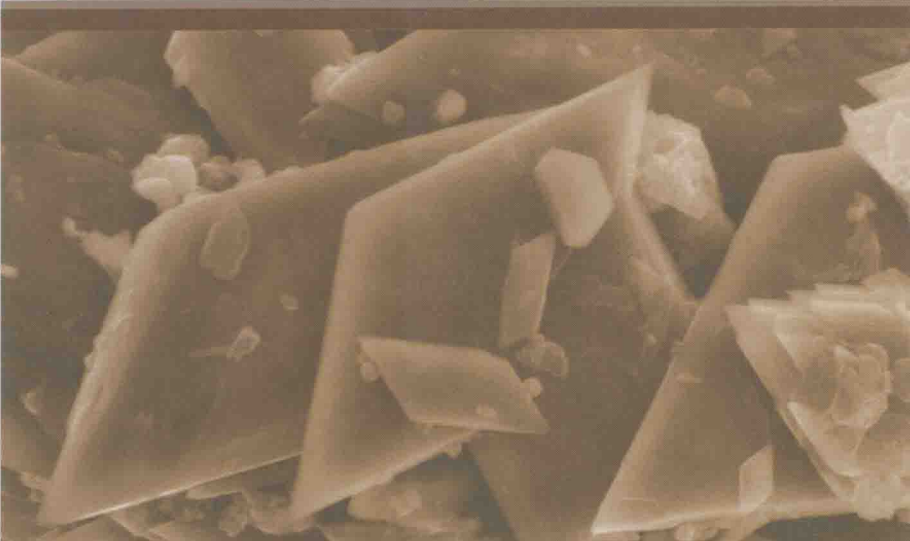




高硫煤分解磷石膏

制SO₂联产水泥熟料

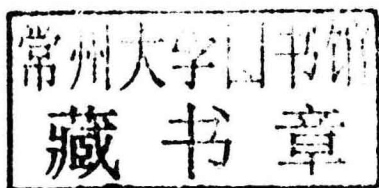
宁 平 郑绍聪 马丽萍 编著



冶 金 工 业 出 版 社
Metallurgical Industry Press

高硫煤分解磷石膏 制 SO_2 联产水泥熟料

宁 平 郑绍聪 马丽萍 编著



冶金工业出版社

2012

内 容 简 介

本书主要讲述了循环流化床技术在磷石膏热分解制高浓度 SO_2 和水泥熟料中的应用研究,内容包括概论、高硫煤还原分解磷石膏的热力学研究、磷石膏热分解的动力学研究、循环流化床高硫煤还原分解磷石膏中试研究、循环流化床磷石膏分解的能耗及物料平衡计算。

本书可供化学、化工、环境工程方面的科研和工程技术人员以及相关工程领域的技术工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高硫煤分解磷石膏制 SO_2 联产水泥熟料/宁平, 郑绍聪, 马丽萍编著. —北京: 冶金工业出版社, 2012. 3

ISBN 978-7-5024-5862-1

I. ①高… II. ①宁… ②郑… ③马… III. ①高硫煤—分解—磷石膏—制备—硫—氧化物 ②高硫煤—分解—磷石膏—制备—水泥—熟料烧结 IV. ①TQ125.1 ②TQ172.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 018445 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmp. com. cn

责任编辑 谢冠伦 美术编辑 彭子赫 版式设计 葛新霞

责任校对 郑 娟 责任印制 张棋鑫

ISBN 978-7-5024-5862-1

三河市双峰印刷装订有限公司印刷; 冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销
2012 年 3 月第 1 版, 2012 年 3 月第 1 次印刷

