

四川省磷石膏无害化处理及综合利用 技术指南（试行）

2024年10月

目 录

前言	4
1. 范围	5
2. 规范性引用文件	5
3. 术语和定义	6
3.1 磷石膏	6
3.2 磷石膏无害化处理	6
3.3 磷石膏综合利用	6
4. 基本要求	7
5. 磷石膏无害化处理方法	7
5.1 水洗法	7
5.2 中和法	8
5.3 焙烧法	8
5.4 浮选法	8
5.5 转晶法	9
5.6 其他	9
6. 磷石膏综合利用控制指标	9
6.1 水泥缓凝剂	9
6.2 建筑石膏	10
6.3 α 型高强石膏	11
6.4 筑路材料	11

6.5 硫酸联产水泥	12
6.6 充填、回填	12
6.7 其他材料	13
7. 无害化后的贮存要求	13
8. 安全、环保与节能要求	14
8.1 安全	14
8.2 环保	15
8.3 节能	17

前言

为贯彻执行国家、四川省的有关法律、法规和规定、产业政策，使磷石膏无害化处理及综合利用达到保护环境、技术先进、确保质量和经济合理的要求，制定本文件。

本文件参照 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》进行起草。

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。

本文件由四川省经济和信息化厅会同四川省发展和改革委员会、四川省自然资源厅、四川省生态环境厅、四川省住房和城乡建设厅、四川省交通运输厅、四川省应急管理厅、四川省市场监督管理局负责解释。

本文件编制单位：四川省建材工业科学研究院有限公司、四川省工业环境监测研究院。

磷石膏无害化处理及综合利用技术指南

1.范围

本文件规定了磷石膏无害化处理、综合利用的基本要求、无害化处理方法、综合利用控制指标、磷石膏贮存要求和安全、环保与节能要求。

本文件适用于磷石膏无害化处理、综合利用及贮存。

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 9078 工业炉窑大气污染物排放标准

GB/T 9776 建筑石膏

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB 14554 恶臭污染物排放标准

GB/T 14848 地下水质量标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

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/T 32124 磷石膏的处理处置规范

GB 34330 固体废物鉴别标准 通则

GB 36600 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）

GB/T 50087 工业企业噪声控制设计规范

AQ 2059 磷石膏库安全技术规程

HJ 25.1 建设用地土壤污染状况调查 技术导则

HJ 25.2 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则

HJ 25.3 建设用地土壤污染风险评估技术导则

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 557 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法

