

低密度三聚磷酸钠产品生产的探索

徐永祥

(贵州宏福剑峰化工股份有限公司, 贵州 都匀 558000)

摘要:介绍了三聚磷酸钠的生产过程。通过对 3 种三聚磷酸钠生产工艺分析, 试验得出了 3 种方法的工艺和产品质量参数, 建议采用从中和搅拌槽内添加亚磷酸的生产方式进行生产低密度三聚磷酸钠。为了满足对不同产品的生产需求, 对 3 种生产工艺进行总结, 并提出湿法酸制三聚磷酸钠是一种趋势。

关键词:低密度三聚磷酸钠; 湿法磷酸; 热法磷酸; 中和; 聚合

中图分类号: TQ649.44

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)10-0058-03

Exploration of production of low density sodium tripolyphosphate

XU Yong-xiang

(Guizhou Hongfu-Jianfeng chemical Co. Ltd., Duyun 558000, China)

Abstract: The production process of sodium tripolyphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) is introduced. With the analysis of three different production processes of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, the parameters of the three processes and the production are gained by experiments. The production technology is advised to produce low density sodium tripolyphosphate with the adding of phosphorous acid into agitator. In order to meet the different production need of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, the three processes are summarized and analyzed, and it is considered that the wet acid process is the development direction for producing $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

Key words: low density-sodium tripolyphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$); phosphoric acid by wet process; phosphoric acid by furnace process; neutralization; polymerization

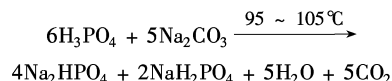
贵州宏福实业开发有限总公司与贵州剑峰化工股份有限公司资产重组后, 与以色列 Ateman 公司合作, 投资近 6 亿元, 采用湿法磷酸精制技术, 建设生产能力 10 万 t/a (P_2O_5) 磷酸生产装置, 产品作为三聚磷酸钠 (STPP) 生产的主要原料, 该项目建成投产后产品生产达标, 在国内磷化工行业率先取得了重大的技术性突破, 实现了磷矿资源的高效利用, 填补了国内空白。同时也改变了贵州宏福剑峰化工股份有限公司长期以来依赖于热法磷酸生产三聚磷酸钠的历史。

1 三聚磷酸钠的生产

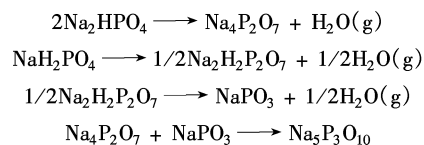
三聚磷酸钠 (又名三磷酸钠), 属于聚磷酸盐 (也称作缩合磷酸盐、脱水磷酸盐), 聚磷酸盐是由不同摩尔比的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 的正磷酸盐脱水而制成的。三聚磷酸钠具有良好的螯合性能及钙镁离子交换的作用, 能维持一定的碱度, 具有 pH 缓冲效应, 能破坏与污垢的钙桥而使之去除; 具有较好的助洗涤作用, 在含磷洗衣粉行业中得到广泛的应用, 目前该产品主要分 2 个阶段生产制得。

第一阶段是中和工序: 采用先碱后酸工艺进行

生产, 用纯碱与磷酸进行中和反应, 制成磷酸氢二钠和磷酸二氢钠 (二者摩尔比约为 2:1) 的中和液, 供聚合工序使用, 其反应方程式:



第二阶段是聚合工序: 主要是控制助燃气体的燃烧情况, 将中和液通过高压泵喷到聚合炉内进行干燥、聚合反应。控制好聚合温度是确保产品质量的关键步骤。其反应方程式:



这 2 个阶段关键在于中和工序, 因为中和度的高低对三聚磷酸钠产品质量影响较大。中和度高, 则焦钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 含量增大, P_2O_5 含量减小, pH 上升, I 型三聚磷酸钠无水物 (高温型) 含量增高; 中和度低, 则 NaPO_3 含量增大, P_2O_5 含量增大, 不溶物含量上升, pH 下降, I 型三聚磷酸钠含量下降。

2 低密度三聚磷酸钠生产的控制

目前, 三聚磷酸钠的生产厂家大约有 40 多家,

生产能力达 180 万 t/a,具不完全统计其品种有 60 多种。从目前来看,国内该产品销售量最多为 45 万 t/a,其中有 85%用于洗涤助剂方面,生产工艺较易控制;有 15%用于非洗涤产品方面,主要用于陶瓷及印染行业,所需产品属于低密度三聚磷酸钠(一般要求其密度为 0.4~0.6 g/m³,洗涤助剂方面要求产品密度为 0.6~1.0 g/m³,正常产品密度约为 0.73 g/m³),主要是要求其流动性好,产品主要销往广东佛山等地。低密度三聚磷酸钠生产工艺比较难控制,虽然市场用量不大,但产品利润相对较高。根据目前三聚磷酸钠多数都要改用湿法磷酸来生产的情况,结合笔者多年三聚磷酸钠生产的实践经验,提出 3 种低密度三聚磷酸钠的生产方法,与大家共同探讨低密度三聚磷酸钠的生产。

