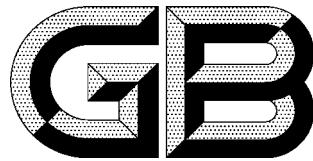


ICS 71.060.01
G 10



中华人民共和国国家标准

GB/T 28602—2012

磷酸(热法)生产技术规范

Production technical regulation for furnace-process
phosphoric acid

2012-06-29 发布

2012-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

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:云南省化工研究院、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:梅毅、杨亚斌、莫宾、刘幽若、龙萍、李海昆、蔡鸣、李倩、丁灵。

磷酸(热法)生产技术规范

1 范围

本标准规定了热法磷酸的术语和定义、基本生产技术、设计要求、生产原理、生产过程、产品品质要求、安全生产事项、污染物排放限值、污染物控制、污染防治、数据采集与监测采样以及污染物测定方法。

本标准适用于现有、新建(含改、扩建)的热法磷酸生产装置。

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/T 2091 工业磷酸

GB/T 2589—2008 综合能耗计算通则

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—1996 污水综合排放标准

GB/T 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

GB 12348 工业企业厂界环境噪声标准

GB 12349 工业企业厂界噪声测量方法

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 50016 建筑设计防火规范

GB 50187 工业企业总平面设计规范

GB 50489 化工企业总图运输设计规范

HJ/T 91—2002 地表水和污水监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 资源消耗 resources consumption

生产1t磷酸产品(折85% H₃PO₄)所消耗的资源量,如黄磷(t/t)、新鲜水(t/t)。

3.2 综合能耗 comprehensive energy consumption

生产1t磷酸产品(折85% H₃PO₄)所实际消耗能源的总和,折标准煤(t/t)。

3.3 热法磷酸 furnace-process phosphoric acid

以电热法生产的黄磷为原料,经过燃烧、水合而制成的任一浓度的磷酸(含多聚磷酸)。

3.4

一步法 one-step method

黄磷燃烧与五氧化二磷的水合在同一台设备中进行的工艺方法。

3.5

二步法 two-step method

黄磷燃烧与五氧化二磷的水合分别在燃烧塔和水合塔(水化塔)两个设备中进行的工艺方法。

3.6

酸冷流程 acid cold flow

用大量的循环磷酸将黄磷反应热移出,再用热交换器通过循环水将磷酸中的热量移出。

3.7

水冷流程 water cold flow

用循环水通过间接冷却将黄磷反应热从燃烧塔和水合塔(水化塔)移出。

3.8

装置年运行时间 installation in annual running time

生产装置每年正常运行的累计时间。

3.9

新鲜水 fresh water

生产中第一次加入的自来水、地下水或未经污染的地表水(江河与湖泊等),不包括重复使用和循环利用的水。

3.10

新鲜水用水量 fresh water consumption

生产装置每生产1t磷酸产品(折85% H_3PO_4)所消耗的生产用新鲜水量,即每生产1t磷酸产品(折85% H_3PO_4 计)需补入生产系统的新鲜水量。

3.11

尾气吸收 end gas absorption

对经过水合塔(水化塔)吸收后的含有少量五氧化二磷和磷酸酸雾的工艺流程末端的气体进行再次洗涤回收,以提高磷的回收率并减少对环境的污染,达标排放。

4 基本生产技术

4.1 装置规模

新建、改建、扩建热法磷酸生产装置规模应符合国家相关部门的规定。

4.2 工艺装备

工艺装备应包括黄磷液化系统、黄磷燃烧系统、五氧化二磷吸收系统、尾气吸收系统、水循环与处理系统、供热系统、包装系统。

应设置污水处理与回收系统。

采用消音措施,控制噪音污染。

4.3 环保要求

新建、改建、扩建热法磷酸生产装置应符合国家环境保护、清洁生产和节能减排的要求,回收利用黄磷反应热,减少能源浪费和热污染。

4.4 经济技术评价指标

经济技术评价指标包括黄磷消耗、水资源消耗和综合能耗，其消耗定额应符合国家有关规定，国家无规定时企业参照附录 A 进行自评价。

4.5 综合能耗的计算

综合能耗以吨标准煤 E 计, 单位为吨(t), 按式(1)计算:

式中：

n ——消耗能源的品种数；

e_i ——生产和服务活动中消耗的第 i 种能源实物量的数值；

p_i ——附录 B 中给出的第 i 种能源的折算系数, 按能源的等价值折算。

5 设计要求

5.1 总图

5.1.1 厂址选择

5.1.1.1 磷酸(热法)生产企业厂址选择应符合 GB 50187 和 GB 50489 的有关规定。

5.1.1.2 新建企业厂址的选择,应位于城镇、居住区、其他工业企业全年最小频率风向的上风侧,不应位于窝风地段。且应在它们之间保持足够的卫生防护距离,卫生防护距离宽度应为:平均风速小于2 m/s,间距为1 000 m;平均风速2 m/s~4 m/s,间距为800 m;平均风速大于4 m/s,间距为600 m。

5.1.2 平面布置

新建磷酸(热法)生产企业平面布置应符合 GB 50489 的有关规定,同时还应符合下列要求:

- a) 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,做到建筑物构形、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;
 - b) 全厂各装置区之间应形成环形消防通道,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;
 - c) 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;构、建筑物的外形宜规整;
 - d) 黄磷贮存与熔磷区应设置消防栓或消防水池,并保证即使在停电时,消防水源能抵达黄磷贮存、熔磷与输送区域;
 - e) 黄磷贮存与熔磷区应设置消防沙池或沙堆,作为贮磷、熔磷设备发生泄漏时的应急处理;
 - f) 应在贮磷与熔磷区的适当位置设置安全应急水池,作为发生人身事故(着火)时的应急处理;
 - g) 黄磷贮存、熔磷区及黄磷燃烧区为甲类火灾危险区域,黄磷贮槽或黄磷堆场与主厂房等构筑物的防火间距应在 12 m 以上,黄磷贮槽、黄磷堆场、主厂房与民用建筑物的防火间距应在 25 m 以上。其他各装置之间的防火间距应符合 GB 50016 的规定;
 - h) 黄磷贮存、熔磷区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 的规定。

5.2 工艺设计

5.2.1 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。

5.2.2 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。

5.2.3 工艺设计应采用先进的工艺、设备和黄磷燃烧热能回收装置,做到生产过程自动化,宜采用DCS集中控制系统。

5.2.4 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。

5.2.5 输磷管线应设置合理的坡度,坡度应不小于1%,确保停止供磷时管道内的黄磷应全部回流至供磷设备内,输磷管线宜采用焊接连接,确需采用法兰连接时,所有连接法兰处均应设置防护罩。

5.2.6 在满足安全要求和工艺条件的前提下,燃烧塔与水合塔(水化塔)的布置应紧凑,力求路线短捷通畅。

5.3 构建筑物

5.3.1 厂房构建筑物应符合安全健康、消防、当地地震等级等相关要求,并具有足够使用的高度和面积,利于通风。

5.3.2 磷酸生产区域的地面和墙面应做防酸处理。

5.3.3 生产车间地面应平整,易于清扫,清污分流。

5.3.4 钢斜梯和操作平台安全要求应符合 GB 4053.2 和 GB 4053.3 的规定。

6 生产原理

6.1 黄磷燃烧

将熔融黄磷通过磷喷枪雾化,在燃烧塔内与过量空气混合燃烧,生成五氧化二磷(P_4O_{10})气体。其反应表示如下:



6.2 五氧化二磷的吸收

黄磷燃烧生成的五氧化二磷(P_4O_{10})气体与水反应生成磷酸,其反应表示如下:



