



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C11D 11/00

Zgłoszono: 05.02.79 (P. 213207)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1982

Twórcy wynalazku: Bartłomiej Osiński, Wiesław Szelejewski, Kazimierz Strauch,
Włodzimierz Pięta

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania proszku do prania

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania proszku do prania zawierającego mieszaninę różnych ilości siarczanu sodu, detergentów, mydła, sekwestratorów, krzemianów, wypełniaczy, wybielaczy i innych dodatków, przy czym źródłem siarczanu sodu jest dziesięciowodny siarczan sodu czyli sól glauberska.

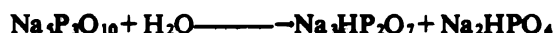
Siarczan sodowy jest składnikiem wielu wyrobów chemii gospodarczej, a zwłaszcza proszków do prania. Głównym źródłem siarczanu sodowego jest odpadowa sól glauberska, czyli $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Dotychczas sól ta przerabiana jest poprzez rozpuszczanie w wodzie i dozowanie nasyczonego jej roztworu do pozostałych składników masy proszkowej. Z roztworem tym do masy proszkowej wprowadza się dodatkową ilość wody (107 kg wody na każde 100 kg soli glauberskiej) którą podczas suszenia rozpyłowego proszku trzeba odparować.

Znane jest z polskiego opisu patentowego nr 96630 wytwarzanie proszków do prania w oparciu o płynną masę siarczanową. Metoda ta polega na uprzednim upłynnieniu soli glauberskiej i w postaci płynnej wprowadzeniu do masy proszkowej. Następnie roztworzenie otrzymanej mieszaniny i wysuszeniu w wieży suszarniczej.

W polskim opisie patentowym nr 96630 sól glauberska miesza się z częścią surowców płynnych po czym wprowadza się do półproduktów suchych. Następnie uzyskaną masę w całości poddaje się suszeniu w wieży suszarniczej. W metodzie tej składnikami upłynniającymi sól glauberską są: szkło wodne, mydło, alkilobenzenosulfonian sodu lub ich mieszaniny z alkilosiarczanami sodu i karboksymetylocelulozą.

Znany jest sposób produkcji proszków do prania polegający na mieszaniu składników sypkich. Według K. Lindnera „Tenside-Textilchfsmittel Waschrohstoffe“ t II Stuttgart 1964 r przy produkcji proszków do prania metodą rozpylania w podwyższonych temperaturach można dodawać polifosforany przez zmieszanie mechaniczne z uprzednio wysuszonymi pozostałymi składnikami. Sposób ten zapobiega hydrolizie polifosforanów. W czasie produkcji proszków do prania znanymi metodami zarówno metodą rozpyłową na gorąco jak również metodą znaną z polskiego opisu patentowego nr 96630, następuje hydrolityczny rozpad trójpolfosforanu. Reakcji tej przypisywany jest następujący przebieg:



Rozpad trójpolfosforanu według badań prowadzonych w IChP uzależniony jest od szeregu parametrów:

szybkość hydratacji trójpolfosforanu zwiększa się ze wzrostem stężenia jego roztworu, przy czym wpływ ten najsilniej się zaznacza przy $\text{pH} \approx 7$.

szybkość hydrolizy trójpolfosforanu zwiększa się ze wzrostem temperatury;
trójpolfosforan maksimum trwałości wykazuje przy pH około 10;
nadmiar jonów sodowych w alkalicznym zakresie pH przyspiesza hydrolizę natomiast w kwaśnym hamuje;

obecność krzemianu sodu powoduje zmniejszenie szybkości hydrolizy trójpolfosforanu.

Wielkość hydrolitycznego rozpadu trójpolfosforanu sodu w proszkach, uzależniona jest od sposobu produkcji proszków: od wzajemnego ukierunkowania strumieni rozpylanej zawiesiny i powietrza grze-
wczego, rodzaju dysz, składu rozpylanej zawiesiny i rodzaju ziarn wysuszonego produktu i warunków
prowadzonych doświadczeń. Wyraża się to ubytkiem trójpolfosforanu wynoszącym 15–55% ilości
początkowej.