2.1 生产情况及工艺控制

(1)方法 1。从磷酸工序通过黄磷燃烧调整生产工艺,生产微黑酸(主要产生次磷酸、亚磷酸),进行三聚磷酸钠的生产。在生产过程中,采用全热法微黑磷酸(质量分数为 75%)与纯碱、自来水(尽量停止使用地坑水、挂膜水)反应生成中和液,聚合反应后产品直接包装,产品密度为 0.48~0.61 g/m³,平均值为 0.57 g/m³,具体工艺指标和产品质量指标见表 1 和表 2。

表 1 方法 1 的指标参数控制情况

中和度	硝酸铵 用量/kg	中和液密 度/g·m ⁻³	炉尾 温度/℃	喷芯及配件尺寸/mm		
				喷芯直径	切口	槽深
3.05~	80~	1.60~	325~	5.8	6.0	8.0
3.15	120	1.62	345			

表 1 中的中和度指所用酸和碱的摩尔比;硝酸铵用量指每槽物料反应需要的硝酸铵量,主要起对产品催化增白作用;炉尾温度指聚合炉尾的控制温度;喷芯是通过高压泵向聚合炉内喷中和液的设备,主要根据不同的产品质量,选择不同尺寸的喷芯来进行生产,下同。

表 2 采用方法 1 所得产品质量指标

项目	三聚磷酸钠 质量分数/%	焦钠质量 分数/%	产品溶液 澄清度/度	三聚磷酸钠 密度/g·m ⁻³
最高值	95.04	10.10	44.0	0.61
最低值	90.08	2.46	13.2	0.48
平均值	93.46	6.32	22.5	0.57

(2)方法 2。从磷酸工序通过黄磷燃烧来调整生产工艺,生产微黑酸(主要产生次磷酸、亚磷酸),

将旋风收尘细料和经粉碎机粉碎后的细料分开后进行三聚磷酸钠的生产。在生产过程中,采用全热法微黑磷酸(质量分数为 75%)与纯碱、自来水反应生成中和液,将聚合反应后的旋风收尘细料和经粉碎机粉碎后的细料分开,所得产品密度为 0.46~0.59 g/m³,平均密度值为 0.54 g/m³,采用方法 2 的具体工艺指标和产品质量指标见表 3 和表 4。

表 3 方法 2 的指标参数控制情况

中和度	硝酸铵 用量/kg	中和液密 度/g·m ⁻³	炉尾 温度/℃	喷芯及配件尺寸/mm		
				喷芯直径	切口	槽深
3.05~	80~	1.60~	325~	5.8	6.0	8.0
3.10	120	1.62	345			

表 4 采用方法 2 所得产品质量指标

项目	三聚磷酸钠 质量分数/%	焦钠质量 分数/%	产品溶液 澄清度/度	三聚磷酸钠 密度/g·m ⁻³
最高值	94.9	9.31	31	0.59
最低值	90.6	6.03	9.8	0.46
平均值	93.2	7.32	14.5	0.54

(3)方法 3。直接在中和搅拌槽内添加亚磷酸,将旋风收尘细料和经粉碎机粉碎后的细料分开后进行生产。生产过程适用于全湿法净化磷酸、也适用于热法磷酸(质量分数为 75%)与纯碱生产中和液,亚磷酸添加量按 8~20 kg/槽,将聚合反应后的旋风收尘细料和经粉碎机粉碎后的细料分开,所得产品密度为 0.43~0.58 g/m³,平均值为 0.49 g/m³,采用方法 3 的具体工艺指标和产品质量指标见表 5 和表 6。

表 5 方法 3 的指标参数控制情况

中和度	硝酸铵 用量/kg	中和液密 度/g·m ⁻³	炉尾 温度/℃	喷芯及配件尺寸/mm		
				喷芯直径	切口	槽深
3.08~	25~	1.58~	325~	5.8	6.0	8.0
3.10	40	1.62	345			

表 6 采用方法 3 所得产品质量指标

项目	三聚磷酸钠 质量分数/%	焦钠质量 分数/%	产品溶液 澄清度/度	三聚磷酸钠 密度/g·m ⁻³
最高值	95.4	7.82	24.5	0.58
最低值	90.8	5.74	13.8	0.43
平均值	93.4	6.74	21	0.49

2.2 不同生产方式综合对比分析

(1)产品质量。第 1 种方法所得产品细粉料较多,颗粒度不均匀,产品流动性差,不能满足客户要求;第 2 种生产方式基本能满足客户要求,但生产产

品质量等级属中等偏下,主要原因是产品颗粒度不够大,且分布不均匀,细粉料还比较多;第 3 种生产方式完全能满足客户要求,颗粒度、产品的流动性都比较好。

(2)生产工艺控制。第 1、2 种方法需要用微黑酸(主要产生次、亚磷酸)生产,磷酸产品质量不易控制,易出现“红酸”等质量事故,且三聚磷酸钠产品的白度及密度波动较大,并且只适用于热法磷酸的生产。第 3 种生产工艺的各方面控制较稳定,无论是湿法磷酸、热法磷酸工艺均可生产。

