

# 修订 GB/T 32124《磷石膏的处理处置规范》国家标准编制说明 (征求意见稿)

## 一、任务来源及简要编制过程

### 1 任务来源

根据国家标准化管理委员会国标委发[2022]39号《关于下达2022年第三批推荐国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》要求,在2023年完成对GB/T 32124—2015《磷石膏的处理处置规范》国家标准的修订工作,计划编号为20220992-T-606号。该标准由全国废弃化学品处置标准化技术委负责技术归口(SAC/TC 249)。

### 2 主要工作过程

#### 1、起草阶段(2022.12~2022.2)

天津院接到上级部门下达的修订国家标准的计划后,首先查阅了国内外标准及有关技术资料,并向生产、使用单位发函,进行调查并广泛征求对标准修订工作的意见,在此基础上提出了文献小结。2023年3月在昆明召开了标准工作方案会,会上生产单位就各自的磷石膏处理能力、处理处置工艺、产品质量和用户使用情况进行了介绍。与会代表就处理工艺、面临的问题等内容进行了深入、细致的讨论,提出了工作方案,并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

方案会后,各相关单位根据方案会中讨论的内容和方案会纪要要求,提供了标准新增内容的建议和意见,并对原有制酸工艺进行了修改。天津院对以上内容进行汇总,提出标准草案的征求意见稿。

#### 2、标准征求意见阶段(2023.6~2023.7)

##### ① 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上,由负责起草单位提出标准草案征求意见稿。于2022年7月向全国废弃化学品处置标准化技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿,并在网上([www.trici.com.cn](http://www.trici.com.cn))公开征求意见。

##### ② 意见的反馈与处理

发送征求意见稿的单位数 个,收到征求意见稿后回函单位数 个,收到征求意见稿后回函并有建议或意见的单位数 个,没有回函的单位数 个。对收到的意见全部进行处理,处理意见详见意见汇总处理表。

## 二、修订标准的目的、意义

2020年习近平主席在第七十五届联合国大会上宣布我国“30-60”目标,碳中和成为各国的共同取向。党的十九届五中全会提出要“落实2030年应对气候变化国家自主贡献目标,锚定努力争取2060年前实现碳中和”。双碳背景下,新的发展形式也对大宗固废的综合利用提出新的要求。开展大宗固废综合利用对节约和替代原生资源、有效减少碳排放等具有显著的协同效应,是实现碳达峰碳中和的重要途径之一。为此,在“十四五”碳达峰的关键期、窗口期,要进一步强化大宗固废的合理和高效利用,有效降低单位国民生产总值资源消耗强度和二氧化碳排放强度,充分发挥对碳达峰碳中和目标实现的积极推动作用。

2021年3月18日多部委发布《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》(发改环资〔2021〕

381 号) 文件中提出“提高大宗固废资源利用效率、推进大宗固废综合利用绿色发展、推动大宗固废综合利用创新发展、实施资源高效利用行为”等要求。

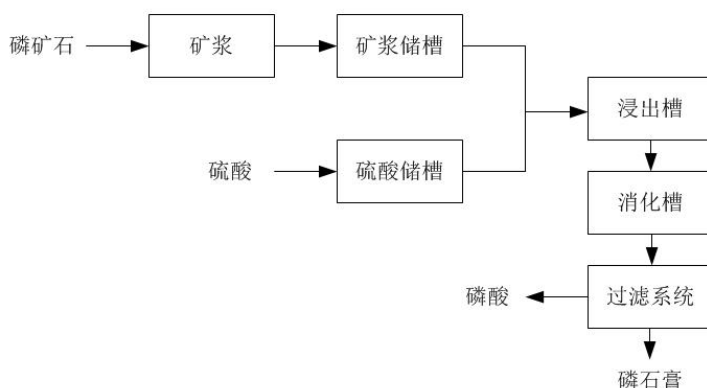
磷石膏是湿法磷酸生产过程中排放的工业废渣。其主要成分是二水硫酸钙, 此外, 还含有少量未分解的磷矿粉, 未洗涤干净的磷酸、磷酸铁、磷酸铝和氟硅酸盐等杂质。通常每生产 1 吨磷酸约排放 5 吨左右的磷石膏。目前我国磷石膏的排放量非常可观, 年排放 8000 万吨左右。磷石膏堆存不仅占据了大量土地, 还存在安全和环保隐患, 严重制约了我国磷化工产业的可持续发展。因此, 多渠道开发和应用磷石膏资源, 是推动磷化工行业可持续发展的有效途径。磷石膏属于大宗固废, 为此对其的处理处置、充分利用有利于行业的绿色、低碳发展, 对矿源地的青山绿水持续性发展极有意义。