HJ 1091 固体废物再生利用污染防治技术导则

HJ 1209 工业企业土壤和地下水自行监测技术指南（试行）

JC/T 2038 α 型高强石膏

3.术语和定义

3.1 磷石膏

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。

3.2 磷石膏无害化处理

通过物理化学或其他方法，对磷石膏中特征污染物等风险因子进行有效处理，使其满足 GB 18599 规定的第 I 类一般工业固体废物的加工过程。

3.3 磷石膏综合利用

以磷石膏为主要原料制备水泥缓凝剂、建筑石膏、 α 型高强石膏、II型无水石膏、筑路材料、充填和回填、石膏晶须及硫酸联产水泥等产品的加工过程或行为。

4.基本要求

4.1 磷石膏消纳宜优先采用综合利用的方式，综合利用产品应满足相关产品质量标准要求。

4.2 磷石膏无害化处理后不宜长时间贮存。

4.3 磷石膏无害化处理、综合利用应有符合本指南要求的技术能力和场地。

4.4 磷石膏无害化处理工艺、综合利用方式应综合考虑节能、环保、低碳、经济性等因素。

4.5 磷石膏无害化处理、综合利用及贮存同时还应符合国家、地方法律法规及相关标准的规定要求。

5.磷石膏无害化处理方法

磷石膏无害化处理方法主要包括水洗法、中和法、焙烧法、浮选法和转晶法。

5.1 水洗法

通过加料再浆、洗涤过滤、挤压除杂等工艺，降低或去除磷石膏酸性和可溶性杂质。

水洗法工艺流程图见图 1。

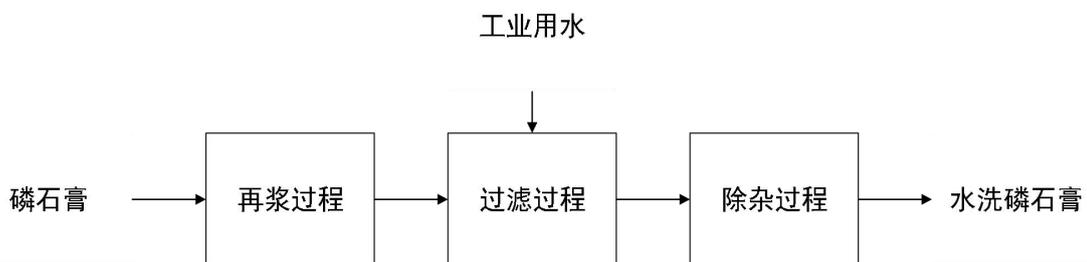


图 1 水洗法工艺流程图

5.2 中和法

通过添加电石渣和石灰等碱性物质，与磷石膏中的残留酸和可溶性磷、氟反应形成不溶或难溶物质，降低或去除磷石膏酸性和可溶性杂质。

中和法工艺流程图见图 2。

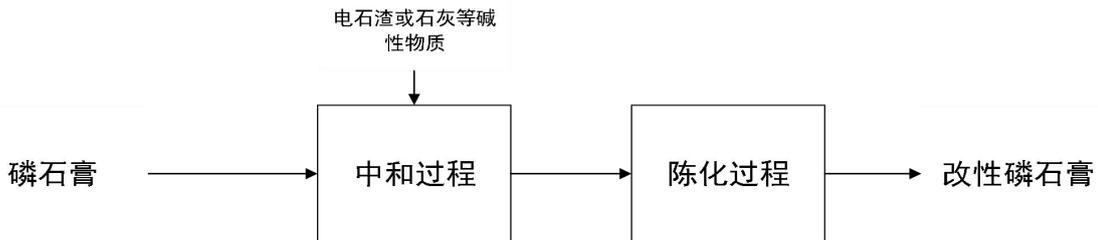


图 2 中和法工艺流程图

5.3 焙烧法

将磷石膏经干燥设备脱去游离水，通过焙烧使磷石膏中的有机质在较高温度下分解挥发，并将部分磷、氟等转化为不溶或难溶性物质。

