

DB 5117

四川省（达州市）地方标准

DB 5117/T 75—2023

磷石膏无害化处理技术规范

Specification of harmlessness treatment technique of phosphogypsum

2023 - 07 - 31 发布

2023 - 07 - 31 实施

达州市市场监督管理局 发布

目 次

前言 III

引言 V

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 2

4 回采与运输 2

5 无害化处理工艺 2

6 磷石膏指标控制 4

7 磷石膏贮存 4

附录 A（规范性） 无害化处理后的磷石膏控制指标..... 5

附录 B（规范性） 磷石膏资源化综合利用控制指标..... 6

参考文献 9

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。

本文件由达州市经济和信息化局提出并归口。

本文件起草单位：瓮福达州化工有限责任公司、四川省建材工业科学研究院有限公司、四川大学、四川文理学院、达州市质量技术监督检验检测中心。

本文件主要起草人：徐进、李春洪、黄敬刚、王剑、拾佳、张俊、赖川、梁玉祥、莫义良、赵强、吴敏军、吕祖艳、金曼霞、杨胜平、唐丽英、向文军、楚佳元。

引 言

国家发展改革委发布的《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》指出：要拓宽磷石膏综合利用途径，一方面加大推广磷石膏在生产水泥和新型建筑材料等领域的应用，另一方面在符合环境要求的前提下，探索磷石膏应用于土壤改良、路基材料等领域。在《“十四五”循环经济发展规划》中，明确进一步拓宽磷石膏等大宗固废资源化利用渠道，尤其是扩大在生态修复、绿色建材等应用领域的利用规模，用大宗固废替代原生资源，减少对原生资源的开采利用。

达州市在磷石膏无害化处理实践中，通过提高无害化处理工艺水平、开发磷石膏综合利用装置等，使处理后达到使用要求的磷石膏可以更多更广的得到回收利用，作为生产水泥缓凝剂、土壤调理剂以及建筑材料、生态修复材料等产品的资源，达州市的磷石膏利用率已达61.7%。本次制定《磷石膏无害化处理技术规范》，是为了对达州市的在实践中得到提升的磷石膏无害化处理工艺技术进行固化并在全域推广复制，提升达州市在磷石膏无害化处理上的整体水平；同时，制定下游产品研发生产时磷石膏应满足的控制指标，可为达州市磷石膏综合利用产品研发、生产、销售为一体的产业化集群提供统一、规范的标准指导，并可为国内其他地区的磷石膏消纳提供参考和借鉴。

磷石膏无害化处理技术规范

1 范围

本文件规定了磷石膏无害化处理的回采与运输、无害化处理工艺、磷石膏指标控制、磷石膏贮存。本文件适用于达州市行政区域内磷石膏的无害化处理。

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/T 6920 水质 pH值的测定 玻璃电极法
 GB/T 7466 水质 总铬的测定
 GB/T 7467 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
 GB/T 7475 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法
 GB/T 7484 水质 氟化物的测定 离子选择电极法
 GB/T 7485 水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
 GB 8978 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/T 11901 水质 悬浮物的测定 重量法
 GB/T 11912 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法
 GB 15562.2 环境保护图形标志 固体废物贮存（处置）场
 GB 15580 磷肥工业水污染物排放标准
 GB 16297 大气污染物综合排放标准
 GB/T 17138 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法
 GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
 GB/T 23349 肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定
 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 537 水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法
 HJ 597 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
 HJ 636 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
 HJ761 固体废物 有机质的测定 灼烧减量法
 HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
 JC/T 2073 磷石膏中磷、氟的测定方法

NY/T 1121.16 土壤检测 第16部分：土壤水溶性盐总量的测定

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

采用湿法工艺制取磷酸产生的副产品，主要成分为二水硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

3.2

磷石膏无害化处理 harmlessness treatment of phosphogypsum

运用水洗、浮选、焙烧、中和等工艺或工艺组合的方法，降低磷石膏中杂质及有害物质含量，使处理后的磷石膏满足资源化综合利用相关指标要求的过程。

4 回采与运输

4.1 磷石膏库内回采方式应符合 AQ 2059 的相关要求。

4.2 磷石膏的运输应根据运输距离、路径等选择合适的运输工具。

4.3 运输时应采取防扬尘、防雨、防洒落等防护措施。

5 无害化处理工艺

5.1 水洗法

5.1.1 水洗法工艺流程图见图 1，具体操作按下列方式进行：

- 上料，从磷石膏堆场取陈化时间大于 1 个月的磷石膏，通过车辆运输至再浆原料堆场，经装载机上料，进入上料斗，经打散、过筛、除杂、计量后经输送带进入调浆槽；
- 调浆，在调浆槽内加入工业用水，将磷石膏配制成含固量约 10%~30%的磷石膏浆，泵至过滤机给料缓冲槽；
- 过滤，将磷石膏浆经泵输送至加压过滤机进行过滤；
- 出料，过滤后得到的磷石膏固体经皮带输送至产品库房。

