodorowęglanów. W wyniku powstawania jonów OH^- , jako produktów rozkładu wodorowęglanów, następuje alkalizacja środowiska. Gazowy ditlenek węgla stanowi substrat dla procesu fotosyntezy. W wyniku rozkładu wodorowęglanów powstają również formy węglanowe, także powodujące nadmierny wzrost pH wody. W tych warunkach następuje strącanie ich w postaci węglanów wapnia i magnezu.

Wymiana biogenów między abiotycznymi i biotycznymi elementami środowiska wodnego zapewnia stałe tempo rozwoju roślinności [18, 25]. Do prawidłowego przebiegu procesu fotosyntezy wymagane są określone proporcje pobieranych przez rośliny substancji odżywczych, głównie węgla, azotu i fosforu. Pierwiastki te pobierane są w stosunku 106:16:1. Pierwiastek, który dostępny jest w najmniejszej ilości w stosunku do ilości wymaganych przez organizm, jest ograniczającym tempo wzrostu rośliny [29].

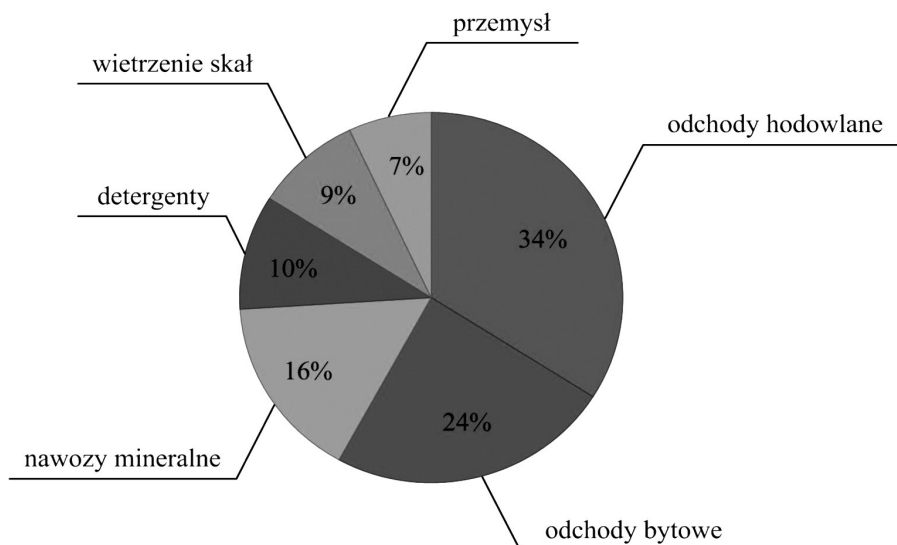
Pierwiastkiem wymaganym w największych ilościach jest węgiel. Glony i inna roślinność wodna, jako źródło węgla wykorzystują atmosferyczny ditlenek węgla rozpuszczony w wodzie. Dodatkowy jego ładunek pochodzi z rozkładu materii organicznej przez bakterie. W warunkach bardzo szybkiego wzrostu roślinności, stężenie ditlenku węgla może ulec obniżeniu do poziomu limitującego rozwój. W normalnych warunkach ditlenek węgla dostępny jest w na tyle dużych ilościach, że nie może być substratem limitującym tempo wzrostu roślinności [18, 29].

Azot dostępny jest dla roślin w formie azotanów dostarczanych do zbiorników wodnych ze spływami i ściekami. Istnieją także pewne gatunki glonów, które mogą wiązać azot atmosferyczny. Pierwiastek ten może stanowić substrat limitujący rozwój roślinności tylko w przypadku znacznego ograniczenia dopływu azotanów do wód [18, 19, 24, 26, 30].

Fosfor jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania wszystkich organizmów (jest składnikiem m.in. kwasów nukleinowych, koenzymów, ATP) [31]. Tylko niewielka ilość fosforu znajdującego się w wodach występuje w formie przyswajalnej przez rośliny. Osady dennie i skały, w których fosfor tworzy z jonami wapnia, magnezu, żelaza i glinu nierozpuszczalne związki, zawierają największe jego ilości. Pułę możliwego do asymilacji fosforu dostarczają do wód przede wszystkim spływy z obszarów rolniczych i ścieki. Koncentracja fosforu w wodzie ma decydujące znaczenie dla wzrostu roślinności. Azotu jest

bowiem kilkadziesiąt do kilkuset razy więcej niż fosforu, a węgla kilkaset do tysiąca razy więcej. Niemniej jednak w niewielkim procencie także stężenie azotu limituje proces rozwoju roślinności wodnej [18, 29, 30, 32–37].

Jako główne źródło fosforu stanowiącego pożywkę dla glonów w latach 70. XX wieku określono detergenty zawierające tripolifosforan sodu. Tripolifosforan sodu zawarty w detergentach jest znaczącym, ale nie największym źródłem fosforu w wodach. Znacznie większy udział w procesach eutrofizacji mają ludzie i zwierzęta hodowlane oraz nawozy mineralne. Procentowy udział poszczególnych źródeł fosforu w całkowitym jego ładunku wprowadzanym do wód przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Udział źródeł fosforu w całkowitym jego ładunku wprowadzanym do wód [38–41]

Fig. 2. Loading of phosphorus by sources to water [38–41]

Ograniczenie lub wyeliminowanie stosowania tripolifosforanu sodu w środkach czystości nie zapewni wystarczającej ochrony wód przed procesami eutrofizacji, ani też nie spowoduje cofnięcia ich skutków. Stosowane obecnie metody oczyszczania ścieków komunalnych w wystarczającym stopniu pozwalają na usunięcie fosforu z ich strumienia (poniżej 1 mg P/dm³) i ograniczają tym samym jego dopływ do środowiska wodnego [42–47].