焙烧法工艺路程图见图 3。

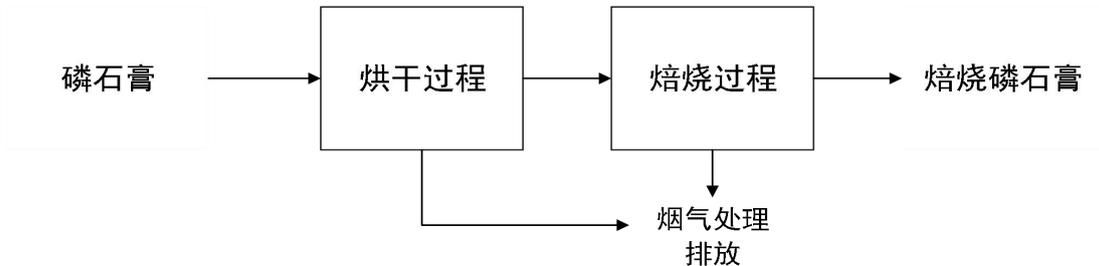


图 3 焙烧法工艺流程图

5.4 浮选法

将磷石膏在浮选设备中再浆，根据杂质成分加入浮选药剂搅拌混合，使磷石膏与杂质成分因表面物理化学性质差异而分离，达到降低或去除杂质的目的。

浮选法工艺流程图见图 4。

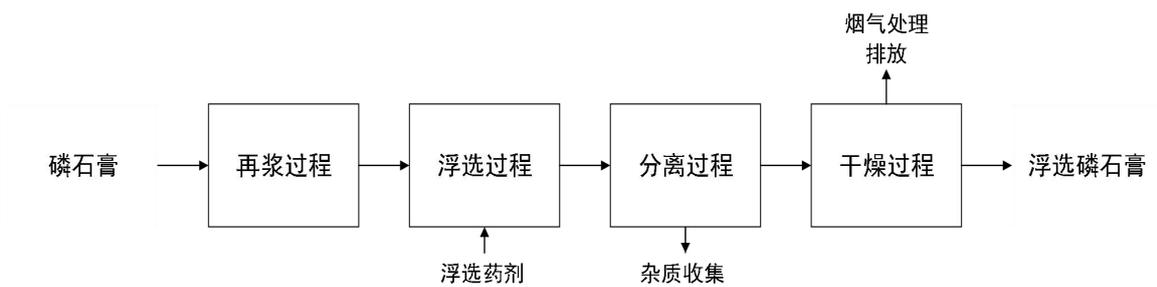


图 4 浮选法工艺流程图

5.5 转晶法

采用无机、有机或混合型溶剂，溶解磷石膏，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，通过液固分离的方式净化不溶性杂质，经液相重结晶得到净化硫酸钙。

转晶法工艺流程图见图 5。

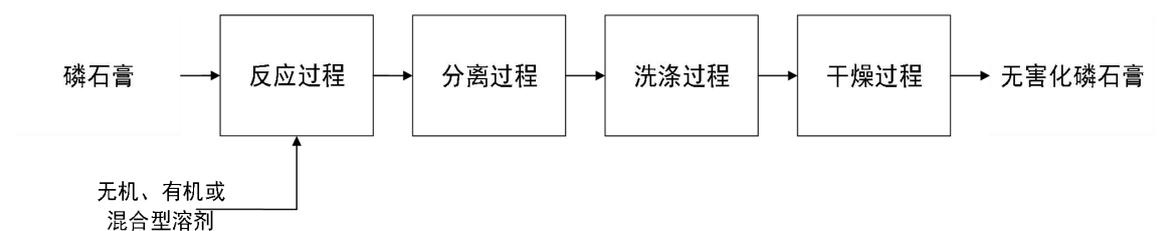


图 5 转晶法工艺流程图

5.6 其他

磷石膏无害化处理还可以采用其他一种或多种物理、化学及生物方法，减少或去除磷石膏中有害杂质，如蒸压法、微生物处理法等。

根据不同应用领域的不同指标要求，可选用单一或多种处理工艺组合方式减少或去除磷石膏中的有害性杂质。鼓励开发和使用磷石膏无害化新工艺。

6.磷石膏综合利用控制指标

6.1 水泥缓凝剂

磷石膏用于制备水泥缓凝剂时应符合 GB/T 21371 规定的相关要求，控制指标见表 1。

表 1 磷石膏用于制备水泥缓凝剂控制指标

序号	项目名称		单位	指标	参考标准
1	二水硫酸钙和无水硫酸钙 (CaSO ₄ ·2H ₂ O+CaSO ₄) (干基)		%	≥75	GB/T 21371
2	氯离子 (Cl ⁻)		%	≤0.5	
3	pH		/	≥5	
4	附着水 (H ₂ O) (湿基)		%	≤20	
5	水溶性五氧化二磷 (P ₂ O ₅) (干基)		%	≤0.15	
6	水溶性氟离子 (F ⁻) (干基)		%	≤0.20	
7	放射性核素限量	内照射指数	-	≤1.0	
		外照射指数	-	≤1.0	