148mm × 210mm; 4.5 印张; 134 千字; 136 页

22.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

磷石膏是湿法磷酸生产过程的副产品，一般每生产1吨 P_2O_5 的湿法磷酸，要产生1~5吨的磷石膏（干基）废渣。磷石膏是一种pH值为1.9~5.8，以灰色为主，富含自由水的潮湿粉末或浆体，其主要成分是 $CaSO_4 \cdot nH_2O$ ，并含有未分解的氟磷酸钙、酸不溶物，此外还含有未洗涤干净的磷酸、氟化物以及有机物和放射性物质等多种杂质。据不完全统计，目前全国磷肥企业年排放磷石膏量约为5000万吨，磷石膏累计堆存量已超过数亿吨，而利用率却不到10%。近年来，我国磷化工行业发展迅速，磷石膏排放量以15%的速度逐年增长，磷石膏的综合利用、变废为宝，无论对环境保护还是资源回收利用均具有重要意义。

当前，磷石膏的综合利用主要集中在建筑材料（水泥缓凝剂、板材和空心砖、装饰材料、路面基层或填料等）、化工原料（制硫酸钾、硫酸铵、硫脲、乳浊玻璃，提取贵金属和稀土元素等）、农业（肥料、土壤改良剂、吸附剂等）等方面。但由于磷石膏的成分过于复杂且含有大量的可溶性磷、氟、有机物、重金属和放射性类等杂质，因而使其大规模利用受到严重限制。

磷石膏的主要成分是硫酸钙，其中含有可利用的硫钙资源。根据磷酸湿法生产工艺，磷酸生产过程消耗大量的硫资源，而我国硫资源紧缺，约50%的硫资源依靠进口。从长远上来讲，利用磷石膏的硫资源意义重大，既能解决我国硫资源紧缺的问题，又能保证我国磷肥行业的健康可持续发展。

近年来，随着高温热分解技术的发展，国内外许多学者倾向于通过回收磷石膏中硫资源，同时替代石灰资源生产出大量工业水泥原料的方法来实现磷石膏的综合处置问题。很多学者对磷石膏制酸联产水泥技术进行了大量研究并取得了一定成果。

面对磷石膏综合利用问题，项目组根据磷石膏生产、堆存和

II 前 言

应用现状,结合云南省高硫煤资源,以高硫煤还原分解磷石膏制 SO_2 和 CaO 为目的,通过解决资源应用的关键技术,支撑产业发展,使得磷石膏资源得到综合利用。通过多年来大量的理论和应用研究,项目组明确了磷石膏资源利用的途径和方向,提出了循环流化床磷石膏分解技术,根据磷石膏和高硫煤特性,开展磷石膏高温分解过程热力学和动力学基础理论研究,并进行了磷石膏分解的中试试验,取得了一系列的研究成果,为磷石膏制酸项目的工业化提供了理论依据。

本书的内容基于项目的课题研究,在研究工作中,田森林、唐晓龙、易红宏、杨月红、马林传、张伟、杜亚雷、牛学奎、陈宇航、许文娟等做了大量的工作;项目中试过程中得到了相关企业的大力支持,使本书得以成为一本理论与实践、科研与生产密切结合的专著;研究工作还得到了国家“863计划”项目、云南省自然科学基金、昆明理工大学分析测试基金重点项目和云南省高校煤资源开发利用及其污染控制重点实验室的支持,在此一并致谢!

同时也要感谢我过去和现在的学生和助手,我和他们在共同的学习和工作中获得了巨大的快乐!此外,对所有关心和支持本书的同事同仁致以诚挚的谢意!

最后,尽管每个章节都曾几度修改,但由于时间仓促,加之作者水平所限,文中不足之处,欢迎广大读者批评指正。

宁 平

2011年10月于昆明

目 录

1 概论	1
1.1 磷石膏基本性质	2
1.1.1 磷石膏共性	3
1.1.2 磷石膏晶体形态	3
1.1.3 磷石膏中的杂质及其影响	4
1.2 磷石膏的环境影响	7
1.2.1 磷石膏对环境的影响	7
1.2.2 磷石膏处理方式对环境的影响	7
1.3 磷石膏综合利用	9
1.3.1 磷石膏在农业上的应用	9
1.3.2 磷石膏在建材上的应用	12
1.3.3 磷石膏作化工原料	15
1.4 磷石膏分解技术研究现状	18
1.4.1 磷石膏分解制硫酸联产水泥研究现状及发展趋势	18
1.4.2 磷石膏分解技术理论研究现状	21
1.5 还原剂高硫煤	26
1.5.1 高硫煤资源	26
1.5.2 高硫煤应用研究现状	27
参考文献	29
2 高硫煤还原分解磷石膏的热力学研究	31
2.1 实验原料	31
2.1.1 磷石膏表征	31
2.1.2 高硫煤分析	33
2.2 磷石膏热分解的热力学计算	35
2.2.1 高硫煤(碳)为还原剂分解磷石膏的热力学计算	35