7 生产过程

7.1 主要原料质量要求

热法磷酸生产所用的原料工业黄磷应符合 GB 7816 的要求。

7.2 主要生产流程

7.2.1 熔融黄磷通过磷喷枪雾化后在反应塔内燃烧,控制适宜的反应条件,生成五氧化二磷气体。

7.2.2 五氧化二磷气体用水或稀酸循环吸收,控制适宜的工艺条件,得到不同浓度的磷酸。

7.2.3 采用不同的化工单元设备进行组合,回收尾气中含有的少量五氧化二磷和磷酸酸雾,得到的稀磷酸返回系统循环,降低黄磷消耗,提高磷的回收率。

7.2.4 一步法工艺流程

一步法热法磷酸生产工艺示意图见图 1。

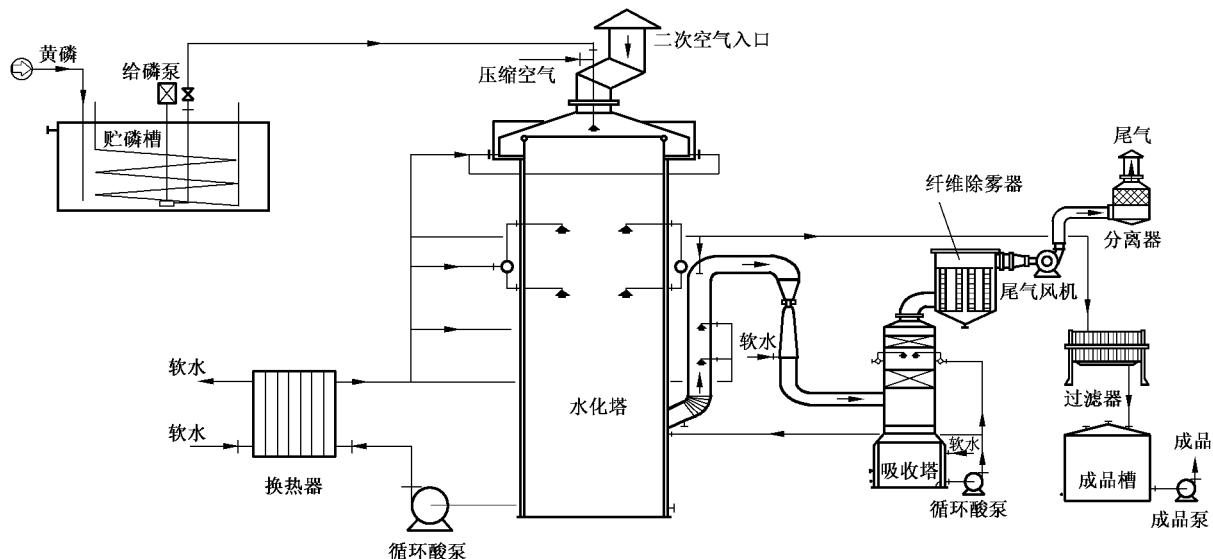


图 1 一步法热法磷酸生产工艺示意图

7.2.5 二步法工艺流程

二步法热法磷酸生产工艺示意图见图 2。

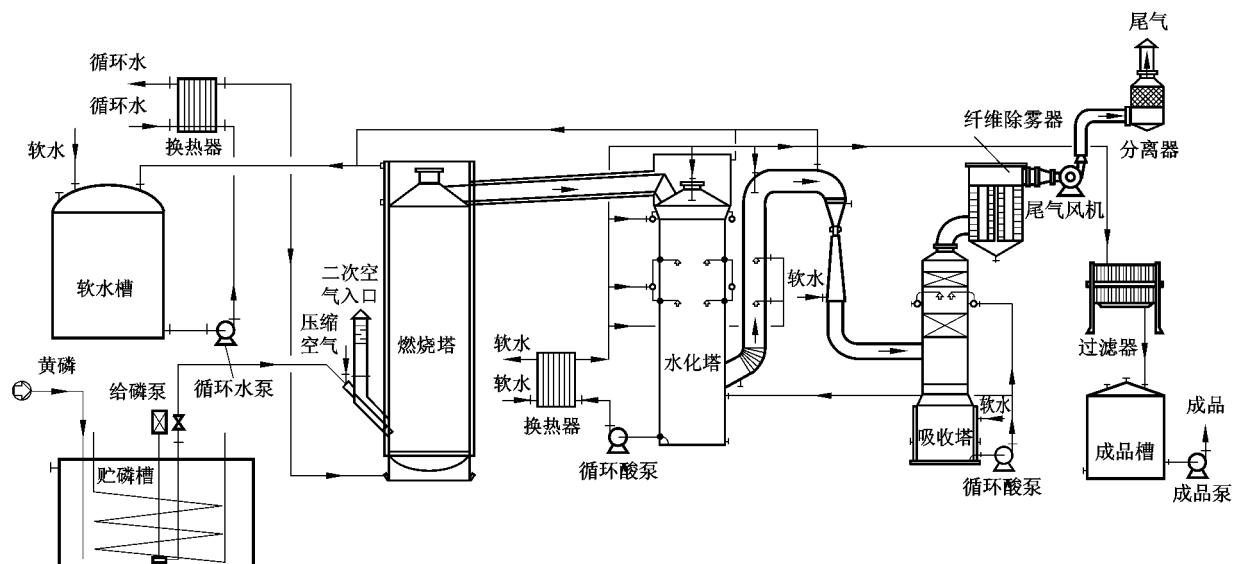


图 2 二步法热法磷酸生产工艺示意图

7.2.6 副产工业蒸汽的二步法工艺流程

副产工业蒸汽的热法磷酸生产工艺示意图见图 3。

