

ICS 13.030.10

Z 05

备案号: 60579—2018

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5208—2017

---

### 黄磷生产废渣处理处置方法

Treatment and disposal method for yellow phosphorus slag

2017-11-07 发布

2018-04-01 实施

---

中华人民共和国工业和信息化部 发布



## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1 — 2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC294）归口。

本标准起草单位：昆明理工大学、贵州鑫新化工集团有限公司、中华人民共和国山东出入境检验检疫局、武汉东晟捷能科技有限公司、浙江诚泰化工机械有限公司、重庆新申世纪化工有限公司、贵州省产品质量监督检验院、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人：梅毅、姜国强、赵祖亮、杜强、梁慧力、申静、张建刚、夏举佩、郭永欣、杨裴、范国强。



# 黄磷生产废渣处理处置方法

## 1 范围

本标准规定了黄磷生产废渣处理处置方法的术语和定义、黄磷生产废渣的组成、处理处置方法和环境保护。

本标准适用于电炉法黄磷生产废渣的处理处置。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6645 用于水泥中的粒化电炉磷渣

GB 11968 蒸压加气混凝土砌块

GB/T 23349 肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标

GB 26541 蒸压粉煤灰多孔砖

GB/T 26751 用于水泥和混凝土中的粒化电炉磷渣粉

GB/T 29329 废弃化学品术语

JC/T 239 蒸压粉煤灰砖

JC/T 740 磷渣硅酸盐水泥

NY/T 797 硅肥

YB/T 5036 磷铁

## 3 术语和定义

GB/T 26751 和 GB/T 29329 确定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**黄磷生产废渣 yellow phosphorus slag**

磷矿石电炉法生产黄磷过程中产生的固体废物，包括粒化电炉磷渣、磷铁、泥磷渣和电尘灰。

### 3.2

**粒化电炉磷渣 granulated electric furnace phosphorous slag**

电炉法制取黄磷时，得到的以硅酸钙为主要成分的熔融物，经淬冷成粒，即为粒化电炉磷渣（简称磷渣）。

### 3.3

**磷铁 ferrophosphorus**

电炉法制取黄磷时的一种副产物，为磷和磷化铁的混合物。

### 3.4

#### 泥磷渣 phosphorus sludge slag

泥磷经过物理或化学方法回收磷元素后剩余的残渣。

#### 电尘灰 electric dust

磷炉气通过电除尘器时，经过电场作用，从磷炉气中分离回收的固体副产物。

## 4 黄磷生产废渣的组成

### 4.1 磷渣的组成

#### 4.1.1 化学组成

磷渣主要化学元素组成为硅 (Si)、钙 (Ca)、氧 (O)，还含有少量的铝 (Al)、镁 (Mg)、磷 (P)、钠 (Na)、钾 (K) 等元素。其中以二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 和氧化钙 (CaO) 合计的质量百分含量在 85 % 以上，五氧化二磷 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 的质量百分含量为 1 % ~ 3.5 %。

#### 4.1.2 矿物组成

磷渣的主要矿物成分为硅酸钙、硅灰石、枪晶石，副矿物有磷灰石、金红石等。

### 4.2 磷铁的组成

磷铁主要成分为磷 (P) 和磷化铁 (分子式一般为  $\text{FeP}$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}$ 、 $\text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\text{FeP}_2$ )，此外还含有少量硅 (Si)、锰 (Mn)、钒 (V)、钛 (Ti)、碳 (C)、硫 (S) 等元素，磷 (P) 的质量百分含量一般在 18 % ~ 30 %，铁 (Fe) 的质量百分含量一般在 55 % ~ 75 %。

### 4.3 泥磷渣的组成

泥磷渣中磷 (P) 质量百分含量一般在 1 % 以下。其矿物组成主要为磷灰石、石英、焦磷酸钾钙和偏磷酸钾钙，大部分为未反应的磷矿石细微颗粒，还有无定形的硅酸盐玻璃体等，其主要化学元素组成有氧 (O)、磷 (P)、钙 (Ca)、硅 (Si)、钾 (K)、铝 (Al)、镁 (Mg)、钠 (Na)、氟 (F)、锌 (Zn)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、硫 (S) 等。

