

ICS XXXXXX  
CCS X XXX

# 团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

## 磷矿共伴生氟资源高效高值综合利用技术 规范

Technical Specification for High-Efficient High-Value and Comprehensive  
Utilization of Co-Associated Fluorine Resources from Phosphate Rock

（征求意见稿）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会 发 布



目 次

前 言 ..... II

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 术语和定义 ..... 1

4 湿法磷酸工艺氟资源分离的主要单元 ..... 2

5 热法磷酸工艺氟资源分离的主要单元 ..... 3

6 主要含氟物流 ..... 3

7 氟资源定性定量检测方法 ..... 3

8 磷矿共伴生氟资源的利用要求 ..... 6

9 磷矿共伴生氟资源利用的限制性条件 ..... 9

10 磷矿共伴生氟资源产品标准 ..... 9

## 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。

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。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司

本文件主要起草人：夏飞龙、张楠、冯胜波、骆吉林、包立华。

# 磷矿共伴生氟资源高效高值综合利用技术规范

## 1 范围

本文件规定了磷矿共伴生氟资源利用中湿法、热法磷酸分离主要单元、主要含量物流、氟资源定性定量检测方法、磷矿共伴生氟资源的利用要求、磷矿共伴生氟资源利用的限制性条件、磷矿共伴生氟资源产品标准。

本文件适用于磷矿开采、选矿、磷酸（湿法/热法）生产及氟产品加工等企业对磷矿共伴生氟资源高效高值综合利用活动。

## 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 1872 磷矿石和磷精矿中氟含量的测定
- GB/T 4053.3 固定式钢梯及平台安全要求
- GB/T 4291 冰晶石 GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 7746 工业无水氢氟酸 / 工业无水氟化氢
- GB/T 7816 工业黄磷
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 12349 工业企业厂界环境噪声测量方法
- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB/T 18682 磷矿石和磷精矿
- GB/T 22667 氟硼酸钾
- GB/T 22668 氟钛酸钾
- GB/T 23936 工业氟硅酸钠
- GB/T 28602 磷酸（热法）生产技术规范
- GB/T 28653 工业氟化铵
- GB/T 29338 磷酸（湿法）生产技术规范
- GB 50016 建筑设计防火规范
- GB 50489 化工企业总图运输设计规范
- YS/T 517 氟化钠

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**磷矿共伴生氟资源** Co-associated Fluorine Resources in Phosphate Rock

磷矿中与磷矿物（主要为氟磷灰石）共生或伴生的氟化合物，包括氟磷灰石中的晶格氟、氟硅酸盐及游离态氟化物。

### 3.2

## 磷矿共伴生氟资源高效高值利用 Efficient and High-value Utilization of Co-associated Fluorine Resources in Phosphate Rock

在磷矿通过湿法磷酸工艺或者热法磷酸工艺加工生产磷化工产品过程中，综合运用其中的氟元素分离单元（以下称“磷矿共伴生氟资源分离单元”），实现共伴生氟资源的高效回收（回收率 $\geq 30\%$ ），并将其加工为具有附加值的产品。

### 3.3

#### 湿法磷酸工艺 Wet-process Phosphoric Acid Technology

以  $P_2O_5 \geq 25\%$  的磷精矿和工业级硫酸（质量分数 $\geq 93\%$ ）为原料，在  $60\sim 80^\circ\text{C}$  下进行复分解反应，生成由粗磷酸、磷石膏组成的料浆。在反应过程中，磷精矿中的氟与硫酸反应生成氟化氢（HF），HF 再与磷精矿中的二氧化硅（ $SiO_2$ ）反应生成四氟化硅（ $SiF_4$ ）气体，部分  $SiF_4$  气体溶于水生成氟硅酸（ $H_2SiF_6$ ），留在粗磷酸中。上述料浆通过过滤将粗磷酸和磷石膏分开，同时对磷石膏洗涤以降低其中的磷、氟含量并得到含磷、氟的池水。粗磷酸通过沉淀反应、萃取、洗涤、反萃等除杂去除  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$  等杂质，得到净化磷酸。粗磷酸、净化磷酸及中间产物主要用于生产工业级磷酸盐、复合肥等产品。