Najbardziej popularną metodą produkcji proszków do prania zawierających siarczan sodu jest metoda
stosująca bezwodny siarczan sodu. Stosowanie bezbarwnego siarczanu sodu, który otrzymywany jest z soli
glauberskiej, wiąże się z dużymi nakładami energetycznymi, związanymi z odparowaniem wody oraz
nakładami na robociznę. Stosowanie bezwodnego siarczanu sodowego do produkcji proszków do prania
powoduje konieczność dozowania wody do masy proszkowej, którą w procesie suszenia należy odparować.
Stosowanie bezwodnego siarczanu sodowego wiąże się zatem z dwukrotnym odparowaniem wody, co jest
marnotrawstwem energii i wymaga bardzo uciążliwej robocizny do prac transportowo-przeładunkowych.

Do chwili obecnej nie jest znane rozwiązanie pozwalające na wprowadzeniu soli glauberskiej do
proszków w postaci zgranulowanej z pominięciem roztwarzania jej w wodzie lub upłynnieniu.

Sposób według wynalazku pozwala na uniknięciu wszystkich wymienionych wad dotychczasowych
rozwiązań i polega na produkcji proszków w dwóch etapach. W pierwszym etapie sól glauberską miesza się w
temperaturze od 0–32°C, korzystnie w 20°C z trójpolfosforanem sodu i/lub węglanem sodu, po czym w
drugim etapie otrzymaną masę siarczanową dozuje się do półproduktów i ujednolica się. Do otrzymania
sypkiej masy siarczanowej używa się sól glauberską w ilości od 10 do 90% wagowych w stosunku do
trójpolfosforanu i/lub węglanu sodu. W drugim etapie poddaje się suszeniu tylko półprodukt płynny
otrzymany z wymieszania surowców płynnych z pozostałymi surowcami stałymi. Półprodukt po wysuszeniu
kojarzy się z otrzymaną uprzednio masą siarczanową w proporcjach zgodnych z recepturą produkowanego
proszku.

Sposób według wynalazku wytwarzania proszków do prania dotyczy zmiany technologii produkcji i
może być zastosowany do wszystkich proszków produkowanych metodą rozpyłu w podwyższonych tempe-
raturach, a zawierających w swoim składzie siarczan sodu, trójpolfosforan sodu i/lub węglan sodu.
Stwierdzono nieoczekiwanie, że sposobem według wynalazku z soli glauberskiej o konsystencji przypomina-
jącej mokry śnieg i pylistego trójpolfosforanu sodu otrzymuje się masę siarczanową o konsystencji stałej
drobnoziarnistej i sypkiej.

Handlowy trójpolfosforan sodu ma postać pylistą i wprowadzenie go w tej postaci do proszków z
pominięciem roztwarzania w wodzie i suszenia powoduje znaczny wzrost pylistości proszków, co pogarsza
ich wartość użytkową. Natomiast trójpolfosforan sodu zgranulowany w procesie otrzymywania masy
siarczanowej jest drobnoziarnisty sypki i niepylisty. W sposobie według wynalazku wprowadza się uprzednio
zgranulowany trójpolfosforan sodu do pozostałych składników z pominięciem jego roztwarzania w
wodzie i ponownego suszenia co pozwala na poprawienie jakości produkowanych proszków do prania,
ponieważ trójpolfosforan sodu jest wprowadzany w warunkach bardzo łagodnych, w których nie następuje
jego hydrolityczny rozpad.

Sposób według wynalazku umożliwia zwiększenie wydajności proszków produkowanych metodą roz-
pyłową w podwyższonych temperaturach, ponieważ część surowców można wprowadzić do proszków z
pominięciem ich roztwarzania w wodzie i ponownego suszenia. Taki sposób postępowania umożliwia
znaczną oszczędność energetyczną przy produkcji proszków do prania, ponieważ woda zawarta w hydratách
siarczanu sodu nie jest odparowywana, a jedynie częściowo przekazywana bez nakładów energetycznych
trójpolfosforanowi sodu.

Stosując sposób według wynalazku można zaoszczędzić 1000t ropy w ciągu 1 roku przy produkcji
proszku w skali 30 000t/rok. Otrzymywanie proszku według wynalazku wyjaśniają poniższe przykłady,
które nie ograniczają zakresu ochrony.

Przykład I. Proszek produkuje się w dwóch etapach. W pierwszym etapie przygotowuje się sypką masę
siarczanową.

