



磷肥制造业环境、健康与安全指南

前言

《环境、健康与安全指南》（简称《EHS指南》）是技术参考文件，其中包括优质国际工业实践（GIIP）所采用的一般及具体行业的范例。¹。如果有世界银行集团的一个或多个成员国参与项目，则应根据这些成员各自政策和标准的要求执行《EHS指南》。本《EHS指南》是针对具体行业，应与《通用EHS指南》共同使用，后者提供的指南针对所有行业都可能存在的EHS问题。如果遇到复杂的项目，可能需要使用针对多个行业的指南。在以下网站可以找到针对各行业的指南：<http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines>

《EHS指南》所规定的指标和措施是通常认为在新设施中采用成本合理的现有技术就能实现的指标和措施。在对现有设施应用《EHS指南》时，可能需要制定具体针对该场所的指标，并需规定适当的达标时间表。

在应用《EHS指南》时，应根据每个项目确定的危险和风险灵活处理，其依据应当是环境评估的结果，并应考虑到该场所的具体变量（例如东道国具体情况、环境的吸收能力）以及项目的其他因素。具体技术建议是否适用应根据有资格和经验的人员提出的专业意见来决定。

如果东道国的规则不同于《EHS指南》所规定的指标和措施，我们要求项目要达到两者中要求较高的指标和措施。如果根据项目的具体情况认为适于采用与本《EHS指南》所含规定相比要求较低的指标和措施，则在针对该场所进行的环境评估中需要对提出的替代方案作出详尽的论证。该论证应表明修改后的指标能够保护人类健康和环境。

适用范围

《磷肥制造业的EHS指南》涵盖了磷酸、普通过磷酸钙（SSP）、重过磷酸钙（TSP）和氮磷钾复合肥（NPK）生产设施的相关内容。附录A介绍了磷肥工业生产的基本情况。

本文件包含下列章节：

- 1 具体行业的影响与管理
- 2 指标与监测
- 3 参考文献和其他资料来源

¹ 定义是：熟练而有经验的专业人员在全球相似情况下进行同类活动时，按常理可预期其采用的专业技能、努力程度、谨慎程度、预见性。熟练而有经验的专业人员在评估项目可采用的污染防控技术时可能遇到的情况包括（但不限于）：不同程度的环境退化、不同程度的环境吸收能力、不同程度的财务和技术可行性。



附录 A 行业活动的通用描述

1 具体行业的影响与管理

本章概述了磷肥制造在操作阶段最严重的 EHS 问题，并提出如何对其进行管理的建议。关于如何管理大多数大型工业活动建造阶段和报废阶段各种常见 EHS 影响的建议包含于《通用 EHS 指南》。

1.1 环境

与磷肥生产相关的环境问题如下：

- 气体排放物
- 废水
- 危险物质
- 废弃物
- 噪声

气体排放物

燃烧源排放

涡轮机、锅炉、压缩机、泵及其他动力或热能设备中由于汽油或柴油燃烧产生的废气是磷肥生产设施的废气排放源。《通用 EHS 指南》中给出了装机容量不超过 50 兆瓦热量的小型燃烧源排放的管理指南（包括废气排放标准）。节能管理指南有利于显著降低与能源生产相关的废气排放，《通用 EHS 指南》中也包含了该部分内容。磷肥生产是一个能源密集型工艺，需要大量使用化石燃料来产生能量，会生成大量温室气体。硝酸磷肥的生产需要使用二氧化碳。在《通用 EHS 指南》中给出了 GHGs 生产管理的建议以及能源利用效率和节能方面的建议。

工艺排放物——磷酸生产

磷酸生产可采用两种不同的生产工艺：

- 湿法工艺是化肥厂最常用的磷酸生产工艺，这些化肥厂利用酸（如硫酸、硝酸或盐酸）消化磷矿石。磷矿石中的磷酸三钙与浓硫酸反应产生磷酸和硫酸钙（一种不溶盐）；
- 热法生产工艺中，磷矿石、焦炭、硅土在电阻炉中反应生成单质磷，之后单质磷依次经氧化和水化处理生成酸。热法生产的酸纯度很高，但是造价太高，因此该法生产规模较小，主要用于工业磷酸盐的生产中。