磷石膏是磷化工生产过程中产生的伴生产物, 大量磷石膏的堆积不仅占用土地资源, 还存在安全和环保隐患。2013 根据当时的实际情况, 制定相关的处理处置标准 GB/T 32124—2015《磷石膏的处理处置规范》, 该标准制定过程中, 限于当时的处理处置手段限制, 标准中只给出了较为单一的方法。随着近年来对磷石膏处理处置技术的发展, 目前已经更多的处理处置及综合利用的成熟可行的方法。如通过对磷石膏无害化预处理后, 生产硅钙钾镁肥料或用于碱性化土壤改良剂。再如在新的产业政策引导下, 倒逼磷化工企业走上绿色转型和综合利用之路, 相关科研人才团队已经开发出了具有代表性的磷石膏利用绿色低碳技术, 形成了具有示范效应的产业化成套技术, 催生了新型建筑材料磷石膏建材。目前以上的处理处置方法瓮福(集团)有限责任公司(现属贵州磷化集团)、贵州开磷集团股份有限公司(现属贵州磷化集团)、云天化集团有限责任公司等单位得到很好的应用和改进。为了促进和提升新兴产业升级, 使具有代表性的磷石膏处理处置及综合利用绿色低碳技术, 规范、有序地推广, 尽快实现我国湿法磷酸生产过程中产生的磷石膏利用处置率达到 100% 的目标。为此, 有必要对现行的标准进行尽快修订。

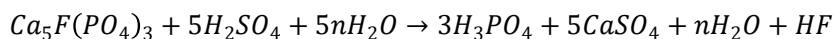
### 三、磷石膏的概况

#### 1 磷石膏的产生

磷石膏是我国磷化工中最主要的工业副产品, 是湿法磷酸生产时排出的以二水硫酸钙为主要成分的沉淀物。每生产 1t 的  $P_2O_5$  排放磷石膏 4.5t~5.5t。



硫酸分解磷矿石的主要反应式:



#### 2 磷石膏基本性质

湿法磷酸生产过程产生的磷石膏由于含有杂质呈现浅灰色、浅黄色或灰黑色粉末泥状固体，含水量在 20%~30%，流动性较差。其呈酸性，pH 在 2 至 4 之间，主要成分为二水硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），含量达到 90%左右，主要杂质含量磷酸、氟化物、酸不溶物、铁铝化合物、有机杂质、重金属、放射性杂质，以及有机物（生产过程中加入的有机絮凝剂）。

### 3 磷石膏堆放的危害性

目前大部分企业采用将磷石膏进行堆放处理，由于堆放的面积越来越大，制约着企业生存的发展，同时也制约了当地经济的发展。首先，磷石膏堆放占用大量土地（包括耕地），占地费用连年增加，企业成本也相应增加，造成产品纯利润减少，与同企业竞争没有力度。再有，磷石膏含有游离酸，长时间堆放会污染地下水源，严重损害地下水的质量，将会影响周边群众生活质量，危及生命。最后，长时间堆放将会是磷石膏堆放变成砂化，减少了单位面积的堆放量，增加占地成本。由于个别地区副产的磷石膏 pH 值大于 2，所以磷石膏属于危险化学品。

磷石膏中可溶性磷主要以  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的形式存在，电离出  $\text{H}^+$  是环境的酸性增强，流入地表水系，使水呈酸性，酸性的水深入土壤中，是大多不耐酸的植物受到伤害，无法正常生长，严重则枯死。进入地下水，造成引用水酸化。如果雨水溶解，流入江河湖泊，引起水体富营养化，藻类疯长，使得水生生物由于缺氧死亡。

