



中华人民共和国国家标准

GB/T 33321—2016

黄磷生产技术规范

Production technical regulation for yellow phosphorus

2016-12-13 发布

2017-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 基本生产要求 2

5 设计要求 3

6 生产过程控制 4

7 生产设备维护和保养..... 11

8 产品品质要求..... 12

9 生产工艺安全..... 12

10 污染物控制 12

附录 A（规范性附录） 原始开车、化工投料、升负荷操作 13

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准起草单位:中海油天津化工研究设计院、贵州省惠水川东化工有限公司、贵州省产品质量监督检验院、开阳质量计量检验检测中心有限责任公司、中国无机盐工业协会。

本标准主要起草人:陆思伟、邹志华、张建刚、顾晓桐、孙志立、张宜辉、冯永渝、陈泉。

黄磷生产技术规范

1 范围

本标准规定了黄磷生产技术的术语和定义、基本生产要求、设计要求、生产过程控制、生产设备维护和保养、产品品质要求、生产工艺安全、污染物控制。

本标准适用于现有、新建(含改、扩建)的采用电炉法生产黄磷装置。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB 4053.1 固定式钢梯及平台安全要求 第1部分:钢直梯
- GB 4053.2 固定式钢梯及平台安全要求 第2部分:钢斜梯
- GB 4053.3 固定式钢梯及平台安全要求 第3部分:工业防护栏杆和钢平台
- GB 7816 工业黄磷
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 9078 工业炉窑大气污染物排放标准
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 18071.7—2012 基础化学原料制造业卫生防护距离 第7部分:黄磷制造业
- GB 21345 黄磷单位产品能源消耗限额
- GB/Z 24784—2009 黄磷安全规程
- GB 50016 建筑设计防火规范
- GB 50187 工业企业平面设计规范
- GB 50483 化工建设项目环境保护设计规范
- GB 50489 化工企业总图运输设计规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

黄磷生产系统 the production system of yellow phosphorus

从磷矿石、炭质还原剂(焦丁或煤丁)、硅石经预处理后计量并进入其仓库的输送设备、外供电经计量进入电炉变压器及动力变压器开始,到黄磷尾气、各种废气、废水及固体废物经处理后送出和成品黄磷包装入库为止的相关工序组成完整的工艺过程、设施及设备。

3.2

混合炉料 matched furnace charge

进入黄磷电炉的磷矿石、炭质还原剂(焦丁或煤丁)和硅石混合物,混合料中的 P_2O_5 称入炉料品位,它的含量高低直接影响制磷电炉操作和经济技术指标。

3.3

磷矿石品位组分 the composition of matched furnace charge

主要成分为五氧化二磷、二氧化硅、三氧化二铁、氧化钙、二氧化碳等。

3.4

黄磷尾气 exhausting gas of yellow phosphorus

黄磷生产过程中,用冷凝方法从磷炉气中分离出磷后的气体。

3.5

泥磷 sludge phosphorus

黄磷生产过程中产生的含有固体杂质等与磷粘附在一起的无定形乳胶状混合物。

3.6

酸度 slag acidity

MK

只考虑炉料中氧化钙、二氧化硅含量的为二元酸度,表达式为 $MK = n(\text{SiO}_2/\text{CaO})$;同时考虑三氧化二铝、氧化镁含量的为四元酸度,表达式为 $MK = n[(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{MgO})]$ 。

3.7

炉渣残磷 slag residual phosphorus

炉渣中残余的五氧化二磷含量。

3.8

多电极制磷电炉 multi electrode phosphorus furnace

采用三相 6 根、7 根或三相多根石墨电极降低电极电流密度、达到增大电炉容量、满足和适应黄磷生产特殊工艺技术要求的独创炉型。

3.9

电炉熔池 electric furnace molten pool

炉内磷酸盐化学还原反应的熔融物料含炭层,电能转换成热能,电流和热量流动、产生的主要的区域。

3.10

大型磷炉 large phosphorus furnaces

设计产能 20 000 t/a(含)以上的黄磷电炉。

3.11

中型磷炉 medium phosphorus furnace

设计产能为 10 000 t/a(含)~20 000 t/a 的黄磷电炉。

3.12

小型磷炉 small phosphorus furnace

设计产能小于 10 000 t/a 的黄磷电炉。

4 基本生产要求

4.1 装置规模

新建、改建、扩建的黄磷生产装置规模应符合黄磷行业准入条件的规定。

4.2 工艺装备

新建黄磷装置相关配套设施应符合黄磷行业准入条件的要求。现有黄磷装置,单台装置在 10 000 kVA 及以上的,需在原料粉尘回收、能耗、尾气综合利用、泥磷回收、污水处理、安全保障和磷渣综合利用等方

