

黄磷尾气生产三聚磷酸钠研究与应用

王科丽

(中轻依兰(集团)有限公司, 云南 昆明 650117)

[摘要] 为满足环保要求并降低生产成本, 提出利用黄磷尾气替代传统热源生产三聚磷酸钠(STPP)。针对黄磷尾气中HF、P₂、PH₃、H₂S等杂质对STPP质量及设备的显著影响, 采用气相色谱仪精确分析尾气组分, 并在7万t/a STPP装置上进行了100%替代实验。基于实验结果与理论分析(化学热力学、动力学), 提出了钙螯合值反馈法精准控制中和度、梯度控温(中段450~500℃、下段350~400℃)优化晶体构型、提高雾化气压(0.4~0.6 MPa)提升松密度以及提升聚合温度(至350~400℃)并辅以在线中和(pH 8.5~9.0)和材质升级(316L不锈钢)的综合调控策略。应用结果表明: 采用黄磷尾气作为热源, 同种物料配比情况下的产品质量优于发生炉煤气和天然气; 且较天然气每吨产品成本降低约400元, 年减排黄磷尾气约3 850万m³, 经济效益与环境效益显著。本研究为黄磷尾气高值化利用及STPP绿色生产提供了有效技术方案。

[关键词] 黄磷尾气; 三聚磷酸钠; 热源替代; 工艺调控; 杂质影响; 节能减排

[中图分类号] TQ126.3⁵ **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 10-0100-05

Research and application of sodium tripolyphosphate production from yellow phosphorus tail gas

WANG Keli

(Zhongqing Yilan (Group) Co., Ltd., Kunming 650117, China)

Abstract: In order to meet environmental requirements and reduce production costs, yellow phosphorus tail gas is proposed to replace traditional heat sources to produce sodium tripolyphosphate (STPP). In response to the significant impact of impurities such as HF, P₂, PH₃, H₂S etc. in yellow phosphorus tail gas on STPP quality and equipment, the gas chromatography is used to analyze tail gas components accurately and conducted a 100% substitution experiment on a 70 000 t/a STPP device. Based on experimental results and theoretical analysis (chemical thermodynamics, kinetics), an innovative comprehensive control strategy is proposed, which includes precise control of neutralization degree using calcium chelation value feedback method, gradient temperature control (middle section 450- 500 °C, lower section 350- 400 °C) to optimize crystal configuration, increasing atomization pressure (0.4- 0.6 MPa) to improve bulk density, increasing polymerization temperature (to 350- 400 °C), online neutralization (pH 8.5- 9.0) and material upgrade (316L stainless steel). The application results show that using yellow phosphorus tail gas as a heat source, the product quality is better than that of generator gas and natural gas under the same material ratio; Moreover, the cost for per ton of STPP product is reduced by about 400 RMB Yuan compared to natural gas, and the annual emission reduction of yellow phosphorus tail gas is about 38.5 million m³ with significant economic and environmental benefits. This study provides an effective technical solution for the high-value utilization of yellow phosphorus tail gas and green production of STPP.

Key words: yellow phosphorus tail gas; sodium tripolyphosphate; heat source substitution; process control; impurity influence; energy conservation and emission reduction

三聚磷酸钠(STPP)作为重要的磷化工产品, 广泛应用于洗涤剂、水处理及陶瓷工业。传统STPP生产工艺依赖高污染的发生炉煤气或高成本的天然气作为热源, 面临环保压力与经济性挑战。与此同时, 在《黄磷行业准入条件》中对黄磷尾气排放提出了明确要求: 禁止直接燃烧排放(俗称

“点天灯”), 需资源化利用。因此, 利用黄磷尾气替代传统热源生产STPP, 既能满足环保法规要求, 又能降低生产成本, 是实现产业绿色循环发展

[收稿日期] 2025-07-20

[作者简介] 王科丽(1976-), 女, 云南石屏人, 工程师, 公司生产总监。

的关键途径。然而，黄磷尾气中杂质（HF、P₂、PH₃、H₂S等）在STPP生产的复杂气-固-液多相体系中，会显著影响产品质量（如主含量、P₂O₅、pH、松密度、晶型）并加剧设备腐蚀，成为技术瓶颈。本研究旨在深入解析杂质影响机制，开发针对性的工艺调控策略，实现黄磷尾气在STPP生产中的高效、稳定应用，兼具重要的工程应用价值和环保意义。