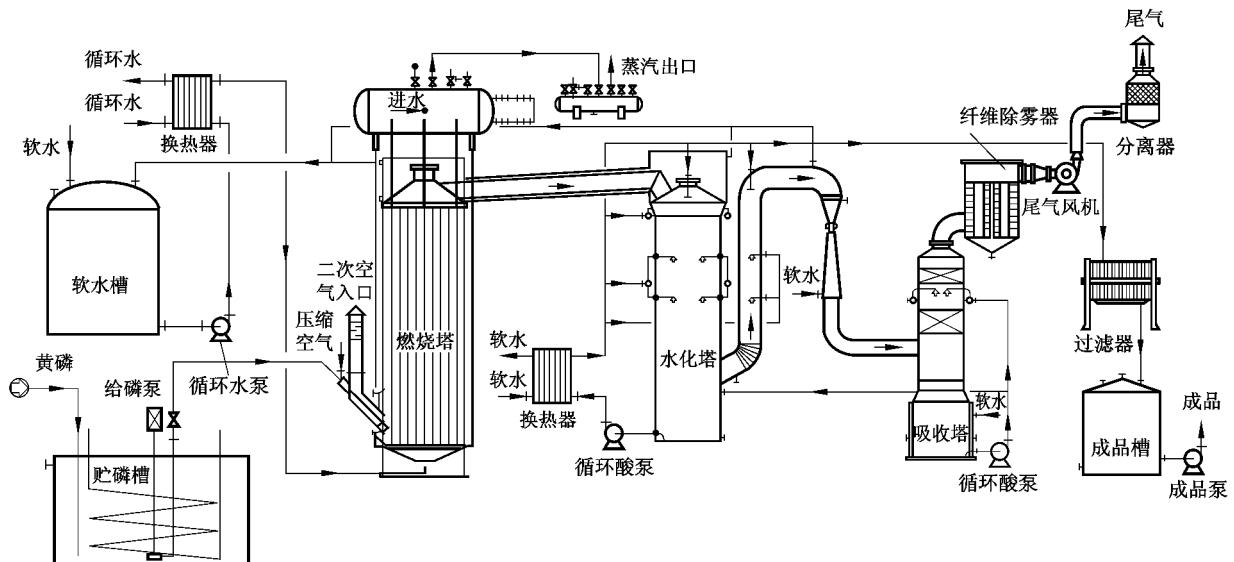


图 3 副产工业蒸汽的热法磷酸生产工艺示意图

7.3 主要设备性能

7.3.1 燃烧水合塔(水化塔)

结构型式:空塔,黄磷燃烧和五氧化二磷的吸收在同一塔内进行。上部为燃烧区,下部为水合区,水合区设有2~3层吸收喷头。上封头由冷却水冷却,塔壁有挂壁酸保护。燃烧水合塔(水化塔)适用于一步法磷酸生产工艺。

工作压力:微负压。

塔体材质:超低碳奥氏体不锈钢,或与此相当材质的材料。

7.3.2 燃烧塔

结构型式:空塔,水冷夹套结构,塔体及上下封头由冷却水冷却,能产生80℃左右的热水。燃烧塔适用于二步法磷酸生产工艺。

工作压力:微负压。

塔体材质:超低碳奥氏体不锈钢,或与此相当材质的材料。

7.3.3 特种燃磷塔

结构型式:塔壁为水冷壁结构,根据需要在塔内可加装换热管,上下封头由冷却水冷却,能回收50%以上的黄磷反应热量并产生蒸汽,特种燃磷塔适用于二步法磷酸生产工艺。特种燃磷塔应按压力容器的管理规定进行设计。