### 4.4 电尘灰的组成

电尘灰主要矿物组成是磷灰石、石英、焦磷酸钾钙和偏磷酸钾钙，其中大部分为未反应的磷矿石细微颗粒，还有无定形的硅酸盐玻璃体，其主要化学元素组成为氧 (O)、磷 (P)、钙 (Ca)、硅 (Si)、钾 (K)，还有少量的铝 (Al)、镁 (Mg)、钠 (Na)、氟 (F)、锌 (Zn)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、硫 (S) 等元素，以及 0.03 % ~ 0.08 % 的镓 (以  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  计)。

## 5 处理处置方法

### 5.1 磷渣的处理处置方法

#### 5.1.1 用于基础垫层材料

磷渣可代替石屑用于基础垫层材料填充，其稳定性良好，尤其适用于流沙、溶洞等特殊地质的基

建施工。

5.1.2 用于水泥工业

5.1.2.1 水泥原料

磷渣作为水泥原料，加入量为Ⅱ型硅酸盐水泥不大于5%和普通硅酸盐水泥不大于15%；其他质量技术要求见GB/T 6645。

5.1.2.2 水泥掺合料

磷渣作为磷渣水泥的掺合料，加入量约为20%~50%；其他质量技术要求见JC/T 740。

5.1.3 用于生产混凝土掺合料

粒化电炉磷渣经粉磨并添加石膏、助磨剂、粉煤灰辅料激发活性后，可作为水泥混凝土的掺合料，部分代替水泥，改善混凝土使用性能；质量技术要求见GB/T 26751。

5.1.4 用于生产建筑砌块

5.1.4.1 方法提要

磷渣、磷渣粉按一定配比与水泥、石灰等混合轮碾可制成磷渣建筑砌块，在建筑行业可用来代替红砖。

5.1.4.2 原辅料

磷渣、石膏、生石灰、水泥、粉煤灰、铝粉膏等。

5.1.4.3 主要设备

球磨机、搅拌机、成型机、蒸养窑、蒸压釜等。

5.1.4.4 石膏基复合激发剂磷渣建筑砌块制造工艺

5.1.4.4.1 工艺简述

磷渣、磷渣粉和石膏基复合激发剂（用磷石膏或天然石膏与磷渣、生石灰按一定比例混匀并粉磨制得）按一定比例混匀，经加水搅拌后，用振动砌块成型机成型，成型砌块码垛后转移至静养室，静养完毕转入蒸养窑，用蒸汽养护后卸压、降温、出窑，得到成品砌块。工艺流程见图1。

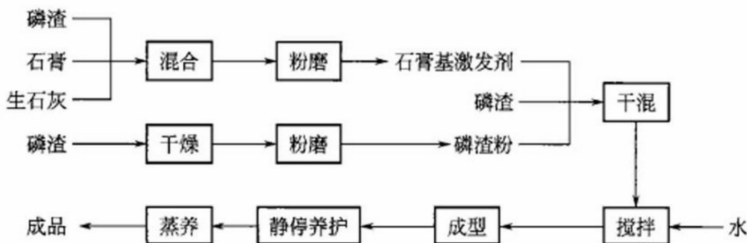


图1 石膏基复合激发剂磷渣建筑砌块制造工艺流程图

5.1.4.4.2 工艺参数

石膏基复合激发剂磷渣建筑砌块制造主要工艺参数如下：

- 制备石膏基复合激发剂时石膏与磷渣、生石灰的质量配比（以干基计）为 50 : 25 : 25；
- 粉磨粒度要求为过 180 目筛筛余量小于 5 %；
- 磷渣、磷渣粉和石膏基复合激发剂的质量配比（以干基计）为 (55~60) : (20~25) : (15~20)；
- 干混时间 1 min；
- 加水量为物料总量的 12 %~15 %；
- 加水后搅拌时间 3 min；
- 静停养护时间一般为 24 h；
- 蒸养蒸汽压力 8 MPa~10 MPa，蒸养时间一般为 12 h。

#### 5.1.4.4.3 产品技术要求

石膏基复合激发剂磷渣建筑砌块分为实心砌块和空心砌块，其产品技术要求如下：

- 实心砌块：强度等级可分为 MU10、MU15、MU20 三个等级，其性能及外观尺寸符合 JC/T 239 的有关要求。
- 空心砌块：强度等级可分为 MU7.5、MU10、MU15 三个等级，其性能及外观尺寸符合 GB 26541 的有关要求。

