磷石膏利用现状及其应用实践

刘　伟，李学锋，李　晓

（中化云龙有限公司，云南 昆明　655204）

［摘　要］概述我国磷石膏综合利用现状。2022年中化云龙有限公司共综合利用磷石膏77万t，磷石膏综合利用率达到77%，磷石膏综合利用取得重大历史性突破。介绍中化云龙有限公司在磷石膏用作水泥缓凝剂、生态修复材料、路基材料、土壤调理剂领域的应用实践及综合利用成本，提出国内磷石膏资源化利用建议。

［关键词］磷石膏；综合利用；工业化应用

［中图分类号］X781　　［文献标志码］B　　［文章编号］2097-4566（2024）06-0064-04

Present status and application practice of phosphogypsum utilization

LIU Wei, LI Xuefeng, LI Xiao

(*Sinochem Yunlong Co., Ltd., Kunming* 655204, *China*)

Abstract: The present status of comprehensive utilization of phosphogypsum in China is overviewed. In 2022, Sinochem Yunlong Co., Ltd. has used 770 000 tons of phosphogypsum, with a comprehensive utilization rate of 77%, the comprehensive utilization of phosphogypsum achieves a significant historical breakthrough. The application practice and comprehensive utilization cost of phosphogypsum in the fields of cement retarder, ecological restoration, road base materials and soil conditioner in Sinochem Yunlong Co., Ltd. are introduced, suggestions for the resource utilization of phosphogypsum in China are proposed.

Key words: phosphogypsum; comprehensive utilization; industrial application

0　引言

磷肥、饲料磷酸盐分别是化肥、饲料的重要组成部分[1]，目前，主要以湿法磷酸为原料制取。2022年，我国磷肥产量为P_2O_5 1 522万t，饲料磷酸盐产量为P_2O_5 252万t，副产磷石膏7 700万t[2]。近几年在国家绿色发展的要求下，磷石膏利用率不断提高，2022年磷石膏综合利用率达50.4%[3]。《2030年前碳达峰行动方案》要求，重点实施节能降碳增效行动、循环经济助力降碳行动等“碳达峰十大行动”，加强大宗固废利用，以冶炼渣、工业副产石膏、建筑垃圾等大宗固废为重点，在确保安全环保前提下，探索将磷石膏应用于土壤改良、井下充填、路基施工等。但我国磷矿品位低、杂质多，磷石膏品质较差，难与脱硫石膏等竞争，磷石膏综合利用遇到瓶颈。云南省磷石膏产生量仅次于湖北省，是全国第二大磷石膏产地，年产生量2 300万t。

1　磷石膏利用现状

磷石膏主要应用于水泥、粉刷材料、路基填料、墙板、石膏板、石膏砌块等建筑材料。在新型石膏基建材、路基水稳层、土壤调理剂等方面，由于标准体系尚不完整，市场开拓不力，磷石膏基材料推广应用缓慢，消费量小。受生态保护红线、基本农田保护、国家公益林保护、水源保护等限制，磷石膏无害化处理后用于露天废弃矿山生态修复工程选址成功率低，同时生态修复项目有建设周期要求，无法解决磷石膏长期持续综合利用问题。磷化工企业多采用加大补贴的方式扩大磷石膏综合利用。我国磷石膏利用主要集中在以下几个方面。

1.1　磷石膏作建筑石膏

磷石膏用于生产水泥缓凝剂、β-石膏粉、纸面石膏板、石膏砌块等建筑材料[4-5]。如磷石膏用作水泥缓凝剂，将硫酸根离子引入水泥基质中，形成钙矾石（一种结晶化合物）。钙矾石的形成发生在水泥水化的早期阶段，有助于延迟凝固时间。硫酸根离子与铝酸盐反应形成稳定的化合物，有效地延

［收稿日期］2023-12-22

［作者简介］刘　伟(1970-)，男，黑龙江哈尔滨人，中化云龙有限公司党委书记、总经理，化工工艺高级工程师，国家注册安全工程师，国家注册一级建造师，主要从事合成橡胶、磷化工等技术开发、工程建设和生产运行管理工作。E-mail：Liumei39@sinochen.com