IV 目 录

2.2.2 CO 还原分解磷石膏的热力学计算	39
2.3 高硫煤还原分解磷石膏的实验研究	40
2.3.1 实验仪器	40
2.3.2 实验方法	40
2.3.3 原料配比实验	41
2.3.4 原料粒度实验	45
2.3.5 分解温度对 SO_2 浓度的影响	48
2.3.6 固体产物分析	52
2.3.7 磷石膏分解率和脱硫率	54
2.4 高硫煤还原磷石膏机理分析	56
2.5 高硫煤还原分解磷石膏的热力学理论分析	58
2.6 小结	60
参考文献	60
3 磷石膏热分解的动力学研究	62
3.1 实验部分	62
3.1.1 实验原料	62
3.1.2 实验装置	63
3.2 高硫煤还原分解磷石膏的影响因素	64
3.2.1 空白实验	64
3.2.2 原料配比实验	65
3.2.3 原料粒度实验	68
3.2.4 升温速率对磷石膏热分解的影响	72
3.3 磷石膏热分解动力学分析	73
3.3.1 动力学方程	73
3.3.2 等温法	77
3.3.3 非等温法	77
3.3.4 固体热分解反应机理函数	79
3.3.5 动力学参数计算	81
3.3.6 动力学结果讨论	87
3.4 CO 气氛下磷石膏热分解的动力学研究	88

3.4.1 活化能 E 计算	89
3.4.2 机理函数的判定	90
3.5 小结	92
参考文献	93
4 循环流化床高硫煤还原分解磷石膏中试研究	95
4.1 流化床概述	96
4.1.1 流化床现象	96
4.1.2 流化床技术发展	97
4.1.3 流化床在磷石膏分解中的应用研究	98
4.2 实验原料	99
4.2.1 磷石膏粒度分类	99
4.2.2 工艺参数计算	100
4.2.3 带出速度与临界流化速度之比	104
4.2.4 膨胀比和床层空隙率	104
4.2.5 高硫煤元素分析	105
4.3 流化床试验装置及工艺流程	107
4.3.1 试验仪器及工艺流程	107
4.3.2 磷石膏进量方式	109
4.3.3 烟气分析	109
4.4 流化床冷态试验	110
4.4.1 冷态试验内容	110
4.4.2 一次风量的标定	110
4.4.3 二次风量的标定	110
4.4.4 布风板阻力特性试验	111
4.4.5 料层阻力特性试验	112
4.4.6 布风均匀性试验	114
4.4.7 给煤量的测定	114
4.4.8 磷石膏进料量的测定	115
4.5 流化床磷石膏热分解中试试验	116
4.5.1 温度对磷石膏热分解的影响	117

VI 目 录

4.5.2	流化风量对磷石膏热分解的影响	119
4.5.3	二次风量对磷石膏热分解的影响	119
4.5.4	磷石膏给料量对磷石膏热分解的影响	121
4.5.5	高硫煤与普通煤对烟气中 SO_2 的影响	122
4.5.6	氮氧化物排放	123
4.5.7	流化床分解炉内温度及压力的分布	124
4.5.8	磷石膏分解固体产物分析	126
4.6	小结	127
	参考文献	128
5	循环流化床磷石膏分解的能耗及物料平衡计算	130
5.1	循环流化床高硫煤还原磷石膏的热分解反应机理	130
5.2	流化床高硫煤还原磷石膏能耗计算	132
5.3	高硫煤还原磷石膏的能耗与物料平衡计算	134
5.4	小结	135
	参考文献	136