#### 5.1.4.5 石灰固化法磷渣建筑砌块制造工艺

##### 5.1.4.5.1 工艺简述

磷渣、生石灰和石膏按一定比例混合、粉磨，制得粉料。粉料与磷渣按比例混匀，加水搅拌后，用振动砌块成型机成型，成型砌块码垛后转移至静养室，静养完毕转入蒸养窑，用蒸汽养护后卸压、降温、出窑，得到成品砌块。工艺流程见图 2。

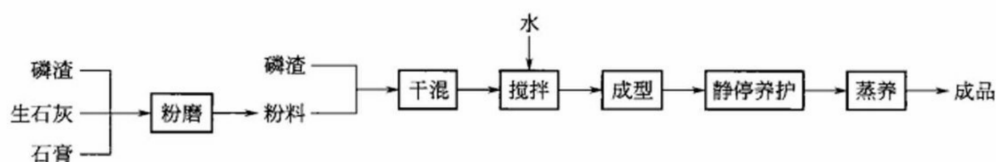


图 2 石灰固化法磷渣建筑砌块制造工艺流程图

##### 5.1.4.5.2 工艺参数

石灰固化法磷渣建筑砌块制造主要工艺参数如下：

- 制备粉料时磷渣、生石灰和石膏的质量配比（以干基计）为 (50~60) : (35~40) : (0~5)；
- 磷渣和粉料的质量配比（以干基计）为 (60~70) : (30~40)；
- 其他要求同 5.1.4.4.2 规定。

##### 5.1.4.5.3 产品技术要求

同 5.1.4.4.3 规定。

#### 5.1.4.6 水泥固化法磷渣建筑砌块制造工艺

##### 5.1.4.6.1 工艺简述

磷渣、磷渣粉和水泥按一定比例混匀，加水搅拌后，用振动砌块成型机成型，成型砌块码垛后转

移至静养室，静养完毕转入蒸养窑，用蒸汽养护后卸压、降温、出窑，得到成品砌块。工艺流程见图 3。



图 3 水泥固化法磷渣建筑砌块制造工艺流程图

#### 5.1.4.6.2 工艺参数

水泥固化法磷渣建筑砌块制造主要工艺参数如下：

- 磷渣、磷渣粉和水泥的质量配比（以干基计）为（60~70）：（10~20）：（10~20）；
- 其他要求同 5.1.4.4.2 规定。

#### 5.1.4.6.3 产品技术要求

同 5.1.4.4.3 规定。

#### 5.1.4.7 磷渣加气砌块制造工艺

##### 5.1.4.7.1 工艺简述

磷渣、粉煤灰、生石灰和熟料按一定比例混合、粉磨，制得粉料。将粉料置于预先加入适量热水的搅拌槽内，充分混合后加入适量铝粉膏，快速搅拌 2 min~3 min，放入模具内迅速转移至发气室，保温静养后切割，转入蒸压釜内，用蒸汽养护后卸压、降温、出釜，得到成品砌块。工艺流程见图 4。

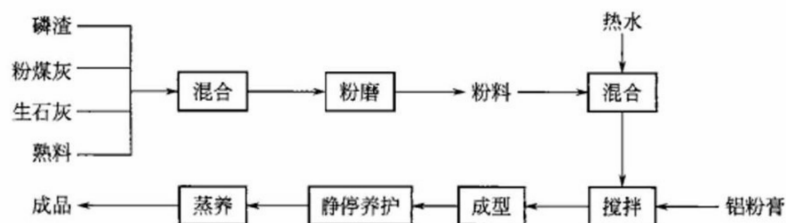


图 4 磷渣加气砌块制造工艺流程图

##### 5.1.4.7.2 工艺参数

磷渣加气砌块制造主要工艺参数如下：

- 磷渣、粉煤灰、生石灰和熟料的质量配比（以干基计）为（50~55）：（25~30）：（10~15）：5；
- 粉磨粒度要求为过 180 目筛筛余量小于 5 %；
- 加水量为粉料质量的 30 %~40 %；
- 水温为 70 ℃~80 ℃；
- 铝粉膏加入量为粉料质量的 0.06 %~0.08 %；
- 静停养护温度约 50 ℃，养护时间一般为 12 h；
- 蒸养蒸汽压力 8 MPa~10 MPa，蒸养时间一般为 12 h~16 h。