由于磷矿石通常含氟 2%~4%，因此在湿法工艺的磷矿石酸化过程中会排放出以氢氟酸（HF）和四氟化硅（SiF₄）形式存在的气态氟化物。

热法磷酸工艺的排放物通常包括磷酸盐、氟化物、粉尘、镉、铅、锌和一些放射性核素（钷



210 和铅 210)。磷矿石通过传送带或卡车转移到贮存仓库和研磨工序中¹，在磷矿石卸货、贮存、处理和研磨的过程中，可能会形成含有非水溶性氟化物的粉尘排放物。

气体排放防控措施推荐如下：

- 根据 P_2O_5 含量、氟含量、 CaO/P_2O_5 比例和物理性质选择合适的磷矿石，尽量降低湿法工艺对酸的需求量，减少向环境排放的废物，提高磷石膏的再利用率；
- 采用适当尺寸的筛选机和研磨机（如辊式或链式研磨机）；
- 使用覆盖式传送带和室内仓库；
- 采取良好的日常管理措施（如经常清洁和打扫设备表面和码头）；
- 利用运转正常且维护良好的织物过滤器、陶瓷过滤器和/或旋风除尘器，回收磷矿石研磨过程中产生的粉尘；
- 用净化系统（如空喷雾塔、填料床、错流洗涤器和旋流柱洗涤器等）排放的气态氟化物进行处理。氟以氟硅酸的形式回收，其中的硅石经过滤除去。氟硅酸 (H_2SiF_6) 稀溶液可用作净化剂。回收氟硅酸是减少氟化物排放的另一可行方法。

工艺排放物——过磷酸钙磷肥生产

除了过磷酸钙造粒和粉碎之外，磷矿石的装货、缺货、研磨和熟化也可能会产生粉尘。在酸化、造粒和干燥过程中，可能会产生气态的氢氟酸 (HF)、四氟化硅 (SiF_4) 和氯化物。而在硝铵肥的干燥和中和过程中，则可能会产生氨气 (NH_3) 和氮氧化物 (NO_x)。另外，与酸发生反应时，磷矿石内的少量有机化合物（包括硫醇）释放出来，会产生臭味。²

应采用“磷酸生产”一节中所述类似方法，防止并控制磷矿石粉尘排放。其他废气排放防控措施如下：

- 相比较熟化工艺中间排放的颗粒而言，直接造粒可降低无组织排放的水平。若采用间接造粒，则应在带通风口的室内进行熟化工序，而且此通风口应与净化系统或造粒装置相连；
- 利用平板式冷却系统，降低气流需求（如取代转鼓或者流化床冷却器）；
- 为避免额外产生废水，在处理中和、造粒、干燥、包膜和产品冷却等过程中产生的以及从设备排气口排出的废气时，可考虑用织物过滤器或高效旋风除尘器和/或以织物过滤器代替湿式洗涤系统。滤后气体应作为干燥燃烧系统的掺混空气加以回收利用；
- 为尽量减少造粒工序的排放物，应在产品粒径分布测量系统中使用浪涌加料斗，对造粒工序进行循环控制。

工艺排放物——复合肥生产

氮磷钾复合肥一般以混酸或硝酸磷肥为生产原料。用混酸生产氮磷钾复合肥时，排放物包括氨化反应器排放的氨气，氮氧化物 (NO_x)（主要是一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO_2))、磷矿石消化过程中的一些硝酸、气溶胶（包括氨和酸性组分发生气相中和反应以及反应混合物沸腾时升华形成的硝酸铵 (NH_4NO_3)、氟化铵 (NH_4F) 和氯化铵 (NH_4Cl))、干燥和冷却转鼓中产生的化肥粉尘以及其他来源的排放物（如筛选机、粉碎机和传送机）。

¹ IPPC BREF (2006) 和 EFMA (2000a)

² IPPC BREF.2006 年 10 月



用硝酸磷肥生产氮磷钾复合肥时产生的废气排放物与上述利用混酸生产时的排放物相似，但还包括氨和氯化氢（HCl）反应时由于在粉末中混入氯化钾而形成的氯化铵（ NH_4Cl ）气溶胶（如干燥机和造粒机中）。¹ 硝酸磷肥中和过程释放的氨气也是重要的废气排放物。四水合硝酸钙（CNTH，经验式： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）的转化，硝酸铵（AN，经验式 NH_4NO_3 ）的蒸发以及造粒过程也都可能产生氨气。各生产步骤也可能会形成硝酸铵气溶胶，滚筒造粒机、旋风除尘器和净化系统排出的废气中还可能含有氯化氢（HCl）。²

气体排放防控措施推荐如下：

- 采取控制反应器温度³、优化矿石/酸配比及添加尿素溶液等措施，减少用于磷矿石消化的硝酸释放出的氮氧化物；
- 用喷雾塔洗涤器处理消化反应器排放的废气，来回收氮氧化物和氟化物，也可通过添加氨水来调节 pH 值；
- 选择有机物和亚铁盐含量低的高品位磷矿石，减少氮氧化物和臭气的排放；
- 采用“磷酸生产”一节中所述方法，控制颗粒物的排放；
- 防止和/或控制造粒及产品冷却过程的废气排放；
- 用循环使用磷酸铵或硫代磷酸铵溶液的文丘里洗涤器，净化造粒机和干燥机排出的气体；
- 净化后的气体通过用酸溶液浸湿的旋流柱排出；
- 净化之前，先用高效旋风除尘器除去干燥机废气中的颗粒物；
- 回收冷却机排放的气体，除尘之后用作干燥机的二次风；
- 利用酸溶液净化，处理排放的氨气；
- 利用“磷酸生产”一节中所述净化系统，控制氟化物的排放；
- 采取合适的控制措施（如多级净化、转化为氟化物），减少磷矿石消化、冲砂以及四水合硝酸钙过滤过程的废气排放；
- 利用以硝酸和/或硫酸混合物为洗涤液的逆流洗涤器，去除硝酸磷肥中和过程排放的氨气，调节洗涤液的 pH 使其净化效率最高（pH3-4）；
- 利用以酸溶液为洗涤液的洗涤器，处理造粒/干燥过程释放的氨气；
- 用硝酸磷肥生产氮磷钾复合肥时，尽量避免含氮氧化物的废气与含氨气的废气接触，以防止气溶胶的产生；
- 安装旋风除尘器和洗涤器，减少气溶胶排放；
- 回收利用热空气，减少氟化物排放。