4. Właściwości użytkowe tripolifosforanu sodu

Głównym odbiorcą tripolifosforanu sodu jest rynek środków czystości (51%). Tripolifosforan sodu stosowany w proszkach do prania pełni rolę wypełniacza aktywnego. Oddziałuje ze wszystkimi składnikami detergentów, przez co wzmaga ich działanie (zwiększa aktywność powierzchniową czynnych składników detergentów, chroni związki powierzchniowo czynne przed działaniem jonów wapnia i magnezu, a wybielacze przed działaniem metali ciężkich) [6, 48–50]. Oprócz proszków do prania, TPFS używany jest również w proszkach i płynach

do mycia naczyń i w przemysłowych środkach czyszczących. Ilość zawartego w nich TPFS waha się od 20 do 40% masowych.

Przyczyną szerokiego stosowania TPFS w detergentach są jego bardzo korzystne właściwości [1, 2, 15, 50]. Najważniejszą właściwością TPFS jest jego zdolność sekwestracji jonów wapnia i magnezu w twardej wodzie. Tripolifosforan sodu tworzy z nimi rozpuszczalne kompleksy, przez co zapobiega ich oddziaływaniu na surfaktanty, a także ich rekrystalizacji na włóknach tkaniny i osadzaniu się osadów na częściach pralek [1, 2, 5, 51]. Wskutek wysokiej alkaliczności TPFS może także powodować wtórne rozpuszczanie osadów zawierających wapń i magnez, które pozostały w odzieży po poprzednich praniach [52]. Dodatkowym efektem alkaliczności TPFS jest wzrost pH w roztworze czyszczącym, co powoduje wytworzenie oddziaływania elektrycznego pomiędzy cząstkami brudu a włóknami tkaniny. To z kolei powoduje powstanie wzajemnego odpychania jonów i cząstek brudu czy włókien odzieży i zwiększa skuteczność prania i czyszczenia [1, 2, 52, 53]. Pozytywny wpływ TPFS na działanie surfaktantów przejawia się także zdolnością stabilizowania emulsji [5].

Inną ważną właściwością tripolifosforanu sodu jest zdolność deflokulacji i dyspersji dużych cząsteczek brudu na mniejsze, co umożliwi utworzenie ich zawiesiny w roztworze piorącym i uniknięcie wtórnego osadzania się brudu na odzieży. Zdolność deflokulacji ułatwia również usuwanie substancji oleistych i tłuszczu z pranych tkanin i czyszczonych powierzchni [2, 52, 53].

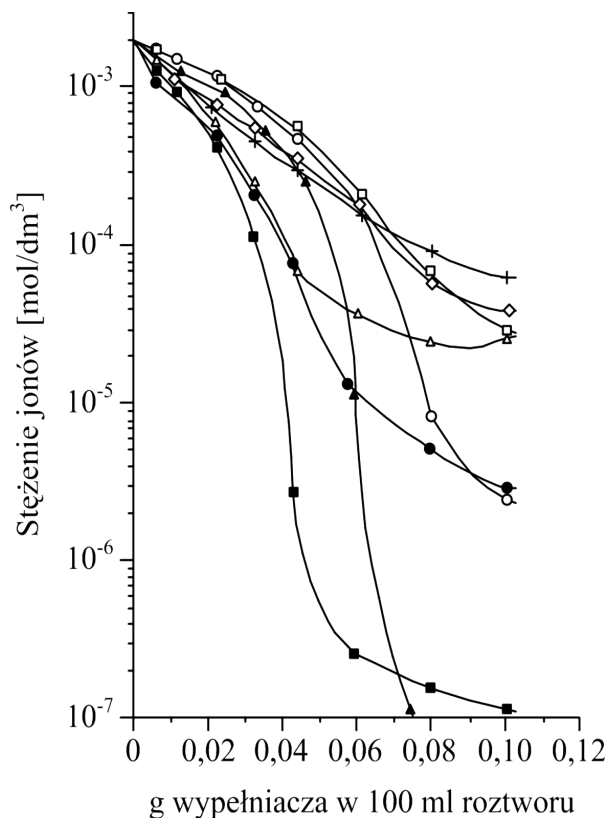
Nie znaleziono i nie opracowano innego, pojedynczego związku chemicznego, który spełniałby tak wiele różnych funkcji jako aktywny dodatek wpływający tak efektywnie na działanie nowoczesnych proszków do prania.

5. Zamienniki tripolifosforanu sodu

W efekcie powiązania problemu eutrofizacji ze stosowaniem tripolifosforanu sodu, skutkującego różnymi restrykcjami i ograniczeniami prawnymi w jego użyciu, nastąpiło gwałtowne ograniczenie jego stosowania w środkach czystości [1, 2, 54]. Spowodowało to konieczność zastosowania innego wypełniacza i towarzyszących mu dodatków spełniających te same funkcje co tripolifosforan. Spośród zamienników tripolifosforanu sodu należy wymienić: węglan sodu (Na_2CO_3), krzemian sodu (Na_2SiO_3), boran sodu (Na_3BO_3), kwas nitrylotrioctowy (NTA), kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), cytrynian sodu, poliaminokwasy (poli(kwas asparaginowy), poli(kwas glutaminowy)), krystaliczne krzemiany warstwowe ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) oraz zeolity (4A, 13X, P, klinoptylit) [2, 5, 50, 55–57]. Na rysunku 3 zobrazowano zdolności sekwestracyjne wybranych zamienników tripolifosforanu sodu.

