

ICS 13.030.10

CCS Z 05

DB 5117

四川省（达州市）地方标准

DB5117/T 75—2024

代替 DB5117/T 75—2023

磷石膏无害化处理技术规范

Specification of harmless treatment technique of phosphogypsum

2024 - 09 - 30 发布

2024 - 09 - 30 实施

达州市市场监督管理局 发布

目 次

前言 III

引言 IV

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 2

4 总体要求 2

5 无害化处理工艺 2

6 技术要求 5

附录 A（规范性） 无害化处理后的磷石膏用于填充、回填及生态修复材料控制指标 6

附录 B（规范性） 磷石膏综合利用技术要求 7

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。

本文件代替DB5117/T 75—2023，与DB5117/T 75—2023相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了“磷石膏无害化处理”术语的定义（见 3.2，2023 版 3.2）；
- b) 增加了“磷石膏无害化利用”术语和定义（见 3.3）；
- c) 将“回采与运输”改为“总体要求”，将 2023 版第 7 章合并到总体要求，增加了磷石膏处理后产物的走向、储存和管理要求（见第 4 章）；
- d) 更改了水洗法、浮选法中的用水要求，将“工业用水”改为了“调浆水”（见 5.1.1，b）和 5.2.1 a），2023 版 5.1.1，b）和 5.2.1 a））；
- e) 更改了中和陈化法工艺中中和后 pH 值的要求，明确 pH 值不低于 5（见 5.4.2，b），2023 版 5.4.2，b））；
- f) 增加了“其他无害化处理工艺”（见 5.5）；
- g) 更改“磷石膏指标控制”为“技术要求”（见第 6 章，2023 版第 6 章）；
- h) 更改了 6.1 和 6.2 的表述（见 6.1 和 6.2，2023 版 6.1 和 6.2）；
- i) 更改了附录 A 标题、表 A.1 的表题（见附录 A、表 A.1，2023 版附录 A、表 A.1）；
- j) 删除了表 A.1 中可溶性盐、有机质、悬浮物和放射性项目，修改总镉、总铅、氨氮检测方法（见表 A.1，2023 版表 A.1）；
- k) 修改了表 B.4 中砷、镉、铬、铅、汞、铬（六价）含量的测定方法（见表 B.4，2023 版表 B.4）；
- l) 调整了表 B.6 镉、镍、铜技术指标，修改了砷、镉、铬、铅、汞含量的测定方法，增加了使用场景的备注（见表 B.6，2023 版表 B.6）
- m) 删除了“参考文献”（见 2023 版 参考文献）。

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、重庆市鹤众工贸有限责任公司。

本文件主要起草人：文慧、王剑、李春洪、陆伟、梁玉祥、赖川、文小兵、吕祖艳、张俊、赵磊、楚佳元、莫义良、向文军、唐丽英、王柱理、陈忠、温曦。

本文件及其所替代文件的历次版本发布情况为：

——2023年首次发布为DB5117/T 75—2023；

——本次为第一次修订。

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。《工业和信息化部等七部门关于印发磷石膏综合利用行动方案的通知》中，方案也明确提出开拓磷石膏资源化利用新场景。在满足使用功能和安全环保要求的前提下，推动以磷石膏为原料生产水稳基层材料等路基材料、路基填料、路基加固材料、边坡绿化喷筑材料、胶凝型护坡材料、隔音屏障、充填材料、土壤改良和生态修复材料等。

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，2023年达州市的磷石膏利用率大幅提高。本次修订《磷石膏无害化处理技术规范》（DB5117/T 75—2023），是为了进一步对达州市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，对下游产品研发生产时磷石膏应满足的控制指标进行制定，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总体要求、无害化处理工艺和技术要求。
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 1345 水泥细度检验方法 筛析法
- 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 7466 水质 总铬的测定
- 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 氯化物的测定 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 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 17138 土壤质量铜、锌的测定火焰原子吸收分光光度法
- GB 18599 一般工业固废贮存和填埋污染控制标准
- GB/T 21371 用于水泥中的工业副产磷石膏
- 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
- HG/T 4219 磷石膏土壤调理剂
- HJ 485 水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法
- HJ 486 水质 铜的测定 2，9-二甲基-1，10菲罗啉分光光度法
- HJ 535 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- 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
- HJ 694 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法
- HJ 702 固体废物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法
- HJ 749 固体废物总铬的测定火焰原子吸收分光光度法
- HJ 750 固体废物总铬的测定石墨炉原子吸收分光光度法
- HJ 766 固体废物金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法
- HJ 781 固体废物22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

