

CHEMIA

CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
CHEMISTRY

WYDAWNICTWO
POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-Ch/2009

ZESZYT 4

ROK 106

ISSUE 4

YEAR 106

AGNIESZKA MAKARA, ZBIGNIEW WZOREK, MARCIN BANACH*

PIROFOSFORANY SODU – WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE, ZASTOSOWANIE I METODY PRODUKCJI

SODIUM PYROPHOSPHATES – PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES, APPLICATIONS AND PRODUCTION METHODS

Streszczenie

Pirofosforany sodu są związkami należącymi do nieorganicznych fosforanów skondensowanych. Ze względu na wiele korzystnych cech odgrywają ważną rolę w różnych gałęziach przemysłu. W artykule omówiono właściwości fizykochemiczne, zastosowanie oraz metody produkcji najważniejszych pirofosforanów sodu.

Słowa kluczowe: pirofosforan sodu, zastosowanie, właściwości fizykochemiczne

Abstract

Sodium pyrophosphates are compounds which belong to inorganic condensed phosphates. Due to a number of beneficial properties, they play a significant role in various fields of industry. The article presents the chemical and physical properties, applications and production methods of some major sodium pyrophosphates.

Keywords: sodium pyrophosphate, application, physical and chemical properties

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

1. Wstęp

Pirofosforany sodu są nieorganicznymi fosforanami skondensowanymi, do których zalicza się następujące sole: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$. Najważniejsze znaczenie przemysłowe mają: czterosodowy pirofosforan sodu zwany obojętnym pirofosforanem ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) oraz diwodorofosforan disodu ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), czyli tzw. kwaśny pirofosforan [1, 2].

Kwaśny i obojętny pirofosforan sodu wykazują wiele korzystnych właściwości, dzięki którym znajdują zastosowanie głównie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym. Wykorzystanie pirofosforanów sodu w przemyśle spożywczym sprawia, że muszą one odpowiadać wysokim wymaganiom jakościowym obejmującym zawartość metali ciężkich i innych zanieczyszczeń, zawartość i udział procentowy różnych rodzajów fosforanów w produkcji oraz uziarnienie i ciężar usypowy [3, 4].

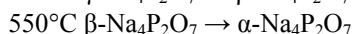
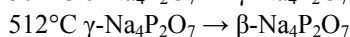
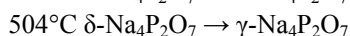
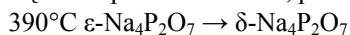
W Polsce pirofosforany sodu wytwarzane były w Zakładach Chemicznych „Alwernia” i „Wizów”. Obecnie produkcja realizowana jest tylko w Alwerni, gdzie od 1983 r. kwaśny i obojętny pirofosforan sodu wytwarzany był z okresowym wykorzystaniem instalacji do produkcji tripolifosforanu sodu (TPFS). Od 1993 roku fosforany spożywcze wytwarzane są metodą rozpyłowo-pieczową na oddzielnej instalacji.

2. Struktura pirofosforanów sodu

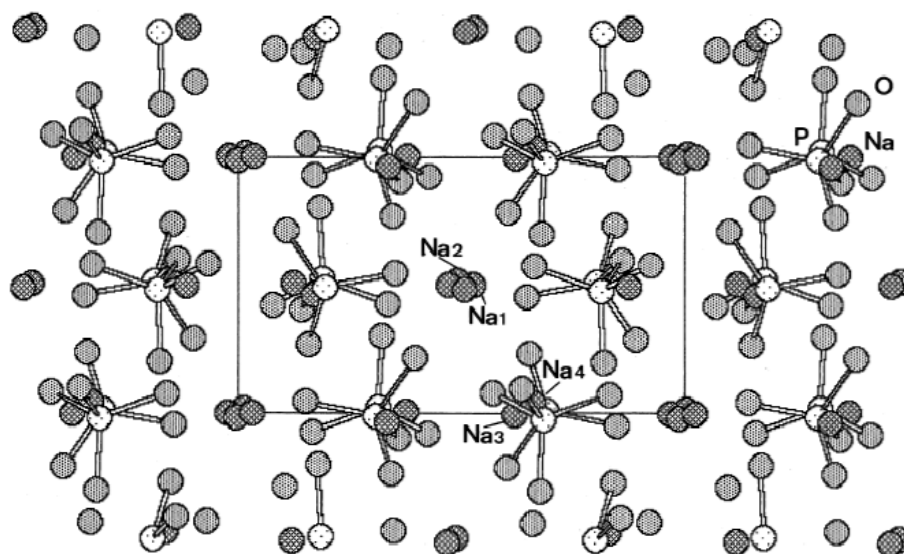
Ustalona na podstawie analizy rentgenograficznej struktura anionu pirofosforanowego składa się z dwóch tetraedrów PO_4 połączonych ze sobą wspólnym mostkiem tlenowym. Kąt pomiędzy wiązaniami P–O–P jest różny w zależności od rodzaju pirofosforanu metalu. Większość krystalicznych soli ma zgięty nieliniowy układ. Pirofosforany wykazują tendencję do występowania w różnych fazach polimorficznych, co może być spowodowane trzema rodzajami uporządkowania struktury [1]:

- liniowe ułożenie jonów, w którym kąt P–O–P jest równy 180° ,
- nieliniowe ułożenie jonów, gdzie kąt P–O–P jest mniejszy od 180° ,
- statystycznie liniowe ułożenie jonów wydzielone z odpowiednich układów o nieliniowych jonach (kąt P–O–P dla $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 144^\circ$ i dla $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 180^\circ$).

Chociaż pirofosforan sodu był przedmiotem wielu badań, jego przemiany fazowe nie zostały jeszcze w pełni poznane. Do lat 70. XX wieku uważano, że $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ może występować w postaci co najmniej sześciu różnych faz polimorficznych. Zróżnicowanie w przemianach fazowych pirofosforanu sodu występuje, począwszy od temperatury pokojowej, aż do 600°C [5–7]. Leung i Calvo rozwiązali problem związany ze strukturą fazy niskotemperaturowej $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, twierdząc, że jest to struktura ortorombiczna i podali pozycję atomów. Zaproponowano tylko pięć polimorficznych struktur i odkryto przemianę fazy β/α w temperaturze 565°C zamiast 550°C . Według najnowszych badań $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, zanim stopi się w temperaturze 995°C , przechodzi kilka następujących transformacji fazowych [5, 8]:



Struktura ϵ - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, stabilna w temperaturze pokojowej, jest znana jako heksagonalna z parametrami sieci przestrzennej $a = b = 10,79\text{\AA}$ i $c = 13,49\text{\AA}$ lub ortorombiczna (grupa przestrzeni $P2_12_12_1$ z $a = 9,367\text{\AA}$, $b = 5,390\text{\AA}$, $c = 13,480\text{\AA}$). Struktury pozostałych faz pirofosforanu sodu nie są do końca znane. Nie ustalono struktury dla fazy β - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [5].

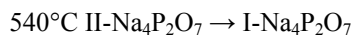
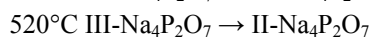
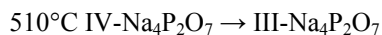
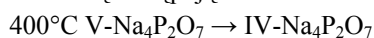


Rys. 1. Zaproponowana struktura ϵ -fazy pirofosforanu sodu [5]

Fig. 1. Projection for the structure of ϵ -phase sodium pyrophosphate [5]

Strukturę dla fazy ϵ - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ przedstawiono na rys. 1. W fazie ϵ grupy P_2O_7 tworzą strukturę sztywnego szkieletu i składają się z dwóch tetraedrów połączonych za pomocą mostka tlenowego. Atomy sodu oznaczone jako Na_3 i Na_4 są zlokalizowane blisko wiązań P–O anionów $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Dwa pozostałe atomy sodu Na_1 i Na_2 są umieszczone w quasi-liniowych przestrzeniach wewnątrz sieci grup P_2O_7 i są relatywnie wolne [5].

Drugą propozycję dotyczącą transformacji przemian fazowych podał Farr, oznaczając fazy pirofosforanu sodu jako V, IV, III, II i I. Według Farra przemiany pirofosforanu zachodzą następująco:



Struktura polimorficzna i przemiany fazowe $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ były badane z użyciem różnych technik. Dopiero zastosowanie spektroskopii ramanowskiej, przewodnictwa jonowego oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) pozwala najlepiej zrozumieć transformacje fazowe i ich sekwencje [6, 9].

