

MARCIN BANACH, ZBIGNIEW WZOREK, KATARZYNA GORAZDA*

SKONDENSOWANE FOSFORANY SODU

CONDENSED SODIUM PHOSPHATES

Streszczenie

Tripolifosforan sodu i pirofosforany sodu należą do grupy skondensowanych fosforanów. Znalazły one zastosowanie w produkcji środków czystości oraz w przetwórstwie żywności. Mają wiele bardzo przydatnych właściwości. W artykule przedstawiono właściwości tripolifosforanu i pirofosforanów sodu oraz metody ich otrzymywania.

Słowa kluczowe: skondensowane fosforany sodu, tripolifosforan sodu, pirofosforany sodu, właściwości, otrzymywanie

Abstract

The sodium pyrophosphates and sodium tripolyphosphate are known as condensed phosphates. Condensed phosphates are used in detergents and preservation of food. They perform several useful functions. This paper reviews properties of the sodium tripoliphosphate and sodium pyrophosphates and methods of their preparation.

Keywords: condensed sodium phosphates, sodium tripoliphosphate, sodium pyrophosphates, properties, preparation

* Mgr inż. Marcin Banach, dr inż. Zbigniew Wzorek, dr inż. Katarzyna Gorazda, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Kwas fosforowy (V) i jego sole sklasyfikowane zostały przez Grahama jako ortofosforany [1]. Są to związki składające się z pojedynczego jonu PO_4^{3-} i odpowiedniej liczby kationów metalu. Poprzez kondensację tetraedrycznego jonu ortofosforanowego powstają kolejne grupy fosforanów – polifosforany o strukturze łańcuchowej i metafosforany o strukturze pierścieniowej. Pirofosforany są najprostszymi skondensowanymi fosforanami utworzonymi w wyniku kondensacji dwóch anionów PO_4^{3-} . Metafosforany są związkami zbudowanymi z cyklicznego anionu o ogólnym wzorze $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ [2].

2. Właściwości użytkowe i skala produkcji skondensowanych fosforanów sodu

Skondensowane fosforany sodu, wśród nich trifosforan pentasodu, diwodoropirofosforan disodu i pirofosforan sodu, są ważnymi składnikami detergentów, dodatków do żywności, nawozów, biomateriałów, ceramiki, materiałów przeciwpożarowych i materiałów stosowanych w elektronice [1, 3–5]. Przyczyny szerokiego stosowania tych związków wynikają z ich bardzo korzystnych właściwości. Są to m.in. [6–11]:

- własności sekwestracyjne pozwalające na wiązanie w rozpuszczalne w wodzie kompleksy jonów metali (zwłaszcza magnezu i wapnia),
- efekt proteinowy polegający na tym, że fosforany reagują ze składnikami białek, takimi jak proteiny czy pektyny, tworząc kompleksy wiążące także wodę, co wykorzystywane jest w przetwórstwie mięsa, ryb, sera etc.,
- regulacja poziomu kwasowości żywności,
- stabilizacja emulsji wodnych olejów i protein, stąd też ich szerokie zastosowanie do produkcji tłuszczu, a także w przemyśle warzywnym i owocowym,
- konserwacja żywności – to zastosowanie wykorzystuje zdolności sekwestracyjne polifosforanów; jony metali ciężkich obecne w żywności katalizują reakcje utleniania, które sprzyjają rozwojowi mikroorganizmów, a wiązanie jonów metali w kompleksy z fosforanami zapobiega tym samym rozwojowi bakterii,
- regulacja procesów pieczenia ciast – diwodoropirofosforan disodu ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) jest jednym z głównych składników proszków do pieczenia.