磷石膏中可溶性氟源于磷矿石，磷矿石经硫酸分解时，磷矿石中的氟有 20%~40% 夹杂在磷石膏中，可溶氟在磷石膏中主要是  $\text{NaF}$ 。磷石膏中所含氟化物及硫酸盐溶入水中后，可生成氟和二氧化硫，会在水中溢出污染大气，尤其是在夏天。大量可溶性氟化物流入水体，渗入土壤，导致动植物的氟中毒。

### 4 磷石膏的预处理方法

目前磷石膏的预处理方法有三类：物理法；化学法；热处理法。

#### 4.1 物理法

常用的物理法有球磨、水洗、超声波、蒸养等。

球磨法使得物料凝结时间加长，颗粒粒径减小，强度增加。球磨可以改变磷石膏颗粒形貌，破坏石膏晶体结构，可去除共晶磷等杂质，但不能除去有机物等。

水洗可以去除可溶性磷和二水石膏表面的有机物质，但水洗不能消除共晶磷和难溶磷等杂质。

利用超声波法萃取磷石膏中水溶性磷，其机理与球磨相似，通过超声波破坏石膏晶体结构，从而达到萃取磷石膏中水溶性磷的目的。

蒸养：磷石膏置于蒸压釜中蒸养，蒸养 2~6 小时，温度为  $120^\circ\text{C}$ ~ $180^\circ\text{C}$ ，水蒸汽压力为 0.1~0.8Mpa。可溶性氟降至 0.004%；可溶性磷降至 0.06%，基本消除可溶性杂质。

#### 4.2 化学法

常用化学法有石灰中和法和柠檬酸法。

石灰中和法是利用石灰与可溶性的五氧化二磷、氢氟酸发生化学反应，生成难溶性的磷酸氢钙、磷酸二氢钙和氟化钙，使得磷石膏呈现中性。

柠檬酸法是利用柠檬酸浸泡磷石膏，可改变磷石膏的微观结构，从而降低磷石膏制备填充体时胶凝材料的用量。

此外还有研究试图用盐酸溶液或石灰乳处理磷石膏。

#### 4.3 热处理法

磷石膏在 200℃~400℃下五氧化二磷可转化为稳定的、惰性的难溶磷酸盐，氟化氢转化为气体挥发，少量有机磷经过高温煅烧后转化为气体排出，同时二水硫酸钙还能脱水。温度越高磷石膏中的五氧化二磷残留量和氟残留量越低。

5 磷石膏处理处置方法概况

5.1 磷石膏制硫酸联产水泥

山东鲁北化工股份有限公司研发的磷石膏制取硫酸联产水泥技术，该工艺主要过程：磷石膏与焦炭、黏土等辅助材料配制成生料，分解、煅烧与锅炉炉渣粉磨生产水泥。二氧化硫窑气经两次吸收、净化、干燥，其中 99.95%以上的二氧化硫用来制硫酸（硫酸循环利用作为磷酸铵的原料），其余的硫酸尾气回收处理后制成液体二氧化硫，作为海水提溴的原料。废水可封闭循环利用，同时硫在装置中也可得到循环利用。

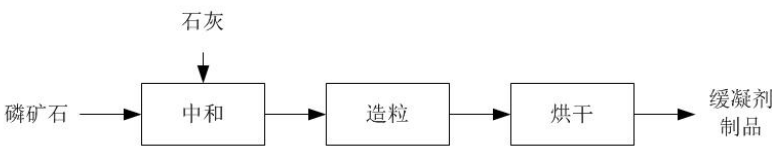
该项技术即解决了磷肥工业“三废”污染的难题，实现了经济、环境、社会效益的有机统一。尽管该技术在推给应用方面受到限制，但从资源综合利用和环境保护考虑，是制得推广的。

