

AGNIESZKA MAKARA, ZBIGNIEW WZOREK\*

## OTRZYMYWANIE TRIPOLIFOSFORANU SODU (TPFS) – WARUNKI PROCESU I METODY PRODUKCJI

### DETERMINATION OF SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE (STPP) – THE CONDITIONS OF PROCESS AND PRODUCTION METHOD

#### Streszczenie

Bezwodny tripolifosforan sodu  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (TPFS) jest solą nieorganiczną występującą w postaci dwóch odmian krystalicznych określanych jako Faza-I i Faza-II. TPFS stanowi jeden z głównych składników syntetycznych środków myjących i piorących. W artykule przedstawiono metody jedno- i dwustopniowe produkcji TPFS stosowane w warunkach przemysłowych.

*Słowa kluczowe: tripolifosforan sodu, produkcja, kalcynacja, kwas fosforowy*

#### Abstract

Anhydrous sodium tripolyphosphate  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (STPP) is inorganic salt which in two crystalline phases: Phase-I and Phase-II. STPP is the most important component of household detergents. The one and two stage methods of production of STPP used in industry are presented.

*Keywords: sodium tripolyphosphate, production, calcination, phosphoric acid*

\* Mgr inż. Agnieszka Makara, dr inż. Zbigniew Wzorek, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Trifosforan(V) pentasodu  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosforan sodu TPFS) jest krystaliczną solą nieorganiczną zaliczaną do grupy fosforanów skondensowanych, obejmujących związki fosforu mające różną liczbę grup fosforanowych połączonych ze sobą liniowo za pomocą mostków tlenowych. Szereg łańcuchowy fosforanów składa się z naprzemiennego rzędu atomów fosforu i tlenu, w których każdy atom fosforu znajduje się w centrum tetraedru utworzonego przez atomy tlenu. Liniowe związki fosforu są powszechnie nazywane polifosforanami i posiadają ogólny wzór  $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  [1].

Wzrost zapotrzebowania na skondensowane fosforany, a w szczególności na tripolifosforan sodu (TPFS), wiąże się z szerokim zakresem właściwości, dzięki któremu znajdują one zastosowanie w wielu branżach przemysłu. Zdolności sekwestrujące peptyzowanie zawiesin oraz działanie buforujące i antykorozyjne powodują, że TPFS znajduje zastosowanie m.in. przy zmiękczeniu wody, produkcji detergentów, w przemyśle spożywczym, kosmetycznym oraz w technologii wzbogacania rud i kaolinu, a także przy autoklawowej metodzie wytapiania siarki [2–5]. Ponad 70% produkowanego tripolifosforanu sodu znajduje zastosowanie jako wypełniacz w produkcji środków czystości [6].

Wiodącymi producentami TPFS na świecie są firmy Rhodia, FMC, Albright&Wilson. Światowa zdolność produkcyjna TPFS wynosi ok. 4,8 mln ton rocznie [5]. Zapotrzebowanie na standardowy tripolifosforan sodu wzrasta w tempie 3% na rok [7]. Ze względu na problem eutrofizacji wód w wielu krajach europejskich, w Japonii i w znacznej części Stanów Zjednoczonych wprowadzono regulacje prawne dotyczące eliminowania lub ograniczenia stosowania fosforanów w nowoczesnych detergentach syntetycznych. Nowoczesne produkty ograniczają nadmierne stosowanie związków fosforu, a przez to zmniejszają ich negatywny wpływ na środowisko naturalne przy równoczesnych niższych kosztach produkcji [8, 9].

Fosforany w środkach piorących próbuje się zastępować zeolitami, jednak analizy LCA potwierdziły, że stosowanie tripolifosforanu sodu jest mniej szkodliwe dla środowiska naturalnego niż stosowanie zeolitów [6]. Badania przeprowadzone w Europejskim Centrum Badawczym Polifosforanów (CEEP) dotyczące wpływu emisji fosforanów w ściekach na eutrofizację wód powierzchniowych wykazały, że ilość fosforanów w ściekach z pralni wynosi zaledwie 10–20% wszystkich fosforanów emitowanych do środowiska [10].

Bezwodny tripolifosforan sodu występuje w dwóch odmianach krystalicznych określanych jako: Faza-I (odmiana wysokotemperaturowa) i Faza-II (odmiana niskotemperaturowa) [1, 11].

Surowcami stosowanymi do produkcji TPFS mogą być kwas fosforowy termiczny lub oczyszczony ekstrakcyjny kwas fosforowy, węglan sodu lub wodorotlenek sodu. Ekstrakcyjny kwas fosforowy ze względu na zanieczyszczenia nie może być stosowany bez uprzedniego oczyszczenia, ponieważ zanieczyszczenia obecne w stosowanym surowcu mają wpływ na przemianę Fazy-II do Fazy-I tripolifosforanu sodu w temperaturach kalcynacji poniżej 500°C. Obecność  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  sprzyja tworzeniu się Fazy-I w niższych niż 500°C temperaturach prażenia, natomiast obecność siarczanów hamuje przemianę fazową. W temperaturze prażenia 550°C wpływy te zanikają [12–14].