Tripolifosforan sodu ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, TPFS) jest najważniejszym z wytwarzanych skondensowanych fosforanów sodu, szeroko stosowanym na całym świecie; jest przedmiotem zainteresowania przemysłu chemicznego obecnie i prawdopodobnie także w przyszłości. Nie znaleziono bowiem innego, pojedynczego związku chemicznego, który spełniałby tak wiele różnych funkcji jako aktywny dodatek wpływający tak efektywnie na działanie nowoczesnych proszków do prania, zwłaszcza wtedy, gdy stosowane temperatury prania są niskie, a stopień zabrudzenia odzieży niezbyt duży.

Zawartość TPFS w proszkach do prania waha się od 20 do 40%. Tripolifosforan sodu ma odczyn alkaliczny, co pozwala ograniczyć skutki twardości wody zawierającej takie związki, jak sole wapnia czy magnezu, które zwykle pozostawiają trwałe osady w pranej odzieży oraz na częściach pralek. TPFS reaguje z tymi jonami, wiążąc je w rozpuszczalne fosforany. Wskutek wysokiej alkaliczności TPFS może także powodować wtórne rozpuszczanie osadów zawierających wapń i magnez, które pozostały w odzieży po poprzednich praniach. Wzbogaca to efektywność i różnorodność działania proszków do prania.

Dodatkowym efektem alkaliczności TPFS jest wzrost pH w roztworze piorącym, co powoduje wytworzenie oddziaływania elektrycznego pomiędzy cząstkami brudu a włóknami tkaniny. To z kolei powoduje zwiększenie wzajemnego odpychania jonów i cząstek brudu czy włókien odzieży, zwiększając skuteczność prania.

Skondensowane fosforany zwiększają także aktywność powierzchniową czynnych składników detergentów. Spośród wszystkich fosforanów TPFS wykazuje w tym zakresie największy efekt synergetyczny z tymi związkami [8, 9]. TPFS przeciwdziała również flokulacji, co oznacza, że może powodować podział dużych cząsteczek brudu na mniejsze, przez co umożliwia utworzenie ich zawiesiny w roztworze piorącym, zapobiegając ich rekombinacji. Pozwala to uniknąć wtórnego osadzania się brudu na odzieży. Zdolność deflokulacji wpływa również na usuwanie substancji oleistych [8].

Od 1948 roku, gdy Procter & Gamble wprowadził na rynek TPFS, zapotrzebowanie na niego stale rosło i zwiększała się też jego produkcja w najbardziej rozwiniętych krajach świata. Najwyższy poziom osiągnięto w latach 70. (1970 – 3 mln t, 1978 – 3,6 mln t i 1982 – 4,77 mln t) [12–14]. Później, w efekcie powiązania problemu eutrofizacji ze stosowaniem TPFS, skutkującego różnymi restrykcjami i ograniczeniami prawnymi w jego użyciu, nastąpił gwałtowny spadek jego stosowania i produkcji. W wyniku tego produkcja TPFS w latach 1988–1997 spadała o 4–6% rocznie. Od 1998 r. pojawił się, po okresie regresu, odwrotny trend i sprzedaż TPFS zaczęła powoli rosnąć o ~1% rocznie [11, 15, 16].

Najwyższa zdolność produkcyjna w USA wyniosła w 1969 r. 1,09 mln t TPFS, a największymi producentami na rynku amerykańskim były firmy FMC, Albright & Wilson, Solutia, Rhodia. W 1997 r. konsumpcja TPFS w USA była na poziomie 236 tys. t, przy zdolnościach produkcyjnych ok. 555 tys. t. Dodatkowe 40 tys. t/rok planowanej przez firmę Albright & Wilson inwestycji w Meksyku i 90 tys. t/rok w Brazylii potwierdzają wzrastające zużycie TPFS w USA [15]. W 2002 r. wyprodukowano w Stanach Zjednoczonych ok. 263 tys. t tripolifosforanu sodu, a planowana produkcja na 2007 r. wynosiła 270 tys. t [17].

W Europie produkcja tripolifosforanu sodu została rozwinięta w latach 60. [12]. Największe zdolności produkcyjne miały takie firmy, jak brytyjski Albright & Wilson Company, włoski Montedison, francuski Rhone-Poulenc i hiszpański Forret. Rynek europejski od kilku lat produkuje około 700 tys. t TPFS.