目前，黄磷尾气资源化利用研究主要集中在热值回收（如高效燃烧器设计、余热发电）与环保处理（如吸附脱磷、催化氧化除PH₃/H₂S）方面^[1]。在STPP生产领域，针对热源替代的研究相对较少且不够系统。现有研究表明：发生炉煤气工艺成熟但污染严重，已被淘汰；天然气成本高。黄磷尾气用于STPP生产已成趋势，但面临关键挑战：（1）杂质影响机制不清。尾气中HF、H₂S、P₂、PH₃等杂质在STPP生产的高温、多相环境下的具体反应路径、对产品质量指标（主含量、P₂O₅、pH、松密度、晶型）及设备腐蚀的定量影响和协同作用机制研究不足，尤其缺乏HF与H₂S等对酸碱平衡和晶型的协同效应数据。（2）工艺适配性差。基于发生炉煤气设计的传统STPP（尤其是空塔一步法）工艺参数（如中和度控制点、聚合温度、雾化条件）难以匹配黄磷尾气的热工特性和杂质干扰，导致生产波动和产品质量下降。（3）尾气供应稳定性问题。黄磷生产波动导致尾气压力与成分不稳定，直接影响STPP生产的连续性和质量稳定性。（4）缺乏系统控制策略。针对上述杂质影响和工艺适配问题，缺乏行之有效的在线监测、反馈控制和工程解决方案。

因此，本研究聚焦于解析黄磷尾气主要干扰组分在STPP生产中的影响行为，量化杂质对关键质量指标的影响，开发并验证1套适应黄磷尾气特性的工艺调控与防腐工程策略。

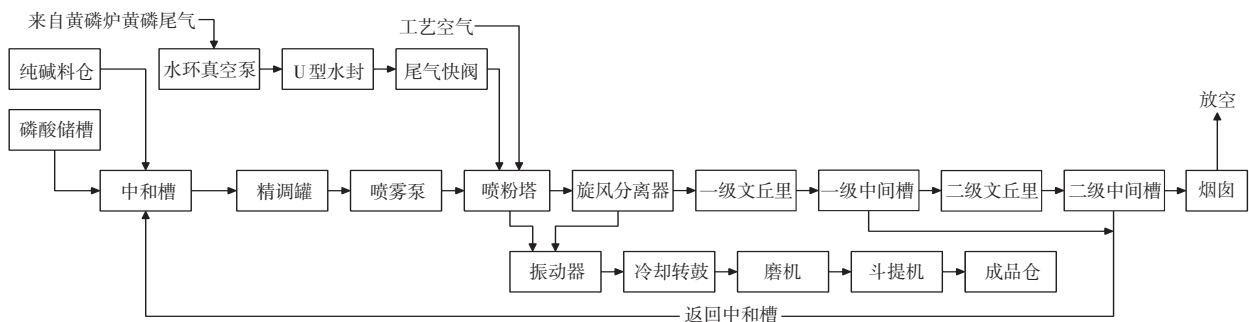


图1 空塔一步法生产STPP工艺流程

Fig. 1 Process of producing STPP by the one-step empty tower method

1 研究内容与方法

针对上述关键问题，本研究开展以下工作。

(1) 黄磷尾气组分精确表征。采用气相色谱仪对100%替代时的黄磷尾气进行全组分定量分析，重点测定HF、H₂S、P₂、PH₃等关键杂质的含量与形态，建立基础数据库。

(2) 杂质影响机制研究。在7万t/a STPP生产装置上，实现黄磷尾气100%替代发生炉煤气/天然气，通过对比不同尾气比例下的产品质量数据，结合化学热力学与动力学理论分析，定量揭示HF、H₂S等杂质对STPP主含量/P₂O₅耦合效应、pH值偏移、松密度下降、I型晶体含量变化及设备腐蚀的具体影响机制。