工作压力:微负压。

塔体材质:超低碳奥氏体不锈钢,或与此相当材质的材料。

7.4 工序任务

7.4.1 供磷系统

为燃烧工序提供原料,黄磷液化后经计量通过管道输送至燃烧塔。

7.4.2 燃烧系统

输送到燃烧塔的黄磷通过磷喷枪被一次空气(蒸汽)雾化并与二次空气混合燃烧,生成五氧化二磷气体。

7.4.3 水合吸收系统

五氧化二磷与水或稀磷酸水合成为磷酸。

7.4.4 压缩空气(蒸汽)雾化系统

为将黄磷分散为细小颗粒,加速黄磷燃烧反应提供雾化剂(压缩空气或蒸汽)的制备系统。

7.4.5 冷却循环水系统

为磷酸生产装置中燃烧塔、水合塔(水化塔)、二级吸收塔、换热器等提供冷却水,部分燃烧热通过冷却塔移出生产系统。

7.4.6 尾气吸收系统

对经过水合塔(水化塔)吸收后的含有五氧化二磷和磷酸酸雾的工艺气体进行再次洗涤回收,稀磷酸返回水合塔(水化塔),提高磷的回收率并减少对环境的污染,尾气达标排放。

7.5 操作程序

7.5.1 启动尾气吸收系统;

7.5.2 启动水合吸收系统;

7.5.3 启动冷却循环水系统;

7.5.4 启动引风机;

7.5.5 启动压缩空气(蒸汽)雾化系统;

7.5.6 启动供磷系统;

7.5.7 启动燃烧系统(投料)。

7.6 生产设备维护和保养

7.6.1 燃烧塔、特种燃磷塔、水合塔(水化塔)、吸收塔等设备及其相应管道应经常维护保养,确保正常运行。特种燃磷塔应按压力容器要求维护。

7.6.2 特种燃磷塔应按压力容器的管理规定进行使用、管理和维护。

7.6.3 接触高温工艺气体物料的设备、管道应采用冷却水冷却或内壁挂膜(酸膜)防止腐蚀。

7.6.4 加强设备巡回检查,确保设备正常运转。

7.6.6 应定期对设备进行润滑,确保设备长周期运行。

7.6.7 消除设备及管道跑、冒、滴、漏及堵塞现象,发现问题应及时处理。

7.6.8 应定期地维护保养及检修设备。

- 7.6.9 积极采用新工艺、新材料、新技术替代落后的生产工艺,替换能耗大、效率低的设备和零部件。
- 7.6.10 正确使用各种电器设备和各种仪表,保持仪器仪表、设备、管道等的清洁和环境卫生,做到文明生产。

8 产品品质要求

工业磷酸产品执行 GB/T 2091 的质量要求,多聚磷酸参考有关企业标准。

9 安全生产事项

- 9.1 应对操作人员进行上岗培训,取得上岗操作证后,方可上岗,否则应不准上岗作业。
- 9.2 系统电器设备停车超过 24 h,应进行电器设备绝缘测试,合格后方可启动。
- 9.3 启动功率超过 90 kW 电器设备时,应有专业人员现场监护,方可启动。
- 9.4 不应湿手触摸电器开关或用湿布擦拭电器。
- 9.5 严格按照操作规程进行操作。
- 9.6 检查运转设备的运行状况时,应脱去手套,女工上岗应将长头发盘于帽内。
- 9.7 设备的转动部位应保持防护罩完好,不得在防护罩上坐人和堆放任何杂物。
- 9.8 大型机电设备的启动装置,应安装在金属等不可燃物体上。
- 9.9 开启式启动设备不得安装在有爆炸或火灾危险的气体或粉尘环境里。
- 9.10 设备接地应牢固可靠。接地电阻应符合设备说明书的要求,并定期检测。
- 9.11 液体管道低点排凝阀应保证严密性,可设两道排凝阀,排出液体应进入密闭系统。
- 9.12 设备管路检修前,应进行彻底清洗和置换。
- 9.13 应配备必要的个人防护用品,包括防毒面具、防护手套、耐酸胶鞋、护目镜、氧气呼吸器、防护衣及洗眼液、防护液等应急药品。
- 9.14 楼梯、平台、操作通道以及其他易于滑倒的地面应有防滑措施。
- 9.15 黄磷是剧毒物,在空气中自燃,产生白色烟雾。黄磷表面应有水封。操作人员应按规定穿戴好防护用品。
- 9.16 磷酸属中强酸,具有腐蚀性、灼伤性,对环境有危害。操作人员应按规定穿戴好防护用品。
- 9.17 五氧化二磷的烟雾刺激黏膜,对皮肤有刺激和灼烧作用。生产设备和管道要密闭,并保持通风良好。操作人员要穿戴好防护用品。
- 9.18 拆装、检修输磷管线、阀门、设备时,必须有人监护,并按规定穿戴好防护用品,备齐防火设施和水管。
- 9.19 燃烧水合、酸雾捕集、成品包装区域均应设置喷淋装置和洗眼器。
- 9.20 黄磷储存与输送区应设消防沙池、安全水池、应急水池和洗眼器。