Węglan i krzemian sodu wykazują zbliżone do TPFS właściwości sekwestracji jonów wapnia i magnezu, jednak powstające osady mogą osadzać się na włóknach tkanin, powodując ich szarzenie i zmniejszając trwałość. Niekorzystna jest również wysoka alkaliczność, która może powodować uszkodzenia skóry i błon śluzowych [50, 57]. Boran sodu posiada dobre właściwości buforujące i deflokulujące, jednak mała pojemność wymiany jonów ogranicza możliwość jego stosowania jako komponentu środków czystości [59].

EDTA i NTA cechuje dobra wydajność zmniejszania twardości wody i deflokulacji cząstek brudu. Stosowanie NTA szybko przerwano, ze względu na jego właściwości rakotwórcze. Także EDTA zostało wykluczone ze stosowania w detergentach, ze względu na silne powinowactwo z metalami ciężkimi i możliwość ich kumulacji w środowisku. Podobne właściwości wykazywał również NTA [2, 50, 56, 57, 60].



Rys. 3. Sekwestracja jonów powodujących twardość wody przez różne wypełniacze aktywne detergentów [58]: ■ – NTA, ▲ – EDTA, ● – poliakrylan sodu, □ – zeolit 4A, ○ – TPFS, ◇ – CMOS, + – cytrynian sodu, Δ – węglan sodu

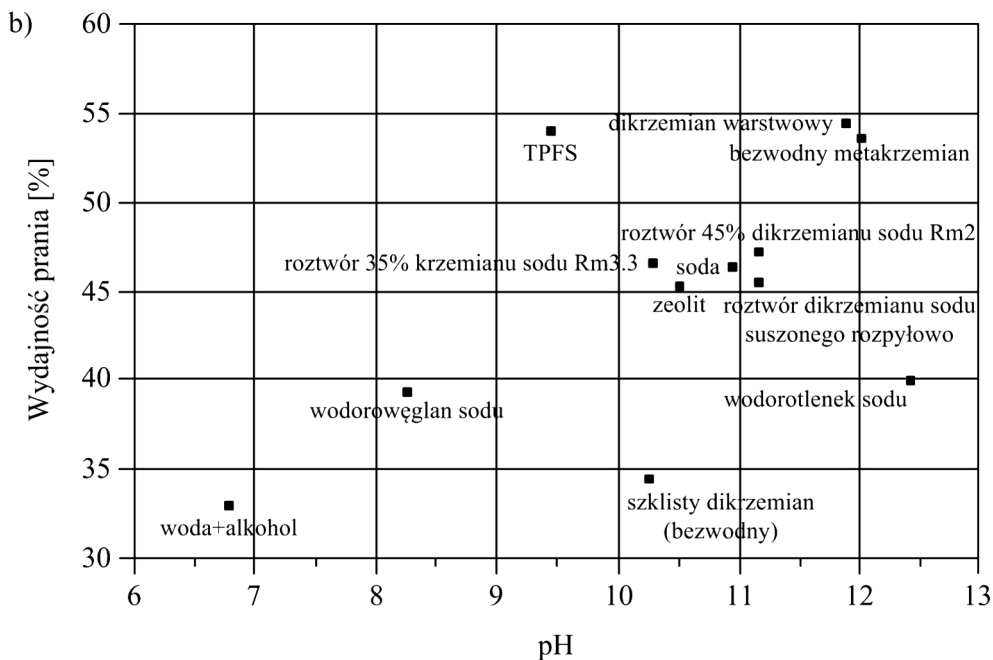
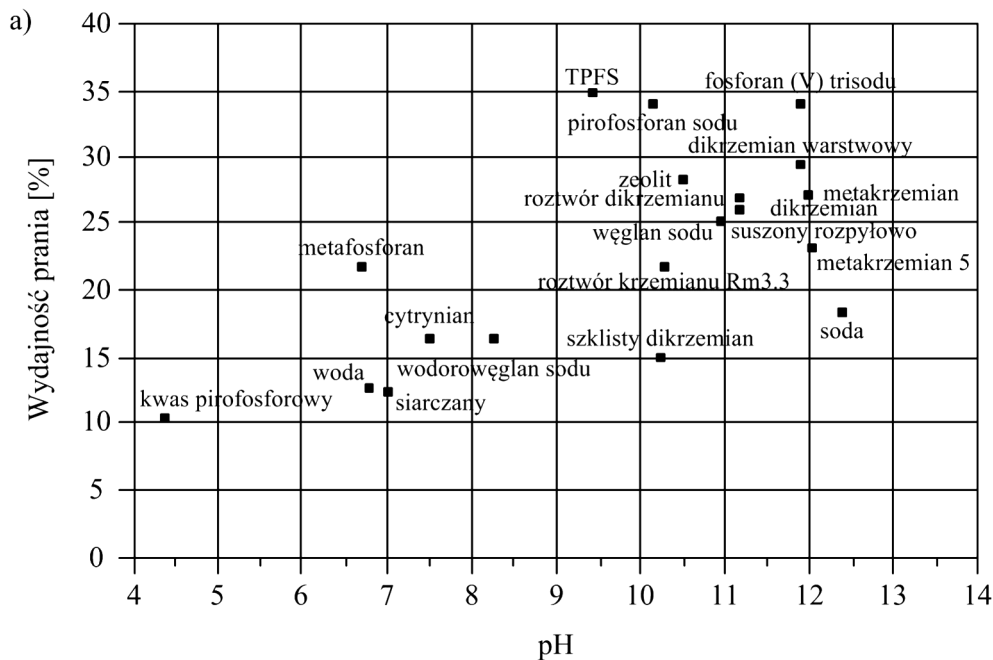
Fig. 3. Water hardness ion sequestration by various detergent builders [58]: ■ – NTA, ▲ – EDTA, ● – sodium polyacrylate, □ – zeolite 4A, ○ – STPP, ◇ – CMOS, + – sodium citrate, Δ – sodium carbonate