迟初始凝固并更好地控制水泥硬化过程。使用磷石膏作为水泥缓凝剂具有显著优点，但磷石膏中的可溶性磷、氟对缓凝剂的性能产生一定影响，需要先对磷石膏进行改性处理[6]。

1.2　磷石膏作路基水稳层材料

路基施工时将磷石膏掺入路基材料，有助于改善路基土壤结构，增强黏聚力和稳定性，形成更具弹性的路基，改善水稳层的耐水性，减少变形和裂缝，同时提高水稳层的承载能力和抗滑性能[7-8]。但水溶磷、水溶氟的浸出，以及磷石膏本身存在的微膨胀对磷石膏作路基水稳层材料提出了挑战。

1.3　磷石膏作土壤调理剂

云南省有耕地 539.5 万 hm^2（8 093 万亩），红壤面积约占 50%。云南红壤在成土过程中，由于脱硅富铝化作用的影响，铁、铝氧化物含量高，不仅影响红壤一系列理化性质，而且带来一些不良影响。大量研究和实践表明，磷石膏在土壤改良中不仅可以解决土地盐碱化等问题，还可以利用磷石膏中钙离子与土壤中活性无机盐，如钠盐、钾盐等进行置换，增加土壤粒子惰性，起到防止土壤板结的作用；同时磷石膏中硫酸根不仅可以起到杀毒除菌的作用，还可与土壤中残留的尿素氮源反应，促进植物对氮的吸收。

1.4　磷石膏作生态修复材料

生态修复与矿山充填是国内磷石膏大规模利用的关键途径。磷石膏无害化预处理后用于矿山生态修复回填治理材料，能促进大宗固废的大规模利用，解决堆置占用土地、环境污染及资源损失等问题。2017 年贵州省颁布了 DB52/T 1179—2017《磷矿开采磷石膏充填采矿技术规范》；2023 年云南省启动了昆明市西山区兴中宝和云龙山两个废弃矿坑生态修复项目。

1.5　磷石膏制备硫酸

磷石膏制硫酸联产水泥技术开发于“六五”期间，可形成磷铵、硫酸、水泥共生模式。用生产磷铵副产的磷石膏生产水泥熟料，水泥熟料与锅炉渣等配制水泥，磷石膏分解产生的二氧化硫用于制硫酸，硫酸再用于生产磷酸，使磷石膏得到高效循环和资源化利用。山东鲁北企业集团总公司利用炭还原磷石膏制硫酸联产水泥生产装置已连续运行多年[9]。但利用炭还原磷石膏，与冶炼烟气制硫酸、硫黄制硫酸相比成本竞争优势弱，市场存在巨大的不确定性，难以大面积推广使用。利用硫黄还原磷石膏，还存在许多工艺和设备问题。

2　磷石膏综合利用实践

中化云龙有限公司（以下简称中化云龙）位于云南省寻甸产业园区，拥有 2 亿 t 优质磷矿资源，集磷矿开采（60 万 t/a）、选矿（100 万 t/a）、磷酸生产（20 万 t/a）和高磷饲料级磷酸氢钙（33 万 t/a）产销于一体，每年磷石膏产生量约 100 万 t。中化云龙于 2016 年投资 2.6 亿元建成有效库容 800 万 m^3 的磷石膏库（三等库），磷石膏全部堆存处置，年运行费用超过 6 000 万元。

从 2018 年下半年起，中化云龙加大科技研发投入，积极探索磷石膏综合利用途径，取得高差速耦合圆盘造粒、转晶和调凝等专利技术，先后投资 7 000 万元，建成 30 万 t/a 球状水泥缓凝剂生产装置，90 万 t/a 改性磷石膏生产线，形成 120 万 t/a 的磷石膏处置能力，其中：水泥缓凝剂领域 60 万 t/a、土壤调理剂领域 20 万 t/a、路基材料领域 20 万 t/a、生态修复材料领域 20 万 t/a。2022 年中化云龙在水泥缓凝剂、生态修复材料、土壤调理剂和路基水稳层材料等领域综合利用磷石膏共 77 万 t（见图 1），磷石膏综合利用率达到 77%（见图 2），磷石膏综合利用取得重大历史性突破，提前 3 年达到国家和云南省要求的到 2025 年磷石膏综合利用率 75% 的目标；2023 年中化云龙磷石膏消化量达到 106 万 t，实现磷石膏全部综合利用，有力推动了公司绿色高质量可持续发展。