5.1.2 过滤得到的滤液宜中和酸性后再用于调浆，也可直接送至磷石膏堆场废液池。

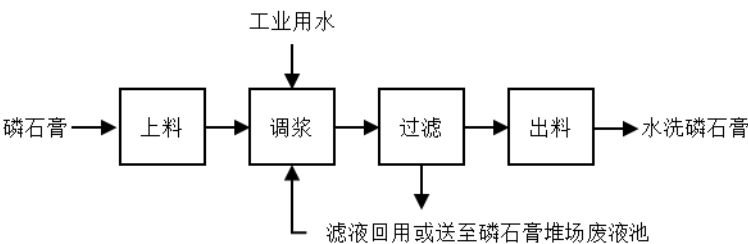


图1 水洗法工艺流程图

5.2 浮选法

- 5.2.1 浮选法工艺流程图见图 2，具体操作按下列方式进行：
- a) 调浆，在调浆槽内加入工业用水，将磷石膏配制成含固量约 10%~30%的磷石膏浆；
 - b) 浮选除杂，在浮选设备中加入浮选药剂，充分搅拌均匀，使磷石膏与有机质等杂质充分分离，然后刮去杂质泡沫；
 - c) 过滤，将浮选后的磷石膏浆经泵输送至加压过滤机进行过滤；
 - d) 出料，过滤后得到的磷石膏固体经皮带输送至产品库房。
- 5.2.2 浮选产生的废水、废液应进行处理，符合 GB 8978、GB 15580 的相关规定后排放；浮选产生的杂质处理应符合 GB 18599 的相关要求。

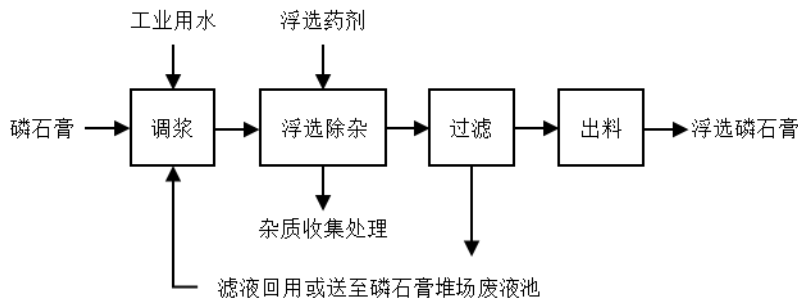


图2 浮选法工艺流程图

5.3 焙烧法

- 5.3.1 焙烧法工艺流程图见图 3，具体操作按下列方式进行：
- a) 烘干，通过原料输送机将磷石膏送入烘干机降低游离水，烘干所用烟气温度宜为 410℃~800℃；
 - b) 焙烧，将烘干后的磷石膏送入焙烧设备进行焙烧，用导热油控制焙烧温度为 150℃~200℃，使磷石膏失去结晶水变成以半水磷石膏为主要成分的磷石膏粉，并将部分磷、氟等转化为不溶或难溶性物质。
- 5.3.2 焙烧过程中产生的烟气应进行净化，可使用旋风收尘器和袋式除尘器除尘，符合 GB 16297 的相关规定后排放。

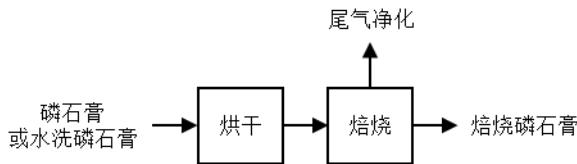


图3 焙烧法工艺流程图

5.4 中和法

5.4.1 水洗中和法

- 5.4.1.1 水洗中和工艺流程图见图 4，具体操作按下列方式进行：
- a) 调浆，在调浆槽内加入工业用水，将磷石膏配制成含固量约 10%~30%的磷石膏浆；
 - b) 中和，在磷石膏料浆中加入合适比例的石灰、电石渣等碱性物质并搅拌均匀，调节磷石膏料浆的 pH 值在 6~9 之间，使水溶性磷、氟等杂质形成不溶或难溶物质；
 - c) 过滤，将磷石膏浆经泵输送至加压过滤机进行过滤；