### 3.4

#### 热法磷酸工艺 Thermal-process Phosphoric Acid Technology

以  $P_2O_5 \geq 28\%$  的磷精矿为原料，与焦炭/无烟煤、硅石两种辅料按比例混合，在封闭式电弧炉中高温还原，得到粗黄磷并副产硅酸钙炉渣和主成分为 CO 的尾气。粗黄磷脱除大部分硫、砷、铁后得到纯度 $\geq 99.9\%$  的工业黄磷。工业黄磷完全氧化燃烧得到以  $P_2O_5$  为主要成分的烟气，烟气冷却至  $200\sim 300^\circ\text{C}$  后进入吸收塔与脱盐水反应生成磷酸。

## 4 湿法磷酸工艺氟资源分离的主要单元

### 4.1 酸浸反应单元

酸浸反应单元是磷矿中氟磷灰石与硫酸反应的场所，氟元素在此被从磷矿石中释放出来，生成的 HF 迅速与磷矿中的  $SiO_2$  反应，生成  $H_2SiF_6$ ，同时有部分 HF 和  $SiF_4$  以气相的形态从反应浆料中逸出。逸出的 HF 和  $SiF_4$  需要回收。回收率应不低于  $50\%$ 。

### 4.2 固液分离单元

采用过滤机分离酸浸后磷酸料浆中的磷石膏渣与粗磷酸，使溶解态的  $H_2SiF_6$  随粗磷酸进入后续流程，实现氟资源与固体杂质的初步分离。要求粗磷酸经分离和沉化后，固体残渣含量 $\leq 0.5\%$ 。要求进入粗磷酸的氟元素占磷酸浆料中氟元素总量的  $90\%$  以上。

### 4.3 粗磷酸浓缩单元

对沉化后的粗磷酸进行蒸发浓缩，部分氟元素以  $H_2SiF_6$ 、HF 和  $SiF_4$  的形式与水一同被蒸出，需要进行回收。要求回收的氟元素不低于粗磷酸氟元素总量的  $50\%$ 。

### 4.4 磷石膏洗涤单元

固液分离单元得到的磷石膏，需要通过水洗降低其中磷、氟元素的含量，洗水则转变为含磷、氟的池水。洗涤后的磷石膏要求磷含量低于  $600\text{ppm}$ ，氟含量低于  $3000\text{ppm}$ 。

### 4.5 池水处理单元

需要采用石灰乳中和等方式对池水进行处理，使其中磷、氟元素以不溶盐的形式从池水中沉淀出来。要求处理后的池水中磷含量低于 0.2ppm，氟含量低于 0.5ppm。得到含磷、氟的不溶盐经固液分离后需要加以产品化利用。

## 5 热法磷酸工艺氟资源分离的主要单元

### 5.1 电炉煅烧单元

将磷矿与其他辅料按比例混合，用电炉进行煅烧得到黄磷蒸气和灰渣，黄磷蒸汽经除尘后使磷冷凝呈液态磷，同时排出以 CO 为主的黄磷尾气，尾气中还含有少量黄磷蒸气、磷烷、H<sub>2</sub>S 和 HF、SiF<sub>4</sub> 等。要求灰渣中氟含量不高于 1ppm。粗黄磷中的氟含量不高于 1ppm。

### 5.2 黄磷尾气洗涤单元

黄磷尾气需经尾气洗涤单元处理，洗涤剂为水或者水溶液，洗涤后 H<sub>2</sub>S 和 HF、SiF<sub>4</sub> 等进入水相或者在水相中以不溶性盐的形式沉淀分离出来。洗涤后尾气中氟含量不高于 9mg/m<sup>3</sup>。进入水相和以不溶性化合物形式存在的氟元素应加以利用或者无害化处理。