无组织排放

无组织排放主要产生于管道、阀门、连接件、法兰、密封圈、开口管线、浮顶储罐、泵密封、燃气输送系统、压缩器密封、减压阀、储罐或露天矿/油栏的操作泄漏以及产品装卸操作。

¹ 这些排放物会发生“廷德尔效应”，堆放时会产生蓝色薄雾。

² EIPPCB BREF（2006）和 EFMA（2000b，c）

³ 高温导致更多氮氧化物生成。



无组织排放的减排措施推荐如下：

- 设计、运行和维护过程中，选用合适的阀门、法兰和配件；
- 在相关部位，尤其是阀杆和减压阀底座处的填料箱，设置监测、维护和维修设备，来减少或排除意外泄露；
- 在敏感区域安装泄露检测和持续监测设备；
- 安装减压阀取代储罐顶部的开放式通风口。在所有存储站和卸料站安装蒸汽回收装置。蒸汽处理系统可采用多种处理方法，如炭吸收、冷却、收集后回用及燃烧。

废水

废水排放——磷酸生产

磷酸生产车间排放的废水包括真空冷凝器和气体净化系统的排放物，其中真空冷凝器和气体净化系统用于浓缩和净化生产过程中产生的蒸汽。酸性蒸汽冷凝液中包含氟和少量磷酸。磷石膏是湿法磷酸工艺的一种副产品，料浆中的水用于输送磷石膏，如果这些水没有返回工艺流程进行再循环，就可能作为污水排放出来。处理石膏的废水含有大量杂质，如磷和氟的化合物、镉及其他重金属、放射性核素。原料贮存库排放的废水可能含有重金属（如镉、汞和铅）、氟化物和磷酸。热法磷酸工艺排放的废水可能含有磷和氟的化合物、粉尘、重金属以及放射性核素（如钋 210 和铅 210）。废水处理措施推荐如下：¹

- 选择杂质含量较小的磷矿石生产较清洁的石膏，减少石膏处理带来的潜在影响；
- 考虑采用干法工艺进行废气处理，减少污水的产生（相对于湿式净化）。为减少氟化物排放，可能需要安装配有适当洗涤液的洗涤器；
- 回收反应器和蒸发器排放的氟，作为商用副产品（氟硅酸）；
- 若不回收氟，则用生石灰或石灰石中和洗涤器中的洗涤液，并使氟沉淀为固态氟化钙之后，再处理洗涤液；
- 输送磷石膏所用的水经沉降处理后，再回收利用；
- 若可行，则应考虑用海水作为洗涤液，以促进氟反应生成无害的氟化钙；
- 把真空冷却机和真空蒸发器中的蒸汽输送到分离器中，去除其中的磷酸液滴，从而尽可能减小含有五氧化二磷的洗涤器废水带来的污染；
- 利用雾沫分离器，使洗涤器废水中五氧化二磷的污染尽可能小。此外，还可采用磷酸铵镁（鸟粪石）或磷酸钙共沉淀法，去除磷酸盐；
- 考虑使用有机溶剂络合萃取磷酸，使其含量达到 95%。

废水排放——过磷酸钙化肥生产

磷肥生产中废水的主要来源是处理废气的湿式净化系统。污染物可包括可滤除的固体、总磷、氨、氟化物、重金属（镉、汞、铅等）以及化学需氧量（COD）。应尽可能循环使用洗涤器洗涤液。由过磷酸钙和磷矿石混合组成的酸化磷肥（PAPR）以及普通过磷酸钙（SSP）和重过磷酸钙（TSP）的生产过程，均可降低废水的产生量。²

¹ IPPC BREF (2006) 和 EFMA (2000a)

² IPPC BREF (2006)



废水排放——复合肥生产

用混酸生产氮磷钾复合肥时产生的废水通常较少，主要包括造粒和废气净化过程产生的废水。

用硝酸磷肥生产氮磷钾复合肥时产生的废水，可能含有氨、硝酸盐、氟化物和磷酸盐。废水中的氨来自硝酸铵蒸汽的冷凝液或者硝酸磷肥酸溶液的中和反应。含有硝酸铵的溶液须小心用泵抽吸以免发生爆炸。废水中硝酸盐和氟化物的主要来源是磷酸盐消化和冲砂（浆料中分离出的砂）工序所用的洗涤液。冲砂也会使废水中夹带磷酸盐。