6.2 建筑石膏

用于制备建筑石膏的磷石膏，应符合 GB/T 23456 规定的磷石膏一级或二级指标要求，控制指标见表 2。

表 2 磷石膏用于制备建筑石膏的控制指标

序号	项目名称	单位	指标		参考标准
			一级	二级	
1	附着水 (H ₂ O) (湿基)	%	≤15	≤20	GB/T 23456
2	二水硫酸钙 (CaSO ₄ ·2H ₂ O) (干基)	%	≥90	≥80	
3	水溶性五氧化二磷 (P ₂ O ₅) (干基)	%	≤0.20	≤0.30	
4	水溶性氟离子 (F ⁻) (干基)	%	≤0.10	≤0.20	
5	水溶性氧化镁 (MgO) (干基)	%	≤0.10	≤0.30	
6	水溶性氧化钠 (Na ₂ O) (干基)	%	≤0.06	≤0.10	
7	氯离子 (Cl ⁻) (干基)	%	≤0.02	≤0.04	
8	放射性核素限量	内照射指数	-	≤1.0	GB 6566
		外照射指数	-	≤1.0	

6.3 α型高强石膏

用于制备α型高强石膏的磷石膏，应符合 GB/T 23456 规定的磷石膏一级或二级指标要求，控制指标见表 3。

表 3 磷石膏用于制备α型高强石膏的控制指标

序号	项目名称		单位	指标		参考标准
				一级	二级	
1	附着水 (H ₂ O) (湿基)		%	≤15	≤20	GB/T 23456
2	二水硫酸钙 (CaSO ₄ ·2H ₂ O) (干基)		%	≥90	≥80	
3	水溶性五氧化二磷 (P ₂ O ₅) (干基)		%	≤0.20	≤0.30	
4	水溶性氟离子 (F ⁻) (干基)		%	≤0.10	≤0.20	
5	水溶性氧化镁 (MgO) (干基)		%	≤0.10	≤0.30	
6	水溶性氧化钠 (Na ₂ O) (干基)		%	≤0.06	≤0.10	
7	氯离子 (Cl ⁻) (干基)		%	≤0.02	≤0.04	
8	放射性核素限量	内照射指数	-	≤1.0		GB 6566
		外照射指数	-	≤1.0		

6.4 筑路材料

用于制备筑路材料的磷石膏应符合 GB/T 23456 规定的磷石膏二级以上指标要求。按照 HJ 557 规定的方法制备浸出液，磷石膏浸出液指标需满足 GB 8978 中第一类污染物最高允许排放浓度指标要求和第二类污染物最高允许排放浓度一级标准指标要求。磷石膏用于筑路材料的控制指标见表 4，磷石膏用于筑路材料的浸出液特征污染物控制指标见表 5。

表 4 磷石膏用于制备筑路材料的控制指标

序号	项目名称	单位	指标	参考标准
1	二水硫酸钙 (CaSO ₄ ·2H ₂ O) (干基)	%	≥85	GB/T 23456
2	附着水 (H ₂ O) (湿基)	%	≤15	
3	水溶性五氧化二磷 (P ₂ O ₅) (干基)	%	≤0.20	

4	水溶性氟离子 (F ⁻) (干基)	%	≤0.10	
5	水溶性氧化镁 (MgO) (干基)	%	≤0.10	
6	水溶性氧化钠 (Na ₂ O) (干基)	%	≤0.06	
7	氯离子 (Cl ⁻) (干基)	%	≤0.02	

表 5 磷石膏用于制备筑路材料的浸出液特征污染物控制指标

序号	项目名称	单位	指标	参考标准
1	pH	/	6-9	GB 8978
2	磷酸盐 (以 P 计)	mg/L	≤0.5	
3	氟化物 (以 F 计)	mg/L	≤10	
4	总砷	mg/L	≤0.5	
5	总汞	mg/L	≤0.05	
6	总镉	mg/L	≤0.1	
7	总铬	mg/L	≤1.5	
8	总铅	mg/L	≤1.0	
9	CODCr	mg/L	≤100	
10	氨氮	mg/L	≤15	