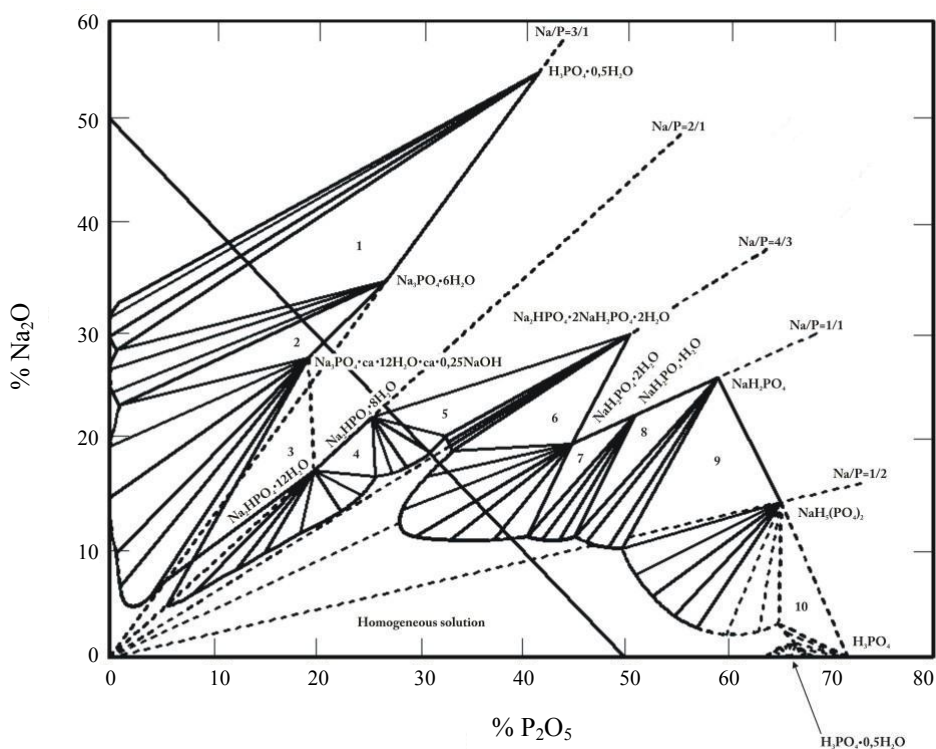
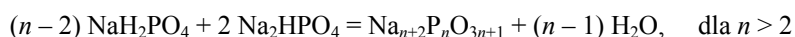
W ostatnich latach wytwarzane są nowe środki czyszczące w postaci proszków kompaktowych i tabletek. Mają one zwiększony ciężar nasypowy i podwyższoną zawartość środków powierzchniowo czynnych. Tripolifosforan sodu jest szczególnie przydatny do stosowania w obydwu wymienionych rodzajach środków czyszczących i stąd też utrzymuje się tendencja stosowania TPFS do produkcji proszków do prania [8–10].

W przeciwieństwie do TPFS obserwuje się stałą tendencję wzrostu produkcji skondensowanych fosforanów używanych do celów spożywczych [13, 16]. W 1975 r. w USA zużywano ich 108 tys. t (ok. 40% w przemyśle piekarniczym), podczas gdy w 1990 r. zużycie zwiększyło się do 340 tys. t. Amerykańska firma Stauffer jest największym producentem fosforanów o jakości spożywczej.

