

Effect of potassium raw material and the K_2O/P_2O_5 molar ratio on the conversion of orthophosphates to potassium polyphosphates

Wpływ surowca potasowego oraz stosunku molowego K_2O/P_2O_5 na proces przemiany ortofosforanów do polifosforanów potasu



DOI: 10.15199/62.2025.6.1

A method for the synthesis of potassium polyphosphates based on a reaction mixt. contg. K_2CO_3 and KOH was developed. The limiting molar concns. of the reagents were detd., make it possible to obtain polyphosphates that meet the qual. requirements for food additives while maintaining a short thermal transformation time.

Keywords: phosphoric acid, potassium hydroxide, potassium carbonate, tetrapotassium diphosphate, pentapotassium triphosphate

Opracowano metodę syntezy polifosforanów potasu opartą na mieszaninie reakcyjnej zawierającej węglan oraz wodorotlenek potasu. Wyznaczono graniczne stężenia molowe reagentów, które pozwalają otrzymać polifosforany spełniające wymogi jakościowe dodatków spożywczych przy jednoczesnym zapewnieniu krótkiego czasu przemiany termicznej.

Słowa kluczowe: kwas fosforowy(V), wodorotlenek potasu, węglan potasu, difosforan tetrapotasu, trifosforan pentapotasu

Polifosforany potasu znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, w którym pełnią funkcje emulgujące, stabilizujące oraz chelatujące. Dostępna literatura techniczna opisuje metody syntezy bazujące przede wszystkim na ok. 50-proc. roztworze wodnym wodorotlenku potasu i kwasie fosforowym(V) o stężeniu 75%¹⁾, brak jest natomiast badań (technologiczno-procesowych) dotyczących możliwości zastąpienia KOH przez K_2CO_3 . Węglan potasu jest trudniejszy w syntezie, ale może być wykorzystany ze względu na zmienność i niestabilność „rynku potasowego”. Synteza polifosforanów wykorzystująca KOH oraz roztwór H_3PO_4 z technologicznego punktu widzenia jest najłatwiejsza do realizacji, nie występują problemy z mieszaniem reagentów oraz tworzeniem piany w reaktorze na skutek akumulacji ditlenku węgla. Podstawową wadą opisanych

metod jest znaczne ograniczenie dostępnej puli stosowanych surowców. W odpowiedzi na rosnące zapotrzebowanie na te substancje, szczególnie w kontekście problemów z globalnym łańcuchem dostaw surowców i zmniejszania zawartości sodu w produktach spożywczych oraz zwiększonej świadomości konsumenckiej o ich wpływie na zdrowie, przemysł ten staje przed wyzwaniem opracowania efektywnych i ekonomicznie opłacalnych metod produkcji polifosforanów potasu²⁾. Szczegółowe wymagania dotyczące jakości zawarte są w rozporządzeniu UE³⁾ dotyczącym dopuszczalnych dodatków do żywności. Kluczowy nacisk kładziony jest na zawartość głównego składnika polikondensacji, czyli min. 95% difosforanu tetrapotasu dla dodatku do żywności E450(v) oraz min. 85% trifosforanu pentapotasu dla dodatku E451(ii)³⁾.



Mgr inż. Damian MILDE w roku 2014 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Od 2015 r. jest zatrudniony w firmie Alventa SA, obecnie na stanowisku głównego technologa. W 2021 r. rozpoczął pracę w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy ed. V” prowadzonego w Szkole Doktorskiej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – technologie chemii nieorganicznej.



Dr hab. inż. Sylwester ŻELAZNY (ORCID: 0000-0001-5254-303X) w roku 1992 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jest adiunktem na tym samym wydziale. Specjalność – technologia chemiczna.

*** Adres do korespondencji:**

Alventa SA, ul. Karola Olszewskiego 25, 32-566 Alwernia, tel.: (12) 258-91-00, e-mail: dmilde@alventa.com

Celem pracy była optymalizacja procesów przemiany ortofosforanów do polifosforanów potasu, z uwzględnieniem kluczowych parametrów, takich jak dobór odpowiedniego stosunku molowego K_2O/P_2O_5 roztworu bazowego poddanego następnie procesowi kalcynacji przeprowadzonemu w czasie poniżej 30 min. Optymalizacja tych parametrów ma na celu uzyskanie produktów o wysokiej jakości, spełniających wymagania dla dodatków do żywności przy jednoczesnym zwiększeniu efektywności ekonomicznej procesu oraz zwiększeniu stabilności dostępności surowców, dzięki zastosowaniu w procesie technologicznym również surowców węglanowych⁴⁾.