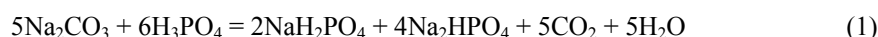
Produkcja tripolifosforanu sodu może odbywać się wg metody jednostopniowej lub dwustopniowej. W przemyśle TPFS otrzymuje się najczęściej metodą dwustopniową, w której roztwór ortofosforanów sodowych po wysuszeniu w suszarce rozpyłowej jest

poddawany kalcynacji w piecach obrotowych. W metodzie jednostopniowej proces suszenia i kalcynacji przeprowadza się w trakcie jednej operacji technologicznej.

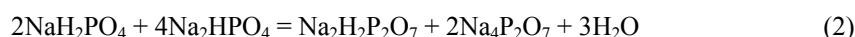
## 2. Podstawy procesu otrzymywania TPFS

Proces produkcji tripolifosforanu sodu składa się z dwóch części, tzw. mokrej i suchej. W części mokrej procesu następuje neutralizacja kwasu fosforowego węglanem lub wodorotlenkiem sodu, a w części suchej otrzymana w wyniku neutralizacji mieszanina ortofosforanów jest suszona i kalcynowana. Najczęściej do produkcji tripolifosforanu sodu stosowane są kwas fosforowy termiczny lub oczyszczony ekstrakcyjny i węglan sodu. Stosunek molowy  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  (tzw. TM) stosowanych surowców wynosi 1,67.

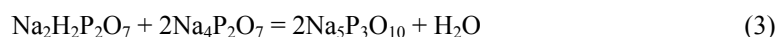
Pierwszym etapem produkcji TPFS jest proces neutralizacji kwasu fosforowego węglanem sodu lub wodorotlenkiem sodu, przebiegający według następującej reakcji [12, 13]



Otrzymane w wyniku neutralizacji sole dwuwodorofosforanu sodu i wodorofosforanu disodu ulegają podczas suszenia kondensacji do pirofosforanu sodu i kwaśnego pirofosforanu disodu zgodnie z poniższą reakcją [12, 13]



W części suchej procesu następuje kalcynacja otrzymanych soli zgodnie z równaniem [12, 13]



Reakcja zobojętnienia jest reakcją jonową, której szybkość rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Ze względów technicznych i z uwagi na silne pienienie się roztworu neutralizacja prowadzona jest w temperaturze od 80 do 90°C. Stopień zobojętnienia musi być ściśle kontrolowany, by zachować pożądany stosunek stechiometryczny stosowanych surowców. Przy wyższym stopniu zalkalizowania w końcowym produkcie wzrasta zawartość  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , natomiast przy niższym stopniu zobojętnienia może powstać  $\text{NaPO}_3$  [15].

Wysokiej czystości TPFS może być otrzymany przez neutralizację ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wodorotlenkiem sodu, usunięcie tworzących się osadów, a następnie odparowanie do suchości otrzymanego roztworu i kalcynację pozostałości po odparowaniu. Neutralizację przeprowadza się w temperaturze nieprzekraczającej 85°C, utrzymując produkt neutralizacji w temperaturze 70–85°C, przez co najmniej jedną godzinę przed oddzieleniem osadów. Wytrącone w wyniku neutralizacji zanieczyszczenia usuwane są na drodze filtracji, a roztwór fosforanu sodu otrzymany wyniku filtracji jest suszony. Kalcynacja przeprowadzana jest w temperaturze 400–500°C z wytworzeniem tripolifosforanu sodu [16].

Powstający w wyniku reakcji zobojętniania dwuwodorofosforan sodu  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  jest stabilny do temperatury 160°C, natomiast powyżej tej temperatury ulega dehydratacji do kwaśnego pirofosforanu sodu ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), który powyżej temperatury 250°C ulega kondensacji do  $(\text{NaPO}_3)_3$  i wysokocząsteczkowej odmiany soli Maddrella (forma niskotemperaturowa).

Kondensacja monowodorofosforanu disodu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  prowadzi do bezwodnego  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , który – wg różnych autorów – w zakresie temperatur 400–545°C występuje w trzech lub pięciu odmianach [11, 17].

Reakcja tworzenia się tripolifosforanu sodu zaczyna się w temperaturze 200–250°C, a dla celów technicznych odpowiednią szybkość osiąga się w temperaturze 350–400°C. W temperaturze powyżej 550°C TPFS zaczyna się topić, w wyniku czego następuje jego rozpad do  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{NaPO}_3$  [15].