Cytrynian sodu, mimo że nie jest toksyczny, ze względu na wysoki koszt stosowania i słabe zdolności zmiękczenia wody nie znalazł szerszego zastosowania [2, 56, 57].

Poliaminokwasy cechują dobre właściwości sekwestracyjne, ale ograniczona stabilność temperaturowa i pH. Ponadto są one źródłem azotu, który podobnie jak fosfor, stanowi składnik odżywczy dla roślin, a jego nadmierny poziom w zbiorniku wodnym może prowadzić do zakwitu wód [50, 56, 61].

Alternatywę dla tripolifosforanu sodu stanowią warstwowe krzemiany. Łączą one wysoką wydajność usuwania twardości wody z dobrą rozpuszczalnością, odpowiednim pH oraz właściwościami antykorozyjnymi [62–64]. Ich stosowanie nie jest jednak ekonomicznie uzasadnione, ponieważ ceną przewyższają ogólnie stosowane zeolity [50].

Zeolity (4A, 13X, P, klinoptylit) są główną alternatywą dla tripolifosforanu sodu stosowanego w środkach czystości [65–70]. Posiadają one doskonale właściwości kompleksujące jonów odpowiedzialnych za twardość wody. Nie wykazują jednak właściwości buforujących



Rys. 4. Zależność wydajności prania od pH roztworu piorącego: a) dla wypełniaczy aktywnych, b) dla ich mieszanin z surfaktantem [57]

Fig. 4. Washing performance versus pH: a) of builders alone, b) of the associations builders with surfactant [57]

i deflokulujących, co wymusza stosowanie w ich obecności słabo biodegradowalnych polikarboksylianów (PCA), wysoce alkalicznego węgla sodu lub EDTA tworzącego połączenia z metalami ciężkimi [1, 2, 50, 55]. Stosowanie w ostatnich latach zeolitów, jako komponentu środków czystości, doprowadziło do zwiększenia masy osadów ściekowych o około 15%. Niemożliwe jest odzyskanie z nich glinokrzemianów i ponowne ich użycie [2, 50].

Rysunek 4 przedstawia właściwości czyszczące wybranych wypełniaczy aktywnych oraz ich połączeń z surfaktantem (w temperaturze 30°C).

Detergenty, które zawierają w swoim składzie tripolifosforan sodu, wykazują najlepsze właściwości czyszczące – zwłaszcza wtedy, gdy stosowane temperatury prania są niskie [57, 71–73].

Niższa wydajność prania i czyszczenia, osiągnięta przy użyciu detergentów bezfosforanowych, prowadzi do wzrostu zużycia wody i energii. Spowodowane jest to zwiększeniem temperatury i liczby cykli procesów czyszczących, umożliwiającymi osiągnięcie zbliżonych efektów jak w procesach, w których stosuje się środki zawierające tripolifosforan sodu. Skutki są szczególnie widoczne w negatywnym wpływie tych zabiegów na środowisko naturalne [74, 75]. Ogólny wpływ tripolifosforanu sodu i kombinacji zeolitu 4A z polikarboksylianami na środowisko jest porównywalny. Negatywny wkład fosforanów w proces eutrofizacji został zrównoważony przez zwiększoną konsumpcję energii i wody spowodowaną stosowaniem zamienników TPFS. Zużycie energii i wody są bowiem głównymi wskaźnikami w analizie cyklu życia produktów czyszczących.

Współmierny wpływ tripolifosforanu sodu i połączenia zeolit-PCA na środowisko potwierdzają analizy cyklu życia przeprowadzone w Wielkiej Brytanii i krajach skandynawskich [76–78]. W analizach wzięto przede wszystkim pod uwagę różnice w stosowaniu środków czyszczących przez konsumentów, inną jakość wody (twardość, zawartość metali itp.) oraz odmienną infrastrukturę wodno-kanalizacyjną (Szwecja, Norwegia, Finlandia i Dania w przeciwieństwie do Wielkiej Brytanii posiadają nowoczesny i doskonale rozwinięty system oczyszczania ścieków).

Bez względu na kompozycje środków czystości konieczne jest sprawne i wydajne usuwanie fosforu ze ścieków komunalnych [79]. Fosforany są jedynymi przetwarzalnymi składnikami detergentów, które mogą zostać odzyskane bezpośrednio ze strumienia ścieków, z osadów ściekowych lub z popiołów po ich spopieleniu. Mogą wówczas stanowić źródło fosforu będącego alternatywą dla coraz mniejszych pokładów naturalnych surowców fosforowych [80–85].

