

# Analysis of the Current Utilization Situation of Phosphogypsum

Jinming Sheng Qiong Tang\* Minglong Wang

Qujing Normal University, Qujing, Yunnan, 655011, China

## Abstract

This paper elaborates on the current situation of comprehensive utilization of phosphogypsum in China and other countries, while also elaborating on the main problems in the current comprehensive utilization of phosphogypsum at home and abroad. Due to a shortage of some resources, China needs to import from other countries, but relying on technology to recover and reuse the resources present in phosphogypsum is an important direction for the comprehensive utilization of phosphogypsum. Using phosphogypsum to produce building materials is also a direction for the comprehensive utilization of phosphogypsum, the production of building materials using phosphogypsum is of great significance for green and sustainable development.

## Keywords

phosphogypsum; comprehensive utilization; utilization status; circulate

## 磷石膏利用现状分析

盛金铭 唐琼\* 王明龙

曲靖师范学院, 中国·云南 曲靖 655011

## 摘要

论文阐述了中国和其他国家磷石膏的综合利用现状,同时阐述了国内外现阶段磷石膏的综合利用存在的主要问题。中国因部分资源短缺,故需从其他国家进口,但依赖于技术将磷石膏内存在的部分资源回收利用,是磷石膏综合利用的一个重要方向。用磷石膏制作建筑材料,也是磷石膏综合利用的一个方向,磷石膏制作建筑材料对绿色可持续发展有着重大意义。

## 关键词

磷石膏;综合利用;利用现状;循环

## 1 引言

磷石膏是一种工业废渣,其主要成分是磷酸、硫酸。据统计,中国每年生产的磷酸一铵和磷酸二铵总含磷量分别约为50%和25%,其中产生的工业废渣中,磷石膏约占30%。截至2021年,全球磷石膏堆存量约60亿t,每年新增2亿t。其中,中国磷石膏堆存量约7亿t,每年新增0.8亿t<sup>[1]</sup>。

## 2 背景

中国是世界上最大的磷化工生产大国、出口大

**【基金项目】**云南省2022年大学生创新创业训练计划项目国家级一般项目:磷石膏在建筑材料中的资源化再利用研究——以云南省为例(项目编号:202210684026)。

**【作者简介】**盛金铭(2003-),男,中国吉林梅河口人,本科,从事工程管理、建筑材料研究。

**【通讯作者】**唐琼(1983-),女,中国广西桂林人,硕士,讲师,从事工程管理、新型建材研究。

国。磷石膏排放量达一亿多吨/年,占全国总排放量的40%~50%,在生产中排放到大气、水体等环境中的磷浓度占全部总磷量的70%以上。由于中国目前对磷石膏资源化利用起步较晚(2000年以来才开始研究),加上中国资源化利用技术、装备不完善等因素,导致每年产生大量磷石膏不能被利用;同时随着中国工业发展水平逐渐提高和国家对环境保护要求的不断提高,导致大量磷肥行业生产副产物——磷石膏在运输、堆放和处置过程中因含水而造成二次污染而威胁环境安全或存在二次污染问题<sup>[2]</sup>。

### 2.1 中国磷石膏利用现状

目前主要是堆存在一些工业企业、科研单位中和一些新建工业园区内。截至2021年,全球磷石膏堆存量约60亿t,每年新增2亿t。其中,中国磷石膏堆存量约7亿t,每年新增0.8亿t。据统计,2019年产量约为8000万t,其中,被利用2900万t,利用率为38.67%。云南磷矿资源主要分布在昆明、玉溪、曲靖等地区。云南省磷石膏每年排放量占全国1/5左右,目前已堆积超九千万t,利用率从2015~2020持续增长<sup>[3]</sup>。