3. Właściwości fizykochemiczne i zastosowanie pirofosforanów sodu

Tabela 1

Właściwości fizykochemiczne $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ i $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [10]

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	
Masa cząsteczkowa	265,91 g/mol
Postać	drobnokrystaliczna substancja o barwie białej
Gęstość w temp. 20°C	2,534 kg/dm ³
Temperatura topnienia	880°C
Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C	6,61g w 100cm ³ H ₂ O
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
Masa cząsteczkowa	221,97 g/mol
Postać	proszek o barwie białej
Temperatura topnienia	250°C
Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C	13,6g w 100cm ³ H ₂ O

Pirofosforany sodu ze względu na szeroki zakres właściwości znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu. Zdolność do wiązania jonów wapnia i magnezu sprawia, że pirofosforan sodu jest środkiem zmiękczającym wodę i jest składnikiem mydeł. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ stosowany jest z tripolifosforanem sodu do produkcji detergentów [1, 11]. Pirofosforany są dodawane do środków do czyszczenia zębów i płynów do płukania ust w celu zapobiegania powstawaniu kamienia nazębnego. W tym wypadku pirofosforan sodu pełni rolę inhibitora wzrostu kryształów, który utrudnia zwapnianie płytki nazębnej przez ślinę [12, 13].

W przemyśle spożywczym w technologii serów topionych fosforany sodowe pełnią funkcję topników. W praktyce do topienia stosuje się nie pojedyncze sole, lecz gotowe wieloskładnikowe preparaty handlowe, będące mieszaniną różnych „soli emulgujących”. Ilość dodawanych topników zależy od rodzaju surowca i z reguły nie przekracza 3%. Rodzaj stosowanej „soli emulgującej” wpływa również na wartość pH masy serowej, gdyż jedną z funkcji topników jest stabilizacja i korygowanie pH sera [14].

W przemyśle mięsnym użycie fosforanów sodu powoduje polepszenie soczystości i kruchości mięsa, zwiększenie trwałości, polepszenie jakości mikrobiologicznej, stabilizację kształtu produktu oraz wpływa korzystnie na barwę mięsa. Fosforany szczególną rolę pełnią w dietetycznych produktach nisko solonych, gdyż ich dodatek w ilości 0,35–0,5% powoduje, że zawartość soli w produktach może być zmniejszona z 2,5% do 1,5% [15, 16]. Rozpuszczalne pirofosforany sodu są również dodawane do dostępnej w handlu gotowanej lub zapiekanej karmy dla zwierząt w celu zapobiegania lub zmniejszenia powstawania kamienia nazębnego u udomowionych kotów i psów [12]. Zdolność konserwowania żywności soli fosforanowych przejawia się w sekwestracji metali ciężkich znajdujących się w żywności, katalizujących reakcje utleniania niezbędne do rozwoju mikroorganizmów [3, 17].

W przemyśle spożywczym głównie kwaśny pirofosforan sodu stosowany jest jako środek regulujący proces pieczenia [3, 18]. Pirofosforan sodu jest również wykorzystywany do odbarwiania makulatury i farbowania odzieży, a także przy wyrobie gumy syntetycznej i czyszczeniu drewna [19].

4. Otrzymywanie pirofosforanów sodu

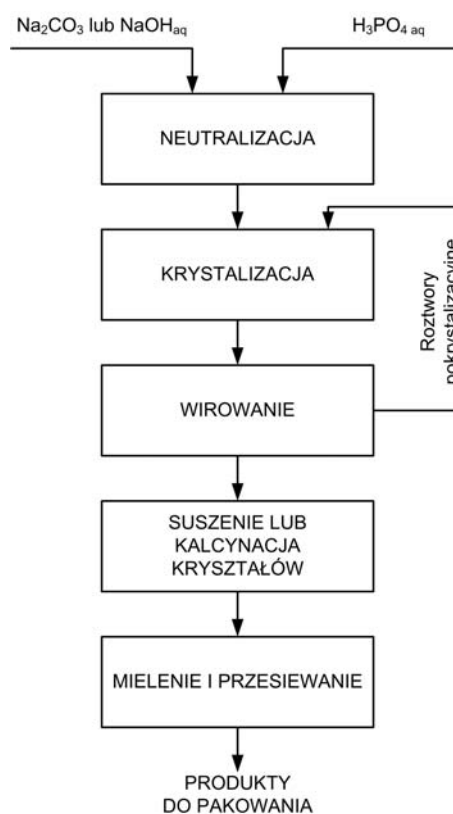
Bezwodny pirofosforan sodu może być otrzymany poprzez dehydratację wodorofosforanu disodu (Na_2HPO_4) w temperaturze 500°C w czasie 5 h. Badania termogravimetryczne wskazują, że właściwa kondensacja pirofosforanu czterosodowego zachodzi w temperaturze $330\text{--}340^\circ\text{C}$. Kwaśny pirofosforan sodu można otrzymać z diwodorofosforanu sodu przez ogrzewanie w temperaturze 210°C przez 12 h [1].