Przedstawione badania stanowią część cyklu publikacji wchodzących w skład doktoratu wdrożeniowego (ed. V) i mają na celu przyczynienie się do rozwoju sektora chemicznego w zakresie dodatków spożywczych. Badania te odgrywają szczególnie istotną rolę w stabilizacji ciągłości produkcji, umożliwiając syntezę fosforanów potasu z dwóch niezależnych źródeł K_2O .

Część doświadczalna

Surowce

Jako surowce zastosowano materiały dostępne handlowo na rynku. Miało to na celu jak najwierniejsze odwzorowanie przemysłowego charakteru prowadzonych prac. Podstawowym surowcem fosforonośnym (P_2O_5) wykorzystanym do badań był kwas fosforowy(V) (H_3PO_4) o stężeniu 75% mas. oraz 85% mas., jakości spożywczej, otrzymywany w zakładach Alventa SA. Jako źródło potasu (K_2O) stosowano wodorotlenek potasu w postaci płatków o zawartości 90% mas. KOH oraz węglan potasu kalcynowany, granulowany o zawartości min. 99% mas. K_2CO_3 .

Metodyka badań

Podstawowym parametrem, który determinuje zastosowanie roztworu procesowego jest współczynnik TM, czyli parametr określający stosunek molowy K_2O/P_2O_5 . Dla difosforanu tetrapotasu właściwy TM wynosi 2,00, natomiast dla trifosforanu pentapotasu 1,67. Oznaczano go poprzez miareczkowanie rozcieńczonego roztworu reakcyjnego wodorotlenkiem sodu oraz kwasem solnym wobec odpowiednich wskaźników.

Zawartość fosforu (P_2O_5) oznaczono metodą grawimetryczną z zastosowaniem odczynnika chinolinowo-molibdenowego zgodnie z normą⁵⁾. W odpowiednio zmineralizowanej próbce fosfor wiązany jest za pomocą odczynnika do

strącania, a otrzymany osad oddzielany za pomocą filtracji, suszony do stałej masy. Na tej podstawie obliczano zawartość P_2O_5 .

W podobny sposób oznaczono zawartość potasu (K_2O) (choć nie jest ona wyspecyfikowana w rozporządzeniu). Mineralizat doprowadzono do odpowiedniego pH, dodano formaldehyd, a następnie odczynnik strącający STPB (tetrafenyloboran sodu). Osad oddzielono za pomocą filtracji, suszono do stałej masy i na tej podstawie obliczono zawartość K_2O .

Zanieczyszczenia (zarówno w surowcach, jak i produktach) oznaczono za pomocą techniki ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*). Zawartość badanego pierwiastka oznaczono poprzez porównanie intensywności próbki przy danej długości fali (charakterystycznej dla każdego pierwiastka) z intensywnością krzywej kalibracyjnej otrzymanej uprzednio przy wykorzystaniu certyfikowanych roztworów wzorcowych.

Główny składnik (difosforan tetrapotasu) oznaczono, używając chromatografu cieczowego DIONEX z kolumną jonowymienną i detektorem fotometrycznym.

Wartość pH oznaczono przez bezpośredni pomiar odpowiednio przygotowanego roztworu za pomocą pehametru ze skalibrowaną elektrodą. Wszystkie powyższe metody i dopuszczalne zakresy wymienione są w rozporządzeniu UE³⁾.

Ubytek masy oraz efekty cieplne oznaczono za pomocą analizatora termogravimetrycznego (TGA) Mettler Toledo. Niewielką ilość próbki wprowadzano do tygielka, a następnie umieszczano w piecu i ogrzewano w atmosferze argonu w zakresie temp. 298–748 K, z szybkością ogrzewania 15 K/min. Temperatura początkowa i końcowa procesu kalcynacji została określona za pomocą metody TGA-DSC, uwzględniając wpływ stosunku molowego K_2O/P_2O_5 ^{6, 7)}.

Rozkład ziarnowy próbek oznaczono, za pomocą dyfraktometru laserowego HELOS z podajnikiem wibracyjnym. Pomiar polegał na oszacowaniu rozmiarów poszczególnych cząstek zawartych w próbce na podstawie kąta ugięcia spójnej wiązki światła emitowanego przez laser i statystycznym opisie całej populacji zmierzonych cząstek. Nie wymagał przygotowania próbki, a jedynie dokładnego uśrednienia.

Strukturę powierzchni obrazowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z wykorzystaniem aparatu JEOL JSM-7800F.