1 概 论

磷石膏是磷酸或磷肥工业以及某些合成洗涤剂产业排放的工业废渣，主要成分有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 ，是化工生产中排放量最大的固体废物之一。一般每生产 1t P_2O_5 的湿法磷酸，要产生 1~5t 的磷石膏（干基）废渣。磷石膏是具有多种潜在用途的硫、钙或石膏资源，如不加以利用，处置不当会造成环境污染。根据 2010 年中国国际磷石膏堆放及综合利用技术开发与推广研讨会资料，目前全球新增磷石膏排放量达 2800Mt/a，中国约为 50Mt/a，约占世界磷石膏年排放量的 20%。大量的磷石膏堆放，不仅占用土地资源，给企业增加巨大经济负担，而且造成环境污染。据资料调查，磷石膏主要采用露天堆放方式处理，国内堆放的磷石膏废渣累积量达数亿吨，而循环利用率不到 10%。磷石膏堆放占用大量土地，其中的有害成分通过介质向周围环境扩散渗透，对土壤、水、大气造成严重污染，给生产企业和社会带来很大的负担，成为制约磷肥行业可持续发展的关键因素之一。加快磷石膏资源化综合利用，是磷化工行业节能减排的重要任务，也是磷肥行业可持续发展的必然要求。根据“十一五”规划要求，磷肥行业节能减排的目标是：磷石膏年处理量超过 10Mt，磷石膏综合利用率提高到 2010 年的 20%，到 2011~2015 年间，我国磷石膏综合利用率再提高 10 个百分点，力争达到 30%。随着国内高浓度磷复肥产能的快速增长，副产物磷石膏数量巨大、高度集中，堆置对环境的影响日益突出，同时也使得对磷石膏的资源化开发利用成为可能。对磷石膏资源的合理开发利用，有利于磷肥企业的可持续发展，对建设节约型社会、发展循环经济具有重要的现实意义。

我国目前是世界第一大磷肥生产国，同时也是第一大磷石膏副产国。近年来，各企业在对磷石膏的治理和综合利用方面进行了积极的探索，鲁北企业集团等大力实施磷石膏综合利用技术改造，目前已实现磷石膏的产销平衡，消灭了渣堆。鲁北企业集团、贵州宏福实业开

发总公司、贵州开磷（集团）有限公司围绕实施循环经济进行了积极的探索，被国家发改委选为全国发展循环经济试点单位。华赢磷酸有限公司、安徽铜化集团、山东奥宝化工集团公司等企业在磷石膏综合利用方面都取得了一定的成绩，创造了许多成功的经验。

鉴于国内外磷石膏资源化利用的成熟经验和我国硫资源匮乏的现状，利用磷石膏制硫酸联产水泥技术曾经是解决制约磷复肥发展的磷石膏问题的有效办法，它被认为是资源综合利用，发展循环经济的示范项目。据中国化工矿业协会预测，2020 年需硫 21.0Mt。根据需求预测并考虑选矿损失，国内现有硫铁矿和伴生硫保有储量的保证年限仅为 16 年，在国内硫资源紧缺的情况下，磷石膏的资源化已成为一种必然选择。鉴于国外磷石膏资源化利用的成熟经验和我国硫资源匮乏的现状，从循环经济的角度来审视磷石膏问题，磷石膏就不再是一种污染物，而是一种很好的资源。从 20 世纪 60 年代开始，这一技术在我国化工部与建材部组织联合工业化试验至今已有五六十年历史，经过几十年的研究和生产实践，证明这一技术是成熟可行的。然而，工业生产中存在一定不足，导致这一技术未能扩大推广应用。研究高硫煤还原分解磷石膏制高浓度 SO_2 和 CaO 的技术，一方面 CaO 可作为生产水泥熟料的原料；另一方面分解产生的 SO_2 可作为生产硫酸的原料气。无论从解决磷石膏的环境污染问题还是高硫煤燃烧产生的 SO_2 污染问题，或是解决磷肥工业的瓶颈问题，本书的内容都有重要的意义。