### 2.2 发达国家磷石膏来源及现状

①主要来源于磷矿石生产、磷肥生产,尤其是磷肥生

产过程中产生的副产品,如磷石膏等。

②主要来源于国内磷石膏产量占世界的80%以上。

③主要来源于国内磷矿石的开采及相关产业,如磷矿石开采、磷肥工业、磷矿加工及贸易企业等。中国每年从国外进口的磷石膏量巨大。

④美国和加拿大是世界上最大的两个出口和进口国家,每年从这两个国家进口磷肥近1亿t。从2005年起美国开始限制从中国进口磷肥,主要原因是国内磷石膏业发展迅速,而在其生产过程中产生大量磷石膏渣,由于中国对磷石膏的利用率较低,因此美国已经开始在部分地区停止供应磷肥原料。

### 2.3 中国存在的主要问题

①资源短缺,磷石膏资源在中国已探明储量约4亿t,但主要集中于四川、云南两省,其他省区资源较为丰富但未得到有效开发利用。②磷石膏中含有氟、氟离子和碱金属等杂质成分。③磷石膏中含有大量的放射性物质和放射性元素,如镭、钍、铀等,这些物质会对环境造成污染。④磷矿石和磷化工品大多含大量砷、锑等有害成分,在利用过程中易对环境造成、污染。⑤中国磷的利用率低,大部分被白白排放或当作废物丢弃使用。⑥目前中国还没有建立对高磷钙资源综合利用的相关法规与标准,也不具备开展科研机构与工程技术研究中心的条件。因此,中国磷石膏综合利用的关键问题在于建立一套符合国情的磷石膏酸回收和氟盐处理系统以及相应配套的磷石膏资源化利用评价标准与评价体系。

## 3 磷石膏的综合利用

磷石膏的综合利用可以分为四个方面:一是用作水泥、混凝土和砂浆添加剂;二是用作石膏基胶凝材料和混凝土外加剂;三是作为土壤改良剂或其他化工原料与其他化工产品;四是作为磷石膏综合利用原材料使用。1975年,美国开发了从磷矿渣中提取碳酸钙技术——“高钙低磷”法,该工艺具有原料消耗低、投资少、见效快、回收率高等优点。20世纪80年代中期以来,德国、英国以及法国等国家在磷石膏开发和应用领域也进行了大量研究与实践,提出了将废弃磷矿石经提取高钙低磷工艺制成“高钙低磷”材料的概念,其目的就是解决“高钙高磷”固体废弃物回收利用问题。日本为了缓解资源日益枯竭和环境污染的压力,于1998年将“高效环保磷矿生产系统”列入国家中长期科技发展规划目标,并以此为基础于2002年制定了“开发高品质磷石膏综合利用系统的方针”。

### 3.1 磷石膏的处置方式

处置方式:采用干法工艺进行磷渣处理,但由于工艺不成熟、技术和成本原因,目前只有少数企业采用。主要是将磷渣存放在水泥厂或者其他建材行业。目前主要采用酸浸法对磷石膏进行处理,由于对磷石膏进行酸浸后温度难以控

制,导致二次污染问题。

中国磷渣堆存总量和堆存形式方面:据统计,磷矿生产过程中产生的磷酸渣、磷酸石膏和含磷废水,以及含磷废酸等约有5亿吨以上。在整个磷工业生产过程中,产生磷渣的数量最多可达10亿多t(不包括矿山开采产生的)。其中有3亿多t(约占30%)堆存在露天(不是全部堆存在工业场地上)。磷石膏则主要是堆积在地面上。中国每年磷渣产量约为1亿多t,按每年10%的堆存速度计算,仅堆存量就相当于2亿t左右的磷石膏,并随着生产规模增大逐年增加。这些废渣主要以磷石膏形式存在。