W tym celu do mieszalnika zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się 2,5 t trójpolfosforanu sodu, 3,5 t
soli glauberskiej. Po umieszczeniu surowców w mieszalniku włącza się mieszadło w celu ujednolicenia
otrzymanej masy. W czasie tej operacji należy utrzymywać temperaturę mieszaniny od 15°–20°C. Miesza-
nie należy przeprowadzić przez okres 0,5 godz. Otrzymaną masę siarczanową przesyła się okresowo do
zbiornika o pojemności 5 m³ zaopatrzonego w dozownik. Po opróżnieniu mieszalnika następuje następny
cykl przygotowywania masy siarczanowej.

W drugim etapie produkcyjnym przygotowuje się koncentrat detergentowy. W tym celu należy do mieszalnika zaopatrzonego w mieszadło i płaszczy grzejny dozować w sposób ciągły następujące surowce: deterlon (45% roztwór wodny alkilobenzenosulfonianu sodu) 30 kg/min, kwasy tłuszczowe 6 kg/min, szkło wodne 20 kg/min, węglan sodu 22,5 kg/min, karboksymetyloceluloza 3,6 kg/min, wybielacze 0,4 kg/min.

W mieszalniku surowce są mieszane i podgrzewane do temperatury 70°C. Następnie otrzymana mieszanina w sposób ciągły przelewa się do dojrzwialnika zaopatrzonego w mieszadło i płaszczy grzejny, gdzie następuje dalsze ujednolicenie mieszaniny. Następnie przez układ filtrów otrzymana mieszanina jest podawana pompą wysokociśnieniową do dysz rozpyłowych na szczycie wieży, w której jest rozpylona, a następnie wysuszona. Otrzymany koncentrat detergentowy jest transportowany do zbiornika pośredniego, z którego w sposób ciągły spływa do wag dozujących.

Do wag dozujących podaje się jednocześnie masę siarczanową oraz nadboran sodu. Dozowanie półproduktów odbywa się w sposób ciągły do mieszalnika bębnowego w następujących proporcjach: koncentrat detergentowy 2100 kg/h, masa siarczanowa 1850 kg/h, nadboran sodu 250 kg/h.

W mieszalniku bębnowym następuje wymieszanie komponentów i naperfumowanie. Następnie proszek spływa do silosów skąd jest pobierany do konfekcjonowania.

Przykład II. Proszek produkuje się w dwóch etapach. W pierwszym etapie przygotowuje się sypką masę siarczanową. W tym celu do mieszalnika wprowadza się: 3,5 t soli glauberskiej, 1,0 t węglanu sodu.

Następnie surowce miesza się przez okres 0,5 godz. Otrzymaną masę siarczanową przesyła się okresowo do zbiornika o pojemności 5 m³ zaopatrzonego w dozownik. Po opróżnieniu mieszalnika następuje następny cykl przygotowania masy siarczanowej.

W drugim etapie produkcyjnym przygotowuje się koncentrat detergentowy. W tym celu należy do mieszalnika zaopatrzonego w mieszadło i płaszczy grzejny dozować w sposób ciągły następujące surowce: kosulfonat (45% roztwór wodny mieszaniny 2/3 alkilobenzenosulfonianu sodu i 1/3 alkilosiarczanów sodu) — 30 kg/min, szkło wodne 20 kg/min, trójpolifosforan sodu 25 kg/min, karboksymetyloceluloza 3 kg/min, wybielacze 0,4 kg/min.

Surowce są mieszane i podgrzewane do temperatury 70°C. Otrzymana masa proszkowa jest ujednolicona, filtrowana, a następnie rozpylana i suszona w wieży rozpyłowej. Otrzymany w ten sposób koncentrat detergentowy jest transportowany do zbiornika pośredniego z którego w sposób ciągły spływa do wag dozujących. Do wag dozujących dodaje się jednocześnie masę siarczanową. Z dozowników półprodukty w sposób ciągły podawane są do mieszalnika bębnowego w następujących proporcjach: koncentrat detergentowy 3000 kg/godz. masa siarczanowa 2000 kg/godz.

W mieszalniku bębnowym następuje wymieszanie komponentów i naperfumowanie. Następnie proszek spływa do silosów skąd jest pobierany do konfekcjonowania.

Przykład III. Proszek produkuje się w dwóch etapach. W pierwszym etapie przygotowuje się sypką masę siarczanową. W tym celu do mieszalnika typu „Nauta“ wprowadza się 3,5 ton soli glauberskiej, 2,5 t trójpolifosforanu sodu, 0,2 t węglanu sodu.