(3)生产消耗及成本。第 1、2 种方法的硝酸消耗量大,三聚磷酸钠产品的生产成本较高。第 3 种生产工艺中添加亚磷酸,成本较第 1、2 种偏低。

综上所述,建议在生产低密度三聚磷酸钠时采用从中和搅拌槽内添加亚磷酸的生产方式进行生产。

3 结论和建议

根据客户要求,通过 3 种生产方式生产来看,得出结论如下:

(1)生产方法及主要工艺指标确定:①原料尽量采用四川洪湖化工厂生产的“自贡”牌纯碱,用量为 4.5 t/槽;②从中和工序添加亚磷酸量为 10 ~ 20 kg/槽;③中和度控制为 3.05 ~ 3.10;④产品中焦钠质量分数控制为 5.0% ~ 6.5%。

(2)根据客户反馈信息,第 3 种方法生产的产品的澄清度、密度、纯度、白度均能很好的满足客户需求,但产品颗粒度不够大,且分布不均匀。因此,应尽量从喷嘴、绞笼、滚动筛等处来控制好颗粒度,提高流动性,从而满足客户需求。

(3)目前没找到对应的最优的生产工艺指标,但已摸索出一定的规律,从生产情况来看,三聚磷酸钠螯合值随三聚磷酸钠含量的上升而上升,随焦钠含量的上升而下降,随中和度的上升而下降。

(4)从生产情况来看,产品澄清度随三聚磷酸钠含量的下降而下降,随焦钠含量的下降而上升。

(5)虽然生产低密度三聚磷酸钠的成本有所增加,但从市场价格来看,低密度三聚磷酸钠的价格要比普通三聚磷酸钠高得多,故利润空间比较大。

为确保产品的颗粒度分布均匀,既能提高产品质量,又能满足和达到客户要求,笔者特建议如下:

(1)在中和搅拌槽内添加亚磷酸,以 10 kg/槽为基准,逐渐增加其量,从中找到控制产品最佳颗粒度的原料质量控制点。

(2)在后序系统采用串联分筛,将细粉料、中粒度颗粒料分开包装,从而满足客户的不同要求。

(3)进一步提高中和液密度,其目的是提高产品产量;增大雾化颗粒度,从而增大三聚磷酸钠颗粒度。

(4)尽量使用大一点的喷芯和切口,从而降低高压泵出口管上的压力,以增大三聚磷酸钠产品的颗粒度。

从三聚磷酸钠产品的品种来看,高密度产品可以通过物理变化来完成,高、低密度三聚磷酸钠无水物、高水合、低水合三聚磷酸钠等产品可以从调整工艺方面来控制;但低密度产品必须要通过化学反应的方式来生产。目前,湿法酸制三聚磷酸钠是一种趋势,也是根据能耗、资源现状所提出的需要。因此,进一步探索用湿法酸来生产各种产品的三聚磷酸钠是非常必要的。■

空气产品公司、上海交通大学与德雷塞尔大学 签署合作意向书并启动综合的“3-2 项目”

空气化工产品公司、上海交通大学、美国德雷塞尔大学(Drexel University)于 2007 年 9 月 18 日共同签署具有里程碑意义的合作意向书,并启动一个综合的“3-2 项目”,为优秀的中国学生提供获得本科与研究生学位及去企业工作的机会。

这是中国大学、美国大学和跨国企业间的首个类似的合作。学生们将在上海交通大学完成 3 年的学业,然后去德雷塞尔大学深造 2 年,其中包括在空气产品公司实习 6 个月。项目完成后,学生们将获得上海交通大学的工学学士学位和德雷塞尔大学的全球工程硕士学位。最先加入这个项目的 2 名学生将自 2007 年秋季起赴德雷塞尔大学深造。

空气产品公司亚太区总裁莫伟邦表示:“我们很高兴能成为这个具有革新和突破意义项目的一分子。一方面,人才能通过这样周全且国际化的教育来提升自我;另一方面,这也是空气产品公司在中国吸纳人才的重要渠道。我们很

高兴能有这样的机会吸引并留住最出色、最聪明的人才与我们公司一起成长”。

上海交通大学常务副校长叶取源表示:“我们衷心地希望能与德雷塞尔大学以及空气产品公司进行长期合作,共同发展壮大,为聪明和有活力的学生提供一流的学习和就业机会”。

该项目涉及的交通、住宿、伙食和学费等费用由德雷塞尔大学以及空气产品公司赞助和提供。获邀请参加这个项目的学生已于 2007 年 9 月去德雷塞尔大学修读预先定制的课程。此项目的重点是工程方面的学科。

德雷塞尔大学院长 Selcuk Guceri 博士表示:“我们很荣幸参与这个与上海交通大学和空气产品公司的合作项目。这是一个在竞争日益激烈的招聘环境中,录取和培养国际人才的新方法。该项目也为亚洲、东欧和中东等世界上其他快速发展的地区建立类似的项目提供了典范”。(王泽峰)