6.5 硫酸联产水泥

用于生产硫酸联产水泥的磷石膏，应符合 GB/T 32124 规定的相关要求，控制指标见表 6。

表 6 磷石膏用于生产硫酸联产水泥的主要指标

序号	项目名称	单位	指标	参考标准
1	三氧化硫 (SO ₃) (干基)	%	≥40	GB/T 32124
2	二氧化硅 (SiO ₂) (干基)	%	≤8.0	
3	五氧化二磷 (P ₂ O ₅) (干基)	%	≤1.5	
4	氟 (F ⁻) (干基)	%	≤0.35	

6.6 充填、回填

以生态修复、土方回填等为目的,用于制备充填和回填材料的磷石膏,应按照 HJ 557 规定的方法制备浸出液,其浸出液指标需满足 GB 8978 中第一类污染物最高允许排放浓度指标要求和第二类污染物最高允许排放浓度一级标准指标要求。磷石膏充填及回填利用污染控制要求应执行 GB 18599 要求,其他性能指标应满足国家、行业、地方等相关标准要求。生态修复后的土地不宜用作农用地。磷石膏用于充填和回填的浸出液特征污染物控制指标要求见表 7。

表 7 磷石膏用于充填和回填材料的浸出液特征污染物控制指标

序号	项目名称	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	总砷	mg/L	≤0.5	
4	总汞	mg/L	≤0.05	
5	总镉	mg/L	≤0.1	
6	总铬	mg/L	≤1.5	
7	总铅	mg/L	≤1.0	
8	pH	-	6-9	
9	CODCr	mg/L	≤100	
10	氨氮	mg/L	≤15	

6.7 其他材料

磷石膏还可以用于制备 II 型无水石膏和石膏晶须等。用于上述利用方式的磷石膏及其制备产品的质量特性指标应符合国家、行业、地方相关标准要求。

7.无害化后的贮存要求

磷石膏经过无害化处理后,其浸出液指标需满足 GB 8978 中第一类

污染物最高允许排放浓度指标要求和第二类污染物最高允许排放浓度一级标准指标要求,且满足第 I 类一般工业固体废物要求,可进入 GB 18599 标准中规定的 I 类场进行贮存。无害化处理后的磷石膏进行贮存的浸出液特征污染物控制指标见表 8。

表 8 无害化处理后的磷石膏进行贮存的浸出液特征污染物控制指标

序号	项目名称	单位	指标	参考标准
1	pH	-	6-9	GB 8978
2	磷酸盐(以 P 计)	mg/L	≤0.5	
3	氟化物(以 F 计)	mg/L	≤10	
4	总砷	mg/L	≤0.5	
5	总汞	mg/L	≤0.05	
6	总镉	mg/L	≤0.1	
7	总铬	mg/L	≤1.5	
8	总铅	mg/L	≤1.0	
9	CODCr	mg/L	≤100	
10	氨氮	mg/L	≤15	

8.安全、环保与节能要求

8.1 安全

8.1.1 磷石膏无害化处理及综合利用设施建设及运行应依法履行相关安全手续。

8.1.2 与磷石膏无害化处理及综合利用配套建设相关的安全设施,必须与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用。

8.1.3 如涉及危险化学品、易燃易爆物质、剧毒、放射、腐蚀和性质相抵触的各类物品必须分类妥善存放,严格管理,并根据物品的性质和不同的储存方法设置相应的防爆、防火、灭火等安全措施,制定完善的应急

预案并开展定期演练。

8.1.4 磷石膏无害化处理及综合利用实施全过程应满足相关安全标准和规范要求。

8.1.5 磷石膏无害化处理及综合利用全过程应对员工进行安全生产培训，包括安全操作规程、事故应急措施等方面的内容。培训内容应全面、系统，培训频度适当。

8.2 环保

8.2.1 磷石膏无害化处理及综合利用设施建设应依法履行相关环保手续。

8.2.2 磷石膏无害化处理及综合利用设施项目竣工后，应当按照国家、省生态环境主管部门或其他主管部门规定的标准和程序，对配套建设的环境保护设施进行验收。

8.2.3 应及时为磷石膏无害化处理及综合利用设施申请或更新排污许可证。

8.2.4 对磷石膏进行无害化处理及综合利用应按要求制定环境风险应急预案。

8.2.5 与磷石膏无害化处理及综合利用配套建设相关的环保设施，必须与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用。

