

中国磷复肥工业协会团体标准

T/CPFIA 0011—2024

磷石膏无害化处理指南 (试行)

Guidelines for harmless treatment of phosphogypsum

(发布稿)

2024-01-29 发布

2024-03-01 实施

中国磷复肥工业协会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国磷复肥工业协会提出并归口。

本文件起草单位：云南云天化环保科技有限公司、贵州磷化（集团）股份有限公司、中国五环工程有限公司、武汉工程大学、郑州大学、重庆大学、中国电建集团贵阳勘测设计研究院有限公司、中化涪陵化工有限公司、宜都兴发化工有限公司、湖北宜化集团有限责任公司、湖北新洋丰新型建材科技有限公司、云南祥丰环保科技有限公司、湖北大峪口化工有限责任公司、中化云龙有限公司、昆明川金诺化工股份有限公司、贵州中车绿色环保有限公司、四川龙蟒新材料有限公司、内蒙古大地云天化工有限公司、中国地质大学（武汉）、云南云天化股份有限公司、中化化肥有限公司。

文件主要起草人：张晖、李红林、郭国清、张华丽、李志刚、李世华、邱祖军、钟晋、何廷云、魏涛、张琳、袁亚平、郭旭东、张煜冕、郝易潇、陈坚、汤建伟、彭家惠、赵谊、王力刚、刘伟、郑光明、虞云峰、王良杰、李星、徐志强、盛勇、潘家兴、吴维兴、张珂泽、刘咏、王保明、曹欣、李兵、李防、汪凤玲、郑泽民、刘刚、冷慧、李国海、马永明、陶维中、谭文超、何新建、廖波、蒋珊、曹旭、何丰、付学斌、段平、陆龙华、王彬、马庆福、王芳。

本文件为首次发布。

引 言

磷石膏综合治理是世界性难题，也是制约磷化工及新能源材料产业发展的最大障碍。我国把资源综合利用纳入生态文明建设总体布局，出台了《“十四五”工业绿色发展规划》（工信部规〔2021〕178号）、《“十四五”循环经济发展规划》（发改环资〔2021〕969号）、《关于加快推动工业资源综合利用的实施方案》（工信部联节〔2022〕9号）和《关于“十四五”推动石化化工行业高质量发展的指导意见》（工信部联原〔2022〕34号）等系列政策，推动磷石膏资源化价值化产业化综合利用。无害化处理是基于消除或减少磷石膏堆存或使用对于环境风险的潜在影响，是实现磷石膏资源化、提升磷石膏质量，推动多用途、多途径治理利用的重要措施。为推进磷石膏无害化处理、安全环保贮存和资源化利用，特制定本文件。

本文件是在进行广泛调查研究，认真总结多年来我国磷石膏无害化处理的研究成果和应用经验，借鉴相关规范标准和技术资料，在广泛征求意见的基础上制定的。

本文件的技术内容包括：1. 范围；2. 规范性引用文件；3. 术语和定义；4. 基本要求；5. 无害化处理方法；6. 综合利用要求；7. 贮存和填埋要求；8. 安全、环保与职业健康。

在本文件执行过程中，希望各单位结合磷石膏无害化处理实践，认真总结经验，注意积累资料，随时将意见和建议反馈至中国磷复肥工业协会（地址：北京市朝阳区小黄庄北街2号B座四层；邮编：100013；电话：010-82030820），供修订时参考。

磷石膏无害化处理指南（试行）

1 范围

本文件提供了磷石膏无害化处理的基本要求、处理方法、综合利用要求、贮存和填埋要求，以及安全、环保与职业健康监测等方面的指导。

本文件适用于湿法磷酸工艺产生的磷石膏综合利用以及磷石膏无害化处理后的贮存和填埋。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 5484 石膏化学分析方法
- GB 6566 建筑材料放射性核素限量
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB/T 9776 建筑石膏
- GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
- GB/T 21371 用于水泥中的工业副产石膏
- GB/T 23456 磷石膏
- GB 38400 肥料中有毒有害物质的限量要求
- AQ 2059 磷石膏库安全技术规程
- HJ 557 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法
- NY/T 1972 水溶肥料 钠、硒、硅含量的测定
- NY/T 1973 水溶肥料 水不溶物含量和pH的测定
- NY/T 3936 土壤调理剂及使用规程 烟气脱硫石膏原料