Obojętny i kwaśny pirofosforan sodu są solami kwasu ortodifosforowego ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) zwanego dawniej pirofosforowym. Soli, w których nieparzysta liczba atomów wodoru w kwasie ortodifosforowym jest podstawiona metalami, bezpośrednio nie udaje się otrzymać [20].

Pirofosforan trisodu można uzyskać przez zakwaszenie kwasem solnym wodnego roztworu $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. W temperaturze poniżej 35°C następuje krystalizacja i po oddzieleniu NaCl produktem jest $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Monohydrat $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ można otrzymać w roztworze w temperaturze ok. 30°C , a jego ogrzewanie w temperaturze 150°C w czasie doby prowadzi do otrzymania formy bezwodnej [1].

Na skalę handlową do produkcji fosforanów sodu stosowane są dwie metody produkcji. Według jednej z nich wykryształizowana z roztworów wodnych mieszanina ortofosforanów sodu po oddzieleniu od roztworów na drodze wirowania jest suszona lub kalcynowana w piecu obrotowym. Metodą tą produkowano mono- i difosforan sodu oraz kwaśny pirofosforan sodu (rys. 2). Dehydratacja fosforanu jednosodowego jest trudnym procesem, gdyż w temperaturze ok. 250°C $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ szybko rozkłada się do metafosforanów sodowych [3, 21].

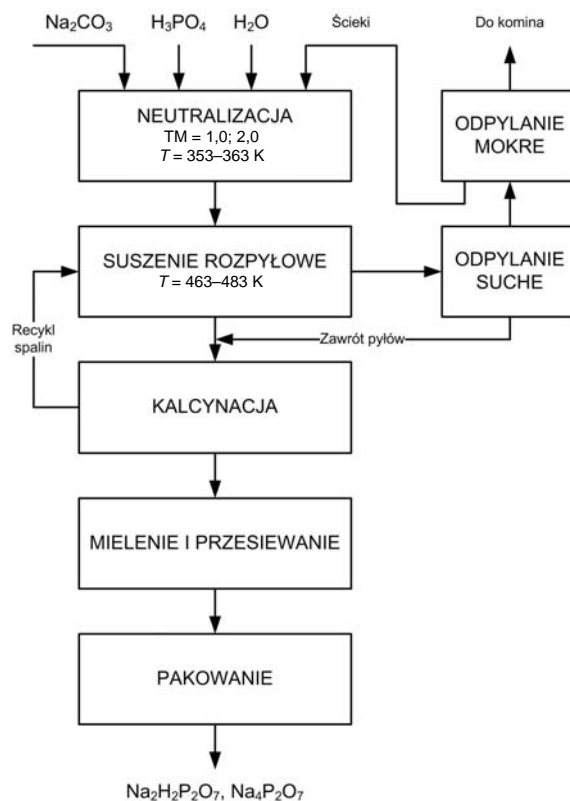
W drugiej metodzie mieszanina ortofosforanów sodu, otrzymana w wyniku neutralizacji kwasu fosforowego węglanem lub wodorotlenkiem sodu, jest poddawana dwustopniowej dehydratacji w suszarce rozpyłowej i następnie kalcynacji. Na rysunku 3 przedstawiono schemat produkcji fosforanów sodu, pokazując różnice w parametrach procesów technologicznych. W wypadku otrzymywania $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ temperatury suszenia i kalcynacji są praktycznie takie same jak przy produkcji TPFS, ale stosunek stechiometryczny Na/P,



Rys. 2. Schemat procesu produkcji soli fosforowych metodą krystalizacji

Fig. 2. Flow sheet of the production process of salts phosphates using crystallization method

tw. TM, jest znacznie wyższy (1,95–2,0). W procesie otrzymywania $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ TM wynosi 1,0, a temperatura kalcynacji 480–500 K. Wysoką jakość fosforanów spożywczych zapewnia się także, stosując najwyższej jakości surowce, takie jak termiczny kwas fosforowy o jakości spożywczej czy też wodorotlenek sodu w gatunku „S” [3, 4].