3. Otrzymywanie skondensowanych fosforanów sodu

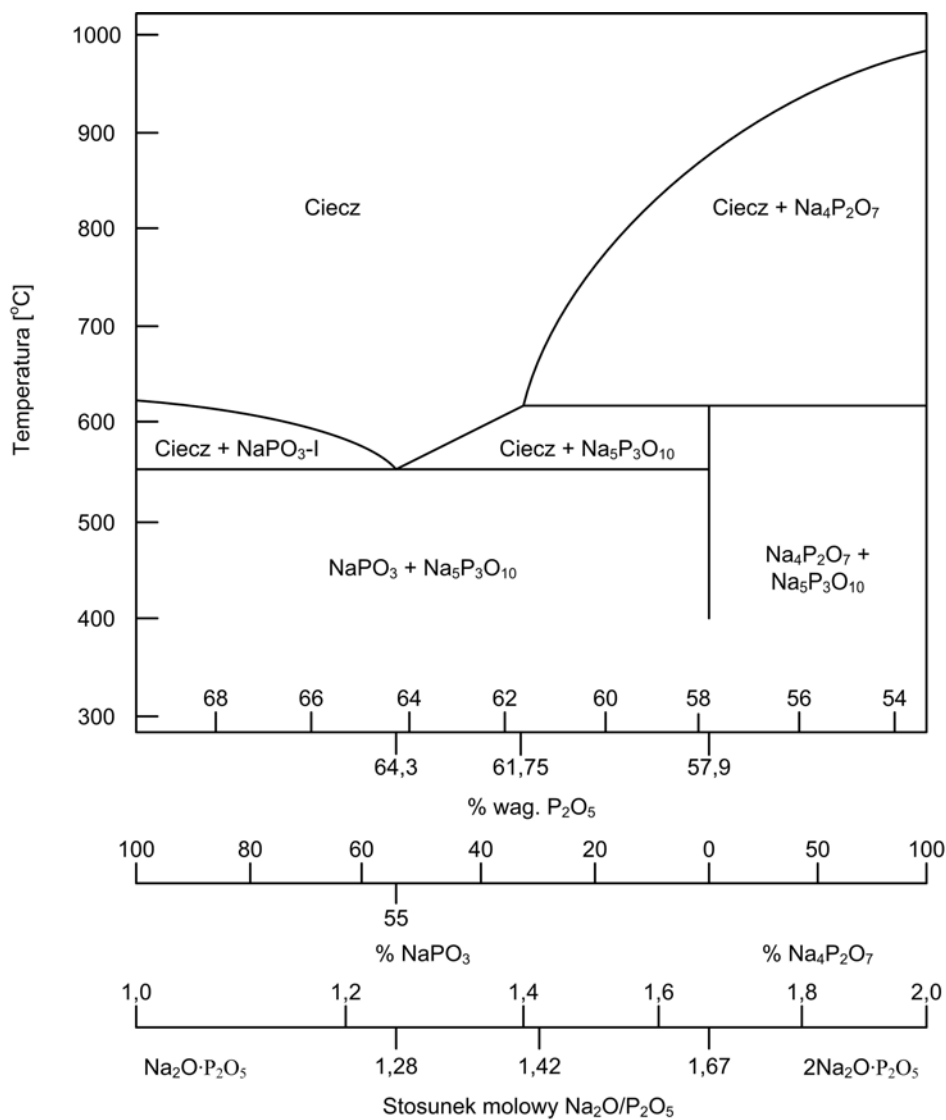
W warunkach laboratoryjnych skondensowane fosforany sodu otrzymuje się na drodze krystalizacji ortofosforanów sodu z roztworu wodnego, a następnie ich dehydratacji. Na rysunku 1 przedstawiono izotermę rozpuszczalności (25°C) dla układu $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Układ fazowy dla ortofosforanów sodu posiada 12 pól krystalizacji odpowiadających pojedynczym fazom stałym oraz 10 pól odpowiadających mieszaninie soli. Dla procesu krystalizacji istotnym parametrem jest stosunek Na/P i w praktyce mieści się on pomiędzy 1 a 2 [18, 19]. Zgodnie z tym w procesie dehydratacji mieszaniny ortofosforanów sodu mogą powstawać tylko trzy formy krystaliczne skondensowanych fosforanów sodu: pirofosforany ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$), trifosforan ($5\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$) oraz metafosforany ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) (rys. 2).