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

磷石膏 phosphogypsum

以磷矿石为原料，采用湿法制取磷酸过程中产生的，以硫酸钙为主要成分的化工副产品。

[来源：AQ 2059-2016，3.1]

3.2

磷石膏无害化处理 harmless treatment of phosphogypsum

通过物理和（或）化学方法，对磷石膏中特征污染物等风险因子进行有效处理，满足综合利用或贮存和填埋要求的过程。

3.3

磷石膏综合利用 comprehensive utilization of phosphogypsum

以磷石膏为主要原料加工制备生态修复材料、筑路材料、土壤改良剂、建筑材料、水泥缓凝剂、硫酸（水泥熟料等）、石膏基填料、硫酸钾等材料或产品的过程。

3.4

磷石膏特征污染物 characteristic pollutants of phosphogypsum

磷石膏中含有的、可能会对环境和（或）人身健康产生不利影响的特有污染物或特性。

注：本文件识别出的磷石膏（含浸出液）特征污染物包括：pH、磷酸盐、氟化物、铅、砷、铬、汞、镉等。

3.5

生态修复材料 ecological remediation materials

以生态修复为目的，利用无害化处理后的磷石膏替代土、砂、石等材料，填充、平整矿山采空区、矿山废弃地，使其达到可供利用状态的材料。

4 基本要求

4.1 磷石膏无害化处理、综合利用、贮存和填埋除符合本指南规定外，尚应符合国家、行业、地方现行有关标准和政策、法规、管理办法的规定。

4.2 湿法磷酸生产企业应配套建成或委托建成相应能力的磷石膏无害化处理设施，无害化处理方法的选择可根据不同指标要求，选用单一或组合无害化处理方法，必要时可配套其它工艺或设施。

4.3 磷石膏无害化处理宜优先满足综合利用要求。

4.4 新增且不能综合利用的磷石膏宜全部实现无害化处理，且应分类贮存或填埋，贮存场应满足 GB 18599 的规定。

5 无害化处理方法

5.1 水洗法

通过调浆、固液分离、洗涤等工艺降低磷石膏酸性和水溶性磷、水溶性氟等含量的方法，是消除磷石膏可溶性杂质最有效的方法，但对共晶磷等不溶性、难溶性杂质的脱除具有一定的局限性。根据原料和下游产品使用指标要求，宜选用适合的水洗温度、水料比、水洗次数及搅拌时间，减少可溶磷及有机物对下游产品的影响。水洗法产生的洗水须处理达标后方可排放或再利用。



图1 磷石膏水洗法工艺

5.2 焙烧法

经烘干去除游离水后在较高温度下焙烧，分解有机质，并将部分磷、氟等转化为不溶或难溶性物质（如焦磷酸钙）而被固定的方法，可实现有机物、共晶磷含量较高磷石膏的净化。针对磷石膏下游产品利用要求，宜选择合适的焙烧温度和焙烧时间调控石膏的相组成，制备 β 建筑石膏、II型无水石膏、复相石膏，焙烧后的尾气须经过净化后达标排放。

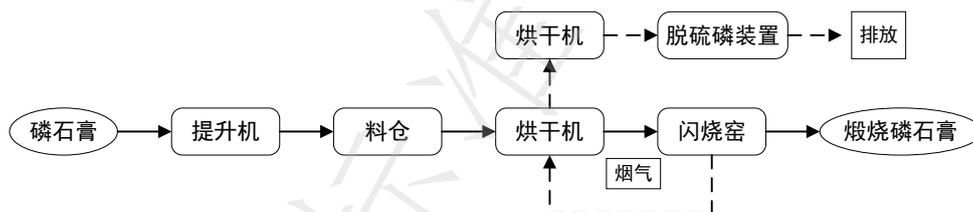


图2 磷石膏焙烧法工艺

5.3 浮选法

根据不同成分颗粒表面物理化学性质的差异分离磷石膏中杂质的方法，主要用于分离有机质和石英等密度较大的杂质。

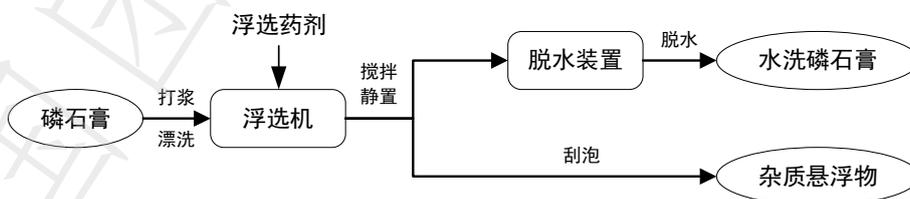


图3 磷石膏浮选法工艺

5.4 中和法

在磷石膏中加入石灰、电石渣或其他适宜的碱性物质，与磷石膏中的游离酸和水溶性磷、水溶性氟等反应形成不溶或难溶物质的方法，所产生的部分惰性物质会影响石膏建材的凝结时间及物理力学强度，主要用于制备水泥缓凝剂、生态修复材料以及磷石膏的安全堆存或填埋。