废水管理措施建议如下¹：

- 循环使用冲砂水，以降低废水中磷酸盐的含量；
- 避免硝酸铵蒸汽的共缩聚；
- 循环使用氟化物洗涤液，以降低废水中氨、硝酸盐、氟化物和磷酸盐的含量；
- 循环使用中和反应废气的洗涤液；
- 考虑将废水回用为洗涤器介质；
- 利用沉降（固体分离）处理循环后的多级洗涤液，浓缩液返回到反应器中循环使用；
- 考虑联合处理在中和、蒸发和造粒等过程中产生的废气，这样不仅可使生产过程中所有洗涤液得到循环利用，而且还能减少废水产生；
- 采用硝化/反硝化生物处理法和含磷化合物沉降法处理废水。

工艺废水处理

该行业的工艺废水处理技术包括：分离可滤固体的过滤技术、流量及负荷均一化（调节）技术、澄清池固体悬浮物沉降工艺、磷酸盐去除技术（采用物理化学方法）；采用物理化学方法去除氨和氮的技术；脱水和在指定的废弃物填埋场进行的残渣填埋处置。这一行业可能需用其他工程控制措施来：（1）清除氟化物；（2）用膜分离技术或其他物理/化学处理工艺进一步清除金属物质。

工业废水管理，及处理方法的实例参见《通用 EHS 指南》。通过采用上述废水处理技术和先进的废水管理技术，应使设备满足该指南关于废水排放的规定，这些规定参见本工业部门文件第 2 章节中的相关表格。

其他废水和水消耗

公用设施运作产生的未污染废水、未污染雨水、生活污水的管理指南参见《通用 EHS 指南》。污染的废水应并入工业废水处理系统。节水措施，尤其是在水资源紧张地区的节水措施参见《通用 EHS 指南》。

危险物质

磷肥生产厂使用、贮存和经销大量危险物质（如酸和氨）。危险物质管理（包括处置、存贮及运输各环节）的推荐措施参见《通用 EHS 指南》。若可行，则应按照适用的国际要求进行危险物质的生产和经销。²

¹ IPPC BREF (2006) 和 EFMA (2000b, c)

² 例如，对某些危险化学品和农药采用事先知情同意 (PIC) 程序的鹿特丹公约。



废弃物

一些磷肥生产工艺可产生非危险固体废弃物，包括湿法磷酸工艺产生的磷石膏，以及用硝酸磷肥制造氮磷钾复合肥过程中产生的石英砂。石英砂应进行分离、冲洗，并作为建筑材料使用。磷肥生产过程中产生的危险废弃物不多。除了下述针对该行业的专门资料之外，《通用 EHS 指南》中也有危险废弃物和非危险废弃物管理的相关规定。

磷石膏

磷石膏是湿法磷酸工艺最重要的一种副产品（每生产一吨磷酸，以 P_2O_5 计，约产生 4-5 吨磷石膏¹）。磷石膏含有多种杂质（剩余酸、氟化物、汞和铅等痕量元素、放射性组分²）。这些杂质和大量的磷酸盐可能会排放到环境中（土壤、地下水和地表水）。针对该行业的污染防控措施有³：

- 可根据磷石膏的潜在危险性（如是否辐射氩）进行加工，改进其质量后再行利用（如用作建筑材料）。可行性方法有：
 - 用杂质含量低的原料（磷矿石）生产较清洁的磷石膏
 - 二次浆化
- 采用经两级过滤的二水-半水合物重结晶工艺；
- 若磷石膏在商业和技术上没有可行的回收利用途径，则应按照《通用EHS指南》的规定，⁴ 根据其性质视作危险或非危险工业废料进行处理。其他可行的处理方法还有矿坑回填、干法堆积⁵和湿法堆积。

噪声

噪声来自压缩机、涡轮机、泵、电机、空气冷却器、转鼓、喷浆器、传送带、起重机、火力加热器等大型旋转电机，另外应急卸压过程也产生噪声。噪声的管理指南参见《通用 EHS 指南》。

1.2 职业健康与安全

磷肥设备建造及停用过程中存在的职业健康与安全危害，与其他工业设备的这些问题类似，其管理方法在《通用 EHS 指南》中有所论述。

与特定设备相关的职业健康和安全问题，应采用危害标志研究[HAZID]、危害和可操作性研究[HAZOP]或定量风险评估[QRA]等既定方法，根据工作安全分析或者综合的危害或风险评估进行识别。通常，制定健康与安全计划时，应采用《通用 EHS 指南》所述的关于防止和控制物理、化学、生物学及放射性等健康及安全危害的系统化、结构化的方法。