(3) 工艺调控策略开发与验证。基于实验数据和理论分析，提出并实施针对性策略：钙螯合值反馈控制中和度，建立钙螯合值(K)与中和度关系模型，在线监测K值调节中和反应；梯度控温优化晶型，设计喷粉塔中段(450~500℃)与下段(350~400℃)不同温度控制；调节雾化参数，提升松密度，建立雾化气压(p)与喷雾量(q)模型，调整参数；调控pH值，提高聚合温度(350~400℃)，促进HF挥发与焦磷酸钠生成；防腐工程，关键设备材质升级(316L不锈钢)与洗涤水在线中和(pH 8.5~9.0)

(4) 技术经济性分析。全面评估采用黄磷尾气工艺节约的成本(能源、原料)、带来的环保效益(尾气减排、CO₂减排)，分析面临的挑战(供气波动)，并提出应对方案。

2 三聚磷酸钠生产工艺及磷炉气组成

2.1 空塔一步法工艺特性

本研究采用的空塔一步法工艺是一种高度集成化的STPP生产工艺，它将雾化干燥与聚合反应2个核心步骤巧妙地融合在单一塔体中，极大地简化了生产流程，提高了生产效率^[2](见图1)。其物料反

应流程如下：首先，将工业磷酸与纯碱按照一定的比例加入中和槽中，在适宜的温度和搅拌条件下进行中和反应，生成中和度（在中和的磷酸钠盐混合液中，磷酸氢二钠的物质的量与磷酸氢二钠、磷酸二氢钠的物质的量之和的比值）控制在66.00%~66.67%的中和液（理论中和度为66.67%）^[3]。这一中和度范围的精准控制对于后续反应的顺利进行和产品质量的稳定至关重要，因为中和度值的微小波动可能会影响中和反应的平衡和产物的组成。接着，中和液通过高压雾化装置，在雾化气（压缩空气）的高速喷射作用下，被分散成微小的液滴。这些液滴具有极大的比表面积，能够迅速与周围的热空气进行热量和质量传递。在黄磷尾气300~350℃的高温环境中，液滴中的水分迅速蒸发，同时发生聚合反应，最终形成STPP成品^[4]。生产过程中产生的废气经过一系列的废气处理环节，包括旋风分离、洗涤、过滤等后放空，洗涤水实现循环使用，体现了该工艺在环保和资源利用方面的优势。

2.2 黄磷尾气组分特征

采用先进的气相色谱-质谱联用（GC-MS）分析技术，对黄磷尾气的组分构成进行了详细测定，结果如表1所示。

表1 黄磷尾气组成

Table 1 Composition of yellow phosphorous tail gas

项目	质量流量/ (kg·h ⁻¹)	体积分数/ %	项目	质量流量/ (kg·h ⁻¹)	体积分数/ %
CO	5 842.7	93.7	P ₂	11.3	0.2
水蒸气	85.3	1.4	PH ₃	4.5	0.1
CO ₂	95.3	1.5	H ₂ S	18.4	0.3
H ₂	2.6	0.1	粉尘及其他	62.4	1.0
HF	102.1	1.6	合计	6 238.1	100.0
O ₂	13.2	0.2			

从表1中数据可以清晰地看出，黄磷尾气的主要成分是CO，其体积分数高达93.7%，这是黄磷尾气具有高热值的主要原因。然而，其中的关键杂质HF、H₂S、P₂、PH₃虽然体积分数相对较低，但由于具有很强的化学活性，在STPP生产过程中会参与复杂的物理和化学反应，对产品质量产生重要影响，因此需要重点关注和研究它们的热力学行为和反应特性。

3 黄磷尾气对STPP质量特性的影响机制

3.1 主含量与P₂O₅含量的耦合效应

在STPP的生产过程中，理论中和度是一个关键的工艺参数，它直接影响着产品的化学组成和质量。当实际中和度偏离这一理论值（理论中和度

66.67%）时，会引发一系列复杂的化学反应，导致非目标磷酸盐的生成。当中和度大于66.67%时，体系中会有过量的Na₂HPO₂生成，在后续的聚合反应中，Na₂HPO₂会进一步反应生成焦磷酸钠（Na₄P₂O₇）。焦磷酸钠的生成会使STPP的主含量下降，同时由于焦磷酸钠的w(P₂O₅)（53.3%）低于STPP的w(P₂O₅)（57.88%），也会导致产品中P₂O₅含量随之下降。当中和度小于66.67%时，NaH₂PO₄会在聚合过程中发生聚合反应生成偏磷酸钠（NaPO₃）。偏磷酸钠的w(P₂O₅)（69.6%）远高于STPP的w(P₂O₅)，这会导致STPP主含量下降的同时，P₂O₅含量异常升高。各种磷酸盐的理论五氧化二磷含量如表2所示。