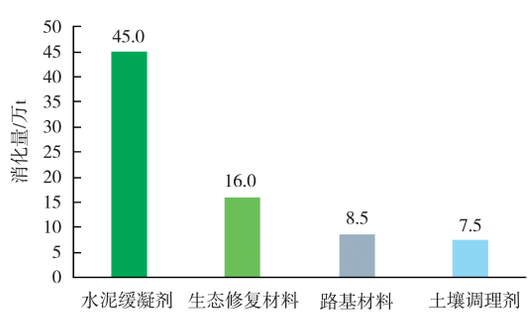

图 1　2022 年中化云龙磷石膏各领域消化量

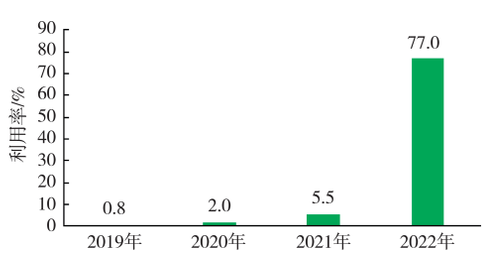

图 2　2019—2022 年中化云龙磷石膏综合利用率

2.1　水泥缓凝剂

磷石膏中的二水硫酸钙与水泥（微观结构见图 3）中的铝酸三钙反应产生钙矾石（微观结构见图

4），可有效减缓水泥的水化反应速率。

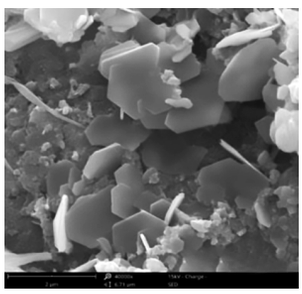

图 3　水泥的微观结构

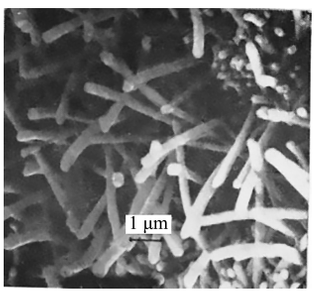

图 4　钙矾石微观结构

中化云龙生产的水泥缓凝剂 $w(SO_3)$ 超过 40%，二水硫酸钙质量分数达到 90%，纯度高、杂质少，经高差速耦合混合、造粒和两次转晶后，大幅度固化磷石膏中对水泥生产不利的磷、氟、氯等成分，生产工艺流程见图 5，主要杂质含量与其他厂家对比见表 1；经过造粒、蒸养后，所得球状水泥缓凝剂性能达到天然石膏水平；经过高差速双轴搅拌混合、熟化后，所得粉状水泥缓凝剂性能优于脱硫石膏（见表 2）。2021—2023 年，中化云龙磷石膏水泥缓凝剂销售量快速上升（见表 3）。

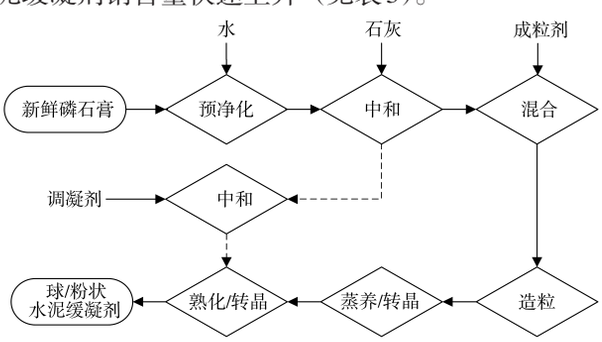

图 5　中化云龙水泥缓凝剂生产工艺流程

表 1　云南主要水泥缓凝剂厂家产品指标对比

公司名称	$w(SO_3)$/%	w(水溶磷)/%	w(水溶氟)/%	w(附着水)/%	$w(Cl^-)$/%
中化云龙	42	0.008	0.008	11	0.006
云南 1	39	0.009	0.013	11	0.020
云南 2	37	0.018	0.010	16	0.019
云南 3	39	0.011	0.008	18	0.010