Poniżej przedstawiono ogólną reakcję tworzenia się polifosforanów sodu [18–20]



Rys. 1. Układ fazowy $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ w temperaturze 25°C, pod ciśnieniem 1 atm [18]

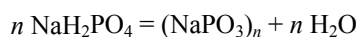
Fig. 1. The system $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ at 25°C and 1 atm [18]



Rys. 2. Diagram fazowy dla fosforanów sodu [18]

Fig. 2. The sodium phosphates phase diagram [18]

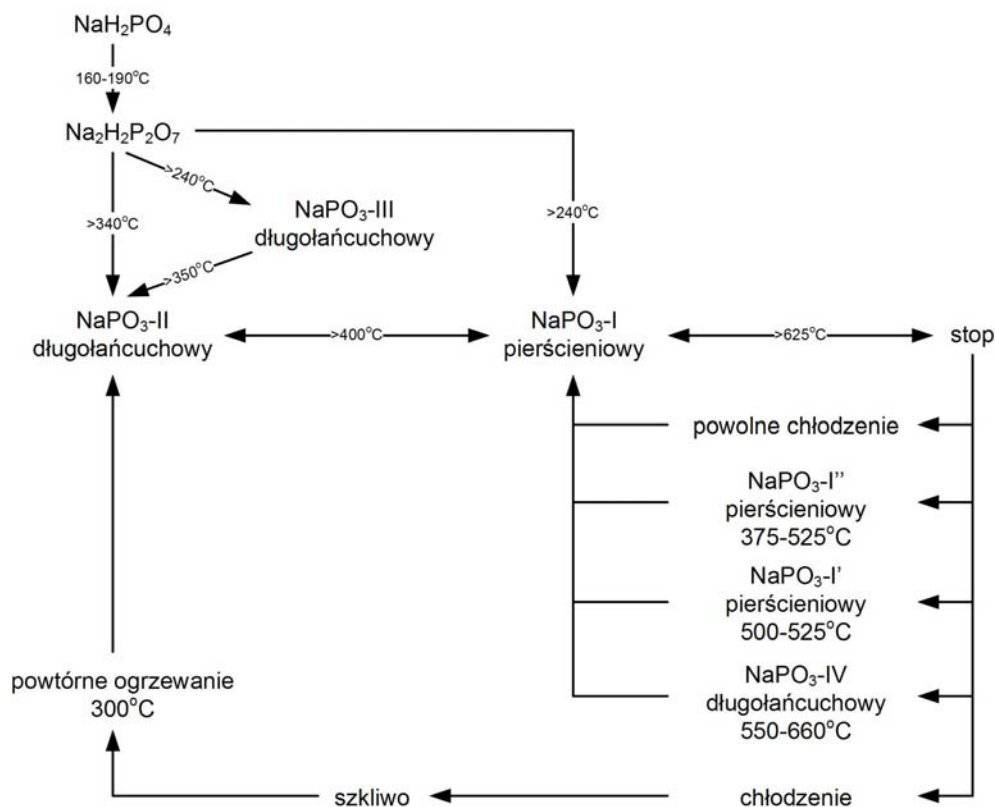
Mieszanki ortofosforanów mogą zostać odwodnione w temperaturach 300–1200°C [18, 19]. Metafosforany sodu powstają w wyniku dehydratacji diwodorooortofosforanu sodu, która zachodzi wg ogólnej reakcji



Diwodorooortofosforan sodu (NaH_2PO_4) jest stabilny do temperatury ok. 160°C . Powyżej tej temperatury przekształca się w diwodoropirofosforan disodu ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Po ogrzaniu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ do temperatury 250°C następuje jego kondensacja, której produktami są $(\text{NaPO}_3)_3$ oraz forma niskotemperaturowa soli Maddrella ($(\text{NaPO}_3)_n$). Przy dalszym ogrzewaniu (powyżej 300°C) niskotemperaturowa forma soli Maddrella przechodzi w formę wysokotemperaturową. W zależności od szybkości ogrzewania diwodorooortofosforanu sodu sól Maddrella może być trwała do temperatury 400°C (przy wolnym ogrzewaniu) lub może nie występować (przy gwałtownej dehydratacji). Zarówno forma nisko-, jak i wysokotemperaturowa soli Maddrella (II i III) są odmianami długołańcuchowymi metafosforanów sodu.