HJ 786 固体废物铅、锌和镉的测定火焰原子吸收分光光度法
HJ 787 固体废物铅和镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
HJ 1082 土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法
HJ 1147 水质pH值的测定电极法
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 1978 肥料汞、砷、镉、铅、铬、镍含量的测定

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、中和等化学、生物工艺或工艺组合的方法，去除、降低磷石膏中有害物质，使其转变为不溶或难溶物质而被固定，使处理后的磷石膏满足利用相关指标要求的过程。

3.3

磷石膏无害化利用 harmless utilization of phosphogypsum

磷石膏经过无害化处理后，作为满足相关产品标准要求的原材料继续在生产中加以利用，或作为资源贮存或填埋的过程。如用于生产建筑材料（水泥缓凝剂、石膏板材、砌块、抹灰砂浆、自流平砂浆等）、道路材料（基层、公路护坡等）、工业原料、土壤调理剂、生态修复材料等。

4 总体要求

4.1 磷石膏无害化处理后应按照 GB 18599 的要求进行贮存和管理。

4.2 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。

4.3 磷石膏库库内回采方式应符合 AQ 2059 的要求。

4.4 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。

4.5 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，工艺流程如下：

- 上料：磷石膏进入上料斗，经打散、过筛、除杂、计量后经输送带进入调浆槽；
- 调浆：磷石膏在调浆槽内加调浆水配制成含固量为 10% ~ 30% 的磷石膏浆，由泵输送至缓冲槽；
- 过滤：将磷石膏浆经泵输送至加压过滤机进行过滤；

d) 出料：过滤后的磷石膏固体经皮带输送至成品库房。

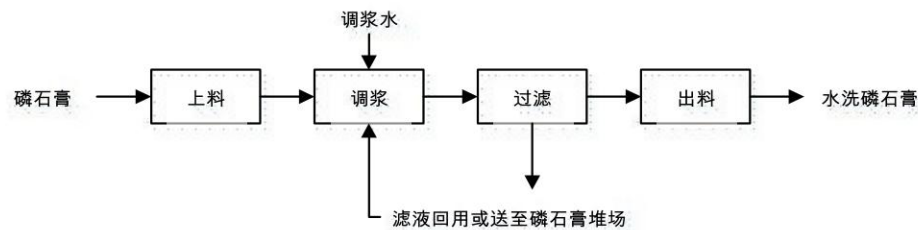


图 1 水洗法工艺流程图

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。

5.2 浮选法

5.2.1 浮选法工艺流程图见图 2，工艺流程如下：

- a) 调浆：磷石膏在调浆槽内加调浆水配制含固量 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；
- 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：过滤后的磷石膏固体经皮带输送至成品库房。

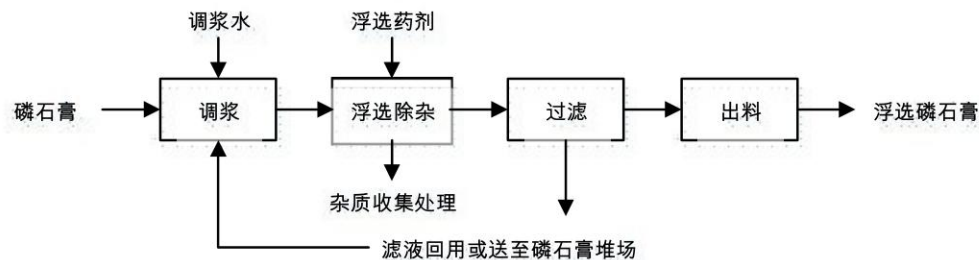


图 2 浮选法工艺流程图

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。

5.3 焙烧法

5.3.1 焙烧法工艺流程图见图 3，工艺流程如下：

- 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。

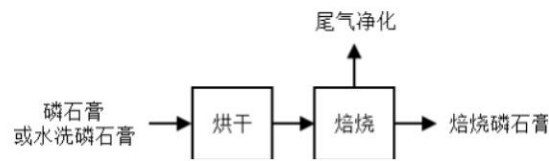


图 3 焙烧法工艺流程图

5.4 中和法

5.4.1 水洗中和法

水洗中和工艺流程图见图 4，工艺流程如下：

- a) 调浆：磷石膏在调浆槽内加调浆水配制含固量 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：过滤后的磷石膏固体经皮带输送至成品库房。