¹ 石膏含有多种杂质（剩余酸、氟化物、汞等痕量元素、铅以及放射性组分）。IPPC BREF（2006）

² 磷酸工厂产生的磷矿石、磷石膏和废水的放射性比相关的国际规则和指南中给出的界定值要低（如 EU 指令 96/26/EURATOM）

³ IPPC BREF（2006）和 EFMA（2000a, b, c）

⁴ 磷石膏属于危险废弃物还是非危险废弃物取决于其氩辐射水平。磷石膏的去除以及后续处理需要根据权限范围内的专门监管要求而定。

⁵ 应注意：除非在很干燥的气候条件下，否则干法堆积无法消除酸性水的泄漏现象。



另外，发生在磷肥生产设施操作中的的最重要的职业健康与安全危害包括：

- 工艺安全
- 化学危害
- 分解、火灾及爆炸

工艺安全

由于其行业特性，如复杂的化学反应、危险物料的使用（如有毒、易反应、易燃、易爆化合物）、多步骤有机合成反应等，应执行工艺安全生产计划。

工艺安全管理包括以下几点：

- 对材料及反应进行物理危害测试；
- 从热力学和动力学角度对工艺化学和工程实践进行风险分析；
- 检查工艺设备、装置的防护性维护措施和机械完整性；
- 职工培训；
- 建立操作规程和应急预案。

化学危害

氨和酸的蒸气，尤其是氢氟酸，是磷肥厂常见的有毒化学物质。有关特定健康影响的接触阈值参阅国际公开的相关接触指南（参见后述“监测”部分）。除了《通用 EHS 指南》中有关化学品接触的规定外，本节对于预防和控制化学品接触还有以下建议：

- 避免酸与强腐蚀性物质接触，两者反应会放热并可能导致喷溅；
- 控制磷酸贮存罐中产生的氟化物气体的聚集；
- 在危险区域安装气体探测器；
- 在产品生产、储存和装卸的所有场所，安装足够的通风装置（如空气排放和净化系统）；
- 按照《通用 EHS 指南》的规定，进行人员培训并提供个人防护装置。

分解、火灾和爆炸

浆料泵流量不足或设计缺陷可能会导致泵爆炸，由此引发分解¹、火灾、爆炸等危险；低 pH 值、高温及原材料受到污染可能会导致料浆分解；硫酸与黑色金属接触可能会产生氢气。

采取以下措施，可使分解、火灾、爆炸等危险最小化²：

- 氨、硝酸和硫酸存放位置应尽可能低。建议在综合的化工基地安装管道供应氨、硝酸和硫酸；
- 在产品生产、成分调整和杂质清除的过程中，通过温度控制，防止氮磷钾复合肥分解。应避免化学物质附着在干燥机进气口的叶片上，并确保进气口断面温度的均匀性；
- 对生产工艺区、存储区、公用设施区和安全区加以隔离，并确保安全距离；

¹ 在生产、贮存和运输氮磷钾复合肥的过程中，若温度超过 130℃，则可能会由于含有硝酸铵的化肥自发分解而产生危险。分解作用取决于产品的等级和成分，分解时可能会释放大量有毒气体。

² EFMA 2000b, c



- 较好地控制操作和工序，避免有害气体和料浆混和在一起；
- 应根据国际公认的指南和要求¹，设计氮磷钾复合肥的贮存仓库；应设置足够的火灾探测和扑救系统；
- 存放化肥之前应清洁贮存场所，泄露的化肥应尽快清除，贮存时应防止化肥中有机物造成的污染；
- 化肥不应贮存在靠近热源、受到阳光直射或发生温度周期性变化的地方；
- 应避免磷酸接触黑色金属元件；应在可能接触酸的地方，使用不锈钢材料。

1.3 社区健康与安全

设备建设与停运期间的社区健康与安全影响管理指南与其他大多数工业设备的管理指南相同，并在《通用 EHS 指南》中有所论述。

磷肥生产设施运转期间对社区健康与安全造成的最重大的危害在于：危险品（氨、硝酸、硝酸铵）的管理、储存和运输过程存在有毒和可燃气体事故性泄漏的潜在风险；废弃物的处置（磷石膏、不合格产品、污泥）。装置的设计和运行应同时启动使社区风险最小化的防范措施及社区风险控制措施，具体包括以下内容：

- 鉴别合理的泄露设计方案；
- 评估潜在的泄露对周围地区的影响，包括地下水和土壤污染；
- 评估危险物质运输中的潜在风险，并选择最适当的运输线路使社区和第三方所承受的风险最小化；
- 装置选址过程中应综合考虑居民区、天气条件（如主风向）和水资源（如地下水易受污染程度）等因素。确保装置区（尤其是贮罐场地）和居住区之间的安全距离；
- 确认为避免社区风险或使之最小化所需的预防和缓解措施；
- 制定应急管理预案，并且制定过程应由当地管理部门和可能受影响的居民参与。

《通用 EHS 指南》还对危险物品的运输、突发事件应急预案和响应方案的建立以及与公众健康和安全的其他问题做了相应规定。

2 指标与监测

2.1 环境

废气排放和污水排放指南

表 1 和表 2 介绍了该行业的污水排放和废气排放的指南。该行业的工艺排放和污水排放物指导值是各国的相关标准在公认的法规框架内所体现的国际行业惯例。通过上文介绍的污染防控技术，我们可以知道，经过合理设计和操作的装置在正常的操作条件下是可以满足这些指南