Powyżej temperatury 400°C fazą stabilną jest pierścieniowy trimetafosforan, który ogrzany powyżej 625°C daje stop. W zależności od szybkości chłodzenia stopu oraz przedziałów temperaturowych procesu chłodzenia powstawać mogą pośrednie formy pierścieniowego metafosforanu sodu (I' i I''), długołańcuchowa sól Kurrola (IV), a nawet formy amorficzne.

Opisane przemiany diwodorooortofosforanu sodu pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Dehydratacja ortofosforanu monosodu [18]

Fig. 3. Dehydration of the monosodium orthophosphate [18]

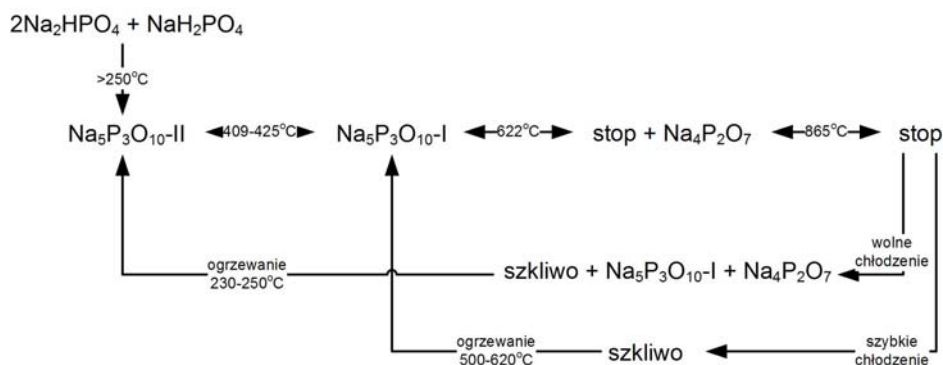
Bezwodny pirofosforan sodu ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) otrzymuje się w wyniku dehydratacji wodorortofosforanu disodu. W temperaturze powyżej 300°C występuje on w trzech odmianach krystalicznych [18] (wg niektórych autorów w pięciu [20]).

Trifosforan pentasodu otrzymać można przez dehydratację mieszaniny wodorortofosforanu disodu i diwodorortofosforanu sodu o stosunku molowym 2:1. W zależności od temperatury kondensacji występuje on w dwóch postaciach – nisko- i wysokotemperaturowej. Schemat opisanych przemian przedstawiono na rys. 4 i 5.



Rys. 4. Powstawanie pirofosforanów sodu [18]

Fig. 4. Formation of the sodium pyrophosphates [18]



Rys. 5. Powstawanie trifosforanu pentasodu [18]