d) 出料，过滤后得到的磷石膏固体经皮带输送至产品库房。

5.4.1.2 过滤得到的滤液宜中和酸性后再用于调浆，也可直接送至磷石膏堆场废液池。

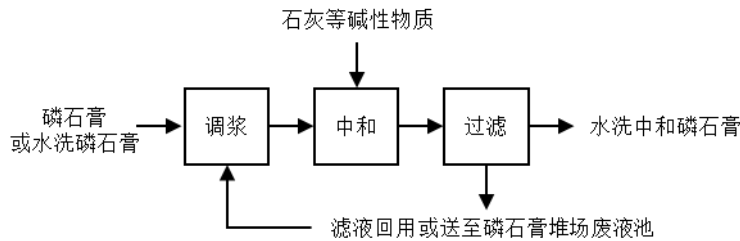


图4 水洗中和法工艺流程图

5.4.2 中和陈化法

5.4.2.1 中和陈化法工艺流程图见图 5，具体操作按下列方式进行：

- a) 取料，选取磷石膏原料；
- b) 中和，加入合适比例的石灰、电石渣或石灰浆等碱性物质，搅拌均匀，调节 pH 值到合适范围内；
- c) 陈化，混合后的物料进行陈化反应，以满足水泥缓凝剂等后续综合利用指标的控制要求。

5.4.2.2 磷石膏的中和陈化作业应符合 AQ 2059 的要求。

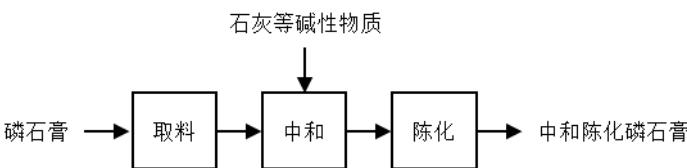


图5 中和陈化法工艺流程图

6 磷石膏指标控制

6.1 无害化处理后的磷石膏控制指标应符合附录 A 中表 A.1 的要求。

6.2 无害化处理后的磷石膏用于制备水泥缓凝剂、建筑材料、土壤调理剂和填充、回填及生态修复材料时，除应符合附录 A 中表 A.1 的要求外，还应符合附录 B 中对磷石膏控制指标的要求。

7 磷石膏贮存

7.1 磷石膏贮存设施及场所的设计、选址、运营等，应符合 AQ 2059 的相关要求。

7.2 磷石膏贮存场所、设施应设置防护围墙，并配备应急设施和人员防护装备，应按 GB 15562.2 的要求设立警示标志。

7.3 磷石膏经无害化处理后，应按照 GB 18599 的相关要求进行贮存和管理。

附 录 A
(规范性)

无害化处理后的磷石膏控制指标

无害化处理后的磷石膏固体及浸出物控制指标应符合表A. 1的规定。

表A. 1 无害化处理后的磷石膏固体及浸出物控制指标

项目		单位	控制指标	检测方法
可溶性盐		%	≤2.0	NY/T 1121.16
有机质		%	≤2.0	HJ 761
pH		—	6~9	GB/T 5484
磷酸盐（以 P 计）		mg/L	≤0.5	GB/T 11893
氟化物（以 F 计）		mg/L	≤10	GB/T 7484
总砷		mg/L	≤0.5	GB/T 7485
总汞		mg/L	≤0.05	HJ 597
总镉		mg/L	≤0.1	GB/T 7475
总铅		mg/L	≤1.0	
总铬		mg/L	≤1.5	GB/T 7466
COD _{Cr}		mg/L	≤50	HJ 828
悬浮物		mg/L	≤20	GB/T 11901
总氮		mg/L	≤10	HJ 636
氨氮		mg/L	≤5	HJ 537
放射性	内照射指数	—	≤1.0	GB 6566
	外照射指数	—	≤1.0	

附 录 B
(规范性)

磷石膏资源化综合利用控制指标

B.1 用于制备水泥缓凝剂的磷石膏，其控制指标应符合表 B.1 的要求。

表B.1 用于制备水泥缓凝剂的磷石膏控制指标

项目		单位	控制指标	检测方法
二水硫酸钙 (CaSO ₄ ·2H ₂ O)		%	≥75	GB/T 23456
pH		—	≥5	GB/T 5484
氯离子 (Cl ⁻)		%	≤0.5	
放射性	内照射指数	—	≤1.0	GB 6566
	外照射指数	—	≤1.0	