面达到黄磷行业准入条件的要求。

4.3 环保和资源节约综合利用要求

黄磷生产企业的大气污染物、黄磷尾气、含磷废水、泥磷回收装置,泥磷处理处置、黄磷废渣的排放、处置及综合利用应符合 GB 8978、GB 16297 和黄磷行业准入条件的要求。

4.4 经济技术指标

新建、在建和现有黄磷装置经济技术指标应符合 GB 21345 及黄磷行业准入条件的要求。

5 设计要求

5.1 一般规定

新建和改建、扩建黄磷生产企业厂址宜靠近磷矿资源所在地和电力生产中心;选址应符合当地工业总体规划或黄磷、磷酸盐(磷化工)等相关行业发展规划、环境保护规划或污染防治规划。

黄磷生产企业与敏感区之间所需卫生防护距离应符合 GB 18071.7—2012 第 4 章的规定。

5.2 总体布置

5.2.1 新建和改建、扩建黄磷生产企业总体布置应符合 GB 50187、GB 50489、GB 50016、GB/Z 24784—2009 的相关规定。

5.2.2 黄磷生产企业应按功能分区。在符合生产流程、操作要求和使用功能的前提下,充分利用土地、交通走向,做到建筑物构型、朝向、布局、空间组合、采光和绿化布置合理,并与周围环境协调统一,生产区应设在全年最小频率风向的上风侧。其中,污水处理场、物料堆场、仓库区分别集中布置在厂区边缘地带。

5.2.3 合理确定通道宽度,主干道宽度不小于 8 m,辅道宽度不小于 6 m,道路上空净高度主道不小于 5 m,辅道不小于 4 m,满足交通运输要求。全厂各装置区之间应设环形消防通道,消防车道宽度、坡度、转弯半径应符合 GB 50016 的规定。

5.2.4 在满足工艺条件要求前提下,功能分区内各项设施应联合多层布置,力求紧凑、经济、合理、路线短捷通畅,建(构)筑物的外形宜规整。

5.2.5 总降压变电所的布置,宜靠近厂区边缘地势较高处,靠近负荷中心,便于高压线的进线和出线,应避免设在有强烈振动的设施附近,避免布置在粉尘、有腐蚀性气体和有水雾的场所,并应位于粉尘、有腐蚀性气体场所全年最小频率风向的下风侧和有水雾场所冬季盛行风向的上风侧。室外总变电所的最外构架边缘与易泄漏、散发腐蚀性气体和粉尘的设施边缘之间的距离宜大于 50 m。

5.2.6 在总图布置中应设置高位安全水池或水塔。受磷槽、预沉槽、精制槽、泥磷池、泥磷回收装置厂房、产品储存区应设置消防栓或消防水池,并保证即使停电时消防水源亦能抵达。

5.2.7 受磷槽、预沉槽、精制槽、泥磷池、泥磷回收装置厂房、产品储存区应设置消防沙池或沙堆,作为受磷槽、预沉槽、精制槽、泥磷池、泥磷回收装置、产品储存区设备发生泄漏时的应急处理。

5.2.8 受磷槽、预沉槽、精制槽、泥磷池、泥磷回收装置厂房、产品储存区为甲类火灾危险区域,甲类火灾危险区域建筑物之间的防火间距、甲类火灾危险区域与民用建筑物之间的防火间距及与其他各装置、建筑物之间的防火间距应符合 GB 50016 的规定。

5.2.9 黄磷生产企业应设置应急事故处理池,应急事故处理池的设置应符合 GB 50016、GB 50483 的规定。

5.2.10 黄磷生产企业应设有专用渣场,并按相关规定进行规范设计。

5.3 工艺设计

5.3.1 劳动安全卫生防护设施、环境保护设施和消防设施应做到与主体工程同时设计、同时施工、同时投产使用。

5.3.2 工艺设计应优化工艺流程,合理优化设备配置,充分考虑安全设施、环保设施和消防设施与工艺装置的结合。

5.3.3 工艺设计应采用先进的工艺、设备,生产过程自动化,宜采用 DCS 集中控制系统。生产企业,应根据本企业工艺特点,装备功能完善的自动化控制系统,严格工艺、设备管理。对使用重点监管的危险化学品数量构成重大危险源的生产、储存装置,应装备自动化控制系统,实现对温度、压力、液位等重要参数的实时监测。