W zależności od stosowanych parametrów suszenia i kalcynacji, tj. czasu i temperatury oraz proporcji użytego surowca, otrzymuje się produkty różniące się właściwościami fizykochemicznymi.

Zawartość Fazy-I i Fazy-II w kalcynowanym produkcie można regulować poprzez odpowiedni dobór temperatury procesu kalcynacji, w wyniku czego można otrzymać produkt końcowy zawierający w przeważającej ilości Fazę-I lub Fazę-II. Przemiana Fazy-II do Fazy-I zachodzi w temperaturze wyższej niż 450°C i nie zawsze jest kompletna. Bardzo trudno jest otrzymać jedną z faz, tak by nie była zanieczyszczona przynajmniej kilkoma procentami drugiej fazy oraz różnymi ilościami pirofosforanu tetrasodu i skryształizowanego metafosforanu sodu. W niektórych warunkach obecne są również znaczne ilości związków amorficznych [11].

Obie fazy krystalizują w układzie jednoskośnym, ale różnią się rozmiarami komórki elementarnej. Różnice w budowie obu faz powodują, że Faza-I w porównaniu z Fazą-II jest mniej stabilna w zetknięciu się ze środowiskiem wodnym. Ma znacznie większą szybkość rozpuszczania w wodzie, co jest przyczyną zbrylania się środków piorących. By temu zapobiec, stosowano TPFS z większą zawartością Fazy-II niż Fazy-I [11, 18].

Podczas rozpuszczania dwóch faz bezwodnych tripolifosforanu sodu w wodzie wydzielą się pewna ilość ciepła, a przy rozpuszczaniu sześciowodzianu roztwór się lekko schładza. Całkowita ilość ciepła rozpuszczania dla roztworów zawierających  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  wynosi 16,1 kcal/mol dla Fazy-I i 14,0 kcal/mol dla Fazy-II [11].

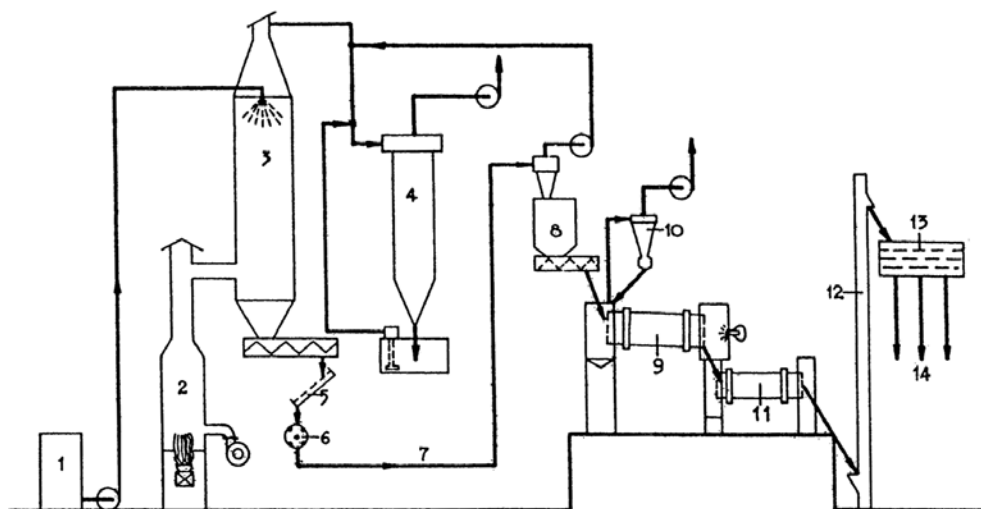
Dwie bezwodne formy tripolifosforanu sodu rozpuszczają się w sposób nieodwracalny w wodzie i wykazują wyraźnie wyższą rozpuszczalność niż uwodniony tripolifosforan sodu. Chociaż równowagowa rozpuszczalność dwóch form bezwodnych nie została zmierzona, minimalna rozpuszczalność została określona poprzez przygotowanie zawiesin tych form w wodzie i pomiar zmian stężenia rozpuszczonego  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  w czasie [11, 15].

### 3. Dwustopniowe metody produkcji TPFS

W przemyśle najczęściej polifosforany sodu otrzymuje się metodą dehydratacji dwustopniowej. Według metody dwustopniowej pierwszym etapem procesu jest neutralizacja kwasu fosforowego wodorotlenkiem lub węglanem sodu. W wyniku neutralizacji otrzymuje się roztwór wodny mieszaniny fosforanów sodowych o stosunku molowym  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 5:3$ . Kolejnym etapem jest suszenie mieszaniny fosforanów sodowych w suszarce rozpyłowej, a następnie kalcynacja, w wyniku której utworzone w trakcie suszenia pirofosforany sodu ulegają polikondensacji do tripolifosforanu sodu.