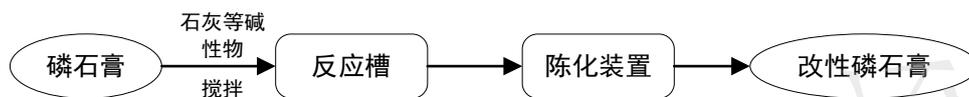


图4 磷石膏中和法工艺

5.5 转晶法

采用无机、有机或混合型溶剂，溶解磷石膏，液固分离不溶性杂质，液相重结晶得到硫酸钙，同时抑制杂质重结晶析出的方法，可将大部分共晶磷等难溶性、不溶性杂质从磷石膏晶格中释放出来，达到深度净化的效果。

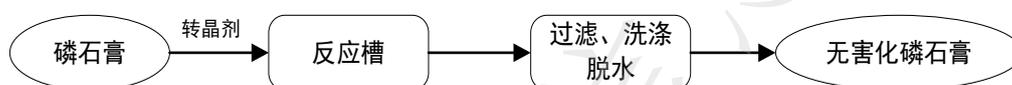


图5 磷石膏转晶法工艺

5.6 其他

磷石膏无害化处理过程中添加改性剂，或采用微生物处理等其它方法去除和固定磷石膏中特征污染物的其他方法。

6 综合利用要求

6.1 充填和生态修复材料

经无害化处理的磷石膏，可制备用于矿坑、矿井等矿山采空区、矿山废弃地（含采石、采砂场）等领域的充填材料和生态修复材料，用于土地整理的回填材料，加工土方平衡和工业、民用等建设工程回填材料。相关材料的浸出液特征污染物控制指标宜符合表 1 要求，其它质量性能和特性指标应满足国家、行业、地方等相关标准要求。生态修复材料回填过程中，宜对矿坑坑底及坑壁进行防渗层铺设、渗滤液收集和回水系统建设，再按照工程实施规范要求完成回填。

表 1 磷石膏用于充填和生态修复材料的浸出液特征污染物控制指标要求

序号	项目	单位	指标	参考标准
1	磷酸盐（以P计）	mg/L	≤0.5	GB 8978
2	氟化物（以F-计）	mg/L	≤10	
3	总汞	mg/L	≤0.05	
4	总镉	mg/L	≤0.1	
5	总铬	mg/L	≤1.5	
6	总砷	mg/L	≤0.5	
7	总铅	mg/L	≤1.0	
8	pH	-	6-9	
9	COD _{Cr}	mg/L	≤100	

序号	项目	单位	指标	参考标准
10	总氮	mg/L	≤20	
11	氨氮	mg/L	≤15	

注：按照HJ 557进行特征污染物浸出；1-11项按照GB 8978规定的方法检验。

6.2 筑路材料

经无害化处理的磷石膏用作筑路材料（基层、底基层）时，磷石膏的控制指标应符合表2要求。磷石膏基筑路材料的技术指标尚应满足国家、行业、地方相关标准要求，且使用单位宜每年定期对筑路材料进行芯样抽检。工程项目实施前，使用单位宜对照磷石膏的特征污染物监测实施路段的土壤、地表水及地下水现状值，在基层、底基层完工后，宜对可能受到影响的土壤、地表水及地下水开展长期监测，监测频次每年至少一次。