5.3.4 对易燃、易爆的工艺、作业和施工过程,应采取防火防爆措施。对产生危险和有害因素的过程,应配置监控检测仪器、仪表,必要时配置自动联锁、自动报警装置。

5.3.5 同一性质的生产工艺设备宜集中布置,并充分考虑操作、检修、安全通道等的间距要求。

5.4 建(构)筑物

5.4.1 厂房建(构)筑物应符合 GB/Z 24784—2009 第 6 章的规定。

5.4.2 生产厂房等建(构)筑物的地面、墙体、梁、柱等应采取有效的防腐蚀措施。

5.4.3 生产车间地面应平整,易于清扫,清污分流。

5.4.4 固定式钢梯及平台的安全要求应符合 GB 4053.1、GB 4053.2、GB 4053.3 的规定。

6 生产过程控制

6.1 电炉法制磷方法

磷矿石、硅石和炭质还原剂(焦丁或煤丁)三种原料在高温下熔融发生化学还原反应,使其中的磷升华,经除尘、冷凝洗涤、精制分离得到成品磷。同时,副产磷铁和炉渣,尾气可作燃料和下游化工产品的原料。

电炉法制磷主要生产工艺包括原料制备、电炉制磷、磷炉气除尘收磷、精制成品包装和污水处理五个部分。

6.2 电炉法制磷原理

主要化学反应为:



副反应为:



生成的二氧化碳被还原成一氧化碳: $\text{CO}_2 + \text{C} = \text{CO} \uparrow$



生成的铁又与磷化合生成磷铁: $8\text{Fe} + \text{P}_4 = 4\text{Fe}_2\text{P}$

6.3 工艺流程概述

磷矿石、炭质还原剂(焦丁或煤丁)和硅石进入原料仓,经称量、配料后送到磷炉顶部混合料仓,从下料管进入炉内,在电热作用下发生化学还原反应,产生的磷炉气从炉盖上的导气管进入冷凝塔,气态磷

蒸气被喷淋水冷凝为液态粗磷,进入受磷槽,定期将粗磷虹吸到精制槽漂洗沉降获得黄磷。尾气经尾气总水封放空燃烧及综合利用。

炉渣、磷铁定期从炉体下部渣、铁口排出,磷铁沉降在渣道上的铁坑内,熔融炉渣流入渣池骤冷成颗粒状,取出外运;磷铁自然冷却后回收。

磷精制产生的泥磷通过制取黄磷或制磷酸等方法回收磷;系统中产生的含磷废水送到污水处理站,经中和处理循环使用,含磷废水零排放。

6.4 工序过程控制

6.4.1 原料制备工序

6.4.1.1 工序任务

磷矿石、炭质还原剂(焦丁或煤丁)、硅石三种物料经加工处理,达到黄磷生产要求的规格、质量,根据原料工艺计算要求配料,确保所需的备料和供给。

6.4.1.2 工艺方法

根据入炉原料的物化特性与经济性,大型制磷电炉的原料不直接使用块矿入炉,采用球团、瘤结、烧结等热处理;中小型制磷电炉直接进合格磷矿、炭质还原剂(焦丁或煤丁)、硅石,块矿烘干入炉。

6.4.1.3 工艺流程

磷矿石、炭质还原剂(焦丁或煤丁)、硅石三种原料分别用装载机送入进料漏斗、皮运机,经分料机落入转筒干燥机,干燥后的物料冷却筛分送入备料仓;按炉料组分配比经电子称重配料后由皮带输送(或大倾角皮带)至炉顶混料仓。

6.4.1.4 工艺过程控制

6.4.1.4.1 工艺指标

原料制备工序工艺控制指标应符合表 1 要求。

表 1 原料制备工序工艺控制指标

原料	指标					
	粒度		水分		含量	
磷矿石	粒度/mm	占比/%	炉型	水分/%	项目	含量/%
	4~50	—	大型磷炉	<1	五氧化二磷(P ₂ O ₅)	>22
	30~50	>50				
	15~30	>30	中、小型磷炉	<1.5		
	4~15	≤15				
	<4	≤5				
炭质还原剂 (焦丁或煤丁)	3~16	—	大型磷炉	≤1.5	固定碳	>75
	<3	≤5			挥发分(焦丁)	0.5~2
	>20	≤5	中、小型磷炉	<2	挥发分(煤丁)	<8
					灰分	<15