表 2　各类石膏用于水泥缓凝指标对比

名称	初凝时间/min	3 d 抗压强度/MPa	28 d 抗压强度/MPa
天然石膏	156	31.3	61.0
脱硫石膏	173	29.6	58.9
中化云龙球状水泥缓凝剂	165	31.0	61.6
中化云龙粉状水泥缓凝剂	188	30.3	61.2

表 3　2020—2023 年中化云龙水泥缓凝剂销售情况

年度	水泥缓凝剂销售量/万 t	客户数量	合作水泥厂家数量
2020	0.2	2	0
2021	5.0	6	2
2022	45.0	33	4
2023	50.0	46	5

2.2　生态修复材料

生态环境部 2022 年 7 月复函云南省生态环境厅，支持磷石膏无害化后用于矿坑生态修复。中化云龙采用水洗预净化磷石膏后，加入石灰/电石渣，再用改性剂调节磷石膏 pH，使其中的可溶性磷与氟转化为难溶氟磷酸盐，再经过凝结固化、熟化形成具有包裹性能的稳定生态修复材料颗粒。

对中化云龙生产的生态修复材料进行多次淋溶和检测，发现淋溶水的 pH、氟化物和磷酸盐的检测结果均满足《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）中Ⅰ级标准的相关指标要求（见表 4）。

表 4　生态修复材料淋溶水样检测结果

项目	pH	ρ(氟化物)/(mg·L^{-1})	ρ(磷酸盐)(以 P 计)/(mg·L^{-1})
GB 8978—1996 Ⅰ级标准要求	6 ~ 9	≤10	≤0.5
淋溶水样 1	7.2	1.71	0.05
淋溶水样 2	6.8	1.38	0.05

注：通过模拟自然降雨，对 2 组样品分别进行 10 次淋溶，随机选取 2 个水样送云南中环正浩环保科技有限公司进行污染特征物检测。

2.3　路基材料

中化云龙采用自主专利技术建成 20 万 t/a 路基材料生产装置，使用高品质生石灰粉（细度 0.075 mm，有效氧化钙质量分数 > 85%）作为主要固化剂，固化磷石膏中磷、氟、氯，固化后的改性磷石膏材料中磷、氟、氯质量浓度分别低于 0.50、10.00、0.01 mg/L，对环境友好。另外，单独使用红黏土作路基材料，存在水含量高、压实困难、易开裂等严重施工问题，掺混一定比例的中化云龙改性磷石膏路基材料（w（二水硫酸钙）≥90%、w（附着水）≤13%）能够较好地满足道路施工需求。中化云龙路基材料生产工艺流程见图 6。改性磷石膏路基材料和传统路基材料按照质量比 1∶5 掺混使用，施工道路的抗渗性、压实度和抗压强度均明显提升。截至 2023 年，中化云龙已开发 5 个施工项

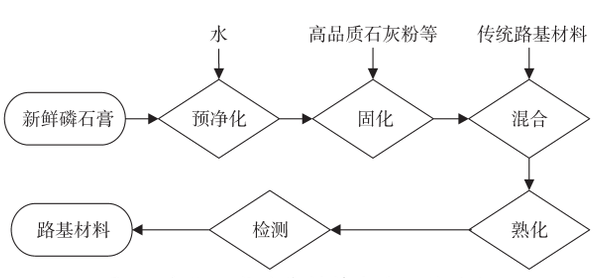

图 6　中化云龙路基材料生产工艺流程

目，路基材料销售量已从2021年的0.5万t提高至2023年的28.0万t。

云南省未来5年规划修建公路1万km以上，房地产整改项目和城中村改造项目46.7万hm^2（700万亩），改性磷石膏路基材料应用前景广阔。中化云龙将与各级环保部门、施工建设单位联合，将改性磷石膏路基材料与AB料（土石方混合料）、水泥级配料掺混，用于道路施工、路面整理、场地整平等项目。