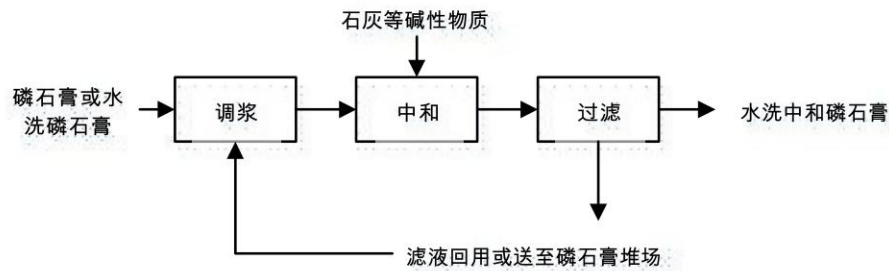


图 4 水洗中和法工艺流程图

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，工艺流程如下：

- a) 取料：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 值不低于 5；
- 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。

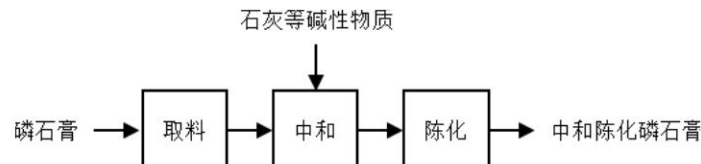


图 5 中和陈化法工艺流程图

5.5 其他

磷石膏无害化处理还可以采用其他物理、化学或生物工艺，降低或固化磷石膏中有害杂质，如转晶法、蒸压法、微生物处理法、分选方法等。根据下游不同应用领域的不同要求，确定不同处理指标要求，可选用单一或多种处理工艺组合方式降低或固化磷石膏中的有害性杂质。

6 技术要求

6.1 无害化处理后的磷石膏用于填充、回填及生态修复材料其浸出液控制指标要求应符合附录 A 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控制指标要求应符合附录 B 的要求。

6.3 无害化处理后的磷石膏作为其他用途指标要求，经无害化处理后的磷石膏也可用于磷石膏基复合材料、高强石膏及纸张、滤料、橡胶及塑料填充料、人造土、消防砂、高分子材料等用途。不同综合利用途径应符合相关标准的要求。

附 录 A

(规范性)

无害化处理后的磷石膏用于填充、回填及生态修复材料控制指标

无害化处理后的磷石膏用于填充、回填及生态修复材料，其浸出物控制指标应符合表A.1的规定。

表A.1 用于填充、回填及生态修复材料浸出物控制指标

项目	单位	控制指标	检测方法
pH 值	—	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	HJ 781
总铅	mg/L	≤1.0	
总铬	mg/L	≤1.5	GB/T 7466
CODcr	mg/L	≤50	HJ 828
总氮	mg/L	≤10	HJ 636
氨氮	mg/L	≤5	HJ 535

附 录 B
(规范性)
磷石膏综合利用技术要求

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 ($\text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$)		%	≥ 75	GB/T 23456
pH值		-	≥ 5	GB/T 5484
氯离子 (Cl^-)		%	≤ 0.5	
放射性	内照射指数	-	≤ 1.0	GB 6566
放射性	外照射指数	-	≤ 1.0	

B.2 用于制备建筑材料的磷石膏，其控制指标应符合表 B.2 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 ($\text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$) (干基)		%	≥ 70	GB/T 23456
附着水 (H_2O) (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_2O_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_2O) (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 的要求。

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	NY/T 1978
汞	mg/kg	≤ 2.0	
砷	mg/kg	≤ 15	
铅	mg/kg	≤ 50	
铬 (六价)	mg/kg	≤ 30	HJ 1082
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

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	控制指标	检测方法
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
总镉	mg/L	≤0.1	GB/T 7475
总铅	mg/L	≤1.0	
铜	mg/L	≤0.5	
pH 值	-	6~9	HJ 1147

B.6 用于制备土壤调理剂的磷石膏，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值		—	3.0 ~ 6.5	GB/T 5484
二水硫酸钙 (CaSO ₄ - 2H ₂ 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	NY/T 1978
镉		mg/ kg	≤0.3	
铬		mg/ kg	≤150	
铅		mg/ kg	≤200	
汞		mg/ kg	≤4	
镍		mg/ kg	≤50	
铊		mg/ kg	≤2.5	GB 38400
铜		mg/ kg	≤100	GB/T 17138
放射性核素限量	内照射指数	—	≤1.0	GB 6566
	外照射指数	—	≤1.0	
注：用于制备盐碱地土壤调理剂时，pH值指标可按实际要求确定。				