¹ 见欧共体的化肥指令 EC76/116 和 EC80/876，以及 COMAH 指令 96/82/EC。



的要求的。

表 1 磷肥厂废气排放指南

污染物	单位	指导值
磷酸厂		
氟化物（气体）如 HF	mg/Nm ³	5
颗粒物	mg/Nm ³	50
磷肥厂		
氟化物（气体）如 HF	mg/Nm ³	5
颗粒物	mg/Nm ³	50
氨	mg/Nm ³	50
HCl	mg/Nm ³	30
NO _x	mg/Nm ³	500 硝化磷酸盐单位 70 混合酸单位

表 2 磷肥厂的废水排放指南

污染物	单位	指导值
pH	S.U.	6-9
总含磷量	mg/L	5
氟化物	mg/L	20
	kg/ton NPK	0.03
	kg/ton 氧化磷 (P ₂ O ₅)	2
总悬浮物	mg/L	50
镉	mg/L	0.1
总氮	mg/L	15
氨	mg/L	10
金属总量	mg/L	10

废液处理指南适用于将已处理的废液直接排放到用作常规用途的地表水中。特定场地的排放水平可以按照公共运营的污水回收和处理系统的可行性及特定条件设定；或者，如果废液直接排放到地表水中，排放水平可依据《通用 EHS 指南》中规定的受水区的用途分类设定。在不经稀释的情况下，装置或设备运作的至少 95%的时间应当计算为年度运作时间的一部分，并且达到规定的水平。在环境评估中应当证明按照当地特定的项目环境对这些水平所做调整的正确性。

与输入能量等于或低于 50MWth 的蒸汽活动和发电活动相关的燃烧源排放指南在《通用



EHS 指南》中有所体现，而更大量的能源排放则在《热能 EHS 指南》中进行介绍。《通用 EHS 指南》还包含基于总排放量的环境研究指南。

环境监测

无论是在正常操作还是在异常条件下，该行业的环境监测项目的执行都应当面向可能对环境产生重大潜在影响的所有生产活动。环境监测活动应当以适用于特定项目的废气、废水和资源利用的直接或间接指标为基础。环境监测的频率应当足以监测参数提供具有代表性的数据。环境监测应由受过系统训练的人员使用经正确校准的、维护良好的设备按照检测和记录程序进行。

监测得出的数据应进行定期分析和检查，并与操作标准进行对比，以便采取合适的矫正行动。《通用 EHS 指南》中介绍了对废气废水监测的抽样和分析方法。

资源利用、能源消耗、排放物和废弃物生成

表 3 列举了这一行业能源和水资源消耗的指标，表 4 列举了这一行业废气和废水的产量指标。表中提供的行业基准值仅仅是为了便于比较，任何项目在上述各方面都应坚持持续改进的方针。

表 3. 资源和能源消耗

产品	单位	行业基准
磷酸	吨磷酸盐矿石/吨 P ₂ O ₅	2.6~3.5 ⁽¹⁾
	吨 H ₂ SO ₄ /吨 P ₂ O ₅	2.1~2.3 ⁽¹⁾
	千瓦时/吨 P ₂ O ₅	120~180 ⁽¹⁾
	立方米冷却水/吨 P ₂ O ₅	100~150 ⁽¹⁾
NPK A	千瓦时/吨 NPK	30~33 ⁽¹⁾⁽²⁾
	干燥总能耗 兆焦/吨 NPK	300~320 ⁽¹⁾⁽²⁾
NPK B	千瓦时/吨 NPK	50 ⁽¹⁾⁽²⁾
	干燥总能耗 兆焦/吨 NPK	450 ⁽¹⁾⁽²⁾
NPK C	千瓦时/吨 NPK	50~109 ⁽²⁾
NPK C	立方米冷却水/吨 NPK	17 ⁽²⁾
NPK C	吨所需 CO ₂ /吨 P ₂ O ₅	1 ⁽¹⁾⁽²⁾
SSP	千瓦时/吨 SSP	19~34 ⁽²⁾
SSP	立方米水/吨 SSP	0.1~2 ⁽²⁾

注释：氮磷钾复合肥厂 A 的造粒工序采用管式反应器和氨化反应转鼓；

氮磷钾复合肥厂 B 采用混酸工艺；

氮磷钾复合肥厂 C 采用硝酸磷肥工艺

1. 欧洲化肥厂商协会 (EFMA). 2000.