表 1 (续)

原料	指标			
	粒度	水分	含量	
硅石	3~50	<1	二氧化硅(SiO ₂)	>95
大型制磷电炉负荷≥100%,焦丁粒度 3 mm~12 mm。 用煤丁(白煤)作炭质还原剂,粒度 3 mm~14 mm,配料过量系数取低限、MK 值取高限。 石油焦、沥青焦、石墨化炭素材料破碎等不能作为电炉制磷的炭质还原剂。				

6.4.1.4.2 操作要点

6.4.1.4.2.1 按照工艺要求供给原料,不应将不合格的原料供给电炉。

6.4.1.4.2.2 烘干机的开停、输送应遵循以下要点:

- a) 检查传动和安全装置、启动引风机、除尘设备、分料皮带对准备料仓;
- b) 当烘干机温度达到 200 ℃ 以上时均匀给料、调整转数;
- c) 任何情况下的停车,应遵循先停止供料,然后依次停分料皮带机、烘干机、皮带运输机,最后停除尘设备和引风机(开车顺序与停车顺序相反);
- d) 若火焰熄灭应立即封死水封,关闭尾气(一氧化碳),应查明原因后重新点火;
- e) 定期对变速箱、托轮、齿轮、挡轮加注机油,烘干机主体不能移位、内抄板不变形、脱焊;
- f) 定期检查大倾角输送机两侧“裙边”是否平稳,垂直中心线偏差不大于 3 mm。

6.4.1.4.2.3 电子配料皮带称控制应遵循以下要点:

- a) 炭质还原剂(焦丁或煤丁)、硅石与磷矿石的配料比例以 1 000 kg 磷矿石为基准,误差不大于 1%(10 kg);
- b) 电子皮带秤每周进行一次零点校准,每年进行一次实物校准。

6.4.1.5 设备选用

原料准备工序主要设备有装载机、烘干机、除尘系统、原料仓、皮带输送机、电子皮带称、输运机(大倾角输送机)、混料仓。

6.4.2 电炉制磷工序

6.4.2.1 工序任务

控制炉料配比及加料情况,调整炉温(炉壁、炉底、炉气温度)、炉压、电极位置、电流、电压、出渣(出铁)等;根据炉况及时调整磷炉功率、产量等,确保电炉制磷正常运行。

6.4.2.2 工艺流程

混合料经下料管入炉后,由上至下经过生料层、半熔融层、熔融物料含炭层(熔池)、在约 1 400 ℃ 的高温下还原反应、升华磷蒸气,磷渣和磷铁通过渣层和磷铁层排出,炉气从导气管进入冷凝收磷系统。

6.4.2.3 工艺方法

磷矿石、炭质还原剂(焦丁或煤丁)、硅石在炉内相互接触,通过电能、热能将其半熔融、物料扩散形成反应空间(熔池),五氧化二磷还原升华,随同反应所产生的气体、热量逸出,磷炉气与生料热交换、初步过滤、除尘分离。

高温炉料中的三氧化二铁被炭还原成铁,与上升的磷蒸气接触生成磷铁沉于炉底。残余炉渣、富积焦丁(或大粒度焦丁)等通过渣、铁口定期排出,磷炉形成一个连续不断还原反应、气体升华、炉渣分离、排出的新陈代谢生产过程。

6.4.2.4 电炉制磷工艺控制

6.4.2.4.1 工艺指标

电炉制磷工序工艺控制指标应符合表 2 要求。

表 2 电炉制磷工序工艺控制指标

项 目		指 标
炉渣	酸度(MK) ^a	0.75~0.85
	五氧化二磷(P ₂ O ₅) ^b , w/%	1~2.5
变压器油水冷却器	入口水温/℃ ≤	35
	油温/℃ <	50
出渣	出渣(铁)周期/MW(h)	60~80(4)
	捞渣时间/h	1
电炉控制	二次侧电压/V	对应挡位、功率
	二次侧电流/A	对应挡位、功率
	功率因数 >	0.9
	炉内压力/Pa(mmH ₂ O 柱)	49.03~196.13(5~20)
	炉气出口温度/℃ <	150
	炉壁温差/℃ <	30
	炉底温差/℃ <	50
电极	电极出夹持器高度/mm >	200
	出炉前电极水封高度/mm	600~800
	出炉后电极水封高度/mm <	50
^a 月平均酸度(MK)≤0.85、月平均四元酸度≤0.95(月平均),最高与最低差值<0.25。 ^b 月平均炉渣残磷(P ₂ O ₅)含量≤2.5(使用煤丁时月平均炉渣残磷(P ₂ O ₅)含量≤3),最高与最低差值<2。		