## 6 主要含氟物流

### 6.1 磷矿

氟的源头，以氟磷灰石形态存在，氟含量通常为 3%~4%。同时含 SiO<sub>2</sub> 2%~8%、氧化铁（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）0.5%~3%、氧化铝（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）0.3%~2%等杂质，需符合 GB/T 18682-2020《磷矿石和磷精矿》中二级品及以上要求。

### 6.2 粗磷酸

湿法磷酸工艺中固液分离后得到的含 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>的磷酸溶液，是氟资源回收的原料载体，需在 24 h 内进入氟回收单元，避免 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>分解。

### 6.3 磷石膏

硫酸浸取磷矿得到的固相副产物，主要成份为 CaSO<sub>4</sub>，根据湿法磷酸生产工艺不同，含不同量的结晶水，因液相夹带、表面吸附或者未充分反应而含有磷、氟元素，需要通过控制湿法磷酸在生产工艺和洗水洗涤使磷含量洗涤后的磷石膏要求磷含量低于 600ppm，氟含量低于 3000ppm。

### 6.4 池水

洗水洗涤磷石膏得到池水，含有磷、氟元素，有一定酸性，需要加石灰乳等中和和沉淀分离，使液相中的磷含量低于 100ppm，氟含量低于 100ppm，分离得到含磷、氟盐需加以利用。

### 6.5 黄磷尾气

电炉法生产黄磷在将黄磷冷却液化回收后未能液化的气体。需要通过吸收回收其中的氟元素，使气相的氟含量低于 9mg/m<sup>3</sup>。对吸收剂处理时氟元素需加以利用。

## 7 氟资源定性定量检测方法

### 7.1 离子选择性电极法

此方法适用于液相样品。试样用盐酸（HCl）分解，使氟化物完全溶解；加入柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液（pH 值 5.5~6.0），控制溶液 pH 值，同时络合铝、铁等离子，消除其对氟离子测定的干扰。使用电位测量仪，以饱和甘汞电极为参比电极，氟离子选择性电极为指示电极，测量电极电位，根据氟离子浓度与电位的线性关系，以工作曲线法求出氟含量。

## 7.2 氟试剂分光光度法

此方法适用于含有氟硅酸的样品。用氯化钠溶液与试样中  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  反应，生成不挥发的氯化钠（NaCl）和氟硅酸钠，蒸发除去易挥发的 HF。在弱酸性介质（pH 值 4.0~4.5）中，加适量硼酸（ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）抑制氟的干扰，加入钼酸铵溶液与硅酸盐反应形成硅钼杂多酸，再加硫酸溶液调节酸度，草酸溶液消除磷酸盐的干扰，最后加入抗坏血酸溶液，将硅钼杂多酸选择还原为硅钼蓝，采用分光光度计在波长 815 nm 处测量蓝色络合物的吸光度，根据吸光度与  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  浓度的线性关系，计算  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  含量，进而换算为氟含量。