### 3.2 中国和其他国家综合利用技术研究与应用

①磷石膏在水泥生产中的应用:磷石膏具有较好的流动性,可以作为掺合料和混凝土配料,还可以在工程施工过程中作为一种减水剂,以减少水泥用量。②磷石膏在胶凝材料中应用:随着中国磷矿石生产企业数量的不断增加,磷石膏产量快速增长(从1998年到2003年,每年以10%的速度增长)。据统计目前中国现有年生产能力达2000万吨左右的磷矿石生产企业,而中国现有年生产能力在500万吨以上的大型企业也仅有2家(分别是四川美丰集团有限公司和云南云天化股份有限公司)。③磷石膏作为活性材料使用:磷矿石粉与其他原料一起磨细后可以制成高品质活性材料——磷石膏粉末。中国自1999年开始实施“西部大开发”战略,对磷化工产品需求量激增,而国内磷化工产业以传统高耗水、高污染的产业结构存在着巨大发展潜力和市场空间。④磷肥废渣在环境保护方面的应用:随着环保要求以及环境治理力度加大,磷肥废渣中含有的氟化物、磷酸和磷二次污染物将被逐步清除。⑤贵州是全国磷矿主要主产区之一,在新科技创新能力的双重加持下,2022年贵州磷石膏资源的综合利用率已达到96.43%,创下历史新高。

### 3.3 磷石膏主要产品及制造工艺

#### 3.3.1 建筑石膏

建筑石膏是在磷石膏中加入适量的添加剂,可提高材料强度、抗折强度等。例如以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}(x)$ 为主要原料,添加2%~3%的CaO为主掺剂,按质量比1:1.5~2的比例配制而成的一种磷石膏混合材料;或以 $\text{P}_2\text{O}_5$  3%~5%为主掺剂,掺入一定量的水泥和掺合料制成的一种综合性能较好的建筑石膏。

#### 3.3.2 砂浆、抹面水泥

磷石膏砂浆是在磷石膏内掺入水泥,可改善砂浆拌和物的和易性,降低拌合水的硬度和粘度,提高拌合水的分散能力。因此,磷石膏掺入砂浆后可减少胶凝材料,减少水化硬化时间,提高施工性能。磷石膏掺入砂浆后可降低水化硬化时产生温度差对拌合物凝结时间的影响;磷石膏在砂浆中可以提供良好的流动性;磷石膏可改善砂浆和抹面水泥在不同温度下的和易性;也能改善砂浆拌合物和粘结强度。但值得注意的是:①当磷石膏掺入水泥时,其含固量约为3%;

②掺入磷石膏量太少,不能改善其和易性。

### 3.3.3 防火材料、防火性能

磷石膏在建筑上应用前景很广,但目前应用的范围还比较小。从防火性能来看,磷石膏比水泥轻、不易产生烟雾,也不会燃烧速度慢;它的耐火性也很好,不会因为高温而导致结构破坏;磷石膏是一种良好的工业固废,可以作为建筑材料使用。但是如果将磷石膏与其他材料混合使用时要注意防止其燃烧,以免发生火灾。磷石膏粉防火性好、强度高、耐高温的特点使其具有广阔的应用前景。

### 3.3.4 其他

①磷石膏制水泥:在磷石膏中加入一定量的石灰,可以使水泥水化过程中的副产物,如碳酸钙、磷酸和硫酸钙等生成水硬性胶凝材料,达到增加水泥强度的目的。

②磷石膏制活性炭:在生产磷酸盐过程中会产生大量废酸,一般每生产1t磷酸盐需消耗硫酸3~4t,产生废酸约8~9t。磷石膏中含有大量活性炭,在一定条件下能吸附水中的杂质和有毒有害气体等,是很好的吸附剂。用来提取有价值产品,如磷酸、氯化钾及氯化钠等有价值产品。从高浓度硫酸钙渣中回收高纯度的硫酸钙作为水泥的掺加料或者生产活性炭。

③磷石膏制硫酸钙:经湿法浸出后剩余渣即为硫酸钙。从磷矿石和磷肥工业副产物中回收硫酸钙产品具有较高的经济效益,中国许多大中型磷肥厂已建成了年产5万t左右的硫酸钙生产线以及一批年处理能力达10万t左右的硫酸钙生产装置。其中,年产30万t硫酸钙生产装置已建成投产。