Następnie surowce miesza się przez okres 0,5 godz. Otrzymaną masę siarczanową przesyła się okresowo do zbiornika o pojemności 5 m³ zaopatrzonego w dozownik. Po opróżnieniu mieszalnika następuje następny cykl przygotowywania masy siarczanowej.

W drugim etapie produkcyjnym przygotowuje się koncentrat detergentowy. W tym celu należy do mieszalnika zaopatrzonego w mieszadło i płaszczy grzejny dozować w sposób ciągły następujące surowce: deterlon (45% roztwór wodny alkilobenzeno-sulfonianu sodu) 25 kg/min, szkło wodne 20 kg/min, węglan sodu 22 kg/min; karboksymetyloceluloza 4 kg/min, wybielacze optyczne 0,3 kg/min.

Surowce są mieszane i podgrzewane do temperatury 70°C. Otrzymana masa proszkowa jest ujednolicona, filtrowana, a następnie rozpylana i suszona w wieży rozpyłowej. W ten sposób otrzymany koncentrat detergentowy jest transportowany do zbiornika pośredniego, z którego w sposób ciągły spływa do wag dozujących. Do wag dozujących podaje się jednocześnie masę siarczanową. Z dozowników półprodukty w sposób ciągły podawane są do mieszalnika bębnowego w następujących proporcjach: koncentrat detergentowy 2900 kg/godz., masa siarczanowa 2200 kg/godz.

W mieszalniku bębnowym następuje wymieszanie komponentów i naperfumowanie. Następnie proszek spływa do silosów skąd jest pobierany do konfekcjonowania.

Przykład IV. Proszek produkuje się w dwóch etapach. W pierwszym etapie przygotowuje się sypką masę siarczanową. W tym celu do mieszalnika typu „Nauta“ wprowadza się: 1,7 t soli glauberskiej 1,2 t trójpolifosforanu sodu.

Następnie surowce miesza się przez okres 0,5 godziny. Otrzymaną masę siarczanową przesyła się okresowo do zbiornika o pojemności 4 m³ zaopatrzonego w dozownik. Po opróżnieniu mieszalnika następuje następny cykl przygotowania masy siarczanowej.

W drugim etapie produkcyjnym przygotowuje się masę proszkową, która następnie rozpyla się i suszy w wieżach suszarniczych. W tym celu należy do mieszalnika zaopatrzonego w mieszkadło i płaszczy grzejny dozować w sposób ciągły następujące surowce: masa siarczanowa 50 kg/min, deterlon (45% roztwór wodny alkilobenzenosulfonianu sodu) 25 kg/min, szkło wodne 20 kg/min, węglan sodu 22 kg/min, karboksymetyloceluloza 4 kg/min, wybielacze optyczne 0,3 kg/min.

Surowce są mieszane i podgrzewane do temp. 70°C. Otrzymana masa proszkowa jest ujednolicona, filtrowana, a następnie rozpylana i suszona w wieży rozpyłowej. Otrzymany w ten sposób proszek jest transportowany do zbiornika pośredniego z którego w sposób ciągły spływa do wag dozujących. Do wag dozujących podaje się jednocześnie nadboranu sodu.

Z dozowników półprodukty w sposób ciągły podawane są do mieszalnika bębnowego w następujących proporcjach: proszek wieżowy 4000 kg/godz. nadboran sodu 300 kg/godz. W mieszalniku bębnowym następuje wymieszanie komponentów i naperfumowanie. Następnie proszek spływa do silosów skąd jest pobierany do konfekcjonowania.

Przykład V (porównawczy). W przykładzie tym porównano właściwości proszków wytwarzanych różnymi sposobami, lecz o takiej samej wyjściowej zawartości podstawowych składników. W tabelach 1, 2, 3 porównano proszki produkowane znaną metodą rozpyłową i przez suszenie na gorąco z proszkami produkowanymi według polskiego opisu patentowego nr 96630 i sposobem według wynalazku. Właściwości fizyko-chemiczne wyprodukowanych proszków oraz zawartość podstawowych składników w proszkach wynika z metody produkcji.