GB/T 32124《磷石膏的处理处置规范》在 2014 年制定时，将该方法列入标准。

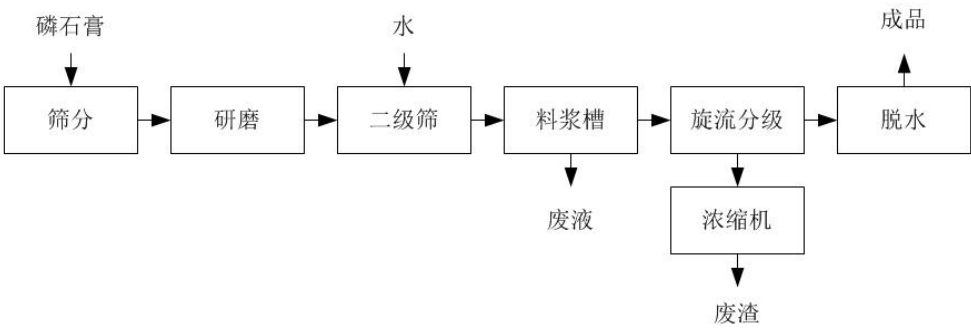
5.2 磷石膏在建材方面的应用

5.2.1 用作水泥生产的缓凝剂

在水泥生产过程中加入石膏，可调节水泥的凝结过程。磷石膏经净化处理后，可代替天然石膏。生产工艺如下图。

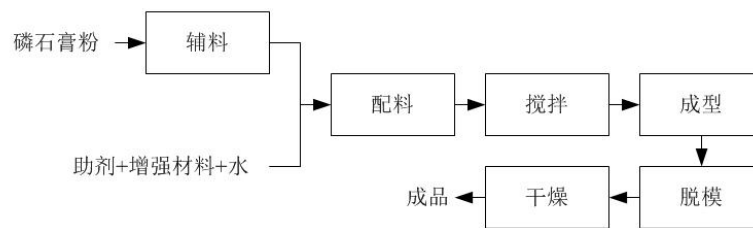


磷石膏采用水洗、分级和石灰中和等方法进行处理。水洗工艺可硬除去磷石膏中的水溶性杂质，如游离的磷酸、水溶性磷酸盐等，分级处理可除去磷石膏中细小的不溶性杂质，如泥土、有机物以及磷石膏结晶。分级和石灰中和可脱除磷和氟，工艺如下图。



5.2.2 用作生产建材石膏

磷石膏可代替天然石膏用作建材石膏。对磷石膏净化处理，脱水生成半水合硫酸钙，方可用于生产建材用石膏。磷石膏主要用于生产纸面石膏板，石膏砌块，石膏空心条板，石膏刨花板，纤维石膏板，装饰石膏制品等。以生产石膏空心条板流程如下图。



### 5.2.3 用作矿山填充材料

利用磷石膏和磷矿渣配制出符合矿山填充材料，矿渣在填充料中代替了水泥，起到凝胶材料的作用。临矿渣是在熔融状态下经水淬冷却而成，具有潜在的水化活性，在激发剂作用下可逐渐水化硬化，生成具有强度的结晶结构网。由于磷石膏中残留部分磷酸根离子，pH 值小于 7，呈弱酸性，通过加入碱性激发剂，中和磷石膏酸性，同时可激发磷矿渣的潜在水化活性。对磷石膏要求一是其水分可满足磷矿渣水化的需要，二是使得浆料具有一定的流动性，以便浆料的输送及成形。

用磷石膏-磷矿渣配制的矿山填充材料

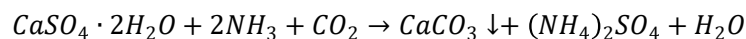
### 5.2.4 用作筑路材料

采用粉煤灰-石灰-磷石膏作为路用材料，改善二灰土强度过低的问题，并改善二灰土的抗冲刷能力、水稳定性、表面功能等性质。粉煤灰-石灰-磷石膏稳定性材料具有成本低、性能优越、环保等优点。

## 5.3 在化肥方面的应用

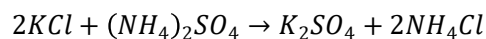
### 5.3.1 磷石膏制硫酸铵

磷石膏净化除杂后，与氨和二氧化碳在反应器中进行反应，反应后料浆经过滤后得到碳酸钙固体和硫酸铵溶液，溶液经蒸发浓缩和冷却结晶后得到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体。反应式为：