Badania laboratoryjne

W ramach badań laboratoryjnych przeprowadzono syntezę polifosforanów potasu na bazie 75-proc. i 85-proc. kwasu fosforowego(V) produkcji Alventa SA, kalcynowanego węglanu potasu oraz wodorotlenku potasu w postaci płatków o zawartości 90% głównego składnika. Pierwszym etapem była synteza półproduktów, ortofosforanu(V) dipotasu o TM = 2,00, mieszaniny ortofosforanu(V) monopotasu oraz dipotasu o TM = 1,67. Wymienione związki otrzymano w postaci poreakcyjnych roztworów bazowych. Kolejnym krokiem było suszenie roztworów oraz kalcynacja



Mgr Marcin CHOLEWA w roku 2008 ukończył studia I stopnia z zakresu informatyki w zarządzaniu w Wyższej Szkole Ekonomii i Informatyki w Krakowie, a w 2010 r. studia II stopnia z zakresu finansów i rachunkowości na Uniwersytecie Ekonomicznym w Krakowie. Jest pełnomocnikiem Zarządu ds. ESG w firmie Alventa SA. Specjalność – ESG, ślad węglowy, dekarbonizacja, energetyka, OZE, fundusze unijne.

Table. Analysis of trace contaminants in the obtained samples of potassium phosphates

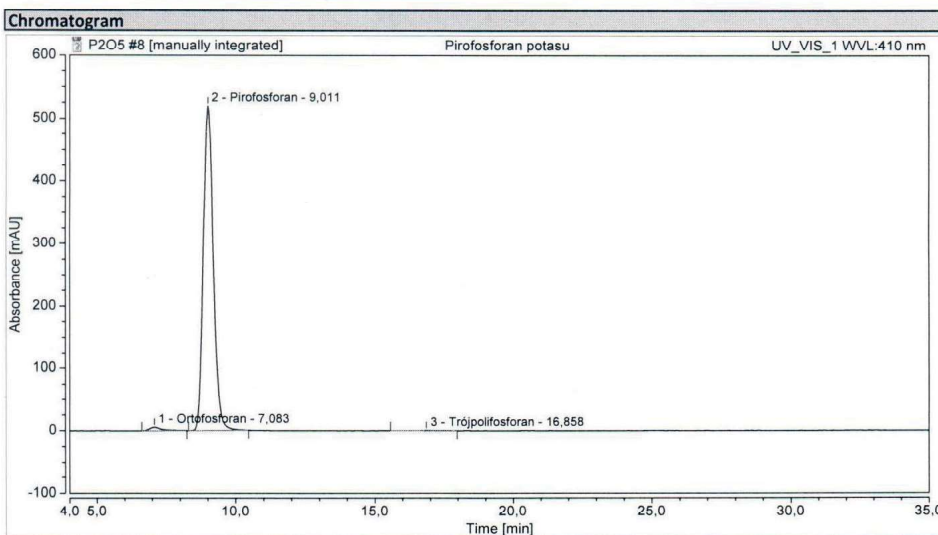
Tabela. Analiza zanieczyszczeń śladowych w otrzymanych próbkach fosforanów potasu

ICP-OES, ppm	Próbka 1 (H ₃ PO ₄ 85% + KOH)	Próbka 2 (H ₃ PO ₄ 75% + KOH)	Próbka 3 (H ₃ PO ₄ 75% + K ₂ CO ₃)	Próbka 4 (H ₃ PO ₄ 85% + K ₂ CO ₃)
As	0,504	0,308	0,258	0,288
Cd	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Pb	< 0,30	< 0,30	< 0,30	< 0,30
Cr	0,562	0,610	2,46	2,44
Fe	7,34	24,1	29,4	4,65
Mn	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Zn	0,472	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Al	46,4	40,8	163	162
Ca	14,5	21,1	17,5	9,54
Cu	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Mg	10,2	195	185	8,20
Ni	1,41	1,39	0,490	< 0,40

ortofosforanów (temp. do 460°C, 30 min) celem otrzymania odpowiednio difosforanu tetrapotasu (na bazie TM = 2,00) oraz trifosforanu pentapotasu (na bazie TM = 1,67). Syntezy prowadzono zarówno bezpośrednio z węglanu potasu, jak i wodorotlenku potasu, a także w układzie hybrydowym, bazującym na obu nośnikach potasu. Pierwszym celem eksperymentów było określenie czystości otrzymanych

wych i węglanowych, aby określić wartość graniczną TM, do której syntezę można przeprowadzać z wykorzystaniem węglanu potasu. Graniczną wartość stosunku molowego określano, prowadząc syntezę wyłącznie z węglanu potasu i kwasu fosforowego(V), następnie susząc i kalcynując materiał. W produkcji końcowym określano zawartość polifosforanów zgodnie z rozporządzeniem³⁾.