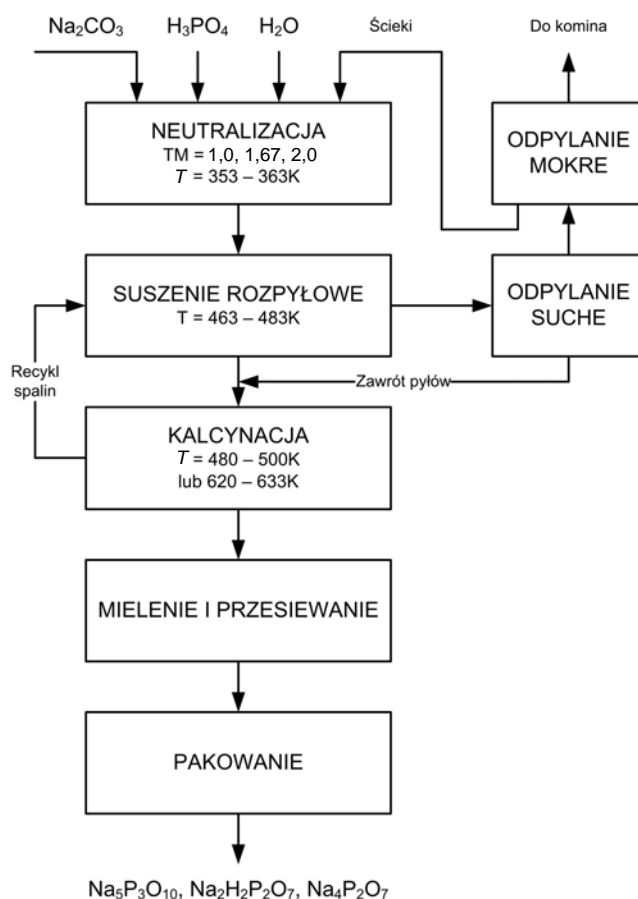
Fig. 5. Formation of the pentasodium triphosphate [18]

4. Produkcja skondensowanych fosforanów sodu

Skondensowane pirofosforany sodu oraz tripolifosforan sodu produkowane są najczęściej metodą dwustopniową [18, 19, 22, 23]. W pierwszym etapie procesu – suszenie rozpyłowe – kondensacji ulegają ortofosforany sodu. Mieszanina tych związków powstaje w wyniku neutralizacji kwasu ortofosforowego sodą lub wodorotlenkiem sodu. Produktem kondensacji są pirofosforany.

Drugi stopień kondensacji następuje w trakcie kalcynacji pirofosforanów. Produktem kalcynacji jest tripolifosforan sodu. Schemat ideowy produkcji skondensowanych fosforanów sodu przedstawiono na rys. 6. W procesie produkcji skondensowanych fosforanów sodu, w zależności od pożądanego produktu, stosuje się różne stosunki molowe $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (TM) w procesie neutralizacji kwasu fosforowego sodą oraz różne temperatury suszenia i kalcynacji. W celu otrzymania obojętnego pirofosforanu sodu ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) stosuje się zbliżone temperatury suszenia i kalcynacji, tak jak w procesie otrzymywania tripolifosforanu sodu ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Znacznie wyższa jest jednak wartość współczynnika TM – w procesie otrzymywania TPFS wynosi on 1,67, a dla obojętnego pirofosforanu sodu 2,0. W przypadku

produkcji kwaśnego pirofosforanu sodu ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) TM wynosi 1,0, a temperatura kalcynacji ok. 230°C .



Rys. 6. Schemat ideowy produkcji skondensowanych fosforanów sodu metodą dwustopniową [23]

Fig. 6. Flow sheet of the production of condensed sodium phosphates using two-stage method [23]

Skondensowane fosforany sodu o jakości spożywczej również produkowane są metodą rozpyłowo-piecową. Ich wysoką jakość zapewnia stosowanie termicznego kwasu fosforowego o jakości spożywczej oraz wodorotlenku sodu w gatunku „S” [21].

Stosowane są również metody dwustopniowe, w których w procesie krystalizacji uzyskuje się kryształy ortofosforanów, następnie poddawane kalcynacji bądź suszeniu w odpowiednich temperaturach [12, 13, 18, 22].

Znane są także jednostopniowe metody produkcji skondensowanych fosforanów sodu, w których obydwa procesy dehydratacji odbywają się w trakcie suszenia rozpyłowego lub podczas kalcynacji [10, 23].