2. 欧盟污染综合防治——高产量无机化学品 - 氨、酸和肥料行业最佳处理技术参考文献。2000 年 12 月。



表 4 废气、废水和废弃物产量

参数	单位	工业标准
磷酸厂		
氟化物 SO ₂	mg/Nm ³ kg/吨 HF	5-300.001 - 0.01
固体废弃物痢量 (磷石膏) (热法工艺/湿法工艺)	吨/吨 P ₂ O ₅	3.2/4-5 (1)
氮磷钾复合肥生产 - 硝酸磷肥途径		
NH ₃ 排放量	千克/吨 P ₂ O ₅	0.2
氮氧化物 (如 NO ₂) 废气排放量	千克/吨 P ₂ O ₅	1.0
氟化物废气排放量	千克/吨 P ₂ O ₅	0.01
废水中总氮排放量	千克/吨 P ₂ O ₅	0.001 - 0.01
废水中 P ₂ O ₅ 排放量	千克/吨 P ₂ O ₅	1.2
废水中氟化物排放量	千克/吨 P ₂ O ₅	0.7
氮磷钾复合肥生产 - 混酸途径		
NH ₃ 排放量	千克/吨 NPK	0.2
氮氧化物 (如 NO ₂) 废气排放量	千克/吨 NPK	0.3
氟化物废气排放量	千克/吨 NPK	0.02
粉尘排放量	千克/吨 NPK	0.2
废水中总氮排放量	千克/吨 NPK	0.2
废水中氟化物排放量	千克/吨 NPK	0.03
氟化物废气排放量	mg/Nm ³	0.4-4
粉尘排放量	mg/Nm ³	30-50
氯化物废气排放量	mg/Nm ³	19-20

2.2 职业健康与安全指南

职业健康与安全指南

职业健康与安全性能应按国际公认的接触风险指南进行评估,包括美国政府工业卫生学家会议 (ACGIH) ¹发布的阈值 (TLV®) 职业接触风险指南和生物接触限值 (BEI®)、美国职业安全健康研究所 (NIOSH) ²发布的危险化学品的袖珍指南、美国职业安全健康局 (OSHA) ³发布的允许接触极限 (PEL)、欧盟成员国 ⁴发布的指示性职业接触限值以及其他类似资源。

事故率和死亡率

各种项目均应尽全力保证项目工人 (不管是直接雇佣或是间接雇佣的工人) 的生产事故为零,尤其是那些会导致误工、不同等级残疾或甚至死亡的事故。设备生产率可以参考相关机构 (如美国劳工部劳动统计局和英国健康与安全执行局) ⁵发布的信息,按照发达国家的设备性能

¹ 可登录 <http://www.acgih.org/TLV/>和 <http://www.acgih.org/store/>获取相关信息

² 可登录 <http://www.cdc.gov/niosh/npg/>获取相关信息

³ 可登录 http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992 获取相关信息

⁴ 可登录 http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oe/获取相关信息

⁵ 可登录 <http://www.bls.gov/iif/>和 <http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm> 获取相关信息



设定基准。

职业健康与安全监测

相关部门应当对工作环境进行监测，以发现特定项目的职业危险物。监测工作应当由获得认证的专业人员¹进行设计和执行，并将其作为职业健康与安全监测制度的组成部分。管理者还应记录职业事故、疾病和危险事件。《通用EHS指南》中介绍了职业健康与安全监测项目的其他指南信息。

3 参考文献与其他资料来源

- [1] European Commission. 2006. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB). Reference Document on Best Available Techniques in Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilizers. Seville: EIPPCB. Available at <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>.
- [2] European Fertilizer Manufacturer's Association (EFMA). 2000a. Best Available Techniques (BAT) Production of Phosphoric Acid (Booklet No. 4). Brussels: EFMA. Available at <http://www.efma.org/Publications/>.
- [3] EFMA. 2000b. BAT Production of NPK Fertilizers by the Nitrophosphate Route (Booklet No. 7). Brussels: EFMA. Available at <http://www.efma.org/Publications/>.
- [4] EFMA. 2000c. BAT Production of NPK Fertilizers by the Mixed Acid Route (Booklet No. 8). Brussels: EFMA. Available at <http://www.efma.org/Publications/>.
- [5] EFMA and International Fertilizer Industry Association (IFA). 1992. Handbook for the Safe Storage of Ammonium Nitrate Based Fertilizers. Zurich/Paris: EFMA/IFA. Available at <http://www.efma.org/publications/>.
- [6] German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU). 2004. Waste Water Ordinance – AbwV. (Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters). Promulgation of the New Version of the Waste Water Ordinance of 17 June 2004. Berlin: BMU. Available at http://www.bmu.de/english/water_management/downloads/doc/3381.php.
- [7] German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU). 2002. First General Administrative Regulation Pertaining to the Federal Emission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft). Berlin: BMU. Available at http://www.bmu.de/english/air_pollution_control/ta_luft/doc/36958.php.
- [8] United Kingdom (UK) Environmental Agency. 2002. Sector Guidance Note Integrated Pollution Prevention and Control (IIPC) S4.03. Guidance for the Inorganic Chemicals Sector. Bristol: Environment Agency. Available at <http://www.environmentagency.gov.uk/business/444304/1290036/1290086/1290209/1308462/1245952/>.
- [9] International Fertilizer Industry Association (IFA) /United Nations Environment Programme (UNEP) /United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). 1998. The Fertilizer Industry's