Chromatogram and Results			
Injection Details			
Injection Name:	Pirofosforan potasu	Run Time (min):	31,00
Vial Number:	RA3	Injection Volume:	25,00
Injection Type:	Unknown	Channel:	UV_VIS_1
Calibration Level:		Wavelength:	410
Instrument Method:	P2O5 elucja gradientowa	Bandwidth:	n.a.
Processing Method:	Met P2O5 grad	Dilution Factor:	1,0000
Injection Date/Time:	09.maj.24 13:27	Sample Weight:	1,0000



Integration Results							
No.	Peak Name	Retention Time min	Area mAU*min	Height mAU	Relative Area %	Amount	Amount (TOTAL) %
1	Ortofosforan	7,083	2,792	5,689	1,27	10,8702	1,27
2	Pirofosforan	9,011	216,233	519,506	98,52	842,0171	98,52
3	Trójpolifosforan	16,858	0,452	0,387	0,21	1,7589	0,21
n.a.	Formy cykliczne	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Total:			219,476	525,581	100,00	854,65	100,00

1 – ortofosforan (nieprzereagowany surowiec); 2 – pirofosforan, difosforan tetrapotasu (produkt docelowy o TM = 2,00); 3 – tripolifosforan, trifosforany potasu (niekorzystne przemiany towarzyszące polikondensacji)

Fig. 1. HPLC analysis of tetrapotassium pyrophosphate (TKPP) sample

Rys. 1. Analiza HPLC wykonana dla próbki difosforanu tetrapotasu (TKPP)

związków, którą oznaczono za pomocą metody ICP-OES. Parametry jakościowe zsyntezowanych próbek, takie jak stopień polikondensacji, zostały określone metodą HPLC-IC.

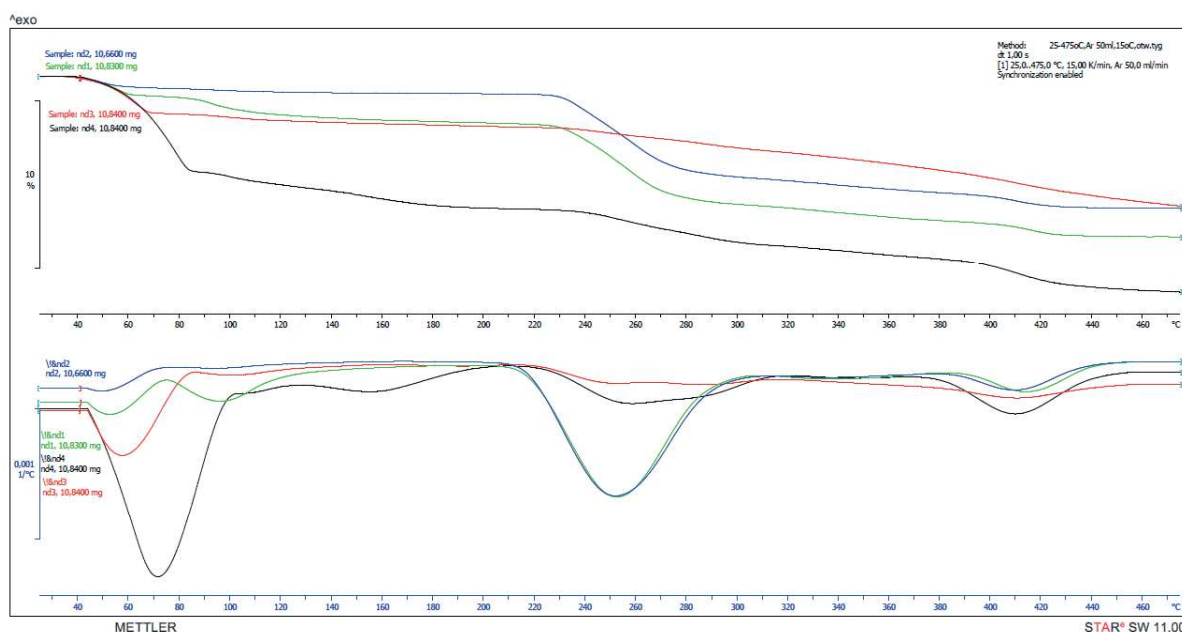
Syntezę przeprowadzono w systemie reaktorowym Radleysa o pojemności roboczej do 2 dm³. Reaktor wyposażony był w układ do ciągłego pomiaru temperatury i pH oraz możliwość termostatowania układu reakcyjnego. Przygotowano roztwory procesowe o różnym stosunku molowym K₂O/P₂O₅ (TM), a w trakcie cyklu badawczego zmieniano stosunek masowy reagentów wodorotlenko-

wych i węglanowych, aby określić wartość graniczną TM, do której syntezę można przeprowadzać z wykorzystaniem węglanu potasu. Graniczną wartość stosunku molowego określano, prowadząc syntezę wyłącznie z węglanu potasu i kwasu fosforowego(V), następnie susząc i kalcynując materiał. W produkcji końcowym określano zawartość polifosforanów zgodnie z rozporządzeniem³⁾.