5. Podsumowanie

Skondensowane fosforany sodu (przede wszystkim trifosforan pentasodu i pirofosforany sodu) znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym oraz do produkcji środków czystości. Europejski rynek fosforanów spożywczych szacuje się na ok. 70 tys. t rocznej sprzedaży, a TPFS stosowanego w środkach czystości na dziesięciokrotnie większy. Przyczyną tak powszechnego stosowania fosforanów sodu jest fakt, że mają one wiele właściwości, które – jak do tej pory – czynią je niezastąpionymi i determinują dalsze tendencje rozwojowe ich produkcji. Zapotrzebowanie na skondensowane fosforany sodu oraz ciągły rozwój technologii przetwórstwa żywności i produkcji środków czystości wymagają ciągłych badań nad otrzymywaniem tych związków i optymalizacją procesów produkcyjnych.

Literatura

- [1] Corbridge D.E.C., *Phosphorus: an outline of its chemistry, biochemistry and technology*, Studies in inorganic chemistry, Elsevier, 1990, 1093.
- [2] Rashchi F., Finch J.A., *Polyphosphates: a review their chemistry and application with particular reference to mineral processing*, Minerals Engineering 13 (10–11), 2000, 1019-1035.
- [3] Kanazawa T., *Inorganic phosphate materials*, Materials science monographs, Elsevier, 1989.
- [4] Toy A.D.F., Walsh E.N., *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*, Am. Chem. Soc., Washington 1987.
- [5] Averbuch-Pouchot M.-T., Durift A., *Topics in Phosphate Chemistry*, World Scientific, 1996.
- [6] Davidsohn A., Mildwidsky B.M., *Synthetic detergents*, 6th ed., London–Godwin–New York–Wiley 1978.
- [7] Merkenitch K., Gohla W., *Seifen le Fette. Wachse*, 1979, 105, 39.
- [8] Köhler J., *Detergent Phosphates: an EU Policy Assessment*, Journal of Business Chemistry 3, 2006, 15-30.
- [9] Köhler J., *Detergent phosphates and detergent ecotaxes: a policy assessment*, A report prepared for the Centre Européen d'Études des Polyphosphates – a European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, March 2001.
- [10] Banach M., Kowalski Z., *Właściwości użytkowe tripolifosforanu sodu*, Czasopismo Techniczne, z. 1-Ch/2007, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków, 3-9.
- [11] Wzorek Z., *Właściwości użytkowe tripolifosforanu sodu*, Czasopismo Techniczne, z. 3-Ch/2002, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków, 67-73.
- [12] Machej J., Trefler U., Kowalski Z., *Tendencje rozwojowe produkcji trójpolfosforanu sodowego*, Praca Naukowa Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1983, 25, 85.
- [13] Kowalski Z., *Produkcja soli fosforowych z kwasu fosforowego termicznego*, Chemik 11, 1984, 311.

- [14] Davis B., *Europe shows strength: pricing a concern. Soaps and Detergents Industry Overview*, Chemical Week, 1998.
- [15] Chemical Market Reporter 11, 6, 1998.
- [16] Wzorek Z., *Nowe tendencje w produkcji trójpolifosforanu sodu*, Chemistry for Agriculture XXVII International Scientific Research Seminar, Velke Losiny, Czech Republic, November 2001.
- [17] Focus on surfactants, November 2004.
- [18] Van Wazer J.R., *Phosphorus and Its Compounds*, Vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York 1958.
- [19] Позин М.Е., *Технология минеральных солей*, Издательство химия, Ленинград 1974.
- [20] Toy A.D.E., *The Chemistry of Phosphorus*, Vol. 3, Stauffer Chemical Company, New York 1973.
- [21] Pat. PL 142169 (1987).
- [22] *Ullman's Encyclopaedia der Technischen Chemie*, B.18, 4 Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1979.
- [23] Kowalski Z., Kijkowska R., Pawłowska-Kozińska D., Wzorek Z., *Sodium Tripolyphosphate and others Condensed Sodium Phosphates Production Methods*, Polish Journal of Chemical Technology 4, 3, 2002, 27-33.