表2 各种磷酸盐的理论w(P₂O₅)

Table 2 Theoretical w(P₂O₅) of various phosphates

名称	w(P ₂ O ₅)/%	名称	w(P ₂ O ₅)/%
磷酸二氢钠	59.20	焦磷酸钠	53.30
磷酸氢二钠	50.00	三聚磷酸钠	57.88
偏磷酸钠	69.60		

黄磷尾气中的杂质，如HF、P₂等，会通过反应物料发生化学反应，改变反应体系的酸碱度和离子浓度，从而影响中和反应的平衡和速率，间接导致中和度的变化，进一步引发主含量与P₂O₅含量的耦合变化。

3.2 pH的酸碱平衡偏移

黄磷尾气中的HF是一种强腐蚀性的酸性气体，它极易与H₂O发生反应生成氢氟酸（pKa=3.17）。氢氟酸具有较强的酸性，在STPP生产过程中，氢氟酸的存在会打破原有的酸碱平衡。氢氟酸会与STPP水解产生的OH⁻发生中和反应，使反应体系中的OH⁻浓度降低，从而导致产品的pH向酸性方向偏移。采用黄磷尾气作为热源生产的STPP产品的pH范围为8.9~9.5，偏离了正常STPP产品的pH范围（9.2~10.0）。这种pH的偏移可能会影响STPP在一些应用领域的性能，例如在洗涤剂中，pH值的变化可能会影响其去污效果和对织物的损伤程度。

3.3 松密度的气固传递干扰

黄磷尾气燃烧释放的P₂O₅、SO₂等气态产物，在STPP的雾化干燥和聚合过程中，会与STPP颗粒发生复杂的气固相互作用。这些气态产物会在STPP颗粒表面发生吸附、反应等过程，增加雾化颗粒的孔隙率。孔隙率的增加使得STPP产品的松密度降低至0.65 g/cm³，而较多客户要求STPP的松

密度应 $\geq 0.70 \text{ g/cm}^3$ 。松密度的降低不仅会影响产品的包装、储存和运输成本，还可能对其在某些应用中的性能产生不利影响，如在洗涤剂生产中，松密度过低可能会导致产品投用时溶解速度变快，迅速升温，造成液溢。

3.4 I型晶体结构的温度敏感性

HF作为一种路易斯酸，在三聚磷酸钠的聚合反应中起到催化作用。它能够降低I型晶体（高温型）的活化能，在较低的聚合温度下，影响I型晶体的生成。例如，I型晶体含量过低，会影响溶解速率，升温过慢需额外加温促溶，增加能耗；过高可能会导致STPP在水中瞬间溶解后升温，造成结块现象，从而影响其应用效果。

HF在三聚磷酸钠生产中的催化循环机制如下： $\text{HF} + [\text{PO}_4] \rightarrow$ 活化中间体（路易斯酸配位）；中间体脱水 \rightarrow STPP链增长；HF再生 \rightarrow 继续催化。晶型选择：HF吸附 \rightarrow I型优势生长 \rightarrow 溶解行为变化。

3.5 设备腐蚀的协同作用

黄磷尾气中的 H_2S 在一定条件下会转化为 $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ，而HF会解离出 H^+ 和 F^- ，它们共同构成了混合酸体系。在高温（ $>200 \text{ }^\circ\text{C}$ ）环境下，这种混合酸体系对碳钢设备具有很强的腐蚀性，会显著增大设备的腐蚀速率^[5]。设备的腐蚀不仅会增加生产成本，如需要频繁更换设备部件、增加维护费用等，还可能影响生产的连续性，导致生产中断，造成经济损失。同时，腐蚀产物可能会混入产品中，影响产品质量。