6.4.2.4.2 操作要点

6.4.2.4.2.1 新制磷电炉(包括长期停炉)开炉应进行原始开车、化工投料、升负荷操作,原始开车、化工投料、升负荷操作过程控制见附录 A。

6.4.2.4.2.2 二次侧电流、电压调整应遵循以下要点:

- 根据磷炉状况、电流变化经常活动电极;
- 电极电流调整范围为一个出渣周期后电极位置下降 600 mm~800 mm、周期内上升幅度为 100 mm/h~150 mm/h;
- 二次侧电压、电流对反应熔池、炉壁挂料、炭砖冲刷、热腐蚀影响很大,正确选择二次侧电压、电流可减少“过热区、过冷区”。

6.4.2.4.2.3 挡位选择、调整应遵循以下要点:

- a) 掌控磷炉变压器技术参数,档位与对应的二次侧电压、电流和电炉功率(负荷)应严格控制;
- b) 生产操作中不应频繁调挡、增减负荷;
- c) 不应高挡位低负荷、低挡位高负荷运行,升降挡位应依炉况、工艺而确定;
- d) 挡位调整、增减负荷不应在低功率(小于 50%)下长期运行。

6.4.2.4.2.4 炉面、炉前出渣(出铁)操作应遵循以下要点:

- a) 无论何时磷炉系统均应微正压操作运行;
- b) 每次提夹头 100 mm~150 mm,不应在出渣过程中提夹头(放电极);
- c) 建立电极消耗“档案”,每 30 d 统计每根电极消耗总量;
- d) 电极消耗量差值大于 600 mm/30 d 应查找原因;
- e) 吹氧管不应粘油、通钎不应粘水,不应向渣道和磷铁坑冲水;
- f) 出渣累计电耗 60 MW~80 MW(间隔 4 h),不准应单一渣口出渣;
- g) 电极上过涨快应将渣排尽,多通渣眼带焦出炉;
- h) 每天应至少排尽一次炉渣,观察、调整电极端头在同一水平面。

6.4.2.4.2.5 短期停炉操作应遵循以下要点:

- a) 停炉 1 h 内,除磷炉变压器分闸外,系统照常运行;
- b) 停炉 10 h 内,出渣后运行 1 h~2 h 调整电极分闸,其余同上;
- c) 停炉 24 h~72 h 以内,出渣后运行 0.5 h 调整电极分闸,喷淋系统 4 h 后停;
- d) 短期停炉系统压力不应抽成负压,合闸后注意水封、导气管温度调节。

6.4.2.4.2.6 长期停炉操作应遵循以下要点:

- a) 停炉前 3 d~5 d 适当增加硅石、减少焦丁(煤丁);
- b) 停炉后左渣口出渣 10 min~20 min、右渣口将炉内残渣排尽分闸;
- c) 所有电极降到炉底(可提夹头),根据停炉时间,每根电极上提 50 mm~150 mm;
- d) 记录每根电极的下降长度、分闸前的电极电流以备下次开炉查看;
- e) 大修或扒渣,提前 8 h~16 h 停止加料,导气管温度不超过 500 °C;
- f) 分闸后将电极提至高位,8 h 内可将电极拔出。

6.4.2.4.2.7 长期停炉后开炉操作应遵循以下要点:

- a) 引电流与电极直接烘炉基本相同,升挡与负荷、工况协调;
- b) 不应第一次出渣后在高挡、高负荷下运行;
- c) 应在 60%负荷下运行 24 h 后,综合分析工艺指标后再决定是否调挡升负荷;
- d) 合闸开炉从低挡位开始,不应频繁分合闸、升降挡;
- e) 多电极制磷电炉开炉中(包括长、短期停炉)若未出现过所有电极无电流情况,只需掌握炉内电流、热量、熔池和料层结构形成即可;
- f) 任何时候磷炉系统不应负压操作,密切联系、沟通协调。

6.4.2.4.3 设备选用

电炉制磷工序主要设备有制磷电炉、磷炉变压器。磷炉主要由炉壳、衬里、电极和电极升降装置、水冷系统、密封装置、磷炉变压器、监测和控制仪表等组成;磷炉变压器有三相和单相两种,容量 28 000 kVA 及以下的制磷电炉采用三相变压器,容量 28 000 kVA 以上的选择三台单相变压器。