### 5.3.2 磷石膏制硫酸钾（无氯钾肥）

利用磷石膏制得的硫酸铵，再与氯化钾进行复分解反应得到硫酸钾。



### 5.3.3 生产尿素石膏肥料

利用磷石膏和尿素为原料，加工制得尿素石膏肥料。这种肥料中的氮素释放速率比普通尿素降低 50%，成为缓释氮肥，可提高氮肥利用率，减少污染，还可带入少了磷元素和硫元素。

## 5.4 在农业方面的应用

### 5.4.1 直接用作肥料

磷石膏含有 0.5%~1% 的水溶性  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，这部分磷可作为营养物质被作物吸收，同时磷石膏中还有钙、硫、硅等农作物所需的其它营养元素。因此磷石膏可在缺硫的土壤和喜硫、钙作物上使用。

### 5.4.2 用作土壤改良剂

磷石膏本身呈酸性，可以替代石膏用来改良盐碱性土壤、酸性土壤，同时提供农作物生产所必需的 P、S、Mg 等营养成分。因磷石膏中的钙和磷以离子形式存在，钙离子可与土壤中游离的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$

作用，生成  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，即减低了土壤的碱性，也消除了碳酸盐对农作物的危害。磷石膏中钙离子可与钠离子发生交换，有利于农作物的生产。

## 6 修订标准的原则、依据和国内外标准

### 6.1 原则

积极采用国际标准和国外先进标准的原则；有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；符合用户要求，保护消费者利益，促进对外贸易的原则；遵循科学性、先进性、统一性的原则。

### 6.2 依据

标准修订主要依据为生产企业的规模和生产企业的现状，还有修订过程中搜集各处理处置企业的实际工艺案例。

### 6.3 国内外标准情况及参考文献

目前还没有收集到同类项目的相关国外标准。此次修订国家标准依据国内实际处理处置状况，以及处理后的磷石膏使用情况进行。

目前搜集到的参考文件有：

T/ASC 6003—2022 纯化磷石膏（中国建筑学会标准）

T/CSPSTC 69—2021 磷石膏预处理技术规范（中国科技产业化促进会）

HG/T 20712—2022 磷化工固体废物堆场设计与施工规范

GB/T 23456—2018 磷石膏

GB/T 21371—2019 用于水泥中的工业副产石膏

GB/T 28627—2012 抹灰石膏

GB/T 9776—2022 建筑石膏

JC/T 1023—2021 石膏基自流平砂浆

JC/T 1025—2007 粘结石膏

JC/T 2038—2010 α 型高强石膏

JC/T 2119—2012 卫生陶瓷生产用石膏模具

T/CECS G: D45-02—2022 道路过硫磷石膏胶凝材料稳定基层技术规程

GB 6566—2010 建筑材料放射性核素限量

GB50325—2020 民用建筑工程室内环境污染控制标准

JG/169—2016 建筑隔墙用轻质条板

GB/T 23451—2009 建筑用轻质隔墙条板

JC/T829—2010 石膏空心条板

《磷石膏无害化处理技术规程（试行）》（鄂经信原材料[2022]76 号）

## 7 标准涉及内容

本次修订，除了对原标准的制硫酸工艺进行的工艺上的调整外，其他处理处置方法都为新增内容。

### 7.1 无害化处理

经处置的磷石膏原料中存在磷酸盐、氟化物和 pH 低等潜在对环境污染和人身健康危害风险。无害

化处置堆场是为了对磷石膏原料进行无害化处理、提高磷石膏品质，以实现磷石膏资源化利用和无害化贮存的原料场地，场地应满足《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》（GB 18599）的规定。无害化处理后的磷石膏进入处置场贮存，其浸出液特征污染物控制应符合《污水综合排放标准》（GB 8978）一级指标要求。堆场建设前期须依法、依规进行项目选址、立项、可行性研究及环境影响评价；建设过程应遵守国家有关建设项目管理的规定。磷石膏处置堆场运营过程应当采取防扬散、防流失、防渗漏或者其他防止污染环境的措施，加强对相关设施、设备和场所的管理和维护，保证其正常运行和使用。