W Polsce pierwszą linię produkcyjną TPFS wg metody dwustopniowej o zdolności produkcyjnej 30 000 t/rok uruchomiono w 1968 r. w Zakładach Chemicznych „Wizów”. Produkcja odbywała się wg technologii opracowanej przez Instytut Chemii Nieorganicznej

w Gliwicach. W pierwszym etapie produkcji surowy ekstrakcyjny kwas fosforowy, zawierający 24–26%  $P_2O_5$ , neutralizowano sodą w celu otrzymania wodnej mieszaniny wodorofosforanu(V) disodu i diwodorofosforanu(V) sodu w stosunku molowym 1:2 [3].



Rys. 1. Dwustopniowa metoda produkcji TPFS metodą rozpyłowo piecową: 1 – zbiornik roztworu ortofosforanów, 2 – komora spalania, 3 – suszarka rozpyłowa, 4 – cyklon mokry, 5 – dozownik, 6 – młyn, 7 – układ transportu, 8 – zbiornik przejściowy, 9 – piec obrotowy, 10 – cyklon, 11 – chłodnik obrotowy, 12 – elewator, 13 – sita, 14 – ekspedycja produktu

Fig. 1. A two stage STTP production method using the spray dryer and rotary kiln: 1 – storage tank, 2 – combuster, 3 – spray dryer, 4 – wet cyclone, 5 – feeder, 6 – mill, 7 – transportation system, 8 – feed tank, 9 – rotary kiln, 10 – cyclone, 11 – drum cooler, 12 – elevator, 13 – screen, 14 – product expedition

W wyniku procesu ekstrakcji oddzielano zanieczyszczenia, pochodzące z surowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, od roztworu macierzystego. Filtrat suszono w suszarce rozpyłowej, a następnie kalcynowano w piecu obrotowym, natomiast osad pofiltracyjny składowano na składowisku odpadów. Modernizacja, pod koniec lat 90., węzła filtracji pozwoliła na wyeliminowanie składowania odpadów pofiltracyjnych i zastosowanie ich jako surowca do produkcji nawozów [3, 12, 14].

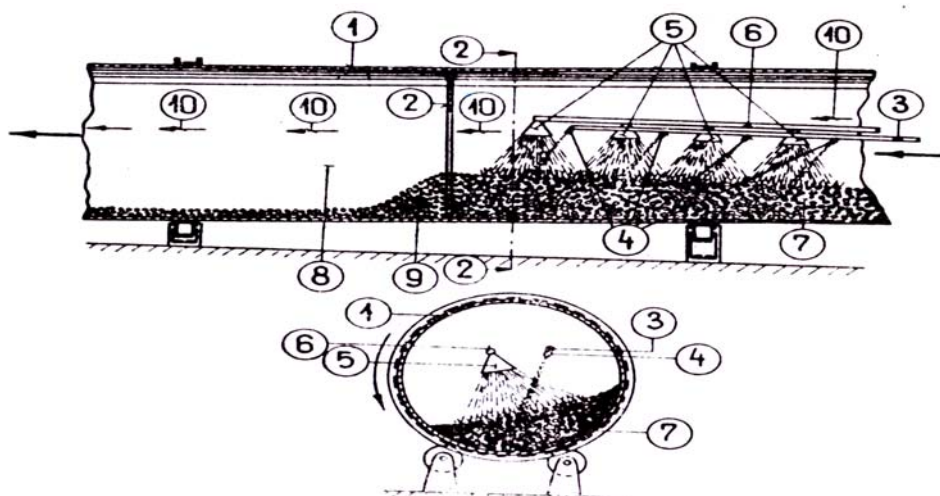
W 1981 roku uruchomiono drugą instalację, o zdolności produkcyjnej 40 000 t/rok, w Zakładach Chemicznych „Alwernia”. Zastosowanie kwasu fosforowego termicznego ułatwiło znacznie proces produkcji TPFS i wyeliminowało możliwość powstawania odpadów, jednak ograniczyło efektywność ekonomiczną z powodu drogiego surowca. Wdrożona technologia umożliwiła produkcję TPFS zarówno w gatunku pylistym, jak i granulowanym, przy zróżnicowanej zawartości faz krystalicznych. Z czasem instalacja została zmodernizowana, uruchomiono produkcję uwodnionego TPFS  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$  oraz zastosowano drugi kalcynator pracujący w układzie przeciwwądowym i oczyszczanie spalin z kalcynatora na filtrach workowych. W rezultacie produkcję TPFS w Zakładach Chemicznych „Alwernia” zwiększono do 50 000 t/rok [3, 12, 14].