## 7.3 试剂和溶液

### 7.3.1 分析用水

本文件所用水，在没有注明其他要求时，应符合 GB/T 6682-2008 中规定的三级水。所用试剂，除特殊规定外，均指分析纯试剂。

### 7.3.2 盐酸

质量分数 10%，由浓盐酸稀释制备。

### 7.3.3 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液

称取柠檬酸和柠檬酸钠溶于水中，用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值至 5.5~6.0。

### 7.3.4 氯化钠溶液

质量分数 5%，称取 NaCl 溶于水中制备。

### 7.3.5 硼酸溶液

质量分数 5%，称取  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ，溶于水中，加热溶解制备。

### 7.3.6 钼酸铵溶液

质量分数 5%，称取钼酸铵溶于水中，过滤后使用。

### 7.3.7 硫酸溶液

质量分数 10%，由浓硫酸缓慢加入水中稀释制备。

### 7.3.8 草酸溶液

质量分数 5%，称取草酸溶于水中制备。

### 7.3.9 抗坏血酸溶液

质量分数 1%，称取抗坏血酸溶于水中，现配现用。

### 7.3.10 氟标准溶液

浓度 1000  $\mu\text{g/mL}$ ，称取 NaF 溶于水，容量瓶定容摇匀，储存于聚乙烯瓶中。

### 7.3.11 溴甲酚绿指示液



质量分数 0.1%，称取纯溴甲酚绿溶于乙制备。

## 7.4 分析步骤

### 7.4.1 离子选择性电极法

#### 7.4.1.1 试样制备

移取 10.00 mL 磷酸母液试样，置于 250 mL 烧杯中，用少量水润湿，加入 20 mL 盐酸溶液，搅拌片刻，放置 30 min，每隔 10 min 搅拌一次，确保试样完全分解。

#### 7.4.1.2 定容与过滤

将上述溶液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。静置澄清 30 min 以上，弃去初滤液，吸取 20.00 mL 清液置于 50 mL 容量瓶中定容。

#### 7.4.1.3 pH 调节

加入 10 mL 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液和 2 滴溴甲酚绿指示液，用 NaOH 溶液中和至溶液呈蓝色，再用硝酸溶液调节溶液恰呈黄色。

#### 7.4.1.4 电位测量

加入 10 mL 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液，用水稀释至刻度，摇匀后倾入干燥的 50 mL 烧杯中。插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极，在磁力搅拌器的恒速搅拌下，测量平衡时电位值，在标准曲线上查出相应的氟量。

#### 7.4.1.5 标准曲线绘制

分别移取 0.00、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00 mL 氟标准溶液（1000  $\mu\text{g/mL}$ ）于 50 mL 容量瓶中，按步骤 5.3.1.3~5.3.1.4 操作，测量电位值，以氟浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，电位值（mV）为纵坐标，绘制标准曲线。

### 7.4.2 氟试剂分光光度法

#### 7.4.2.1 试样称量

在铂皿中加入 10 mL NaCl 溶液，加入无水 HF 样品约 1.0000 g，氟盐样品约 0.5000 g 后再次称量，计算所取实验室样品的质量。

#### 7.4.2.2 蒸发除氟

将铂皿置于水浴上（温度 80~90℃）蒸干，加入 10 mL 水溶解残渣，再蒸干，重复操作 2 次，彻底除去 HF。

#### 7.4.2.3 显色反应

向铂皿中加入 20 mL 水、5 mL 硼酸溶液，搅拌溶解，放置 5 min。加入 5 mL HCl 溶液和 5 mL 钼酸铵溶液，混匀后，将溶液全部移入 100 mL 容量瓶中，摇匀并放置在 25~30℃ 室温下 15 min。

#### 7.4.2.4 还原与定容

在搅拌下分别加入 5 mL 草酸溶液、5 mL 硫酸溶液，摇匀后再加 5 mL 抗坏血酸溶液，最后用水稀释至刻度，摇匀并放置 20 min，此溶液为试验溶液。

#### 7.4.2.5 空白试验

取 10 mL 水和 10 mL 氯化钠溶液作为空白试验溶液，与试样同时同样处理，得到空白溶液。

#### 7.4.2.6 吸光度测量

将分光光度计波长调整至 815 nm 处，使用 1 cm 比色皿，以水为参比，分别测量试验溶液和空白试验溶液的吸光度。根据测得的吸光度，从标准曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  的质量。

#### 7.4.2.7 标准曲线绘制

分别移取 0.00、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL 氟硅酸标准溶液于 100 mL 容量瓶中，按步骤 5.3.2.3~5.3.2.6 操作，测量吸光度，以  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  质量 ( $\mu\text{g}$ ) 为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

### 8 磷矿共伴生氟资源的利用要求

#### 8.1 设计

##### 8.1.1 湿法磷酸生产线设计

对于本文件第 4 节中列出的湿法磷酸工艺氟资源分离的主要单元，需在工艺和设备设计中专门考虑氟回收环节和指标，使磷矿和磷石膏等固体物料中氟与固相充分分离，粗磷酸中的氟得到保留或者通过蒸发和吸收得到回收，池水中的氟通过沉淀得到回收。要求磷矿中氟的总回收率 $\geq 30\%$ 。