10 污染物排放限值

10.1 废气排放限值

应符合 GB 16297 的要求。企业也可参考附录 C 制定严于国家标准的排放标准。

10.2 废水排放限值

应符合 GB 8978 的要求。企业也可参考附录 C 制定严于国家标准的排放标准。

10.3 噪声限值

噪声限定值符合 GB 12348 的规定。

10.4 工业卫生

工作场所应积极采取行之有效的综合防护措施,防止有害因素对工作场所的污染。应委托有资质认证的评价机构进行职业卫生评价,使其符合卫生要求。

10.5 工作场所有害因素职业接触限值

工作场所有害因素职业接触限值符合表 1 规定。

表 1

项 目	最高容许浓度/ (mg/m ³)	时间加权平均容许浓度/ (mg/m ³)	短时间接触容许浓度/ (mg/m ³)
黄磷	—	0.05	0.1
五氧化二磷	1.0	—	—
磷酸	—	1.0	3.0
注 1: 最高容许浓度指工作地点在一个工作日内、任何时间均不应超过的有毒化学物质的浓度。			
注 2: 时间加权平均容许浓度指以时间为权数规定的 8 h 工作日的平均容许接触水平。			
注 3: 短时间接触容许浓度指一个工作日内,任何一次接触不得超过的 15 min 时间加权平均的容许接触水平。			

11 污染物控制

11.1 尾气洗涤吸收控制

11.1.1 水合塔(水化塔)吸收后的尾气经尾气吸收系统进一步回收剩余的五氧化二磷及酸雾,由引风机经排气筒排空。

11.1.2 装置排气筒高度为 15 m 以上,并应比周边 20 m 范围内的平台或建筑物顶高出 3.5 m 以上。

11.2 废水控制

11.2.1 应设置工业废水处理系统,所有热法磷酸生产污水均应经处理后达到工业废水排放标准方可排放。

11.2.2 新建、改建、扩建装置应设置前 15 min 雨水进入废水处理系统的装置,与工业废水合并处理后达标排放。

12 污染物防治

12.1 有组织排放

杜绝污染物无组织排放,所有逸出气体经净化后由排气筒排放。

12.2 废气污染防治

工艺尾气采用多级吸收,达标排放。

12.3 废水(液)污染防治

减少熔磷废水产生,提高循环水浓缩倍率。

12.4 噪声污染的防治

二次吸风口、引风机等主要噪声源,应采取有效的消音措施,减少噪声对环境的影响。

13 数据采集与监测采样

13.1 生产数据采集

生产过程中的生产记录和根据需要测定的数据,是热法磷酸生产的主要评定依据之一,数据应存档备查。

13.2 污染物监测采样

13.2.1 大气污染物的监测采样按 GB/T 16157 进行,吸收液为溴化硝酸。

13.2.2 污水监测取样按 HJ/T 91—2002 有关规定执行。

14 污染物测定方法

14.1 大气污染物测定方法

总磷的测定方法采用磷钼酸铵滴定分析法,方法参见附录 D。

14.2 污水测定方法

14.2.1 元素磷的测定方法采用 GB 8978—1996 附录 D 元素磷的测定——磷钼蓝比色法。

14.2.2 总磷的测定方法采用 GB/T 11893。

14.3 噪声

噪声的监测按 GB 12349 的规定执行。

附录 A
(资料性附录)
磷酸(热法)生产技术经济自评价指标

A. 1 黄磷消耗(见表 A. 1)

表 A. 1

项 目	限 值	
	A	B
黄磷(99.90%)/(t/t) ≤	0.273	0.273

A. 2 水资源消耗(见表 A. 2)

表 A. 2

项 目	限 值	
	A	B
新鲜水/(t/t) ≤	5.5	7.0
注: 外供循环水按循环水量的 2.9% 计入新鲜水补入量。		

A. 3 综合能耗指标

综合能耗指由磷酸界区外供入磷酸装置生产折合吨产品所消耗的电能、新鲜水、软水、循环水、蒸汽、压缩空气等构成。消耗限值见表 A. 3。

表 A. 3

项 目	限 值	
	A	B
单位产量综合能耗(吨磷酸产品实际消耗的能源折标煤)/(t/t) ≤	-0.135	0.032
注 1: 界区内装置自产的压缩空气、软水等, 能源消耗计入装置电耗; 注 2: 界区内建有独立的循环水系统, 其能源消耗计入装置电耗; 注 3: 折标系数按附录 B 取值, 附录 B 未列入的折标系数按 GB/T 2589 取值; 注 4: A 类综合能耗含黄磷热能回收产生蒸汽对外能量输出折标煤量。		