Tripolifosforan sodu jest wypełniaczem aktywnym oferującym najlepsze właściwości użytkowe oraz mającym najmniejszy wpływ na środowisko naturalne. Stosowanie go umożliwia obniżenie konsumpcji wody i energii w procesach prania i czyszczenia oraz zapobiega odprowadzaniu słabo biodegradowalnych substancji chemicznych do ścieków.

6. Kierunki zmian w produkcji środków piorących

Do połowy lat osiemdziesiątych XX wieku podstawową formą środków piorących pozostawały tradycyjne proszki o niskiej gęstości nasypowej, wymagające stosowania ich w dużych dawkach. W 1987 roku po raz pierwszy firma Kao Corporation wprowadziła na rynek japoński proszek kompaktowy. Do końca lat osiemdziesiątych proszki kompaktowe były już stosowane w Europie i Ameryce Północnej. W latach dziewięćdziesiątych XX wieku na rynku detergentów pojawił się nowy typ środków czystości w formie tabletek. W roku 2000 udział tego

sektora wynosił ponad 12% całego rynku środków piorących. Obecnie proszki typu „compact” i w formie tabletek w znacznym stopniu zastąpiły tradycyjne proszki do prania [7, 15, 86].

W porównaniu z tradycyjnymi proszkami do prania, proszki kompaktowe charakteryzują się przede wszystkim wyższą gęstością nasypową. Tradycyjne proszki posiadały gęstość w granicach 0,20–0,50 kg/dm³. W przypadku proszków kompaktowych wartość ta została podwojona (0,60–1,00 kg/dm³). Zawartość surfaktantów w proszkach kompaktowych również uległa zmianie. Proszki o niskiej gęstości nasypowej zawierały około 20% masowych środków powierzchniowo czynnych, podczas gdy proszki kompaktowe zawierają ich ponad 25% (nawet 50%). Wzrost gęstości nasypowej i zwiększona zawartość surfaktantów pozwoliły na trzykrotne zmniejszenie ilości środka czyszczącego używanego podczas prania [7, 15, 87].

Pierwsze proszki kompaktowe wyprodukowane zostały powszechnie stosowaną metodą suszenia rozpyłowego. Wzrost gęstości nasypowej osiągnięto przez zastosowanie odpowietrzania w procesie produkcji oraz częściową eliminację surowców, które bezpośrednio nie wpływały na zdolności piorące produktu (np. siarczan sodu, węglan sodu) [87].

Zagęszczanie produktu, przez mielenie ziaren uzyskanych w wyniku suszenia rozpyłowego i następne ich kompaktowanie, pozwoliło osiągnąć jeszcze wyższą gęstość nasypową produktu i jednocześnie zachować dużą porowatość ziaren [7, 88].

Obecnie stosowane metody produkcji proszków kompaktowych umożliwiły całkowitą eliminację procesu suszenia rozpyłowego. Wysoką gęstość nasypową uzyskuje się w wyniku aglomeracji (również w połączeniu z suszeniem w złożu fluidalnym), mieszania na zimno lub wytłaczania [9, 10, 88–90].

Środki czystości w formie tabletek otrzymywane są w procesie kompaktowania. Odpowiednio dobrane parametry procesu pozwalają otrzymać produkt o wytrzymałości uniemożliwiającej pękanie i łamanie tabletek, a jednocześnie o opakowaniu ziaren nieograniczającym szybkości rozpuszczania środka w roztworze piorącym [10].

Proszki kompaktowe oraz tabletki dzięki większej koncentracji surfaktantów, wybielaczy, enzymów, wypełniaczy aktywnych i innych składników detergentów, oferują lepszą wydajność czyszczenia i niższą cenę jednostkowego użycia w porównaniu z tradycyjnymi produktami o niskiej gęstości nasypowej. Większa koncentracja przekłada się na mniejsze opakowanie produktu, co wpływa korzystnie na koszty jego transportu i magazynowania. W przypadku stosowania tabletek, ułatwione jest również dozowanie środków czyszczących do roztworu piorącego [7, 9, 10].

W celu określenia korzyści środowiskowych płynących ze stosowania proszków typu „compact” i tabletek porównano je z tradycyjnymi proszkami do prania, przeprowadzając analizę cyklu życia (LCA) i środowiskową ocenę ryzyka [86, 91, 92]. Dzięki wysokiej koncentracji substancji aktywnych w proszkach „compact” i w tabletkach uzyskano lepszą skuteczność ich działania. Umożliwia to stosowanie mniejszej ilości detergentu w cyklu piorącym i ograniczenie ładunku zanieczyszczeń wprowadzanych do ścieków. Zmniejszenie energochłonności procesu produkcyjnego, poprzez wyeliminowanie suszenia rozpyłowego oraz wysoka wydajność działania w niskich temperaturach znacznie ograniczają zużycie energii w cyklu życia tych produktów. Na podstawie przeprowadzonych analiz sformułowano wniosek, że wpływ proszków kompaktowych i tabletek na środowisko naturalne jest dwukrotnie mniejszy niż proszków o niskiej gęstości nasypowej [86, 91, 92].

W perspektywie najbliższych lat firmy produkujące środki czystości w formie proszków kompaktowych i tabletek, planują dalszy wzrost wydajności swoich produktów, przez zmianę składu chemicznego i opracowanie nowych, ekologicznych technologii produkcji. Planuje

się użycie słabo pieniących się surfaktantów o wysokiej skuteczności działania w niskich temperaturach prania oraz innych kompleksowo działających składników. Konieczność stosowania niższych temperatur wynika z faktu, że blisko 80% energii zużywanej w cyklu życia środków piorących wykorzystywane jest w procesie prania [7, 91, 92].