### 5.1.4.7.3 产品技术要求

磷渣加气砌块的质量分级、性能及外观尺寸符合 GB 11968 的有关要求。

### 5.1.5 用于生产硅肥

粒化电炉磷渣经烘干后送入粉碎机进行粉碎、筛分，得到成品硅肥，其质量技术要求应符合 NY/T 797 和 GB/T 23349 的有关规定。工艺流程见图 5。

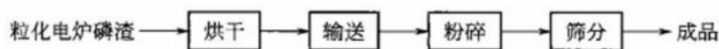


图 5 磷渣制硅肥工艺流程图

## 5.2 磷铁的处理处置方法

### 5.2.1 用于冶金行业

黄磷副产磷铁可经简单加工转化为磷品位稳定的磷铁，在冶金工业中用作合金剂，其质量技术要求见 YB/T 5036。

主要有两种加工方法，简述如下：

- 矿热炉重熔法：将黄磷副产磷铁破碎至小于 60 mm 的块，与冶炼炉料、磷矿石和炭等均匀混合加入炉内，磷矿石被碳还原得到的磷和铁化合生成磷铁，这部分磷铁与黄磷副产磷铁相互熔化成磷品位稳定的磷铁，定期从炉内放出，浇铸、冷却、精整即得成品。
- 坩埚重熔法：将粉状或小块黄磷副产磷铁放入坩埚内以电加热使之熔化，必要时加入一定数量的铁，根据需要调整加入量，以获得符合磷品位要求的磷铁。

### 5.2.2 用于防腐油漆材料

磷铁可加工成纳米磷铁粉，替代富锌涂料中的部分超细锌粉用于高级防腐油漆材料的生产。

纳米磷铁粉的质量要求一般为：

- 磷（P）含量大于 20 %；
- 硅（Si）含量为 0.2 %～3.5 %；
- 过 325 目筛筛余量小于 0.2 %。

## 5.3 泥磷渣的处理处置方法

每吨黄磷副产泥磷渣量约为 20 kg～50 kg，可作为磷矿粉或进一步加工为肥料使用。

## 5.4 电尘灰的处理处置方法

每吨黄磷副产电尘灰量约为 40 kg～70 kg，可作为磷矿粉使用。由于电尘灰富集了稀有金属元素镓，也可经预处理（强酸酸解、熟化、浸出）、萃取、反萃取、电解得到金属镓，提取镓后富含磷、钾的溶液可用于磷钾复合肥料生产，工艺流程见图 6。

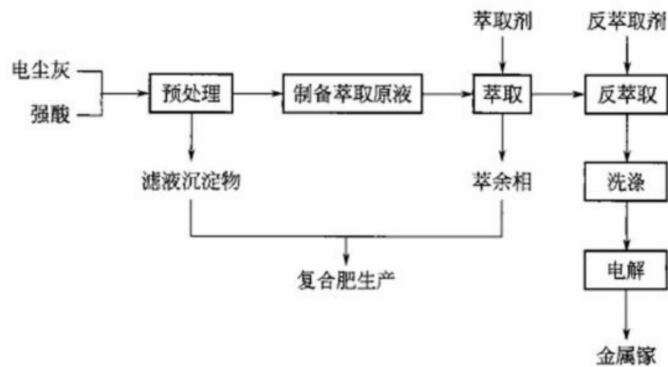


图 6 电尘灰提镉工艺流程图

6 环境保护

6.1 废水

在处理处置过程中产生的废水，经絮凝沉淀处理后，送至生产工艺中使用。最终废水要进一步进行无害化处理处置，达到环保部门要求。

6.2 废气

在处理处置过程中产生的废气、粉尘，应采用专业的喷淋吸收和集尘收集，可根据自身条件进行深度无害化处理，或运至具有资质的专业废物处理机构进行处理。

6.3 废渣

在处理处置过程中产生的废渣，可根据自身条件进行深度无害化处理，或运至具有资质的专业废物处理机构进行处理。





中华人民共和国  
化工行业标准  
氟硅酸钠生产废液、化学镀镍废液、  
黄磷生产废渣和黄磷生产尾气  
处理处置方法  
(2017)

HG/T 5206~5209—2017

出版发行：化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张3¼ 字数70.0千字

2018年3月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2424

---

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定价：50.00元

版权所有 违者必究