8.2.6 对磷石膏无害化处理或综合利用时，应按照国家法律法规规定，建立监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况及周边环境质量的影响开展自行监测或委托其他有资质的机构代为开展监测，并公开监测结果。

8.2.7 进行磷石膏无害化处理时，应按照国家 HJ 1209 的要求对土壤和地下水环境进行监测。

8.2.8 磷石膏无害化处理及综合利用过程中产生的废气经处理后排放应达到 GB 16297、GB 14554、GB 9078 等相关标准规定的排放限值要求。排放的废气监测应按照 HJ/T 55、HJ/T 397 规定执行。

8.2.9 磷石膏无害化处理及综合利用过程中产生的废水经处理后排放应达到 GB 8978 相关标准规定的排放限值要求。排放的废水监测应按照 HJ 91.1 规定执行。

8.2.10 磷石膏无害化处理及综合利用过程中产生的工业固体废物应当建立健全工业固体废物产生、收集、贮存、运输、利用、处置全过程的污染防治责任制度，建立工业固体废物管理台账，如实记录产生工业固体废物的种类、数量、流向、贮存、利用、处置等信息，实现工业固体废物可追溯、可查询。

8.2.11 磷石膏无害化处理及综合利用过程中产生的危险废物，应当按照国家有关规定制定危险废物管理计划（应包括减少危险废物产生量和降低危险废物危害性的措施以及危险废物贮存、利用、处置措施等内容）并上报属地生态环境主管部门备案；建立危险废物管理台账，如实记录有关信息，并通过国家危险废物信息管理系统向属地生态环境主管部门申报危险废物的种类、产生量、流向、贮存、处置等有关资料。

8.2.12 磷石膏无害化处理及综合利用设施应采用有效的消声、隔声、减振等措施控制设备噪声满足 GB 12348、GB/T 50087 等标准规定。

8.2.13 磷石膏在进行无害化处理及综合利用后，按照 GB 34330 规定要求仍作为固体废物管理的，应编制环境监测专项方案，明确监测方法、采样要求、监测频次等，并按方案进行监测和评估。

8.2.14 磷石膏用于充填和回填材料、筑路材料时，应开展环境本底调查，按照相关标准监测土壤、地表水和地下水环境污染现状，应避免饮

用水源地，并按照 HJ 25.3 等相关标准进行环境风险评估。实施完工后，应根据风险评估结果对可能受到影响的土壤、地表水和地下水按照 HJ 25.1、HJ 25.2 开展监测，监测频次至少每年一次。

8.2.15 磷石膏无害化处理后的贮存过程中，应按照 GB 18599 的规定对废水、地表水、地下水、土壤和大气进行监测。

8.3 节能

8.3.1 磷石膏无害化处理及综合利用设施建设应依法履行相关节能手续。

8.3.2 磷石膏无害化处理及综合利用应当优先使用清洁能源，采用高效、节能的工艺和装备，禁止使用耗能过高的淘汰工艺和装备。

8.3.3 磷石膏无害化处理及综合利用应当使用高效、节能的重点用能设备，能效水平宜达到能效 2 级或节能水平及以上，不得使用低于能效 3 级或准入水平的重点用能设备。

8.3.4 磷石膏无害化处理及综合利用应当按照合理用能的原则，加强节能管理，制定并实施节能计划和节能技术措施，降低能源消耗。

8.3.5 磷石膏无害化处理及综合利用应当加强能源计量管理，按照规定配备和使用经依法检定合格的能源计量器具。