Tripolifosforan sodu ze względu na swoje właściwości użytkowe i fizykochemiczne oraz wysoką skuteczność działania w niskich temperaturach stosowania, powinien być przedmiotem zainteresowania przemysłu środków piorących obecnie a także w przyszłości.

7. Wnioski

Tripolifosforan sodu stosowany w detergentach nie wykazuje żadnych właściwości toksycznych. Potencjalnym ryzykiem odnoszącym się do stosowania tripolifosforanu sodu w proszkach do prania jest eutrofizacja wód.

Niecelowe wydaje się stosowanie detergentów niezawierających fosforanów, ponieważ środki czystości zawierające tripolifosforan sodu pokrywają tylko 10% całkowitego ładunku fosforu mogącego trafić do ekosystemów wodnych. Stanowi to około jednej trzeciej fosforu ogólnego zawartego w ściekach. Stosowanie detergentów bezfosforanowych nie likwiduje problemu przeżyźnienia wód. Bez względu na kompozycje środków czystości, konieczne jest sprawne i wydajne usuwanie fosforu ze ścieków komunalnych. Stosowane obecnie metody oczyszczania ścieków, pozwalają na usunięcie fosforu w wystarczającym stopniu. Fosfor odzyskiwany bezpośrednio ze strumienia ścieków, z osadów ściekowych lub z popiołów po ich spopieleniu może być alternatywą dla coraz mniejszych pokładów naturalnych surowców fosforowych.

Możliwa jest obecnie produkcja detergentów niezawierających tripolifosforanu sodu, których skuteczność jest zbliżona do środków zawierających fosforany. Ponieważ jednak tripolifosforan sodu spełnia kilka różnych i niezwykle przydatnych funkcji w detergentach jest optymalnym komponentem tradycyjnych proszków do prania oraz najnowszych środków typu „compact” i w formie tabletek.

Literatura

- [1] Köhler J., *Detergent phosphates and detergent ecotaxes: a policy assessment*, A report prepared for the Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates – a European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, 2001.
- [2] Köhler J., *Detergent Phosphates: an EU Policy Assessment*, Journal of Business Chemistry, 3, 2, 2006, 15-30.
- [3] Van Wazer J.R., *Phosphorus and Its Compounds*, Interscience Publishers INC, New York, 1958.
- [4] Cutler W.G., Kissa E., *Detergency: Theory and Technology*, CRC Press, 1987.
- [5] Wzorek Z., *Właściwości użytkowe tripolifosforanu sodu*, Czasopismo Techniczne, z. 3-Ch/2002, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2002, 67-73.
- [6] Banach M., Kowalski Z., *Właściwości i produkcja tripolifosforanu sodu stosowanego w środkach czystości*, Czasopismo Techniczne, z. 1-Ch/2007, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2007, 3-9.

- [7] Showell M.S., *Powdered Detergents*, CRC Press, 1997.
- [8] Showen M.S., *Handbook of Detergents: Formulation*, CRC Press, 2005.
- [9] Tsoier U., Waldhoff H., Spilker R., *Handbook of Detergents: Analysis*, CRC Press, 2004.
- [10] Zoller U., Sosis P., *Handbook of Detergents: Production*, CRC Press, 2008.
- [11] Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, Sodium Tripolyphosphate (STPP) CAS: 7758-29-4, 2003.
- [12] Madsen T., Boyd H.B., Nylén D., Pedersen A.R., Petersen G.I., Simonsen F., *Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent Products*, CETOX, Environmental Project No. 615, 2001.
- [13] Weiner A.L., Salminen W.F., Larson P.R., Barter R.A., Kranetz J.L., Simon G.S., *Toxicological review of inorganic phosphates*, Food and Chemical Technology, 39, 2001, 759-786.
- [14] Hislop H. (ed.), *The nutrient cycle: closing the loop*, Green Alliance, 2007.
- [15] Tsoier U., *Handbook of Detergents: Environmental Impact*, CRC Press, 2004.
- [16] Dyrektywa Wspólnoty Europejskiej z dnia 21 maja 1991r. w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych, Nr 91/271/EEC, Official Journal of the European Communities, No. L 135, 30.5.91.
- [17] Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r., Prawo wodne, Dz. U. z 2007r., Nr 75, poz. 493.
- [18] Goel P.K., *Water Pollution: Causes, Effects and Control*, New Age International, 2006.
- [19] Mason C.F., *Biology of Freshwater Pollution*, Pearson Education, 2002.
- [20] Paehlke R., *Conservation and Environmentalism: An Encyclopedia*, Taylor & Francis, 1995.
- [21] Chiras D.D., *Environmental Science*, Jones & Bartlett Publishers, 2006.
- [22] Harding C., Johnson D.A., Janes R., *Elements of the P Block*, Royal Society of Chemistry, 2002.
- [23] Livingston R.J., *Eutrophication Processes in Coastal Systems: Origin and Succession of Plankton Blooms and Effects on Secondary Production in Gulf Coast Estuaries*, CRC Press, 2001.
- [24] ReVelle P., ReVelle C., *The Global Environment: Securing a Sustainable Future*, Jones & Bartlett Publishers, 1992.
- [25] Böhringer C., Lange A., *Applied Research in Environmental Economics*, Springer, 2005.
- [26] Harrison R.M., *Understanding Our Environment, An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution*, The Royal Society of Chemistry, 1999.
- [27] Nielsen S.L., Banta G.T., Pedersen M.F., *Estuarine Nutrient Cycling: The Influence of Primary Producers, the Fate of Nutrients and Biomass*, Springer 2004.
- [28] Ryding S.O., *Environmental Management Handbook: The Holistic Approach from Problems to Strategies*, IOS Press, 1994.
- [29] Spiro T.G., Stigliani W.M., *Environmental Science in Perspective*, SUNY Press, 1980.
- [30] Scholten M.C.T., Foekema E.M., Van Dokkum H.P., Kaag N.H.B.M., Jak R.G., *Eutrophication Management and Ecotoxicology*, Springer, 2005.
- [31] Sigel A., Sigel H., Sigel R.K.O., *Metal ions in biological systems*, Vol. 43, *Biogeochemical cycles of elements*, Marcell Dekker, 2005.