Instalacje przemysłowe do produkcji TPFS mają najczęściej oddzielne węzły suszenia i kalcynacji. Stosowane są zróżnicowane rozwiązania techniczne i technologiczne, zwłaszcza w węzle suszenia, takie jak współprądowy, przeciwpłądowy czy mieszany układ przepływu mediów grzejnych i rozpylanych surowców. Do rozpylania stosowane są dysze pneumatyczne lub ciśnieniowe oraz dyski obrotowe, co przyczynia się do dużego zróżnicowania wielkości ziaren produktu suszenia, ich kształtu i wytrzymałości na kruszenie [15].

Metody dwustopniowe są stosowane przez firmy Krebs, Lurgi, Montecatini charakteryzują się małą energochłonnością oraz zwartością instalacji [3]. Na rysunku 1 przedstawiono schemat produkcji TPFS metodą dwustopniową.

#### 4. Jednostopniowe metody produkcji TPFS

W metodach jednostopniowych suszenie i kalcynacja mieszaniny ortofosforanów sodu odbywa się w jednej operacji technologicznej. W skali przemysłowej proces jednostopniowy może być realizowany w piecach obrotowych, w złożu fluidalnym lub w wieży rozpyłowej. Stosowane metody produkcji pozwalają na regulację ciężaru nasypowego oraz zawartości Fazy I i II w końcowym produkcie [3].

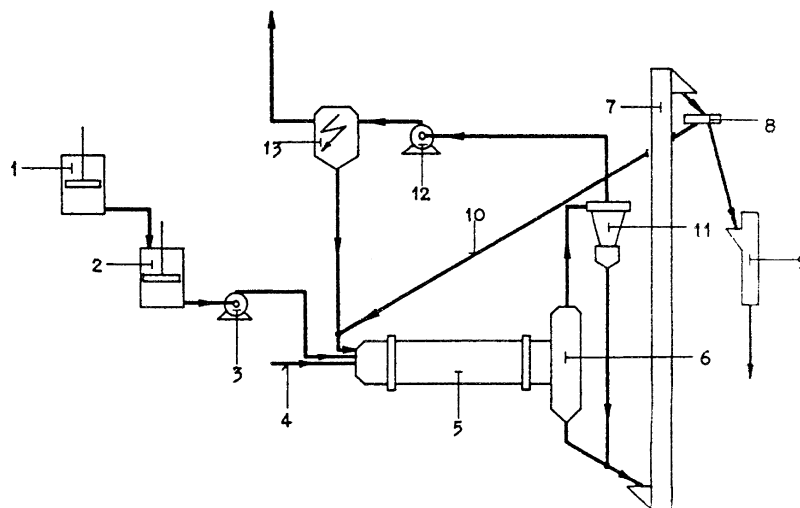


Rys. 2. Jednostopniowa metoda produkcji TPFS w piecu obrotowym wg Kinga [4, 19]: 1 – piec obrotowy, 2 – przegroda pierścieniowa, 3 – przewód podający roztwór, 4 – dysze, 5 – palniki, 6 – przewód paliwowy, 7, 9 – złożo cząstek suszonych i kalcynowanych, 8 – strefa kalcynowania, 10 – strumień powietrza przechodzący przez piec

Fig. 2. One stage STPP production method in the rotary calciner by King [4, 19]: 1 – rotary kiln, 2 – annular partition, 3 – supply conduit of solution, 4 – nozzles, 5 – burners, 6 – fuel pipe, 7 – bed particles dried and calcined, 8 – calcining zone, 10 – air stream flow through furnace

Proces produkcji tripolifosforanu sodu metodą jednostopniową początkowo realizowano wg metody C. Kinga z użyciem cylindrycznego pieca obrotowego przedzielonego pierścieniową przegrodą na dwie części. W pierwszej części pieca roztwór ortofosforanów sodowych doprowadzony za pomocą dysz ulega odparowaniu, tworząc złożo w postaci mieszaniny drobnych zlepionych cząstek. Nadmiar materiału złoża w czasie obrotu pieca przesypuje się przez pierścieniową przegrodę do drugiej części pieca, w której następuje kalcynacja do tripolifosforanu sodu. Równoległe z wprowadzaniem roztworu ortofosforanów sodu przewodem doprowadzany jest olej lub gaz stosowany jako paliwo. Temperatura złoża regulowana jest przez współprądowy przepływ powietrza. Całkowity czas procesów suszenia i kalcynacji w piecu wynosi ok. 1 h. Na rysunku 2 przedstawiono piec obrotowy stosowany do otrzymywania TPFS metodą jednostopniową [4, 20].