表2 磷石膏用于筑路材料的制指标要求

序号	项目	单位	指标	参考标准
1	二水硫酸钙（CaSO ₄ ·2H ₂ O）（干基）	wt%	≥65	GB/T 23456
2	附着水（H ₂ O）（湿基）	wt%	≤25	
3	水溶性五氧化二磷（P ₂ O ₅ ）（干基）	wt%	≤0.50	
4	水溶性氟离子（F ⁻ ）（干基）	wt%	≤0.30	
5	水溶性氯离子（Cl ⁻ ）（干基）	wt%	≤0.04	
6	水溶性氧化镁（MgO）（干基）	wt%	≤0.30	
7	水溶性氧化钠（NaO）（干基）	wt%	≤0.10	
8	pH	-	≥6	GB/T 9776
9	砷及其化合物（以As计）（干基）	wt%	≤0.005	GB 38400
10	镉及其化合物（以Cd计）（干基）	wt%	≤0.001	
11	铅及其化合物（以Pb计）（干基）	wt%	≤0.02	
12	铬及其化合物（以Cr计）（干基）	wt%	≤0.05	
13	汞及其化合物（以Hg计）（干基）	wt%	≤0.0005	

注：1-8项按照GB/T 23456规定的方法检验；9-13项按GB/T 23349规定的方法检验。

6.3 土壤调理剂

经无害化处理的磷石膏可作为土壤调理剂制备的原料，磷石膏制土壤调理剂应符合表3的要求。磷石膏制土壤调理剂宜用于园林绿地、林地及盐碱地、沙地、裸土地、裸岩石砾地等非农用地，也可加入农用地障碍土壤中以改良土壤结构、降低土壤盐碱危害、调节土壤酸碱度、改善土壤水分状况等。

表3 磷石膏制土壤调理剂指标要求

序号	项目	单位	指标	参考标准
1	pH（1:250倍稀释）	-	3.0~9.0	—
2	钙的质量分数（以Ca计，干基）/%	wt%	≥14.0	—
3	硫的质量分数（以S计，干基）/%	wt%	≥11.0	—
4	水溶性氟含量（以F计，干基）/%	wt%	≤0.2	GB/T 23456
5	钠（Na）含量/%	wt%	≤0.2	NY/T 3936
6	总镉	mg/kg	≤10	GB 38400

序号	项目	单位	指标	参考标准
7	总汞	mg/kg	≤5	
8	总砷	mg/kg	≤50	
9	总铅	mg/kg	≤200	
10	总铬	mg/kg	≤500	
11	总铊	mg/kg	≤2.5	
注：1项按照NY/T 1973规定的方法检验；2-3项按照GB/T 5484规定的方法检验；4项按照GB/T 23456规定的方法检验；5项按照NY/T 1972规定的方法检验；6-11项按照GB 38400规定的方法检验。				

6.4 建筑石膏

用于加工建筑石膏的磷石膏宜符合表4要求，磷石膏制备的建筑石膏宜符合表5要求。

表4 用于加工建筑石膏的磷石膏控制指标要求

序号	项目	单位	指标	参考标准
1	二水硫酸钙 (CaSO ₄ ·2H ₂ O) (干基)	wt%	≥80	GB/T 23456
2	附着水 (H ₂ O) (湿基)	wt%	≤20	
3	水溶性五氧化二磷 (P ₂ O ₅) (干基)	wt%	≤0.30	
4	水溶性氟离子 (F ⁻) (干基)	wt%	≤0.20	
5	水溶性氧化镁 (MgO) (干基)	wt%	≤0.30	
6	氯离子 (Cl ⁻) (干基)	wt%	≤0.04	
7	水溶性氧化钠 (Na ₂ O) (干基)	wt%	≤0.10	
注：1-7项按照GB/T 23456规定的方法检验。				

表5 磷石膏制备的建筑石膏控制指标要求

序号	项目	单位	指标	参考标准	
1	水溶性五氧化二磷 (P ₂ O ₅) (干基)	wt%	≤0.20	GB/T 9776	
2	水溶性氟离子 (F ⁻) (干基)	wt%	≤0.10		
3	水溶性氧化镁 (MgO)	wt%	≤0.10		
4	水溶性氧化钠 (Na ₂ O)	wt%	≤0.05		
5	pH	-	≥5.0		
6	放射性核素限量	内照射指数	-	≤1.0	GB 6566
		外照射指数	-	≤1.0	
注：1-5项按照GB/T 9776规定的方法检验，6项按照GB 6566规定的方法检验。					

6.5 水泥缓凝剂

用于加工水泥缓凝剂的磷石膏宜符合表6要求。

表6 用于加工水泥缓凝剂的磷石膏指标要求

序号	项目	单位	指标	参考标准
1	pH	-	≥5	GB/T 21371
2	二水硫酸钙和无水硫酸钙 (CaSO ₄ ·2H ₂ O+ CaSO ₄) (干基)	wt%	≥75	
3	氯离子 (Cl ⁻) (干基)	wt%	≤0.5	