此次修订标准将该内容列入，对无害化堆场、处置方法、处置工艺流程，以及对磷石膏等方面进行了要求。

## 7.2 磷石膏制水泥缓凝剂

渣场自然净化、陈化的磷石膏为原料添加碱性物质，中和酸性，去除水溶性有害杂质。产品分为粉状和小球状两种，其生产方法、流程简单，一般为磷石膏和碱性添加剂的输送、计量，进入混合设备进行混合，再经过皮带输送至熟化场堆置熟化一定时间或送到造粒机成球（无需干燥），得到粉状、小球装产品，两种产品多为散装出厂。主要设备是：皮带输送机，加料、计量装置，混合装置，造粒机（粉状产品不需要）、熟化场地等。

因为是目前磷石膏主要的减量方式，此次修订标准将其列入，标准中给出了两种方式，并分别给出了方法原理、工艺流程、原辅料的要求、主要设备等内容。

## 7.3 磷石膏制石膏基建材

因湿法磷酸工艺不同产生的磷石膏，由此生产处可用于建材的石膏可分为 $\alpha$ 型高强石膏、II型无水石膏、 $\beta$ 半水石膏，标准分别给出三种石膏生产的方法原理、工艺流程、原料-磷石膏要求、主要设备、产品质量要求等内容。

## 7.4 井下填充

利用磷石膏和磷矿渣配制出符合矿山填充材料，矿渣在填充料中代替了水泥，起到凝胶材料的作用。磷矿渣是在熔融状态下经水淬冷却而成，具有潜在的水化活性，在激发剂作用下可逐渐水化硬化，生成具有强度的结晶结构网。由于磷石膏中残留部分磷酸根离子，pH 小于 7，呈弱酸性，通过加入碱性激发剂，中和磷石膏酸性，同时可激发磷矿渣的潜在水化活性。对磷石膏要求一是其水分可满足磷矿渣水化的需要，二是使得浆料具有一定的流动性，以便浆料的输送及成形。

该项技术仅在贵州地区有试用，工艺实施步骤、过程控制以及填充过程中、填充后的环境监控措施都较为完备，但长期稳定是需要时间验证。考虑技术的成熟情况，暂将该内容列入标准。

标准中对井下填充的方法原理、工艺流程、原辅料要求、主要设备、操作步骤、充填要求等方面进行了规定。

## 7.5 露天填充

目前露天填充是磷石膏无害化后较长期的处置方式。本标准给出了二水硫酸钙和半水硫酸钙的露天填充处置方法。

## 7.6 土壤调理剂

磷石膏含有 0.5%~1% 的水溶性  $P_2O_5$ ，这部分磷可作为营养物质被作物吸收，同时磷石膏中还有钙、硫、硅等农作物所需的其他营养元素。因此磷石膏可在缺硫的土壤和喜硫、钙作物上使用。磷石膏本身呈酸性，可以替代石膏用来改良盐碱性土壤、酸性土壤，同时提供农作物生产所必需的 P、S、Mg 等营养成分。因磷石膏中的钙和磷以离子形式存在，钙离子可与土壤中游离的  $Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$  作用，生成  $Ca(HCO_3)_2$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $Na_2SO_4$ ，即减低了土壤的碱性，也消除了碳酸盐对农作物的危害。磷石膏中钙离子可与钠离子发生交换，有利于农作物的生产。

本次修订将该部分内容列入标准，规定了方法原理、控制要求、引用了现有标准 GB 15618 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准、HG/T 4219 磷石膏土壤调理剂。

## 7.7 用作筑路材料

采用粉煤灰-石灰-磷石膏作为路用材料，改善二灰土强度过低的问题，并改善二灰土的抗冲刷能力、水稳定性、表面功能等性质。粉煤灰-石灰-磷石膏稳定性材料具有成本低、性能优越、环保等优点。

该工艺主要是磷石膏无害化步骤，后期处理工艺较为简单，征求意见稿中未列入，待预审会前提出该部分内容讨论，再提交标委会审查。

## 8 标准属性

本标准为《磷石膏的处理处置规范》国家标准，本标准为推荐性标准。

## 9 标准水平

本标准规定了磷石膏的处理处置方法原理，生产工艺流程，原辅料的指标参数和相关的分析方法，主要生产设备的名称，提出操作步骤和环境保护排放要求，为磷石膏处理处置提供了规范。