具体地，酸浸反应单元应保障氟释放充分并充分回收进行气相的氟资源，磷矿中氟的释放率 $\geq 90\%$ ，进入气相的氟资源的回收率不低于 70%。固液分离单元要求进入粗磷酸的氟元素占磷酸浆料中氟元素总量的 90% 以上。磷石膏洗涤单元要求洗涤后的磷石膏中磷含量低于 600ppm，氟含量低于 3000ppm。池水处理单元要求处理后的池水中磷含量低于 0.2ppm，氟含量低于 0.5ppm。粗磷酸浓缩单元要求回收的氟元素不低于粗磷酸氟元素总量的 50%。

所有回收的氟资源应转化为具有和符合产品标准的产品。

##### 8.1.2 热法磷酸生产线设计

对于本文件第 5 节中列出的热法磷酸工艺氟资源分离的主要单元，需在工艺和设计中专门考虑氟回收率，使磷矿和灰渣等固体物料中氟与固相充分分离，黄磷尾气和黄磷氧化烟气中的氟通过吸收得到回收。要求磷矿中氟的总回收率 $\geq 30\%$ 。

具体地，电炉锻烧单元要求灰渣中氟含量不高于 1ppm，粗黄磷中的氟含量不高于 1ppm。黄磷尾气洗涤单元要求洗涤后尾气中氟含量不高于  $9\text{mg}/\text{m}^3$ 。

所有回收的氟资源应转化为具有和符合产品标准的产品。

#### 8.2 厂房建设要求

##### 8.2.1 基本要求

厂房建设应遵循“安全优先、环保达标、布局合理、节能高效”的原则，达到科学先进、安全可靠、合理节能、优质高效、保护环境的要求，同时符合国家及地方关于化工园区、工业厂房建设的相关规定。

##### 8.2.2 厂址选择

厂址选择应避开人口稠密区。布置在人员集中场所或一般工业区的全年最小频率风向的上风侧，不宜布置在窝风地带。

其余厂址选择应符合 GB 50489 的规定。

##### 8.2.3 厂区布置

厂房的布置应根据工艺流程而确定，并结合场地条件因地制宜布置，合理利用土地，合理绿化，构建筑物布置整齐且有利于通风、采光。可能散发少量大气污染物的装置应布置在厂区常年最小频率风向的上风侧的边缘地带。