1.1 磷石膏基本性质

磷石膏是湿法磷酸生产过程中硫酸分解磷矿石产生的工业固体废弃物，即用硫酸与磷矿石反应，湿法生产磷酸时所得的副产品，其主要成分为二水硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、半水硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ）和无水硫酸钙（ CaSO_4 ）。以二水法生产磷酸为例，其产生过程可用化学方程式表示：



伴随磷酸生产，同时生成二水硫酸钙副产物，经过多次洗涤、过滤后以固体废弃物的形式排出，这种固体即为磷石膏。磷石膏呈酸

性,含水率很高,所含的游离水能达到 20% ~ 30%,黏性较强,其堆积密度达 $1000\text{kg}/\text{m}^3$ 。颗粒级配、结晶形态也与天然石膏有所不同。大多数磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数大于 90%。磷石膏产量大,每生产 1t 磷酸(以 P_2O_5 计)就要产生 4 ~ 5t 磷石膏。

据不完全统计,目前全国磷肥企业年排放磷石膏量约为 50Mt,磷石膏累积堆存量已超过数亿吨,而利用率不到 10%。近年来我国磷化工行业发展迅速,磷石膏排放量以 15% 的速度逐年增长,成为工业固体废弃物中数量巨大的污染源之一。

1.1.1 磷石膏共性

由于磷石膏与磷矿的原料来源、磷矿的组成、选矿工艺以及生产磷酸的工艺条件存在差异,其化学成分、颜色、物理性能、杂质种类、杂质含量等都因此有所不同,作为人工合成的以二水硫酸钙为主要化学成分的工业副产物,磷石膏有着以下的一些共同特性:

(1) 磷石膏附着水含量高。磷石膏在生产过程中大多以浆状形式或湿渣送至渣场堆存,所以磷石膏含水率一般达到 20% ~ 30%,甚至更高。由于其含水率高,黏性强,在装载、提升、输送过程中极易黏附在各种设备上,造成物料堵塞,影响生产过程的正常进行。

(2) 磷石膏颜色随磷矿石和有机残余物的不同有褐色、灰色、灰白色、土黄色等。纯净的磷石膏是纯白色的,但通常的磷石膏呈深灰色,作为粉刷石膏和装饰石膏将影响外观,其主要原因是杂质的影响。

(3) 磷石膏颗粒细小,粒径一般在 20 ~ 300 μm 之间,生产石膏粉时,可节省破碎、粉磨费用。

(4) 磷石膏中含有酸根离子、水溶性 P_2O_5 和 F 等杂质,且 pH 值一般在 1.5 ~ 4.5 之间,呈酸性。

(5) 磷石膏与天然石膏最大的区别在于磷石膏含有杂质,而正是这些杂质对石膏制品的性能造成不同程度的影响,从而影响磷石膏的综合利用。

1.1.2 磷石膏晶体形态

人工合成的磷石膏是潮湿的细粉末,95% 的磷石膏颗粒小于

0.2mm, 自由水含量约 20% ~ 30%, 且含有一定的杂质, 杂质的种类和数量取决于使用的磷矿石成分与生成磷酸的工艺条件, 这些杂质使其与天然石膏相比有着本质区别, 导致磷酸生产中磷石膏结晶具有多种不同的晶型。典型的磷石膏结晶是一种菱形或六边形方块结晶, 大多数磷矿的磷石膏结晶为长六边形或菱形的斜方块结晶。晶体表面的细纹顺长轴生长, 因此结晶的长轴不是由边长而是由晶体表面的细纹走向确定。磷石膏结晶的锯齿状边缘可能是因过度搅拌断裂而造成的。通过显微镜观察磷石膏样品发现, 磷石膏结晶完好, 不同地方的磷石膏晶体结构略有差别, 有的呈单晶体, 有的呈聚集形态。分析总结后发现, 磷石膏晶体形式主要包括针状晶体、板状晶体、密实晶体、多晶核晶体等 4 种结晶形式:

(1) 针状晶体。在料浆稠度很大时, 这种晶体具有悬浮倾向, 在料浆脱水时, 呈现中性, 一般为长 $80 \sim 500\mu\text{m}$, 宽 $80 \sim 500\mu\text{m}$, 厚 $80 \sim 500\mu\text{m}$ 的结晶体。

(2) 板状晶体。这种晶体是平行四边形或菱形的, 在过滤时, 这些晶体具有沿水平层相互堆积的倾向, 不利于间隙液体的流动, 阻碍可溶杂质的快速排去, 一般为长 $80 \sim 500\mu\text{m}$, 宽 $80 \sim 500\mu\text{m}$, 厚 $80 \sim 500\mu\text{m}$ 的结晶体。

(3) 密实晶体。由板状晶体转化而来, 当板状晶体的厚度增厚到几十微米时即为密实晶体。密实晶体的成长条件与板状晶体的相类似。

(4) 多晶核晶体。该晶体是有些“毛刺”的密实晶体的聚合体, 其形状好似一个 $50 \sim 100\mu\text{m}$ 的球体, 这种晶体在湿法磷酸生产时具有良好的过滤性能, 其良好的过滤性能正是磷酸生产工艺追求的指标。磷石膏的结晶形态受磷酸盐的比表面积、磷酸盐中的杂质及溶液中 P_2O_5 浓度、反应过程时间长短等的影响。

1.1.3 磷石膏中的杂质及其影响

由于磷石膏与磷矿的来源、磷矿的组成以及生产磷酸的工艺条件而存在差异, 使得磷石膏所含的杂质组分相当复杂。磷石膏的主要化学成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 同时含有磷、氟、有机质等杂质及少量铈、

镭、镉、铅、铜等稀有元素。我国磷酸生产以湿法生产为主，通过硫酸分解磷矿石制取磷酸。在磷酸生产过程中，部分磷矿石未分解、磷石膏洗涤过滤过程不完全以及生产过程中添加的添加剂致使磷石膏中含有磷、氟等多种杂质。用磷石膏生产石膏制品时，其中所含的杂质会对凝固速度和产品的强度造成很大的影响。磷酸和其他磷酸盐将推迟凝固时间，并使硬化后的产品强度降低，氟化物的存在则将缩短凝固时间，但产品的强度也降低。钾钠离子易导致风化，而且经干燥后，产品表面会起霜。有机物的存在主要对石膏制品的色泽产生影响，并稍有促凝作用。所以说磷石膏胶结体的性能与天然石膏相比有较大的差异，正是这些差异的存在影响了磷石膏的性能，制约了磷石膏的综合利用。

磷是磷石膏中的主要杂质，也是影响其性能的主要因素，同时磷的流失还造成了磷资源的浪费，磷石膏中的磷以可溶磷、共晶磷、难溶磷等三种形态存在，可溶磷对磷石膏性能影响最大。

可溶磷是由磷酸引入的，是在湿法磷酸生产过程中过滤残留的酸，游离酸会使熟石膏用做建筑材料时对结构材料产生腐蚀，或对石膏预制件的模型、设备产生腐蚀；同时游离酸还会延长石膏的凝固时间，使石膏强度下降。因为磷酸电离时产生 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 四种形态，磷石膏中可溶磷主要有 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 三种形态。可溶磷的含量取决于磷石膏的洗涤过滤工艺，一般含量为 0.4% ~ 0.8%。可溶磷在磷石膏中分布不均匀，含量与磷石膏颗粒大小成正比。可溶磷被磷石膏中的二水石膏晶体所吸附，分布于二水石膏晶体表面，水化时可溶磷与溶液中 Ca^{2+} 反应生成难溶的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 附着于石膏表面，阻碍 Ca 的进一步溶出和水化，使磷石膏凝结时间延长、结构疏松、强度降低。工艺上可采用筛分、水洗、中和（掺加石灰等碱性物质改变石膏体系酸碱度）等方法来去除磷石膏中的可溶性磷。