6.4.3 磷炉气除尘收磷工序

6.4.3.1 工序任务

采用喷淋、洗涤合二为一的冷凝除尘收磷工艺,或先用静电除尘后再冷凝收磷;依靠喷淋水冷却使

磷炉气中的磷冷凝沉降回收。

6.4.3.2 工艺方法

炉内还原反应升华的磷蒸气冷凝时随温度逐渐降低,出现快速冷凝、匀速冷凝、缓慢冷凝过程;磷炉气在塔内停留时间约 100 s,冷凝率可达 99% 以上。

大型制磷电炉为降低尾气含磷量,采用真空抽吸制冷或水冷机组装置提供小于 20 ℃ 的冷冻水用于冷凝塔,控制尾气磷含量小于 1 g/m³。

6.4.3.3 工艺流程

电炉出来的磷蒸气通过横直导气管(大型磷炉经炉顶角伐进入静电除尘)进入 1[#] 喷淋冷凝塔底部,与喷淋水逆流接触进入 2[#] 喷淋塔、3[#] 喷淋塔;经喷淋冷凝的磷晶核迅速增大落入受磷槽形成粗磷;尾气经 U 型或箱式水封,一部分用真空水循环泵加压送用户、一部分经气站管道直接燃烧排放。

6.4.3.4 工艺过程控制

6.4.3.4.1 工艺指标

磷炉气除尘收磷工序工艺控制指标应符合表 3 要求。

表 3 磷炉气除尘收磷工序工艺控制指标

项 目	指 标
1 [#] 塔喷淋水温度/℃	60~75
2 [#] 塔喷淋水温度/℃	50~60
3 [#] 塔喷淋水温度/℃	≤ 40
喷淋水喷头压力/(kg/Pa)	≥ 1
喷淋水流量/(m ³ /h)	80~120
尾气出口压力/Pa	5~10
尾气温度/℃	≤ 40
尾气残磷/(g/m ³)	≤ 1

6.4.3.4.2 操作要点

6.4.3.4.2.1 保证 3[#] 塔喷淋水不大于 40 ℃,控制尾气残磷小于 1 g/m³。

6.4.3.4.2.2 1[#] 喷淋冷凝塔应热量充足、避免骤冷,热冷凝温度偏低可通入蒸汽加温。

6.4.3.4.2.3 观察尾气水封、喷淋塔温度、喷头、真空水循环泵、尾气放空燃烧情况,不应负压操作。

6.4.3.4.2.4 定时疏通横、直导气管,热水循环泵、备用泵定期调换运行。

6.4.3.5 设备选用

磷炉气除尘收磷工序主要设备有静电除尘(大型磷炉)、1[#] 喷淋塔、2[#] 喷淋塔、3[#] 喷淋塔、受磷槽、尾气 U 型(箱式)水封、蒸汽管道、真空水循环泵。大型制磷电炉还有真空抽吸制冷或水冷机组装置。

6.4.4 精制及成品包装工序

6.4.4.1 工序任务

粗磷经过热水漂洗、精制、静置,使磷与其他杂质分离,产品达到标准要求,将黄磷成品计量、包装。

6.4.4.2 工艺方法

54 MW 大型制磷电炉装置采用磷过滤器,通过 1%~2%硅藻土悬浮液循环,在带滤网的滤盘上过滤粗磷,合格磷进入空心轴内,滤渣由离心力甩出。

中小型制磷电炉装置采用自然沉降间歇作业,在槽内通入蒸汽、热水加温、均匀搅拌,使粗磷中的胶状杂质分离、漂浮,在约 70 ℃的热水中保温、静置 24 h 得到成品黄磷。

6.4.4.3 工艺流程

利用位差将粗磷从受磷槽虹吸入精制锅(精制槽),经过热水漂洗、精制、静置、使磷与其他杂质分离,合格黄磷成品计量、包装;泥磷通过精制槽排污阀进入泥磷槽,用泵抽取、车辆等运送到泥磷回收装置。