- [32] Bennett E.M., Carpenter S.R., Caraco N.F., *Human Impact on Erodeable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective*, *BioScience*, 51, 3, 2001, 227-234.
- [33] Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, *Phosphates: a good environmental solution for detergents*, 4, 2007.
- [34] Chiras D.D., *Environmental Science: Creating a Sustainable Future*, Jones & Bartlett Publishers, 2004.
- [35] Mackay R.A., Henderson W., *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, CRC Press, 2002.
- [36] Schussler J., Baker L.A., Chester-Jones H., *Whole-system phosphorus balances as a practical tool for lake management*, *Ecological Engineering*, 29, 2007, 294-304.
- [37] Weiner E.R., *Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide*, CRC Press, 2008.
- [38] Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, *Detergent phosphates and eutrophication*, 7, 2007.
- [39] Hester R.E., Harrison R.M., *Agricultural Chemicals and the Environment*, The Royal Society of Chemistry, 1996.
- [40] Liu Y., Villalba G., Ayres R.U., *Global Phosphorus Flows and Environmental Impacts from a Consumption Perspective*, *Journal of Industrial Ecology*, 12, 2, 2008, 229-247.
- [41] Valsami-Jones E., *Phosphorus in Environmental Technology: Principles and Applications*, IWA Publishing, 2004.
- [42] Bashan L.E., Bashan Y., *Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)*, *Water Research*, 38, 2004, 4222-4246.
- [43] Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, *Phosphates, the only recyclable detergent ingredient*, 7, 2007.
- [44] Hendricks D.W., *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*, CRC Press, 2006.
- [45] McKinney M.L., Schoch R.M., *Environmental Science: Systems and Solutions*, Jones & Bartlett Publishers, 2003.
- [46] Towers W., Horne P., *Limits to sewage sludge disposal*, *Scope Newsletter*, 31, 1999.
- [47] Wang L.K., *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment: Second Edition*, Revised and Expanded, CRC Press, 2004.
- [48] Banach M., Wzorek Z., Gorazda K., *Skondensowane fosforany sodu*, *Czasopismo Techniczne Chemia, Politechnika Krakowska*, 13, 2008, 3-12.
- [49] Różyńska M., Linkiewicz K., *Nowoczesne środki piorące*, *Przemysł Chemiczny*, 78/5, 1999, 168-171.
- [50] Yangxin Y., Jin Z., Bayly A.E., *Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations*, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16, 4, 2008, 517-527.
- [51] Arai H., Maruta I., Kariyone T., *Study of Detergency. II. Effect of Sodium Tripolyphosphate*, *The Journal of the American Oil Chemist's Society*, 43, 1965, 315-316.
- [52] Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, *Functions of phosphates in detergents*, 7, 2007.

- [53] Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, *Phosphates in Automatic Dishwasher Detergents*, 4, 2007.
- [54] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 23 lipca 2004 r. w sprawie szczegółowych wymagań dla niektórych produktów ze względu na ich negatywne oddziaływanie na środowisko, Dz. U. z 2004 r., Nr 179, poz. 1846.
- [55] Bajpai D., Tyagi V.K., *Laundry Detergents: An Overview*, Journal of Oleo Science, 56, 7, 2007, 327-340.
- [56] Lai K.Y., *Liquid Detergents*, CRC Press, 2005.
- [57] Tsoleer U., Broze G., *Handbook of Detergents*, CRC Press, 1999.
- [58] Nagarajan M.K., *Multi-Functional Polyacrylate Polymers in Detergents*, Journal of the American Oil Chemist's Society, 62, 5, 1985.
- [59] Greenhill-Hooper M.J., *The role of borates as builders in laundry detergency*, Tenside, surfactants, detergents, 33, 5, 1996, 366-373.
- [60] Brouwer N.M., Terpstra P.M.J., *Ecological and toxicological properties of nitrilotriacetic acid (NTA) as a detergent builder*, Tenside, surfactants, detergents, 32, 3, 1995, 225-228.
- [61] Gross R.A., Kalra B., *Biodegradable Polymers for the Environment*, Science, 297, 5582, 2002, 803-807.
- [62] Bauer H., Schimmel G., Jürges P., *The evolution of detergent builders from phosphates to zeolites to silicates*, Tenside, surfactants, detergents, 36, 4, 1999, 225-229.
- [63] Lucas A., Rodriguez L., Lobato J., Sánchez P., *Synthesis of crystalline δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ from sodium silicate solution for use as a builder in detergents*, Chemical Engineering Science, 57, 2002, 479-486.
- [64] Lucas A., Rodriguez L., Sánchez P., *Synthesis of Crystalline Layered Sodium Silicate from Amorphous Silicate for Use in Detergents*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 39, 5, 2000, 1249-1255.
- [65] Çulfaz M., Saraçoğlu N., Özdilek Ö., *Clinoptilolites of Western Anatolia as Detergent Builders*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 65, 1996, 265-271.
- [66] Lancaster M., *Green Chemistry: An Introductory Text*, Royal Society of Chemistry, 2002.
- [67] Lucas A., Uguina M.A., Covian I., *Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 31, 9, 1992, 2134-2140.
- [68] Schwuger M.J., *Detergents in the Environment*, CRC Press, 1996.
- [69] Tundo P., Perosa A., Zecchini F., *Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction*, Wiley-Interscience, 2007.
- [70] Upadek H., Kottwitz B., Schreck B., *Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents*, Tenside surfactants, detergents, 33, 5, 1996, 385-392.
- [71] Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, *CEEP Press Releases concerning phosphates and detergent wash performance*, 1998-2000.
- [72] Global Phosphate Forum 2007, *Detergent phosphates and wash performance*, www.phosphate-forum.org z 30 czerwca 2009 r.