A. 4 技术经济指标

技术经济指标按黄磷消耗、水资源消耗和综合能耗分为A、B二种级别，A级为节能减排级。

附录 B
(规范性附录)
综合能耗计算通则

B. 1 各种耗能折标准煤参考系数(见表 B. 1)

表 B. 1

能源名称	平均低位发热量	折标准煤系数
电力(等价值)	11 840.27 kJ/(kW · h)(2 828 kcal/h)	0.404 kgce/(kW · h)
蒸汽(低压)	3 763 MJ/t(900 Mcal/h)	0.128 6 kgce/kg

B. 2 耗能工质能源等价值(见表 B. 2)

表 B. 2

项 目	单位耗能工质耗能量	折标准煤系数
新鲜水	2.51 MJ/t(600 kcal/t)	0.085 7 kgce/t
软水	14.23 MJ/t(3 400 kcal/t)	0.485 7 kgce/t
压缩空气	1.17 MJ/m ³ (280 kcal/m ³)	0.040 0 kgce/t

附录 C
(资料性附录)
磷的排放指标

C. 1 废气排放指标(见表 C. 1)

表 C. 1

项 目	排放浓度/(mg/Nm ³)	排放量/(kg/t)
新建(含改、扩建)装置(以 P ₂ O ₅ 计) ≤	60	0.115
注: 空气过剩系数不大于 1.5。		

C. 2 废水排放指标(见表 C. 2)

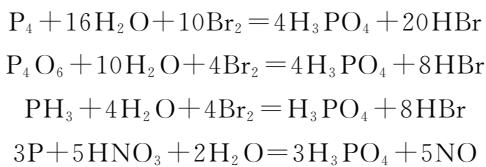
表 C. 2

项 目		排放浓度/(mg/L)	排放量/(kg/t)
新建(含改、扩建)装置	元素磷 ≤	0.1	4.5×10^{-5}
	总磷(以 P 计) ≤	5	2.25×10^{-3}

附录 D
(资料性附录)
排放气体中总磷含量的测定 磷钼酸铵滴定分析法

D. 1 原理

尾气中的元素磷、三氧化二磷和磷化氢用溴化硝酸吸收液吸收，并氧化成磷酸，再采用磷钼酸铵滴定分析法，则可测得总磷含量。



D. 2 试剂

D. 2. 1 氢氧化钠溶液:100 g/L。

D. 2. 2 溴化硝酸:浓硝酸加溴水饱和,以细口试剂瓶盛装于冷水浴中存放。

D. 2. 3 硝酸钾溶液:10 g/L。

D. 2. 4 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.3 \text{ mol/L}$ 。

D. 2. 5 钼酸铵沉淀剂

称取136 g 钼酸铵溶于约500 mL 60 ℃~70 ℃的水中,再加入105 g 柠檬酸和108 g 硝酸铵搅拌至完全溶解,配制成溶液I;

量取506 mL 浓硝酸,注入盛有2 000 L 水的5 L 细口瓶中配制成溶液II;

将溶液I 缓慢的倾入溶液II 中,稀释至4 L,摇匀,贮存备用。

D. 2. 6 硝酸标准滴定溶液

配制:量取硝酸7.5 mL 于1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。置于棕色瓶中避光保存。

标定:吸取配制好的硝酸标准滴定溶液50 mL 于300 mL 锥形瓶中,用水稀释至100 mL,加入10 g/L 酚酞指示剂2滴,用0.3 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色为终点。

硝酸标准滴定溶液的准确浓度按式(D.1)计算:

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{D.1})$$

式中:

V_1 ——标定所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

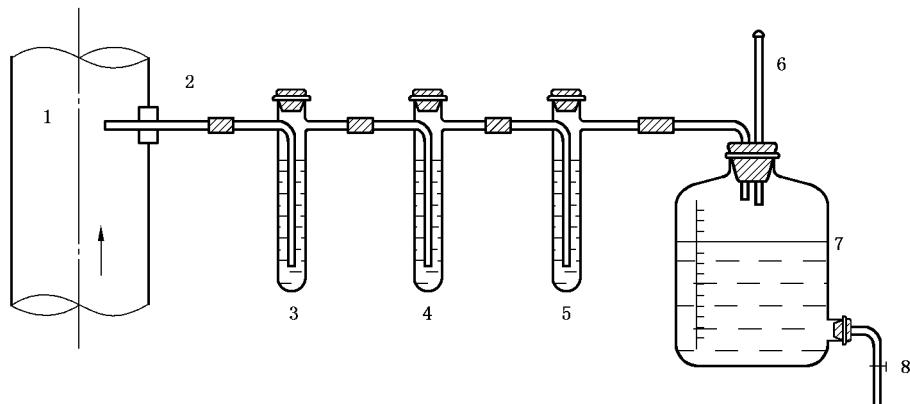
V_2 ——标定吸取的硝酸标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L)。

D. 2. 7 酚酞指示剂:10 g/L 乙醇溶液。

D. 3 仪器

气体吸收装置见图D.1。



- 1——气体管道；
 2——取样管；
 3,4——莱氏气体吸收管(各盛 20 mL 溴化硝酸及水 20 mL)；
 5——莱氏气体吸收管(盛硝酸 40 mL 及水 40 mL)；
 6——温度计(100 °C)；
 7——5 L(或 10 L)下口瓶(内盛水至刻度)；
 8——螺旋夹。

图 D. 1 气体吸收装置图

D. 4 分析步骤

D. 4. 1 取样

按图 D. 1 将仪器联接,使各联接部位不漏气,插入采样管,打开排水瓶下水的螺旋夹,控制取样速度为 1.5 L/h。取样体积为 2 L~3 L,停止取样,同时记下取样体积和温度,以及当时的大气压。

D. 4. 2 测定

将 3、4、5(如图 D. 1 所示)三支莱式气体吸收管的吸收液分别倒入三个 400 mL 的烧杯中,并用热水冲洗取样管和吸收管。把烧杯置于电热板上浓缩至 10 mL 左右,使之完全氧化,冷却,合并于一个烧杯中,冲洗水亦同时并入。加酚酞指示液 1 滴,用 100 g/L 的氢氧化钠调节溶液至微红色,放在电炉上加热至近沸,在不断搅拌下加入钼酸铵沉淀剂 50 mL,搅拌下煮 2 min,取下冷却。用脱脂棉(加滤纸浆)漏斗过滤,采用倾泻法以 10 g/L 硝酸钾溶液洗涤沉淀,至中性为止(取 25 mL 洗滤液加 1 滴酚酞指示剂和 1 滴 0.3 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液应呈稳定的红色)。将沉淀连同脱脂棉移入原烧杯中,用滴定管加入氢氧化钠标准滴定溶液(0.3 mol/L)至黄色沉淀完全溶解,再过量 5 mL~8 mL,搅拌并散开棉团,将黄色沉淀完全溶解后,用水稀释至 100 mL,加入 5 滴 10 g/L 酚酞指示液,用 0.1 mol/L 硝酸标准滴定溶液(采用棕色滴定管)滴定至溶液由红色变为无色为终点。记下氢氧化钠标准滴定溶液和硝酸标准滴定溶液的用量。

D. 5 结果计算

尾气中总磷含量以磷(P)的质量浓度 ρ 计,数值以克每标准立方米(g/m^3)表示,按式(D. 2)计算:

$$\rho = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) M \times 10^{-3}}{V_0} \times 1000 \quad \dots \dots \dots \text{(D.2)}$$

式中：

c_1 —— 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 —— 滴定所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_2 —— 硝酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 —— 滴定所消耗的硝酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 —— 标准状态下取样的体积的数值,单位为升(L);

M —— 磷($\frac{1}{32}$ P)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol),(M=1.347)。

标准状态下气体体积(V_0)按式(D.3)计算:

$$V_0 = \frac{V \times (p - p_w) \times 273}{(273 + t) \times 101.3 \times 10^3} \quad \dots \dots \dots \text{(D.3)}$$

式中：

V —— 所取样品气体的体积(即排出水的体积)的数值,单位为升(L);

p —— 大气压的数值,单位为帕(Pa);

p_w —— t °C时饱和水蒸气压的数值,单位为帕(Pa);

t —— 取样时的气体的实际温度的数值,单位为摄氏度(°C);

273 —— 冰点的热力学温度,单位为开尔文(K);

101.3×10^3 —— 标准大气压,单位为帕(Pa)。