厂区应按人流、物流分区布置，生活区、办公区应设在人流出入便利区。

同一性质的生产设备宜集中布置。各装置区内部的设备之间的距离应符合规定，并满足操作、检修空间和安全疏散要求。

各装置区域的布置应充分考虑各功能区、装置区之间的防火间距，合理确定通道宽度。

功能分区内各项设施的布置应紧凑合理，并充分考虑操作、检修、安全通道等的间距要求。

全厂各装置区之间应形成环形消防车道，消防车道净宽度和净空高度均不应小于 4 m。

各装置之间的防火间距应符合 GB 50016 的规定。

#### 8.2.4 厂房建筑

生产区内厂房的防火等级应符合 GB 50016 的规定。

操作室应处于主框架的全年最小频率风向的上风侧。

可能散发有害气体的装置的厂房宜采用敞开式或半敞开式结构，应采用墙不承重的框架结构。

生产车间地面应平整，易于清扫。

厂房建筑应具有足够的使用高度和面积，以利于通风。

厂房各层应设置一个通往地面的楼梯，楼梯间设置安全疏散指示灯。

生产车间的平面布置上，装置布置应留有安全通道，设备间距满足检修和操作的安全要求。

高处作业点、高处平台等部位应设置符合 GB 4053.3-2023 要求尺寸的防护围栏。

生产场所、作业点的紧急通道和出入口，应设置明显醒目的标志，并配置应急照明设施。

各装置区内部的设备之间的距离应符合规定，并满足操作、检修空间和安全疏散要求。

具有酸碱腐蚀性物质的作业场所，其建筑物地面、墙壁、设备基础等应进行防腐处理。

### 8.3 公用工程

#### 8.3.1 供电系统

采用“双回路电源”设计；配置与关键设备功率匹配的备用发电机；适配防爆、防腐需求。

#### 8.3.2 供汽系统

提供稳定热量，确保工艺参数达标，降低热损失与保障安全。

#### 8.3.3 供水系统

分质供给氟资源回收所需的不同水质用水，避免杂质影响产品纯度或引发设备堵塞，同时实现水资源循环利用，降低消耗。

#### 8.3.4 压缩空气系统

压缩空气需经过“三级净化”处理，提供洁净、稳定的压缩空气。

#### 8.3.5 废气处理系统

捕获氟资源回收过程中产生的含氟废气，通过分级吸收实现氟化物回收与达标排放，避免大气污染。

#### 8.3.6 废水处理系统

处理氟资源回收产生的含氟废水，去除氟离子至达标浓度，优先回用或合规外排，避免水体污染。

### 8.3.7 固废储存系统

安全暂存氟资源回收产生的含氟固废，防止氟离子溶出污染土壤与地下水，同时便于后续合规处置。

### 8.3.8 通风系统

降低氟资源回收车间内的氟化物气体浓度，改善操作环境，保护员工健康，同时避免氟化物在车间内积聚腐蚀设备。

### 8.3.9 消防系统

应对氟资源回收过程中的火灾、氟化物泄漏等突发安全事件，控制风险扩散，保障人员与设备安全。

### 8.3.10 自控与通讯系统

实现氟资源回收公用工程的实时监控、自动调节与应急通讯，确保系统稳定运行，同时便于故障排查与应急处置。

## 8.4 环境监测

### 8.4.1 废气污染防治

所有含氟废气需经“多级吸收”处理，一级用稀磷酸吸收生成  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ，二级用碱液吸收残留氟。确保出口  $\text{HF}$  浓度  $\leq 1 \text{ mg/m}^3$ ，符合《大气污染物综合排放标准》GB 16297。

### 8.4.2 废水污染防治

氟回收单元产生的废水需进入专用含氟废水处理系统，采用“钙盐沉淀法”处理，确保出水氟离子浓度  $\leq 10 \text{ mg/L}$ ，符合《污水综合排放标准》GB 8978。

### 8.4.3 固体废物污染防治

氟回收产生的固废需按照《危险废物贮存污染控制标准》GB 18597-2001 进行分类储存，其中合格的氟化钙可作为氟化工原料外售，不合格固废需送有资质的危废处置中心，严禁随意堆放。

### 8.4.4 噪声污染防治

生产过程中产生的噪声应达到 GB 12348—2008 中II类要求。

### 8.4.5 污染物采样和监测

废水采样和监测按 GB 8978 执行。

大气污染物的采样和监测按 GB/T 16157 执行。

噪声采样和监测按 GB 12349 执行。

## 8.5 工艺规范

### 8.5.1 工艺装置要求

项目采用的技术及设备，应是目前国内或国际的先进技术和先进设施。

### 8.5.2 装置规模要求

项目装置规模应符合国家和有关部门产业结构的相关规定。

### 8.5.3 工艺设计要求

劳动安全卫生防护措施、环境保护设施应做到与主体工程同时设计、同时施工、同时投产使用，凡不符合劳动安全卫生标准、环境保护标准的，不应施工和投产。项目可行性研究报告、初步设计文件需包含劳动安全卫生专篇和环境保护专篇，经相关部门审查合格后方可实施。

生产应采用先进的工艺、设备，采用集散控制系统（DCS）集中控制。

生产工艺的设计应优化工艺流程，减少中转环节，缩短运输距离。

## 9 磷矿共伴生氟资源利用的限制性条件

### 9.1 氟资源利用率

以磷精矿中的氟元素总量为基准量，以进入产品的氟元素总量为利用量，对于湿法磷酸工艺，氟元素利用率（利用量占基准量的百分比） $\geq 30\%$ ；对于热法磷酸工艺，氟元素利用率（利用量占基准量的百分比） $\geq 30\%$ 。