④磷石膏制无机化工原料:如用作胶凝材料、玻璃原料等。

⑤在一些建材企业中将磷石膏用作石膏砌块或者用作普通硅酸盐水泥的掺加料;或用它作混凝土膨胀剂、混凝土保水剂、掺混材料;或用于生产纸面黏土砖等。

⑥磷石膏制无机化工生产中副产品:可用于生产磷酸或其他有价值产品;也可利用它与其他含磷废水处理设备联合处理后生产其他相关产品。

⑦磷渣做建筑材料:用于制备石膏砌块;掺入土壤中作为建筑材料使用或者焚烧。

## 4 中国主要已建项目

一是湖北宜化集团建设年产100万吨/年,磷石膏制硫酸联产20万吨/年磷石膏制水泥项目,工程已于2011年12月26日建成投产,并于2012年8月5日通过专家验收。

二是湖南磷化集团建设年产50万t磷废(磷石膏)联产20万吨/年新型建材项目。

三是四川宜宾高富磷石膏和黄磷行业废渣治理及综合利用技术开发项目。

四是云南云天化集团年产10万t磷废渣制活性炭工程,目前已完成了一期工程调试运行,进入全面达产阶段;二期工程正在建设中。

五是内蒙古鄂托克旗年产30万t磷基混凝土外加剂项目,已于2012年5月10日建成投产,目前正在调试运行中。

## 5 磷石膏堆场堆放存在的问题

①磷石膏堆场堆放,磷石膏的堆放要考虑到磷石膏中含酸、碱和放射性元素,因此有必要对堆场进行安全评估,以免发生环境污染事故。

②磷石膏堆场要有一定的强度和硬度,避免堆筑时出现塌落。

③考虑到堆筑用的砂石等材料要有足够的强度、抗压特性和硬度,避免堆筑后因受压而引起塌落或变形,造成工程质量问题。

④磷石膏堆场在平整过程中要注意不能出现凹凸不平现象,防止磷石膏路面不平整而导致道路破损。

⑤磷石膏堆场堆放时要与附近的水、土保持一定距离。

⑥注意防止磷石膏中的放射性元素污染地下水。

⑦磷石膏路面上的土,需按设计要求用混凝土护坡和设置排水沟处理。

## 6 建议及解决方案

①尽快制定和完善国家层面的磷石膏综合利用法规、标准,以及行业标准、规范。②建议国家支持企业加大技术改造力度,研发和推广磷石膏替代天然砂等替代品。③加快磷石膏工业副产酸处理处置、无害化利用和减量化利用技术的研究与开发。④建立行业规范和产业技术体系,推进相关产业的升级换代。重点发展绿色建材产品和高附加值的精细化工产品,鼓励企业大力发展节能环保产业及循环经济,推进资源综合利用循环经济示范基地建设。⑤加强磷石膏资源化综合利用新技术与新型节能环保工程技术在工业上的应用力度。⑥加快磷石膏作为建筑材料、道路和路基材料的推广应用。⑦加强磷石膏堆场治理,建立长效管理机制。⑧鼓励企业采用清洁生产工艺与设备以及新技术、新设备等进行升级改造,提高企业的生产技术水平。⑨多向社会宣传磷石膏,让大众能够接受磷石膏产品,让磷石膏产品出现在大众视野里。

### 参考文献

- [1] 马丽萍.云南磷石膏资源化综合利用现状及发展思考[J].云南化工,2019,46(11):48-56.
- [2] 黄莉媛,殷小虎.节能降碳改造案例之十八 加快改造升级 实现绿色高质量发展——云南天安化工有限公司节能降碳典型经验做法[J].中国石油和化工,2022(12):19-20.
- [3] 李铭,梁欢,随婕斐,等.中国磷石膏资源化利用进展及前景展望[J].磷肥与复肥,2020,35(7):30-36.