Firmy Progil, Piesteritz, Saint-Gobain stosują metodę jednostopniową, której schemat technologiczny przedstawiono na rys. 3. Według tej metody można otrzymać produkt o bardzo wysokiej zawartości TPFS, przy podwyższonym ciężarze nasypowym i odpowiedniej granulacji. Roztwór ortofosforanów otrzymany w wyniku neutralizacji miesza się z recykulowanym produktem i kieruje do pieca obrotowego, do którego doprowadzany jest we współprądzie gaz ziemny [3].

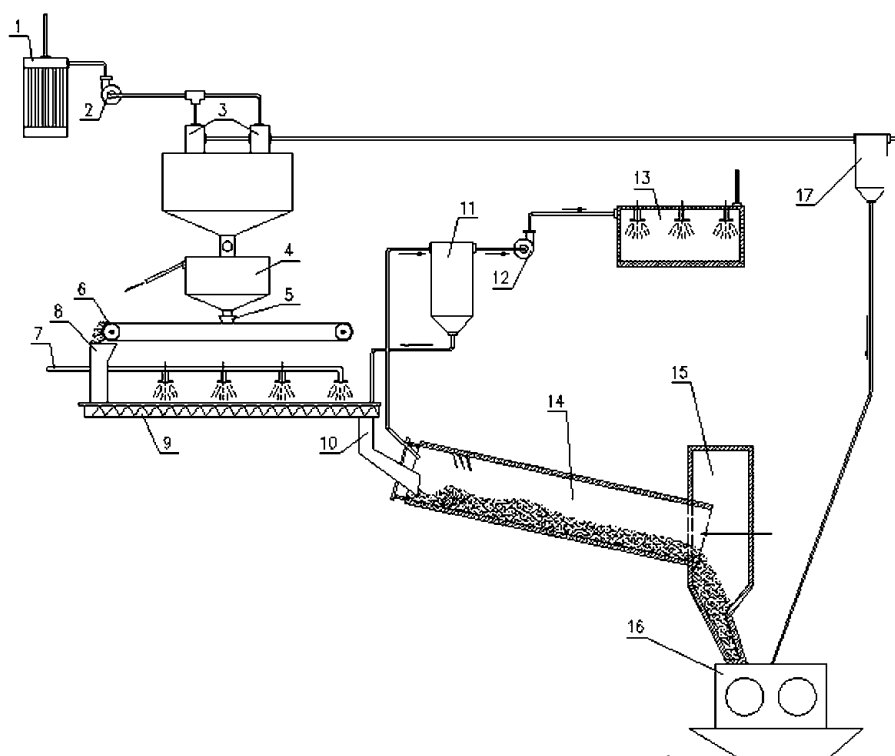


Rys. 3. Jednostopniowa metoda produkcji TPFS w piecu obrotowym stosowana w VEB Stickstoffwerk Piesteritz: 1, 2 – neutralizatory, 3 – pompy, 4 – doprowadzenie gazu ziemnego, 5 – piec obrotowy, 6 – komora wylotowa, 7 – elewator, 8 – przesiewacz obrotowy, 9 – młyn rętowy, 10 – zawracany produkt, 11 – cyklon suchy, 12 – wentylator, 13 – elektrofiltr

Fig. 3. One stage STPP production method in the rotary calciner used in VEB Stickstoffwerk Piesteritz: 1, 2 – neutralisation tanks, 3 – pump, 4 – natural gas input, 5 – rotary kiln, 6 – output chamber, 7 – elevator, 8 – rotary feed table, 9 – rod mill, 10 – recycled product, 11 – cyclone, 12 – fan, 13 – electro-filter

Firma Saint-Gobain stosuje proces produkcji TPFS metodą jednostopniową z cyrkulacją wytworzonego produktu. Produkt cyrkulowany dostarczany jest do mieszalnika, gdzie mieszany jest z wodnym roztworem ortofosforanów sodowych, a następnie wprowadzany jest

przez lej do pieca obrotowego nachylonego pod odpowiednim kątem. W piecu następuje proces suszenia i kalcynacji. Do pieca w przeciwnym kierunku są doprowadzane gazy grzewcze. Czas przebywania mieszaniny w piecu wynosi 1–1,5 h. Z pieca produkt jest doprowadzany do młyna, a następnie do rozdzielacza, gdzie jest rozdzielany na cząstki różnej wielkości. Większe cząstki produktu są zwracane do młyna, drobniejsze są kierowane do cyklonów. Z cyklonów część materiału jest doprowadzana do magazynu, a część jest kierowana do mieszalnika. Stosunek produktu odbieranego do zwracanego wynosi 1:2,5. Produkt otrzymany zawiera do 98% TPFS [20].