### 9.2 污染物排放

#### 9.2.1 废气

含氟废气经处理后，HF 排放浓度 $\leq 1 \text{ mg/m}^3$ 。

#### 9.2.2 废水

含氟废水经处理后，氟离子浓度 $\leq 10 \text{ mg/L}$ ，且 pH 需控制在 6~9。

#### 9.2.3 固废处置

含氟危废（氟含量 $> 1\%$ ）需存于防腐防渗专用堆场分类存放，渗透系数 $\leq 10^{-7} \text{ cm/s}$  堆场设置防雨棚。每季度检测固废氟含量。

### 9.3 安全防护

#### 9.3.1 设备安全

耐氟设备需用玻璃钢、钢衬四氟等耐氟材质；新设备投用前做水压试验；在用设备每季度超声波测厚；接口泄漏检测；每半年检测防爆等级；每月检测接地电阻。

#### 9.3.2 人员安全

操作岗位需佩戴氟橡胶手套、防化服、氟化氢专用过滤式防毒面具，每日检查防护装备完好性；车间操作岗位氟化氢浓度需 $\leq 2 \text{ mg/m}^3$ ；新员工需经不少于 8 学时氟化物安全培训并考核合格，在岗员工每年复训不少于 4 学时，培训档案与考核记录留存完整。

#### 9.3.3 应急安全

每 10 m 范围设 1 套应急洗眼器，每月测试洗眼器；急救箱配备氟化物解毒剂，每周检查物资充足性；每季度开展 1 次氟泄漏应急演练，需包含报警、疏散、泄漏中和等环节，要求泄漏后 3 min 内启动处置、30 min 内控制泄漏，演练后 7 日内出评估报告并整改问题。

## 10 磷矿共伴生氟资源产品标准

### 10.1 无水氢氟酸

根据 GB/T 7746-2023，产品纯度需达到 HF $\geq 99.97\%$ 、水 $\leq 0.0175\%$ 、H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> $\leq 0.0025\%$ 、二氧化硫

≤0.0014%、硫酸≤0.0012%等指标要求，产品无色透明液体，无可见杂质。

## 10.2 氟盐生产

### 10.2.1 氟化钠

根据 YS/T 517-2024，NaF 质量分数≥97.0%、二氧化硅质量分数≤0.50%，氟硅酸钠质量分数≤0.60%，碳酸盐质量分数≤0.37%，硫酸盐质量分数≤0.30%，酸度（以 HF 计）≤0.10%，水中不溶物质量分数≤0.70%，湿存水≤0.50%，产品白色粉末或结晶，无可见杂质。

### 10.2.2 氟化氢铵

氟化氢铵含量≥99%，硫酸盐含量≤0.1%，灼烧减量≤0.5%，氟硅酸铵含量≤0.2%

### 10.2.3 氟硅酸钠

根据 GB/T 23936-2018，一等品要求氟硅酸钠含量≥98.5%，105℃干燥失重≤0.5%，游离酸（以 HCl 计）≤0.10%，水不溶物含量≤0.5%。

### 10.2.4 冰晶石

根据 GB/T 4291-2017，F≥52%、Al≥12%、Na≈33%、SiO<sub>2</sub>≤0.25%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤0.03%。

### 10.2.5 氟硼酸钾

根据 GB/T 22667-2008，纯度≥98.5%，氯化物（以 Cl<sup>-</sup>计）≤0.03%，硫酸盐（以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>计）≤0.03%，水不溶物≤0.05%，铁（Fe）≤0.005%，游离酸（以 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 计）≤0.02%，水份≤0.2%。

### 10.2.6 氟钛酸钾

根据 GB/T 22668-2008，氟钛酸钾含量≥97.5%，挥发物≤0.01%，包装桶内氧量≤0.1%。

---