Rys. 3. Schemat produkcji fosforanów sodu metodą dwustopniową (temperatury kalcynacji: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $T = 480\text{--}500$ K, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $T = 620\text{--}633$ K)

Rys. 3. Flow sheet of the production of sodium phosphates using two-stage method (calcination temperatures: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $T = 480\text{--}500$ K, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $T = 620\text{--}633$ K)

5. Podsumowanie

Pirofosforany sodu ze względu na wiele korzystnych właściwości użytkowych odgrywają ważną rolę w różnych dziedzinach przemysłu. Zastosowanie ich w przemyśle spożywczym sprawia, że muszą spełniać odpowiednie wymagania jakościowe dotyczące m.in. zawartości metali ciężkich i innych zanieczyszczeń. Poszukiwanie nowych rozwiązań dotyczących metod produkcji soli fosforowych jest inwestycją umożliwiającą otrzymanie produktu o korzystniejszych parametrach jakościowych.

Literatura

- [1] Toy A.D.E., *The Chemistry of Phosphorus*, Vol. 3, Stauffer Chemical Company, New York 1973.
- [2] Van Wazer J.R., *Phosphorus and Its Compounds*, Vol. 1, Interscience Publishers, New York 1958.
- [3] Kowalski Z., *Produkcja soli fosforowych z kwasu fosforowego termicznego*, Chemik 11, 1984, 311-313.
- [4] 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.
- [5] Villain S., Nigrelli E., Nihoul G., *Ionic conductivity of pure sodium pyrophosphate $Na_4P_2O_7$* , Solid State Ionics 116, 1, 1999, 73-83.
- [6] Gangadharan R., Kalaiselvi J., Shanmukaraj D., Palanivel B., Mohan S., Murugan R., *Ionic conductivity and Raman investigations on the phase transformations of $Na_4P_2O_7$* , Journal of Alloys and Compounds 340, 1-2, 2002, 95-100.
- [7] Grzmil B., *Niskoodpadowe procesy kompleksowego wytwarzania produktów nawozowych o regulowanej rozpuszczalności*, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Instytutu Technologii Nieorganicznej, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1998.
- [8] Leung K.Y., Calvo C., *The Structure of $Na_4P_2O_7$ at 22 °C*, Canadian Journal of Chemistry 50, 16, 1972, 2519-2526.
- [9] De Jager H.J., Prinsloo L.C., *The dehydration of phosphates monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy*, Termochimica Acta 376, 2, 2001, 187-196.
- [10] www.alwernia.com.pl.
- [11] Janota J., Hull H.H., *The function of tetrasodium pyrophosphate in soap mixtures*, Journal of the American Oil Chemist's Society 17, 5, 1940, 96-100.
- [12] Patent PL 192258 B1 (2006).
- [13] White D.J., Gerlach R.W., *Anticalculus Effects of a Novel, Dual-Phase Polypyrophosphate Dentifrice: Chemical Basis, Mechanism and Clinical Response*, The Journal of Contemporary Dental Practice 1, 4, 2000.
- [14] Kycia K., *Czynniki kształtujące teksturę serów topionych*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość 3, 58, 2008, 5-17.
- [15] Cichy B., Folek S., Makała H., *Potassium multiphosphates for food processing*, Polish Journal of Chemical Technology 9, 3, 2007, 86-90.
- [16] Belgin Erdogdu S., Erdogdu F., Ibrahim Ekiz H., *Influence of sodium tripolyphosphate (STP) treatment and cooking time on cook losses and textural properties of red meats*, Journal of Food Process Engineering 30, 6, 2007, 685-700.
- [17] Lihono M.A., Mendonca A.F., Dickson J.S., Dixon P.M., *Influence of sodium pyrophosphate on thermal inactivation of *Listeria monocytogenes* in pork slurry and ground pork*, Food Microbiology 18, 3, 2001, 269-276.

- [18] 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.
- [19] Lewis R.J., Hawley G.G., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, Edition 14, 2002.
- [20] Bielański A., *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, t. 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [21] Patent PL 142168 (1988).