6.4.4.4 工艺过程控制

6.4.4.4.1 工艺指标

精制及成品包装工序工艺控制指标应符合表 4 要求。

表 4 精制及成品包装工序工艺控制指标

项 目	指 标
受磷槽温度/℃	60~70
精制槽温度/℃	70~80
预沉槽温度/℃	60~70
加热漂洗时间/h	3~8
静置沉降时间/h	> 24

6.4.4.4.2 操作要点

- 6.4.4.4.2.1 定时巡检受磷槽、精磷槽、贮磷槽等设备的保温、蒸汽供应等情况,磷和泥磷不应露出水面。
- 6.4.4.4.2.2 虹吸抽磷、压磷、放磷或更换胶管等操作不应单人单独作业。
- 6.4.4.4.2.3 管道、阀门、胶管堵塞应采取间接加热,不应直接通入蒸汽。
- 6.4.4.4.2.4 熔磷加热蒸汽胶管接头应扎牢、固定。
- 6.4.4.4.2.5 漂洗、搅拌过程中槽内不应出现沸腾、冒黄色烟雾现象。
- 6.4.4.4.2.6 设备、槽、罐、池等加温时,操作人员不应离岗。
- 6.4.4.4.2.7 液磷与泥磷无清晰界面,包装时应将界面取在液磷层。

6.4.4.5 设备选用

黄磷成品粗磷精制工序主要设备有受磷槽、精制槽、二次漂洗槽、竖流沉降槽、地下槽、泥磷槽、计量电子称。

6.4.5 污水处理工序

6.4.5.1 工序任务

含磷污水封闭循环,分级处理、清污分流,保证系统水平衡,含磷废水零排放。

6.4.5.2 工艺方法

在黄磷污水中加入絮凝剂,采用平流池折流沉降和石灰中和控制 pH 值的工艺进行污水处理。

6.4.5.3 工艺流程

来自生产的污水进入平流预沉池,在絮凝剂的作用下借重力分离,经折流池石灰中和到循环水储池,用大循环水泵一路送冲渣池为补充水;另一路送喷淋冷凝系统;沉淀后的污泥用泵送污泥浓缩池,经真空脱水机(压滤机)脱水,脱水后的污泥排出外运,污水返回污水处理站。

6.4.5.4 工艺过程控制

6.4.5.4.1 工艺指标

污水处理工序工艺控制指标应符合表 5 要求。

表 5 污水处理工序工艺控制指标

项 目	指 标	
	处理前	处理后
磷(P)含量/(mg/L)	≥ 150	≤ 10
氟(F)含量/(mg/L)	≥ 350	100~200
悬浮物/(mg/L)	$\geq 1\ 000$	70~80
硫酸盐(以 SO_4 计)含量/(mg/L)	≥ 500	500
pH	≤ 4	4~6

6.4.5.4.2 操作要点

6.4.5.4.2.1 絮凝剂充分溶解,搅拌均匀后加入污水处理进水口(1 000 m^3 污水投加量约 1 kg 絮凝剂)。

6.4.5.4.2.2 生石灰经消化后配制成石灰乳,均匀加入中和池中,pH 值控制过低会导致设备、管道严重腐蚀;过高则会导致设备、管道堵塞。

6.4.5.4.2.3 应定时检测进水口、出水口的 pH 值。

6.4.5.4.2.4 定时巡检石灰乳、絮凝剂给料是否均匀,定期对悬浮物进行测定。

6.4.5.4.2.5 经检测,不符合工艺要求的水,不应打入大循环水储池或外排。

6.4.5.4.2.6 水处理过程中系统水平衡失调应调控补水,不应直接向大循环水储池补水,应先供冷凝塔作喷淋用水。

6.4.5.5 设备选用

污水处理工序主要设备有含磷污水折流沉降系统、事故应急水池,絮凝剂搅拌槽、石灰搅拌池、污泥浓缩池、真空脱水机(压滤机)。

7 生产设备维护和保养

7.1 日常维护

生产过程相关人员应进行巡检,并进行常规性日常维护。

7.2 检修维护分类及周期

黄磷生产企业的生产装置在正常的生产条件下,检修维护分类及周期应按表 6 要求进行。

表 6 检修维护分类及周期

检修维护周期/月	检修维护分类
4~6	小修
12	中修
36	大修

8 产品品质要求

产品质量应符合 GB 7816 的规定。

9 生产工艺安全

安全生产条件应符合 GB/Z 24784—2009 的规定。

10 污染物控制

污染物控制应符合 GB 16297、GB 9078、GB 8978、GB 12348、黄磷行业准入条件等标准和法规的规定。

附 录 A (规范性附录)