Dodatkowo przeprowadzono badania mające na celu rozpoznanie potencjalnych odchyleń w skali produkcyjnej, takich jak zmiany w stosunku molowym (TM) reagentów oraz zmiany w stosowanych surowcach. W szczególności dla układów opartych na węglanie potasu oraz układach hybrydowych zbadano ryzyko akumulacji rozpuszczonego w procesie ditlenku węgla. Nagromadzenie CO₂ może prowadzić do pęknięcia finalnego produktu, powodowanego przez gwałtowne uwalnianie gazu w wysokiej temperaturze polikondensacji (kalcynacji). Dodatkowo zmiana pH roztworu reakcyjnego, spowodowana akumulacją ditlenku węgla, może wpływać na jakościowe parametry suszenia i kalcynacji produktów. Te informacje są kluczowe z punktu widzenia projektowego oraz wdrożenia technologii w pełnej skali produkcji oraz doboru warunków suszenia i kalcynacji⁸⁾.

Próby pilotażowe

Eksperymenty w skali pilotażowej przeprowadzono w reaktorze o pojemności 0,13 m³, umożliwiającym otrzymanie jednorazowo ok. 80 kg gotowego produktu. Proces techno-



Linia niebieska – produkt otrzymany w całości z KOH i 75-proc. kwasu fosforowego(V); linia zielona – produkt otrzymany przez syntezę z węglanu potasu, prowadzoną do $TM = 1,50$ i KOH do $TM = 2,00$; linia czarna – produkt otrzymany w całości z K_2CO_3 i 75-proc. kwasu fosforowego(V); linia czerwona – produkt otrzymany w całości z K_2CO_3 i 85-proc. kwasu fosforowego(V)

Fig. 2. TGA-DSC graph of polycondensation of base solutions $TM = 2.00$ to tetrapotassium pyrophosphate (TKPP)

Rys. 2. Wykres TGA-DSC polikondensacji roztworów bazowych $TM = 2,00$ do difosforanu tetrapotasu (TKPP)

logiczny rozpoczęto od wprowadzenia do reaktora 50 kg wody demineralizowanej i włączenia mieszadła śmigłowego. Następnie dozowano porcjami (po ok. 2 kg) kalcynowany węglan potasu K_2CO_3 w ilości 54 kg. Na etapie tworzenia zawiesiny węglanowej uruchomiono również cyrkulację w płaszczu wodnym reaktora celem termostatowania procesu w przedziale temp. 50–70°C. W fazie pierwszej neutralizacji do reaktora wprowadzano małym strumieniem kwas fosforowy(V) o stężeniu 75%, o sumarycznej masie 30 kg, szybkość dozowania kwasu była warunkowana wysokością piany reakcyjnej i wynosiła średnio ok. 10 kg/h. Druga faza neutralizacji prowadzona była z wykorzystaniem płatkowanego wodorotlenku potasu dozowanego w ilościach po 0,1 kg do uzyskania właściwego TM mieszaniny reakcyjnej wynoszącego $2,00 \pm 0,01$, sumarycznie wprowadzono 4,3 kg KOH. Po zakończeniu dozowania wszystkich reagentów roztwór poreakcyjny nadal mieszano i termostatowano w 70°C przez 2 h celem potwierdzenia stabilności parametrów i całkowitego przereagowania. Pomiary TM wykonywano w odstępach co 0,5 h. Otrzymane roztwory bazowe ortofosforanów o zawartości 55–65% s.m. były suszone i kalcynowane (temp. do 460°C, 30 min) w warunkach stacjonarnych oraz w piecu z rurą obrotową.

Wyniki badań

Wyniki analiz próbek otrzymanego difosforanu tetrapotasu przedstawione w tabeli wykazywały minimalne ilości obcych jonów metali, w szczególności w odniesieniu do metali ciężkich ściśle regulowanych rozporządzeniem³, zawartości te były poniżej dopuszczalnych limitów.

Zawartość głównego składnika, czyli formy difosforanowej w produkcie po kalcynacji ($TM = 2,00$), wynosiła 98,5%, natomiast ilość nieprzereagowanego ortofosforanu potasu 1,3%. Wyniki przedstawione na rys. 1 spełniają wymogi rozporządzenia³, w którym minimalna zawartość difosforanu tetrapotasu została określona na poziomie 95%.