4 工艺调控策略

4.1 主含量控制：钙螯合值反馈法

在三聚磷酸钠（STPP）的生产过程中，主含量的稳定直接关系到产品的质量和应用性能。为了实现主含量的精准控制，本研究创新性地建立了钙络合值（每100 g STPP中 Ca^{2+} 的克数）与中和度的线性模型。通过对大量生产数据进行深入分析和总结，发现中和度与钙络合值之间存在着紧密的线性关系，具体表达式为：中和度 = $65.2 + 0.38(K - 10.8)$ 。当钙络合值处于10.8~11.6这一关键区间时，STPP的质量分数能够稳定保持在92%~95%，满足了市场对于高品质STPP产品的需求。在此控制中，中和度的分析值与理论中和度存在偏离主要原因就是杂质离子对中和滴定的干扰所致。这一模型的建立，为生产过程中主含量的实时监测和调控提供了科学依据，通过对钙络合值的检测，能够及时调整生产工艺参数，确保主含量的稳定。

4.2 pH优化：热力学调控

针对黄磷尾气中HF导致产品pH向酸性偏移的问题，本研究采用了热力学调控的方法进行优化。将聚合温度提高至350~400 $^\circ\text{C}$ ，在此温度范围内，HF的挥发性显著增强，脱除率可超过85%。同时，较高的温度还能够促进焦磷酸钠的生成。焦磷酸钠的生成有助于提高产品的pH，使其更接近STPP产品的理想pH范围。通过这种热力学调控策略，不仅有效解决了pH偏移的问题，还避免了添加化学试剂调节pH可能引入的杂质，保证了产品的纯度和品质。

4.3 松密度补偿技术：雾化气压与喷雾量的负相关调节

较多客户要求STPP产品的松密度 $\geq 0.70 \text{ g/cm}^3$ ，而黄磷尾气的使用导致产品松密度降低至 0.65 g/cm^3 。为了解决这一问题，通过大量的生产实践总结出了雾化气压（ p ）与喷雾量（ q ）之间的负相关关系： $q = 6 + 20(p - 0.3)$ （ p 的取值范围为0.3~0.7 MPa）。在实际生产中，依据这关系调节控制喷雾液量与雾化压力，避免松密度过低或过高引发的液溢或溶解易结块的问题。这一松密度补偿技术的应用，有效改善了产品的物理性能，提高了产品在市场上的竞争力。

4.4 晶体构型定向调控：采用梯度控温策略

STPP的晶体构型对其性能有着重要影响，不同类型的晶体在溶解性、稳定性等方面存在差异。为了实现晶体构型的定向调控，本研究采用了梯度控温策略。在喷粉塔中段，将温度控制在450~500 $^\circ\text{C}$ ，这一温度范围既有利于完成中和溶液的干燥，又可促进高温型I型晶体的成核。I型晶体在较高温度下具有较好的成核条件，能够形成大量的晶核。在喷粉塔下段，可通过控制尾气温度在300~340 $^\circ\text{C}$ ，促进I型晶体（高温型）的生长。通过这种梯度控温策略，能够促进高温型I型晶体的成核、生长，有效控制I型晶体与II型晶体的比例，使产品的晶体构型更加符合应用需求，提高了产品的综合性能。

4.5 防腐工程方案

在黄磷生产过程中，尾气中不可避免地含有HF和 H_2S 等有害杂质。这些杂质因其高度的化学活性，对生产设备构成了严峻的腐蚀威胁，不仅可能中断生产的连续性，还严重缩短了设备的使用寿命，从而增加企业的运营成本。针对这一技术难题，提出以下综合解决方案。

4.5.1 材质优化与升级策略

为了有效抵御 HF 等强腐蚀性介质的侵蚀,对洗涤槽的材料进行了全面升级,采用 316L 不锈钢作为材料。316L 不锈钢以其出色的耐腐蚀性而闻名,特别是在对抗 HF 腐蚀方面表现出色,其耐 HF 腐蚀等级达到了行业标准的 B 级。这一材质的选择,能够显著增强洗涤槽对 HF 等腐蚀性介质的抵抗能力,从而大大延长设备的使用寿命,减少了因腐蚀导致的停机维修和更换频率。

4.5.2 在线中和处理技术

为进一步降低尾气中酸性物质对设备的腐蚀风险,引入了在线中和处理技术。该技术通过在洗涤水中持续注入适量的 NaOH 溶液,精确控制洗涤水的 pH 在一个理想的范围内 (8.5~9.0)。这一 pH 范围能够有效中和尾气中 H₂S 转化产生的 H₂SO₃、H₂SO₄ 以及 HF 解离出的 H⁺,从而显著降低腐蚀速率。通过这一技术手段,成功地保护了生产设备免受酸性物质的侵蚀,进一步减少了设备维护和更换的成本,确保了生产过程的连续性和稳定性。