原始开车、化工投料、升负荷操作

A.1 工艺方法

大型采用电极直接烘炉,中小型制磷电炉采用木柴烘炉或采用电阻丝烘炉,多电极制磷电炉多采用电极直接烘炉。

电极直接升温烘炉、焙烧,电流通过电极和焦炭、炭砖层形成电阻热(有少量电弧热),热量传递、扩散通过事先铺设的焦炭床、炉底炭砖和炉内气体实现。

A.2 工艺指标

电极直接烘炉升温速率曲线、工艺控制指标应符合表 A.1 要求。

表 A.1 电极直接烘炉升温工艺指标

升温曲线(区间)	升温速率	升温时间
室温至 150 ℃	10 ℃/h	13 h
150 ℃	恒温	60 h
150 ℃~250 ℃	10 ℃/h	10 h
250 ℃	恒温	48 h
250 ℃~350 ℃	10 ℃/h	10 h
350 ℃	恒温	48 h
350 ℃~500 ℃	15 ℃/h	10 h
500 ℃	恒温	48 h
500 ℃~600 ℃	投料生产	—

A.3 操作要点

A.3.1 原始开车烘炉准备应遵循以下要点:

- a) 磷炉变压器反复跳、合闸测试不少于五次,空载运行 24 h;
- b) 测温热电偶放入中心料管约 1.5 m 处,温度显示器安装到位,处于待用状态;
- c) 每相电极按要求加装 4 节石墨电极,打火炭砖摆放在电极孔处;
- d) 炉底杂物、灰尘清理干净,铺设的焦炭床、硅石与炉型、容量大小相匹配并检查、验收合格;
- e) 将电极自由长度与液压缸最大行程调整匹配、一致,升降装置灵活、自如;
- f) 下料管插挡板、观察孔加盖木塞控制温升,横导管内挡火墙设置完成,混料仓作为临时排放口。

A.3.2 烘炉步骤、操作应遵循以下要点:

- a) 首次合闸分级开关应调至最低一档,根据温升情况适时调挡,不应跳挡操作;

- b) 降电极引电流应注意电压表和功率因数表波动,温度显示发生变化,不急于应降电极,适时调整电极保持相对平衡;
- c) 温度达到指标时需及时上提电极,断开电流回路,控制温度,避免突升突降;
- d) 变压器空载运行,温升过程中不应用分、合闸调控,应采用升降电极方式调控;
- e) 在 150 °C、250 °C 以前,温度偏离曲线不大于 ± 10 °C/h,在 250 °C 以后,温度偏离曲线不大于 ± 15 °C/h;
- f) 350 °C 恒温后,对变压器出线、铜管、铜件、短网等螺栓热紧(30 min 内完成),不应出现升温突然中断供电现象;
- g) 烘炉过程中的 150 °C、250 °C、350 °C 低温段应进行恒温三次,500 °C 中温段进行恒温一次,四次恒温的时间应得到保证;
- h) 按时记录炉底、炉壁、炉气温度、炉变、短网冷却水、油温等工艺参数;
- i) 气体放空切换至火炬后,炉压调控至 49.03 Pa~196.13 Pa(5 mmH₂O 柱~20 mmH₂O 柱)。

A.3.3 投料步骤、操作应遵循以下要点:

- a) 500 °C 恒温结束后,550 °C 时可反复投料,低于 300 °C 时应停止投料;
- b) 投料应缓慢、同步、保证电极垂直,减少炉料对电极冲击和挤压,不应一次下料过多将炉温拉低、料仓拉空;
- c) 投料时应使用最低挡位,根据温度变化,反复循环进行;
- d) 投料时所有电极通电,电流控制在 1 kA~5 kA 范围内,应避免电流突升突降;投料后,电流控制在 5 kA~12 kA 范围内,以控制温度为主;
- e) 调整挡位应由低到高,负荷与挡位匹配,基本实现各级挡位均被使用;
- f) 投料后 2 h 左右可点燃火炬,约 5 h 完成投料。

A.3.4 升负荷、出渣操作应遵循以下要点:

- a) 投料结束后,以 5%/h 的速率将负荷提升至 30%,运行 24 h,在 50% 负荷下再运行 24 h,此后以 10%/h 的速率将负荷升到 100%,运行 72 h 以上;
- b) 负荷累计 60 MW~80 MW 时选择出渣;
- c) 首次出渣 20 min~30 min,以后每个渣口交替出渣,不应只使用一个渣口;
- d) 投料、升负荷中应注意电极的一次侧电流、二次侧电流、电压波动状况,保持电极平衡、调整功率因数至大于 0.9,电极电流应为在所在挡位的额定电流。