Badania laboratoryjne

Stosowane surowce potasowe pozwalały otrzymać produkt spełniający wymagania zanieczyszczeń jonami obcymi, który może być klasyfikowany jako materiał dopuszczony jako dodatek do żywności³. Kluczową rolę odgrywa natomiast kolejność i proporcje molowe dozowania reagentów przy syntezie z wykorzystaniem węglanu potasu.

Na rys. 2 przedstawiono wyniki analizy TGA-DSC dotyczące procesu polikondensacji ortofosforanów do TKPP. Linia niebieska to materiał w całości syntezowany z KOH jako surowca potasowego i 75-proc. kwasu fosforowego(V). Linia zielona to materiał otrzymany przez syntezę z węglanu potasu prowadzoną do $TM = 1,50$ i zastosowanie KOH do neutralizacji kwasu do $TM = 2,00$. Linie czarna i czerwona to materiał w całości syntezowany z węglanu potasu do $TM = 2,00$ z zastosowaniem odpowiednio 75-proc. i 85-proc. kwasu fosforowego(V).

Analiza krzywych TGA-DSC wskazuje na ograniczenia w stosowaniu węglanu. Linia niebieska wykazywała charakterystyczne przejście pomiędzy 220 a 280°C (początek polikondensacji), natomiast ubytek masy (zakończenie reakcji) następował w temp. 420–440°C. Linia zielona charakteryzowała się bardzo zbliżonym przebiegiem do

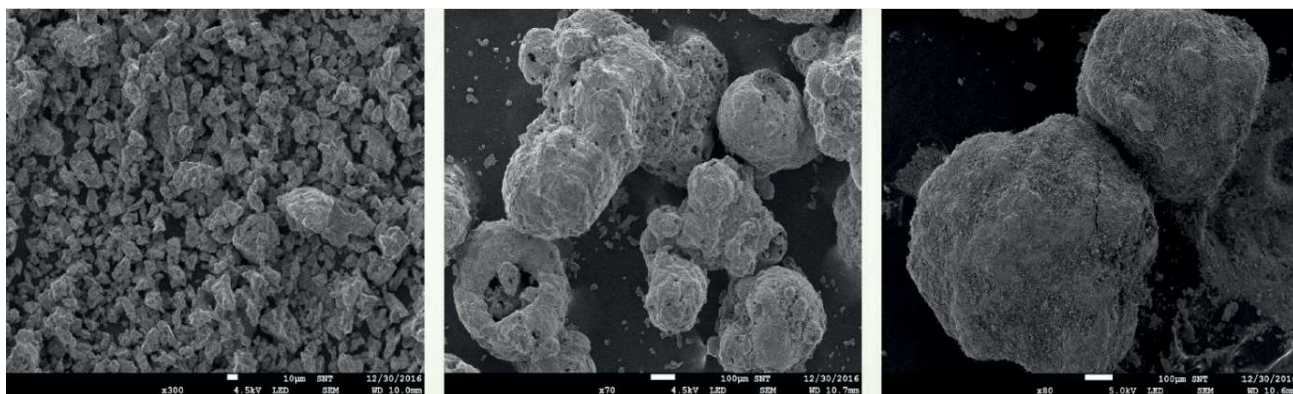


Fig. 3. SEM images of phosphates; powdery material on the left, irregular granulate in the middle (spray drying), regular granulate on the right (fluidized bed drying)

Rys. 3. Obraz SEM fosforanów; po lewej materiał pylisty, w środku granulat nieregularny (suszenie rozpyłowe), po prawej granulat regularny (suszenie fluidalne)

linii niebieskiej i także prowadziła do otrzymania produktu o właściwej zawartości form difosforanowych (> 95%). W przypadku próbek w całości syntezowanych z K_2CO_3 brak było widocznych przebiegów (linie czerwona i czarna). Dodatkowo dla tych próbek można było zaobserwować dalszy ubytek masy powyżej 440°C. Zwłaszcza w przypadku linii czerwonej (synteza z wykorzystaniem kwasu 85%) obserwowano ciągły spadek masy nawet w 470°C. Były to parametry niedopuszczalne dla projektowanego złoża fluidalnego (zbyt wysoka temperatura pracy urządzenia). W warunkach przemysłowych konieczne jest zastosowanie hybrydowej metody syntezy, gdzie w fazie większej reaktywności można z powodzeniem wykorzystać kalcynowany węglan potasu jako surowiec, natomiast w końcowej fazie reakcji dla wyższych wartości TM konieczne jest przejście na wodorotlenek potasu.