共晶磷是由于磷酸电离的 H_2PO_4^- 取代部分 SO_4^{2-} 进入 CaSO_4 晶格而形成的。共晶磷的含量主要受磷酸生产工艺中萃取条件的影响，一般含量约为 0.2% ~ 0.8%，含量随磷石膏粒径的增大而减小。水化过程中，共晶磷可以从晶格中溶出，与溶液中 Ca^{2+} 反应生成难溶

的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 或 CaF_2 阻碍石膏水化,使二水石膏晶体粗化,强度降低。只有在 800°C 以上煅烧磷石膏才能使共晶磷转变成惰性的焦磷酸盐。

其他难溶性磷酸盐主要为磷酸三钙以及少量的磷酸盐配合物(铁、钠、钾、铝、镁等金属的配合物),其质量分数约为 $0.6\% \sim 4\%$,主要存在于磷石膏粗颗粒中,对石膏性能影响较小。

磷石膏中的氟来源于磷矿石,磷矿石经硫酸分解时,磷矿石中的氟有 $15\% \sim 30\%$ 夹杂在磷石膏中,以可溶氟(如 NaF)和难溶氟(如 CaF_2 、 Na_2SiF_6 、 K_2SiF_6)等形式存在。影响磷石膏性能的是可溶氟,可溶氟有促凝作用,但当其含量超过 0.3% 时,会显著降低磷石膏的强度、减慢石膏凝固时间,可通过水洗工艺消除可溶氟。磷石膏中的氟还对环境造成危害,有研究表明,新产出磷石膏的浸出液中氟的含量高于国家排放标准允许的最高排放值,属于危险固废。在堆场中存放一段时间后,一部分氟会因降雨淋溶而流失,一部分氟与磷石膏中的 Ca^{2+} 形成稳定的氟化钙从而使磷石膏中的可溶氟含量降低,这时的磷石膏属于非危险废物。随降雨淋溶而流失的氟会渗入堆场周围的水体中,使水中氟浓度过高,造成环境污染。

磷石膏中含有有机物和铀、镭、镉、铅、铜等多种杂质。有机物来源于磷矿石中的有机杂质和磷酸生产工艺中所加入的有机添加剂,大部分有机物在过滤过程中可以去除,只有少量残留在磷石膏中。研究表明,磷石膏中的有机物为乙二醇、甲醚、异硫氰甲烷、3-甲氧基正戊烷等。含量随着磷石膏粒径的增大而增加,分布在二水石膏晶体表面,使得磷石膏胶结时需水量增加,削弱了二水石膏晶体间的接合,使硬化体结构疏松,强度降低。水洗、浮选法和高温煅烧等方法均可去除有机物,浮选法适用于处理有机物含量较高的磷石膏。

磷石膏中放射性元素的含量是需要重视的问题。磷石膏中一般都含有一些放射性物质,不同产地的磷矿中放射性物质含量有较大区别。磷石膏中含有铀、镭等放射性物质,磷石膏的放射性是以镭当量和钍当量作为衡量标准,放射性杂质引起的危害是通过化肥的施用而转移到土壤、水中,然后由农作物及肉用家禽转移到人体,辐射量超标则造成放射性的危害,目前国内外还没有找到可以完全消除放射性

的方法。放射性污染对人体的危害是众所周知的，应对磷石膏的放射性污染引起高度重视，但也不应使其成为阻碍磷石膏利用的障碍。在自然界中只要物质存在就有放射性存在，只要将放射性控制在安全范围内即可。国内大多数企业生产的磷石膏是安全的，只要企业严格按国家标准对磷石膏的放射性进行监测，就能保证磷石膏的安全使用。