2.4　土壤调理剂

中化云龙投资建设20万t/a土壤调理剂生产线，采用生石灰调节磷石膏pH至中性，并根据目标土壤性状适度补充必要的有机质和微量元素。该项目工艺成熟，产品质量稳定，经云南省产品质量监督检验研究院检测，重金属含量远低于GB/T 23349—2009标准限值，对环境、土壤友好（见表5），已在1 333.3 hm^2（2万亩）花卉种植基地得到应用。

表5　中化云龙土壤调理剂重金属检测结果

项目	w(砷及其化合物)/%	w(镉及其化合物)/%	w(铅及其化合物)/%	w(铬及其化合物)/%	w(汞及其化合物)/%
GB/T 23349—2009标准限值	≤0.005 0	≤0.001 0	≤0.020 0	≤0.050 0	≤0.000 5
中化云龙土壤调理剂	0.000 9	未检出	0.001 6	0.000 1	0.000 2

2.5　综合利用成本分析

2022年改性磷石膏综合利用成本为0.65X~1.56X元/t，平均为0.90X元/t（见表6），略低于磷石膏安全堆存处置成本（X元/t）。

表6　2022年改性磷石膏综合利用成本

利用方向	利用量/万t	成本/(元·t^{-1})
水泥缓凝剂	45.0	0.70X
土壤调理剂	7.5	0.65X
路基材料	8.5	0.95X
生态修复材料	16.0	1.56X

3　结论与建议

中化云龙通过对磷石膏预处理，降低了磷石膏中的水溶磷、水溶氟，提升了磷石膏的品质，为磷石膏的应用奠定了基础。预处理后的磷石膏，通过造粒、蒸养后，水泥缓凝剂性能与天然石膏相当；通过改性剂调节pH值，制备的生态修复材料的淋溶水满足GB 8978—1996Ⅰ级标准要求；通过改性磷石膏和传统路基材料掺混使用，施工道路的抗渗性、压实度和抗压强度均明显提升；改性磷石膏制备的土壤调理剂重金属含量远低于GB/T 23349—2009标准限值，且已在1 333.3 hm^2（2万亩）花卉种植基地得到应用。

为推进我国磷石膏资源化综合利用，建议如下：

（1）加强顶层设计，开展政产学研联动，成立推进磷石膏资源化综合利用工作领导小组，负责统筹协调和全面推进全国磷石膏资源化综合利用相关工作；把磷石膏制品纳入政府优先采购产品名录，明确优先采购。

（2）完善标准规范，使磷石膏资源化综合利用有章可循，有标准支撑。

（3）加大资金和税收扶持力度，减轻磷石膏资源化综合利用企业经营压力。省级财政通过统筹一般公共预算、国有资本经营预算及现有专项资金，建立磷石膏资源化综合利用专项封闭运行资金。

（4）规范和控制天然石膏开采，保护资源和环境，为磷石膏的综合利用创造条件。

［参考文献］

［1］ 佚名.高品质饲料磷酸钙盐高效生产关键技术研发及产业化应用[J].云南科技管理,2023,36(2):66-67.
［2］ 杜明霞,王进明,董发勤,等.磷石膏资源化利用研究进展[J].矿产保护与利用,2020,40(3):121-126.
［3］ 邓华,侯硕旻,李中军,等.磷石膏综合利用现状及展望[J].无机盐工业,2024,56(1):1-8.
［4］ SHEN W G, GAN G J, DONG R, et al. Utilization of solidified phosphogypsum as Portland cement retarder [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management,2012,14(3):228-233.
［5］ Ll B X, LI L, CHEN X, et al. Modification of phosphogypsum using circulating fluidized bed fly ash and carbideslag for use as cement retarder[J]. Construction and Building Materials, 2022, 338:127630.
［6］ 汤银浩.工业副产石膏(磷石膏)作为缓凝剂在水泥中的应用[J].江苏建材,2021(4):37-39.
［7］ 李玉华,徐风广,吴华明.磷石膏对石灰粉煤灰公路基层性能的影响[J].新型建筑材料,2002(7):7-8.
［8］ 唐庆黔,凌天清,董满生.工业废料磷石膏在路基路面工程中的应用[J].山东交通学院学报,2002(2):49-52.
［9］ 高强."双碳"背景下磷石膏制硫酸联产水泥技术面临的机遇与挑战及发展建议[J].磷肥与复肥,2023,38(3):25-28.