5 技术经济性分析

中轻依兰(集团)有限公司三聚磷酸钠装置作为国家“六五”计划重点项目,于 1980 年从德国赫斯特集团伍德公司成套引进,是国家大型工业级磷化工及日化产品生产基地的核心组成部分。装置设计年产 7 万 t STPP,通过实现黄磷尾气 100% 回收利用,彻底解决了黄磷炉“点天灯”的环保难题,同时精进了空塔一步法生产工艺。

5.1 技术优势

5.1.1 成本效益

在生产过程中,引入黄磷尾气作为替代热源,相较于传统能源,(如煤气和天然气),展现出了显著的成本节约效益。具体而言,每生产 STPP 产品 1 t,可节约煤气约 1 150 m³或天然气约 110 m³,每吨产品可节省约 400 元人民币。此方案不仅大幅度降低了能源消耗成本,而且显著提升了能源的综合利用效率,与当前全球范围内推行的节能减排政策不谋而合,为企业的可持续发展奠定了坚实的基础。

5.1.2 环保效益

7 万 t/a STPP 装置采用黄磷尾气作为热源,每年可减少二氧化碳排放量高达 4.1×10⁴ t。这一举措对于全球范围内的温室气体减排具有深远的意义,也能够帮助企业树立良好的社会形象,增强企业的社会责任感和公众信任度。

5.2 面临的挑战

供气波动的复杂影响:尽管黄磷尾气作为热源具有诸多优势,但其供应不稳定成为制约其广泛应用的关键因素。当黄磷尾气的供应压力出现±30%的波动时,生产过程中的温度、压力等关键参数将难以得到有效控制,进而引发一系列连锁反应,导致次品率显著上升。次品率的增加不仅直接增加了生产成本,还可能对企业的产品质量和市场信誉造成不可估量的损害。

5.3 应对策略

建立尾气收集与储存系统,以缓冲尾气供应的波动;优化生产工艺流程,提高生产过程的灵活性和适应性;加强与黄磷生产企业的合作与沟通,确保尾气的稳定供应和质量。通过这些措施的实施,将有效降低尾气供应波动对生产的影响,为实现黄磷尾气在 STPP 生产中的广泛应用奠定坚实的基础。

6 结论

本研究成功实现了黄磷尾气替代传统热源在 STPP 生产中的规模化应用。通过气相色谱精确表征了黄磷尾气组分,并基于替代实验,深入揭示了 HF、H₂S 等杂质对 STPP 主含量、P₂O₅ 耦合、pH 值、松密度、晶体结构及设备腐蚀的影响机制,创新性地开发并验证了钙螯合值反馈控制法、梯度控温策略、雾化参数优化、高温热力学调控以及防腐工程(材质升级+在线中和)等核心工艺调控技术。应用效果表明:100% 利用黄磷尾气可实现 STPP 优级品生产,且设备腐蚀速率显著降低。该技术实现吨产品成本降低约 400 元,年减排黄磷尾气 3 850 万 m³,环境与经济效益突出。该研究成果为黄磷尾气高值化利用及磷化工绿色低碳发展提供了可靠的技术支撑。

[参考文献]

- [1] 任占冬,陈樑,宁平,等.催化氧化法脱除黄磷尾气中的磷化氢和硫化氢[J].化工环保,2005,25(3):221-224.
REN Z D, CHEN L, NING P, et al. Removal of Hydrogen Phosphide and Hydrogen Sulfide from Yellow Phosphorus Tail Gas by Catalytic Oxidation Process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2005, 25 (3) : 221-224.
- [2] 杨承信.三聚磷酸钠生产[M].北京:轻工业出版社,1988.
- [3] 陈嘉甫,谭光薰.磷酸盐的生产与应用[M].成都:成都科技大学出版社,1989.
- [4] 昆明三聚磷酸钠厂.西德引进热法生产黄磷和五钠装置操作手册[Z].昆明:昆明三聚磷酸钠厂,1982.
- [5] 孙志立,杜建学.电热法制磷[M].北京:冶金工业出版社,1988.