序号	项目	单位	指标	参考标准	
4	放射性核素限量	内照射指数	/	≤1.0	
		外照射指数	/	≤1.0	
注：1-3项按照GB/T 5484规定的方法检验；4项按照GB 6566规定的方法检验。					

6.6 其他利用

磷石膏还可用于人造土、消防砂、磷石膏基复合材料以及塑料、纸张、橡胶填料等领域。应用单位宜根据不同应用领域确定原料磷石膏及其无害化处理制备的材料或产品的质量特性指标要求，且应符合国家、行业、地方相关标准要求。

7 贮存和填埋要求

磷石膏经无害化处理，其浸出液满足表 7 要求时，可进入《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》中规定的 I 类场或 II 类场进行贮存或填埋。污染物监测应符合 GB 18599 相关规定。

表 7 无害化处理磷石膏进入贮存场的控制指标要求

序号	项目	单位	指标		参考标准
			I类场	II类场	
1	可溶性盐	Wt%	≤2.0	≤5.0	GB 18599
2	有机质	Wt%	≤2.0	≤5.0	
3	pH	-	6-9	5-10	
4	磷酸盐（以P计）	mg/L	≤0.5	≤300	GB 8978（I类场）
5	氟化物（以F计）	mg/L	≤10	≤200	GB/T 23456（II类场）
6	总砷	mg/L	≤0.5	≤0.5	GB 8978 (I类场参照一级标准，II类场参照三级标准)
7	总汞	mg/L	≤0.05	≤0.05	
8	总镉	mg/L	≤0.1	≤0.1	
9	总铬	mg/L	≤1.5	≤1.5	
10	总铅	mg/L	≤1.0	≤1.0	
11	COD _{Cr}	mg/L	≤100	≤500	
12	总氮	mg/L	≤10	-	
13	氨氮	mg/L	≤15	-	
注：按照HJ 557规定的方法进行特征污染物浸出；1-3项按照GB 18599规定的方法进行检验；4-13项按照GB 8978规定的方法进行检验。4-5项指标检验频次按检验批次进行。总汞、总铬、总镉、总铅、放射性为型式检验项目，每半年检验一次；当更新产品工艺、原料变化、停产复产、两次检测结果差异较大时，也须检验；					

8 安全、环保与职业健康

8.1 安全

磷石膏在无害化处理、利用及贮存过程中的安全宜满足下列要求：

- a) 无害化处理设施建设及运行宜按相关安全监管要求办理相应的手续；

- b) 实施全过程宜满足相关安全标准和规范要求，并严格进行安全监管、监测、检查、考核，确保项目实施全过程安全和监管有效、可控；
- c) 如需配套建设安全设施，必须与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用；
- d) 如涉及危险化学品、易燃易爆物质、放射性物品、易制毒化学品等国家和地方重点监管的物质、物品，宜加强危险源辨识，配备齐全的应急设施，制定完善的应急预案；
- e) 磷石膏经无害化处理后进行贮存以及应用于矿坑、矿井、矿山废弃地的充填、生态修复时，宜按 GB 18599 要求开展项目实施、安全运行和控制管理。

8.2 环保

磷石膏在无害化处理、利用及贮存过程中的环保宜满足下列要求：

- a) 无害化处理设施建设和运行宜按相关环保监管要求办理齐全的环保行政许可、审批、备案等手续；
- b) 项目实施过程中宜对全过程环境影响风险和因素进行识别，制订完善的环保监管制度和措施，并按相关监管要求严格进行环保监管、监测、检查、考核，确保项目实施全过程环保和监管有效、可控；
- c) 如需配套建设环保设施，环境影响评价文件需明确配套建设的环境污染防治设施，须与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用；
- d) 实施过程中宜采取清洁生产工艺、设备或其他合理处理措施，有效控制和降低无害化处理过程中对大气、水和土壤环境的污染。

8.3 职业健康

磷石膏在无害化处理、利用及贮存过程中的职业健康宜满足下列要求：

- a) 按相关职业健康监管要求办理齐全的相应的合法、合规手续，并严格按工矿企业管理标准落实职业健康；
- b) 项目实施过程中宜对全过程职业健康风险进行识别，制订完善的职业健康监管制度和措施，并按相关监管要求，严格进行职业健康监管、监测、检查、考核，确保项目实施全过程职业健康和监管有效、可控；
- c) 高噪声的设备宜按规定采取消音隔声措施。