B.2 用于制备建筑材料的磷石膏，其性能应符合 GB/T 23456 的相关要求，其控制指标应符合表 B.2 中的要求。

表B.2 用于制备建筑材料的磷石膏主要控制指标

项目		单位	控制指标		检测方法
			一级	二级	
二水硫酸钙（CaSO ₄ •2H ₂ O）（干基）		%	≥90	≥80	GB/T 23456
附着水（H ₂ O）（湿基）		%	≤15	≤20	GB/T 5484
水溶性五氧化二磷（P ₂ O ₅ ）（干基）		%	≤0.20	≤0.30	JC/T 2073
水溶性氟离子（F ⁻ ）（干基）		%	≤0.10	≤0.20	
水溶性氧化镁（MgO）（干基）		%	≤0.10	≤0.30	GB/T 5484
氯离子（Cl ⁻ ）（干基）		%	≤0.02	≤0.04	
水溶性氧化钠（Na ₂ O）（干基）		%	≤0.06	≤0.10	
放射性	内照射指数	—	≤1.0		GB 6566
	外照射指数	—	≤1.0		

B.3 用于制备填充、回填及生态修复材料的磷石膏，其主要控制指标应符合表 B.3 的要求。

表B.3 用于制备填充、回填及生态修复材料的磷石膏主要控制指标

项目	单位	控制指标	检测方法
二水硫酸钙 (CaSO ₄ ·2H ₂ O) (干基)	%	≥70	GB/T 23456
附着水 (H ₂ O) (湿基)	%	≤20	GB/T 5484

表 B.3 用于制备填充、回填及生态修复材料的磷石膏主要控制指标（续）

项目		单位	控制指标	检测方法
水溶性五氧化二磷（P ₂ O ₅ ）（干基）		%	≤0.20	JC/T 2073
水溶性氟离子（F ⁻ ）（干基）		%	≤0.10	
水溶性氧化镁（MgO）（干基）		%	≤0.10	GB/T 5484
氯离子（Cl ⁻ ）（干基）		%	≤0.02	
水溶性氧化钠（Na ₂ O）（干基）		%	≤0.06	
放射性	内照射指数	—	≤1.0	GB 6566
	外照射指数	—	≤1.0	

B.4 用于制备填充、回填及生态修复材料的磷石膏，其重金属和无机物控制指标应符合表 B.4 要求。

表B.4 用于制备填充、回填及生态修复材料的磷石膏重金属和无机物控制指标

项目	单位	控制指标	检测方法
镉	mg/kg	≤1.5	GB/T 23349
汞	mg/kg	≤2.0	
砷	mg/kg	≤15	
铅	mg/kg	≤50	
铬（六价）	mg/kg	≤30	GB/T 7466
铊	mg/kg	≤2.5	GB 38400
镍	mg/kg	≤50	
铜	mg/kg	≤100	GB/T 17138

B.5 用于制备填充、回填及生态修复材料的磷石膏，其浸出液中特征污染物的控制指标应符合表 B.5 的要求。

表B.5 用于制备填充、回填及生态修复材料的磷石膏浸出液中特征污染物控制指标

项目	单位	控制指标	检测方法
磷酸盐（以 P 计）	mg/L	≤0.5	GB/T 11893
氟化物（以 F 计）	mg/L	≤10	GB/T 7484
镍	mg/L	≤1	GB/T 11912
总汞	mg/L	≤0.05	HJ 597
总铬	mg/L	≤1.5	GB/T 7466
铬（六价）	mg/L	≤0.5	GB/T 7467
总砷	mg/L	≤0.5	GB/T 7485

表 B.5 用于制备填充、回填及生态修复材料的磷石膏浸出液中特征污染物控制指标（续）

项目	单位	指标	检测方法
总镉	mg/L	≤0.1	GB/T 7475
总铅	mg/L	≤1.0	
铜	mg/L	≤0.5	
pH	—	6~9	GB/T 6920

B.6 用于制备土壤调理剂的磷石膏，应符合 HG/T 4219 的相关要求，其主要控制指标应符合表 B.6 的要求。用作土壤改良的原料时，磷石膏的磷酸盐指标不做要求。

表B.6 用于制备土壤调理剂的磷石膏控制指标

项目		单位	控制指标	检测方法
pH		—	3.0~6.5	GB/T 6920
二水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （干基）		%	≥70.0	GB/T 23456
水溶性氟（以 F 计）		%	≤0.2	JC/T 2073
钠		%	≤0.2	NY/T 3936
砷		mg/kg	≤40	GB/T 23349
镉		mg/kg	≤8	
铬		mg/kg	≤150	
铅		mg/kg	≤200	
汞		mg/kg	≤4	
铊		mg/kg	≤2.5	GB 38400
放射性核素限量	内照指数	—	≤1.0	GB 6566
	外照指数	—	≤1.0	

参 考 文 献

- [1] 固体废物污染环境防治法 2020年4月29日第十三届全国人民代表大会常务委员会第十七次会议第二次修订
-