Rys. 4. Jednostopniowa metoda produkcji TPFS firmy Saint-Gobain [20]: 1 – filtr, 2 – wentylator, 3 – cyklon, 4 – zbiornik, 5 – lej, 6 – przenośnik, 7 – dystrybutor roztworu ortofosforanów, 8 – zsyp, 9 – mieszalnik, 10 – lej, 11 – cyklon, 12 – wentylator, 13 – aparat myjący, 14 – kalcynator, 15 – zbiornik, 16 – młyn, 17 – separator

Fig. 4. Production of sodium tripolyphosphate using one-stage method: 1 – filter, 2 – blower, 3 – cyclones, 4 – tank, 5 – funnel, 6 – conveyor, 7 – distributor, 8 – hopper, 9 – mixer, 10 – funnel, 11 – cyclone, 12 – blower, 13 – washing apparatus, 14 – calciner, 15 – tank, 16 – mill, 17 – separator

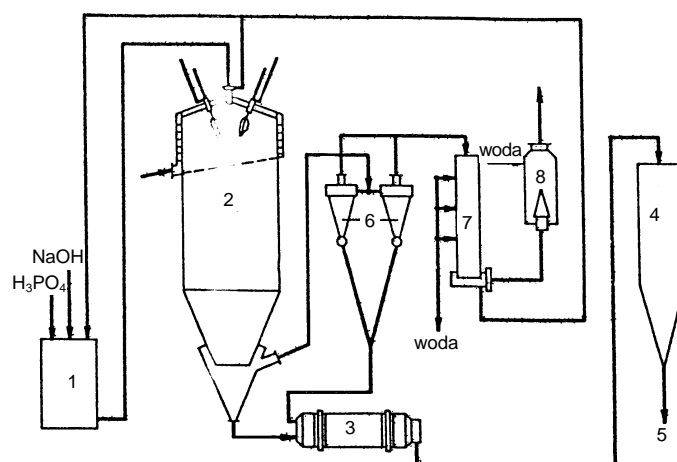
Suszenie i kalcynacja w złożu fluidalnym jest kolejnym sposobem realizacji jedno-stopniowej metody produkcji TPFS. Procesy suszenia i kalcynacji TPFS w warstwie sfluidyzowanej pozwalają otrzymać produkt o regulowanej zawartości Fazy-I i II oraz o różnym ciężarze nasypowym [3]. Warstwa sfluidyzowana ma temperaturę 200–600°C



i jest tworzona przez gazy grzewcze przepływające w przeciwnym kierunku. Produkt o większym ciężarze nasypowym można uzyskać przez wprowadzenie wyjściowej mieszaniny fosforanów w warstwę sfluidyzowaną w postaci roztworu oraz przez zwiększenie czasu przebywania substancji w warstwie, głównie w wyższych temperaturach.

Proces jednostopniowego suszenia i kalcynacji w złożu sfluidyzowanym może być prowadzony okresowo lub jako proces ciągły w pojedynczym złożu sfluidyzowanym, albo jako proces ciągły wielostopniowy z zastosowaniem kilku reaktorów.

Instalację jednostopniowej metody produkcji tripolifosforanu sodu stosowanej przez zachodniemiecką firmę Knapsack AG przedstawiono na rys. 5. W tej metodzie suszenie i kalcynacja mieszaniny ortofosforanów odbywają się w suszarni rozpyłowej. Roztwór ortofosforanów rozpylany jest w górnej części suszarki rozpyłowej za pomocą sprężonego powietrza lub pary wodnej. W dolnej części wieży rozpyłowej gromadzi się znaczna część TPFS. Drobniejsze cząstki produktu oddzielane są od gazów wylotowych w cyklonach i kierowane z pozostałą częścią produktu z suszarki do chłodnika obrotowego gdzie następuje chłodzenie. W wytwarzanym produkcie można regulować uziarnienie oraz zawartość faz TPFS, natomiast wadą jest dość niski ciężar nasypowy [3].



Rys. 5. Jednostopniowa metoda rozpyłowa produkcji TPFS stosowana przez Knapsack AG: 1 – zbiornik roztworu ortofosforanów, 2 – suszarka rozpyłowa, 3 – chłodnik obrotowy, 4 – zbiornik produktu, 5 – produkt, 6 – cyklon suchy, 7 – cyklon mokry, 8 – wieża absorpcyjna

Fig. 5. One stage spray method of the STPP production used by Knapsack AG: 1 – orthophosphate solution storage tank, 2 – spray dryer, 3 – drum cooler, 4 – products tank, 5 – products output, 6 – cyclone, 7 – condenser, 8 – washing tower

Według danych zamieszczonych w literaturze przedmiotu temperatura gazów suszących na wlocie do suszarki powinna wynosić od 350 do 400°C, a na wylocie 120–140°C. Dla pełniejszej przemiany ortofosforanów w formę trójpolifosforanową i obniżenia w produkcji zawartości  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{NaPO}_3$  wiele patentów zaleca stosowanie przed suszeniem roztworu dodatku substancji, które spełniają rolę katalizatora. Jako katalizatory mogą być stosowane, w ilości od 0,5 do 1,0% w stosunku do produktu, azotan amonowy, mocznik, guanidyna lub dodatek do 5% tripolifosforanu sodu [15].