Badania pilotażowe

Roztwór bazowy o TM = 2,0, otrzymany w reaktorze o pojemności 0,13 m³, został wykorzystany w próbach

suszenia w suszarce fluidalnej i kalcynatorze fluidalnym. Otrzymano odpowiednio: granulat ortofosforanu dipotasu (DKP) oraz granulat difosforanu tetrapotasu (TKPP). Materiał ze złoża fluidalnego porównano z materiałem otrzymywanym w tradycyjnej technologii z suszarki rozpyłowej oraz z kalcynatora rurowego. Struktura powierzchni fosforanów analizowana metodą SEM została przedstawiona na rys. 3, natomiast rozkład granulometryczny DKP przedstawiono na rys. 4. Materiał suszony metodą fluidalną charakteryzował się znacznie lepszą jednorodnością kształtu oraz niewielką liczbą porów na powierzchni granulatu⁹⁾.

Produkty badano ilościowo metodą HPLC pod kątem obecności określonych form polikondensacyjnych oraz metodą TGA-DSC, porównując krzywe kalcynacji. Materiały o TM > 1,7, otrzymane w całości z K_2CO_3 , wykazywały niekorzystne wydłużenie czasu kalcynacji oraz zawartość form polikondensacyjnych niezgodnych z wymaganiami rozporządzenia WE³⁾.

W trakcie prób w większej skali szczególną uwagę poświęcono zjawiskom fizycznym, które mogą stanowić

zagrożenie przy wdrożeniu technologii w skali przemysłowej. Wśród badanych parametrów znalazły się: wysokość warstwy piany tworzącej się podczas reakcji kwasu fosforowego z węglanem potasu, zwilżalność surowców stałych w trakcie podawania do roztworu procesowego oraz wpływ intensywności mieszania na szybkość wyrównywania temperatury w reaktorze. Dla wybranych szybkości dozowania reagentów prowadzono obserwację wysokości piany w reaktorze. W końcowych fazach reakcji po wprowadzeniu wszystkich surowców w ilości > 50% masy, tworząca się piana gęstniała na skutek wzrostu

ROZKŁAD WIELKOŚCI CZĄSTEK

$x_{103} = 289.72 \pm 33.42 \mu m$	$x_{503} = 579.24 \pm 31.70 \mu m$	$x_{903} = 790.62 \pm 18.94 \mu m$
$x_{163} = 364.99 \pm 30.16 \mu m$	$x_{703} = 674.85 \pm 26.79 \mu m$	$x_{953} = 826.37 \pm 9.27 \mu m$
$x_{203} = 402.39 \pm 29.56 \mu m$	$x_{843} = 748.76 \pm 28.81 \mu m$	$x_{993} = 854.97 \pm 1.61 \mu m$
SMD = 243.96 μm	VMD = 553.15 μm	$C_{opt} = 1.28 \pm 0.31 \% [24.11 \%]$

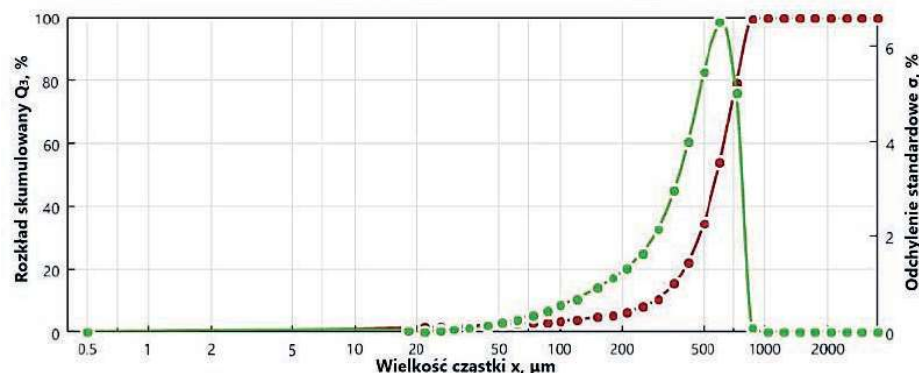


Fig. 4. Particle size distribution of dipotassium phosphate obtained by fluidized bed drying

Rys. 4. Rozkład granulometryczny ortofosforanu dipotasu otrzymanego metodą suszenia fluidalnego

gęstości roztworu reakcyjnego i wolniejszego uwalniania się ditlenku węgla. Zaobserwowano, że powstająca piana zajmowała ok. 20% roboczej objętości reaktora.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji tworzenia się piany w reaktorze pilotażowym wyznaczono objętość buforową reaktora w pełnej skali, która powinna wynosić minimum 1/3 objętości roboczej reaktora. Dodatkowo wskazano na zastosowanie mechanicznych metod rozbijania piany¹⁰⁾. W przypadku syntezy bezpośrednio z wodorotlenku potasu (w postaci stopu 90% mas. KOH) konieczne jest zastosowanie intensywnego mieszania przy dnie reaktora, aby uniknąć punktowego przegrzewania się i wrzenia roztworu procesowego.