1.2 磷石膏的环境影响

1.2.1 磷石膏对环境的影响

根据资料调查，磷石膏对环境的危害主要是其中的有害成分对环境的污染。磷石膏中的有害成分主要以磷和氟为主，另外还含有少量的镉、铬、砷、铜等重金属元素，以及少量的 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{40}K 等放射性核素。在磷石膏资源化和堆放处理过程中，它们对环境造成不同程度的污染。这主要表现在三个方面：（1）磷石膏的放射性危害，主要是指在利用磷石膏作原料或掺料生产建材制品，或将来利用磷石膏渣场作为建筑用地时，磷石膏对环境放射性的影响；（2）磷石膏对农业环境的影响，即在利用磷石膏作土壤改良剂或肥料使用时，重金属元素会引起土壤、作物体内毒性元素含量的增加而导致二次污染；（3）磷石膏的堆放处置或排放到河流、湖泊、海洋等水体时，对水环境、土壤环境和大气环境的影响，其中，以对地下水环境的危害最为突出。

在长期的堆放过程中，不管采用何种方式排渣，渣场前期防渗工程的不当，或后期管理措施的不善，都可能造成渣场中磷、氟等有害组分对地表水和地下水环境的严重污染。例如，磷可造成水体的富营养化；氟既可造成水体、土壤的氟污染，也可以以气态的形式进入空气引起污染，还可危害动植物及人的健康。所以，研究磷石膏堆放处置对环境的影响具有现实意义。

1.2.2 磷石膏处理方式对环境的影响

根据资料调查，目前许多地处山区的大型磷肥企业和磷化工企业，因为磷石膏产量大，而磷石膏综合利用产品的市场容量有限，短期内无法做到对磷石膏全部利用，只能采用露天堆放方式处理，虽然

该处理方式操作简单、成本低,但对于上亿吨的磷石膏来讲,其堆存费用也是极为惊人的,甚至会制约磷化工行业的发展。采用堆存方式处理会带来一系列的环境问题:

(1) 磷石膏堆存占用了大量土地,对堆场附近的大气和地下水造成污染。据资料计算,一个年产重钙 800kt 的项目,年排放磷石膏渣达 2000kt 以上,占地达 70hm^2 ,相当于全厂占地的一半,即使如此,堆场容量仍未达到设计要求。例如,以全国磷酸生产能力约 10Mt/a (以 P_2O_5 计) 的项目计,每年的磷石膏废渣量在 $25 \sim 30\text{Mt}$ (干基),占地达 2000hm^2 。从环保和安全角度来讲,磷石膏废渣堆存不仅占用大量土地,也造成环境污染和安全隐患。

(2) 由于磷石膏的露天堆存,可溶性磷、氟和硫等元素随着地表水进入地下,使地下水中磷、氟、硫含量超标,引起水体环境污染;磷石膏在排放之初含有 20% 以上的水分,呈弱酸性,当表面水蒸发时,使周围空气含有酸性气体,对长期接触磷石膏渣场的人群的健康存在威胁。另外,磷石膏渣场容易被雨水冲刷导致管涌甚至塌方,如果碰到暴雨,其顶部的酸性废水极易溢出,对环境造成巨大影响。

(3) 磷石膏渣场后期对环境和生态的潜在影响。以云天化集团下属磷石膏渣场为例,2006 年 2 月,国家环保总局派出检查组对云天化集团下属的云南三环化工有限公司 1.2Mt/a 磷铵工程和云南富瑞化工有限公司 300kt/a 磷酸及 600kt/a 磷铵装置国产化示范工程项目进行了环境风险评估。报告中指出:云南三环化工有限公司 1.2Mt/a 磷铵项目存在的主要问题:“渣场贮存危险废物,下游即为村庄和新建企业,存在重大安全和环境隐患”。云南富瑞化工有限公司年产 300kt 磷酸及年产 600kt 磷铵装置国产化示范工程存在的主要问题是:“渣场贮存危险废物,距离长江支流、滇池出水河道螳螂川 200m ,存在重大环境隐患”。要求重新识别生产过程中的重大危险源,重新进行渣场环境影响评价,尽快实施两个村庄的搬迁等。堆存这些磷石膏渣不仅占用大量土地,而且造成环境污染。随着环保政策的落实,环保压力越来越大,磷石膏处理成为磷肥工业发展的制约因素之一。

现在磷石膏主要采取露天堆存的方法处理,这种堆存只能是暂时