## 5. Podsumowanie

Skondensowane fosforany, głównie tripolifosforan sodu ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), należą do podstawowych wypełniaczy aktywnych produktów chemii gospodarczej, tj. nowoczesnych środków myjących i piorących zwanych detergentami. Ich zawartość we wspomnianych produktach waha się od kilku do kilkudziesięciu procent. Ze względu na problem eutrofizacji wód w wielu krajach wprowadzono regulacje prawne dotyczące eliminowania lub ograniczania stosowania fosforanów w nowoczesnych detergentach syntetycznych.

TPFS może być produkowany metodą jedno- lub dwustopniową. Podstawowym surowcem stosowanym do produkcji tripolifosforanu sodu jest kwas fosforowy ekstrakcyjny lub termiczny. O rodzaju stosowanego kwasu fosforowego decydują względy ekonomiczno-gospodarcze.

Aktualny rozwój i wzrost produkcji TPFS zależą głównie od rozwoju produkcji detergentów, tempa wprowadzania na rynek światowy zamienników TPFS oraz od skali wprowadzenia ograniczeń zawartości fosforu w detergentach.

## Literatura

- [1] Toy A.D.E., *The Chemistry of Phosphorus*, Vol. 3, Stauffer Chemical Company, New York 1973.
- [2] Kowalski Z., *Produkcja soli fosforowych z kwasu fosforowego termicznego*, Chemik 11, 1984, 311-313.
- [3] Machej J., Trefler U., Kowalski Z., *Tendencje rozwojowe produkcji tripolifosforanu sodowego*, Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej 25, Wrocław 1983, 85.
- [4] Jędrzejowska I., *Otrzymywanie trójpolifosforanu sodowego metodą jednostopniowego suszenia i kalcynacji*, Chemik 10, 1973, 371-376.
- [5] Wzorek Z., *Własności użytkowe tripolifosforanu sodu*, Czasopismo Techniczne, z. 3-Ch/2002, Wyd. PK, 67-73.
- [6] Banach M., Kowalski Z., *Właściwości i produkcja tripolifosforanu sodu stosowanego w środkach czystości*, Czasopismo Techniczne, z. 1-Ch/2007, Wyd. PK, 67-73.
- [7] Chemical Week 163, nr 4, 2001, 32.
- [8] Różańska M., Linkiewicz K., *Nowoczesne środki piorące*, Przemysł Chemiczny 78/5, 1999, 168.
- [9] Cechnicki J., Podkowińska H., *Tendencje rozwojowe w przemyśle środków piorących w latach dziewięćdziesiątych*, Przemysł Chemiczny 9, 1996, 323-325.
- [10] Chemical Market Reporter 259, nr 24, 2001, 5.
- [11] Van Wazer J.R., *Phosphorus and Its Compounds*, Vol. 1, Interscience Publishers, New York 1958.
- [12] 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.

- [13] Kijkowska R., Kowalski Z., Wzorek Z., Pawłowska-Kozińska D., *Otrzymywanie tripolifosforanu sodu (TPFS) z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego produkowanego z apatytu Kola oraz z przemysłowego roztworu fosforanów sodu*, Przemysł Chemiczny 8–9, 2006, 837-839.
- [14] Kijkowska R., Pawłowska-Kozińska D., Wzorek Z., Kowalski Z., Mazanek C., Jodko M., Cholewka E., Zuber J., *Wpływ zanieczyszczeń zawartych w kwasie fosforowym na skład fazowy i parametry technologiczne otrzymywania skondensowanych soli fosforowych zwłaszcza TPFS (trójpolifosforanu sodowego)*, Projekt badawczy nr 7 T09B 089 20, Kraków 2003, praca niepublikowana.
- [15] Synowiec J., *Instalacja doświadczalno-produkcyjna do wytwarzania trójpolifosforanu sodowego*, Przemysł Chemiczny 47/2, 1968, 68-72.
- [16] Pat. US 4146575 (1979).
- [17] Grzmil B., *Niskoodpadowe procesy kompleksowego wytwarzania produktów nawozowych o regulowanej rozpuszczalności*, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Instytutu Technologii Nieorganicznej, Wydawnictwo Uczelniane PSz, Szczecin 1998.
- [18] Trefler B., *Degradacja trójpolifosforanu sodowego w środkach piorących*, Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej 36, 1989, 19.
- [19] Pat. US 2419147 (1947).
- [20] Pat. US 619171 (1961).