Stosunek molowy K_2O/P_2O_5 (TM) miał kluczowy wpływ na jakość produktów. Stwierdzono, że syntezę z kalcynowanego węglanu potasu korzystnie jest prowadzić przy stosunku molowym $TM = 1,5$, przy czym wydłużenie czasu i podwyższenie temperatury reakcji pozwalały na zwiększenie stosunku do $TM = 1,7$. Produkt otrzymany w całości z węglanu potasu (przy $TM = 2,00$) podlegał niekorzystnym przemianom w trakcie procesu kalcynacji, co zostało potwierdzone badaniami TGA-DSC analizującymi polikondensację wysokotemperaturową. Przy wartościach TM powyżej 1,7 w reakcji prowadzonej na bazie węglanu potasu następowały niekorzystne przemiany w procesie kalcynacji, powodujące niecałkowitą polikondensację ortofosforanów do polifosforanów, wykluczające produkt ze stosowania go jako dodatku spożywczego wg rozporządzenia WE³⁾. Znacząco szybsze zmniejszenie objętości piany, a co za tym idzie lepsza kontrola nad procesem zostały osiągnięte przy prowadzeniu procesu z wykorzystaniem węglanu potasu do $TM < 1,5$. Pozostałą część K_2O do uzyskania docelowego $TM = 2,00$ w procesie należy uzupełnić za pomocą wodorotlenku potasu, który w procesie neutralizacji nie wydzielą ditlenku węgla, co wpływa na ograniczenie pienienia podczas syntezy.

Akumulacja CO_2 spowodowana wydzielaniem znacznych ilości tego gazu w procesie neutralizacji węglanu potasu kwasem fosforowym(V) w układzie reakcyjnym mogła powodować zmiany pH mieszaniny reakcyjnej, co

wpływało na jakość suszenia i kalcynacji oraz pękanie finalnego produktu. Przenosząc eksperyment na skalę przemysłową, należy przewidzieć ok. 1/4–1/3 objętości reaktora jako przestrzeń wolną do rozproszenia piany.

Podsumowanie

Eksperymenty w skali pilotażowej wykazały konieczność optymalizacji objętości buforowej reaktora oraz intensywnego mieszania w przypadku syntez z wodorotlenkiem potasu, aby uniknąć przegrzewania roztworu spowodowanego nagromadzeniem płatków KOH na dnie zbiornika.

Korzystnie jest prowadzić proces neutralizacji kwasu ortofosforowego, stosując kalcynowany węglan potasu do uzyskania stosunku molowego $TM = 1,5$, a następnie kontynuować neutralizację za pomocą KOH do $TM = 2,00$.

Prace były prowadzone w ramach programu Doktorat Wdrożeniowy ed. V.

Otrzymano: 09-04-2025

Zrecenzowano: 13-04-2025

Zaakceptowano: 27-05-2025

Opublikowano: 25-06-2025

LITERATURA

- [1] R. Mozuraityte, I. Berget, M. Mahdalova, A. Grønberg, E.R. Øye, K. Greiff, *Int. Dairy J.* 2019, **90**, 45.
- [2] R.A. Sherman, O. Mehta, *J. Ren. Nutr.* 2009, **19**, nr 6, 441.
- [3] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 231/2012 z dnia 9 marca 2012 r. ustanawiające specyfikacje dla dodatków do żywności wymienionych w załącznikach II i III do rozporządzenia (WE) nr 1333/2008 Parlamentu Europejskiego i Rady, *Dz.U. UE* L83/1.
- [4] Rozporządzenie Rady (UE) 2021/1030 z dnia 24 czerwca 2021 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 765/2006 dotyczące środków ograniczających wobec Białorusi, *Dz.U. UE* L 224/1.
- [5] PN-85C-84092, *Surowce fosforowe. Metody badań. Oznaczanie składników podstawowych.*
- [6] R. Gilmour, *Phosphoric acid. Purification uses, technology, and economics*, CRC Press, Boca Raton 2013.
- [7] B. Cichy, S. Folek, J. Hoffmann, M. Nowak, *Przem. Chem.* 2010, **89**, nr 8, 1077.
- [8] M. Banach, Z. Wzorek, K. Gorazda, *Przem.Chem.* 2010, **89**, nr 4, 286.
- [9] F. De Leersnyder, V. Vanhoorne, H. Bekaert, J. Vercruysse, M. Ghijs, N. Bostijn, M. Verstraeten, P. Cappuyns, I. Van Assche, Y. Vander Heyden, E. Ziemons, J.P. Remon, I. Nopens, C. Vervaet, T. De Beer, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2018, **115**, 223.
- [10] N.S. Deshpande, M. Barigou, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1999, **74**, 979.