Porównując wyniki badań zamieszczone w tabelach można stwierdzić, że próbki proszku otrzymane sposobem według wynalazku przez ujednolicenie masy siarczanowej z półproduktem wieżowym, wykazują dobre właściwości fizyko-chemiczne porównywalne z właściwościami fizyko-chemicznymi proszków otrzymanych tradycyjną metodą suszenia rozpyłowego. Natomiast wyróżniła się możliwość uzyskania proszków o wyższej jakości, ponieważ część surowców termicznie mało odpornych, a szczególnie trójpolifosforanu sodu, można wprowadzić do proszków z pominięciem wieży suszarniczej.

Tabela I

Lp.	Rodzaj proszku	Podatność na zbrylanie	Tangens kąta nasypu	Gęstość nasypowa	Analiza sitowa		Zawartość wilgoci w %	Zawartość anionowej substancji pow. czynnej w %	Zawartość fosforanów w %
					wielkość sita w mm	pozostałość w %			
1.	Proszek IXI 65 przygotowany sposobem według wynalazku	0	0,58	531	2,5 1,02 0,75 0,385 0,2	2 33,8 15,0 16,6 17	9,9	18,5	21,8
2.	Proszek IXI 65 handlowy przygotowany metodą rozpyłową na gorąco	0	0,64	350	2,5 1,02 0,75 0,385 0,2	1,4 51,2 18,0 14,5 8,2	12,2	16,0	14,0
3.	Proszek IXI 65 przygotowany sposobem według patentu nr 96 630	130	0,68	425	2,5 1,02 0,75 0,385 0,2 0,075	2,2 53,4 12,2 19,4 9,6 2,8	8,1	21,5	13,7

Tabela II

Lp.	Rodzaj proszku	Podatność na zbrylanie	Tangens kąta nasypu	Gęstość nasypowa	Analiza sitowa		Zawartość wilgoci w %	Zawartość anionowej substancji pow. czynnej w %	Zawartość fosforanów w %
					wielkość sita w mm	pozostałość w %			
1.	Proszek „Bis” przygotowany sposobem według wynalazku	0	0,7	446	2,5 1,02 0,75 0,385 0,2 0,075	1,2 27,4 20,6 33,6 12,0 4,6	9,8	17,2	15,8
2.	Proszek „Bis” handlowy	66	0,76	378	2,5 1,02 0,75 0,385 0,2 0,075	2,8 75,6 4,6 10,6 3,8 1,0	5,4	16,0	10,5
3.	Proszek „Bis” przygotowany sposobem według patentu nr 96 630	579	0,69	426	2,5 1,02 0,75 0,385 0,2 0,075	1,2 51,4 19,8 13,8 9,8 3,2	11,7	14,5	10,6

Tabela III

Lp.	Rodzaj proszku	Podatność na zbrylanie	Tangens kąta nasypu	Gęstość nasypowa	Analiza sitowa		Zawartość wilgoci w %	Zawartość anionowej substancji pow. czynnej w %	Zawartość fosforanów w %
					wielkość sita w mm	pozostałość w %			
1.	Proszek „Pollena” przygotowany sposobem według wynalazku	185	0,7	400	2,5	1,4	6,2	19,5	17,7
					1,02	53,4			
					0,75	17,6			
					0,385	13,6			
					0,2	8,8			
					0,075	5,2			
2.	Proszek „Pollena” handlowy	215	0,76	346	2,5	1,0	9,0	18,0	12,5
					1,02	56,0			
					0,75	20,4			
					0,385	14,0			
					0,2	6,4			
					0,075	2,0			
3.	Proszek „Pollena” przygotowany sposobem według patentu nr 96 630	604	0,67		2,5	1,0	9,1	17,0	12,7
					1,02	58,2			
					0,75	9,4			
					0,385	14,0			
					0,2	13,2			
					0,075	3,8			

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania proszku do prania zawierającego siarczan sodu, trójpolfosforanu sodu i/lub węglan sodu i inne składniki, znamienny tym, że proces prowadzi się w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie sól glauberską miesza się w temperaturze 0–32°C korzystnie w temperaturze 20°C z trójpolfosforanem sodu i/lub węglanem sodu, po czym w drugim etapie otrzymaną masę siarczanową dozuje się do półproduktów i ujednolica się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że sól glauberską stosuje się w ilości od 10 do 90% wagowych w stosunku do trójpolfosforanu sodu i/lub węglanu sodowego.