- [73] Sanchez L.J., Ribosa I., Gonzalez J.J., Salvia R., Dalmau M., *Solubility diagrams and washing efficiency of builder/surfactant mixtures*, Tenside, surfactants, detergents, 32, 3, 1995, 272-276.
- [74] Morse G.K., Lester J.N., Perry R., *The Environmental and Economic Impact of Key Detergent Builder Systems in the European Union*, Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates, Selper Publications, 1994.
- [75] Morse G.K., Perry R., Lester J.N., *The life-cycle environmental impact of key detergent builder systems in the EU*, The Science of the Total Environment, 166, 1995, 179-192.
- [76] Dall'Aqua S., Fawer M., Fritschi R., *Life Cycle Inventories for the Production of Detergent Ingredients*, The International Journal of Life Cycle Assessment, 5, 2, 2000, 78.
- [77] Wilson B., Jones B., *Life Cycle Assessment of domestic laundry detergent builders*, report, 1994.
- [78] Wilson B., Jones B., *The Swedish Phosphate Report, A Delphi Study to Compare the Environmental Impacts of Detergent Builders in Nordic Countries and the Implications for the Sustainable Management of Freshwater Resources in Europe*, Landbank Environmental Research and Consulting, 1995.
- [79] Dyrektywa Wspólnoty Europejskiej z dnia 23 października 2000r. w sprawie ustanowienia ram dla działalności Wspólnoty w dziedzinie polityki wodnej, Nr 2000/60/EC, Official Journal of the European Communities, No. L 327, 22/12/2000 P.0001-0073.
- [80] Gorazda K., Kowalski Z., Wzorek Z., Jodko M., Rzepecki T., Kulczyka J., Przewrocki P., *Possibilities of Phosphorus Recovering from Municipal Sewage Sludge*, Polish Journal of Applied Chemistry XLVII, 2, 2003, 51-63.
- [81] Grzmil B., Wronkowski J., *Technologie usuwania i odzyskiwania fosforanów ze ścieków*, Przemysł Chemiczny, 83/6, 2004, 275-280.
- [82] Kurda A., Tkiguchi N., Gotanda T., Nomura K., Kato J., Ikeda T., Ohtake H., *A Simple Method to Release Polyphosphate from Activated Sludge for Phosphorus Reuse and Recycling*, Biotechnology and Bioengineering, 78, 3, 2002, 333-338.
- [83] Takahashi M., Susumo K., Hirohisa S., Eiji S., Takao I., Syuji H., Hiedo M., *Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge*, Chemosphere, 44, 2001, 23-29.
- [84] Wzorek Z., Jodko M., Gorazda K., Rzepecki T., *Extraction of phosphorus compounds from ashes from thermal processing of sewage sludge*, Journal of Prevention in the Process Industries, 19, 2006, 39-50.
- [85] Wzorek Z., Kowalski Z., Jodko M., Gorazda K., Ślaska A., *Badania nad odzyskiem fosforu z osadów z oczyszczalni ścieków*, Przemysł Chemiczny, 82/8-9, 2003, 1066-1068.
- [86] Unilever, *Tablet Detergents, Towards a More Sustainable Future, The Contribution of Tablets*, www.unilever.com z 30 czerwca 2009 r.
- [87] Cechnicki J., Podkowińska H., *Tendencje rozwojowe w przemyśle środków piorących w latach dziewięćdziesiątych*, Przemysł Chemiczny, 75/9, 1996, 323-325.
- [88] Board N., *The complete technology book on detergents*, National Institute of Industrial Research, 2003.
- [89] Board N., *Handbook On Soaps Detergents & Acid Slurry*, National Institute of Industrial Research, 2006.

- [90] Różyńska M., Linkiewicz K., *Metody wytwarzania nowoczesnych proszków piorących*, Przemysł Chemiczny, 78/6, 1999, 208-212.
- [91] Saouter E., Hoff G., Feijtel T.C.J., Owens J.W., *The Effect of Compact Formulations on the Environmental Profile of Northern European Granular Laundry Detergents, Part II: Life Cycle Assessment*, The International Journal of Life Cycle Assessment, 7, 2002, 27-38.
- [92] Saouter E., Hoff G., Pittinger C.A., Feijtel T.C.J., *The Effect of Compact Formulations on the Environmental Profile of Northern European Granular Laundry Detergents, Part I: Environmental Risk Assessment*, The International Journal of Life Cycle Assessment, 6, 2001, 1-10.