¹ 有资格的专业人员可包括持有证书的工业卫生专家、注册职业卫生专家、持有证书的安全专家或与此类专家具有同等资格的人。



- Manufacturing Processes and Environmental Issues. (Technical Report No. 26, Part 1). Paris: IFA/UNEP/UNIDO.
- [10] United States(US)Environmental Protection Agency(EPA). 1995. Office of Compliance. Sector Notebook Project. Profile of the Inorganic Chemical Industry. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/compliance/resources/publications/assistance/sectors/notebooks/inorganic.html>.
- [11] US EPA. 40 CFR Part 60, Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Subpart T—Standards of Performance for the Phosphate Fertilizer Industry: Wet-Process Phosphoric Acid Plants. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/>.
- [12] US EPA. 40 CFR Part 60, Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Subpart W—Standards of Performance for the Phosphate Fertilizer Industry: Triple Superphosphate Plants. Washington, DC: US EPA.
- [13] Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/>.
- [14] US EPA. 40 CFR Part 63, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Subpart AA—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants from Phosphoric Acid Manufacturing Plants. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/>.
- [15] US EPA. 40 CFR Part 418 Fertilizer Manufacturing Point Source Category. Subpart A—Phosphate Subcategory. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/>.
- [16] US EPA. 40 CFR Part 418 Fertilizer Manufacturing Point Source Category. Subpart G—Mixed and Blend Fertilizer Production Subcategory. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/>.
- [17] US EPA. 40 CFR Part 422 Phosphate Manufacturing Point Source Category. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/>.

附录 A：行业活动的通用描述

现代化的磷肥生产体系以大规模生产为特征，通常与上游生产（如氨、硝酸、硫酸、磷酸等）和下游生产（如硝酸铵和硝酸铵钙）结合紧密，旨在优化生产成本、后勤保障、安全和环保（图 A1）。磷肥厂可生产普通过磷酸钙（SSP）和重过磷酸钙（TSP），磷酸一铵（MAP）和磷酸二铵（DAP）等复混肥，并可采用硝酸磷肥/硝酸工艺和混酸/硫酸工艺生产各种等级的复合肥（NPK）。磷肥厂通常配有一体化的蒸汽和电力分配网络（服务于所有装置、利用一台中央蒸汽锅炉和一个发电站提供蒸汽和电力），此外还通常配有一套废水处理设备。

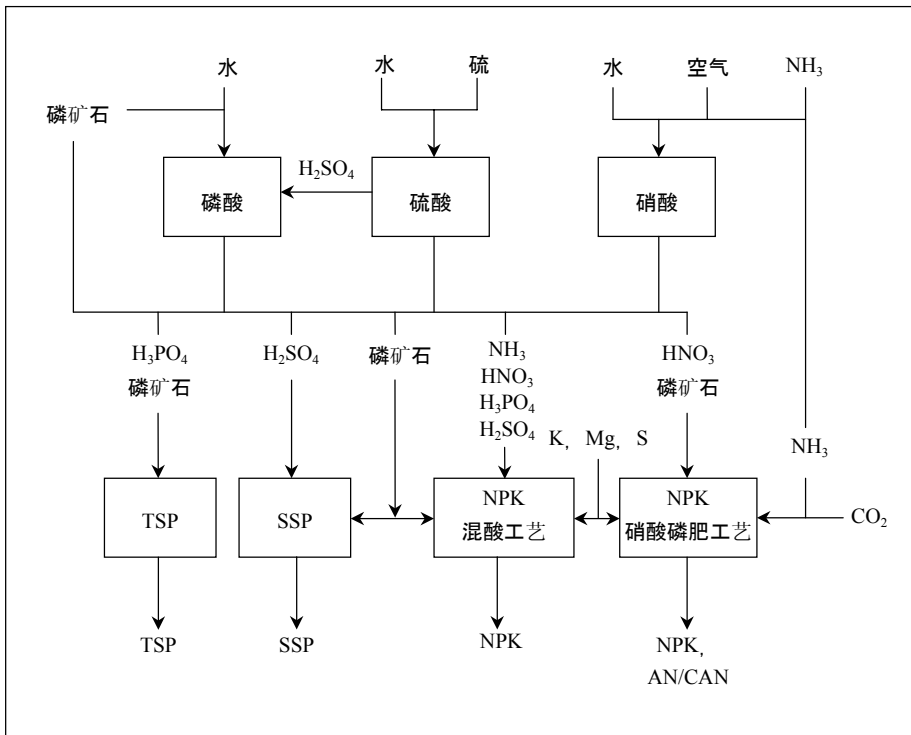


图 A1 综合性磷肥生产厂

硫酸

硫酸 (H_2SO_4) 在磷肥工业中用于生产磷酸。硫酸主要以二氧化硫为原料生产，二氧化硫则由单质硫的燃烧得到。经由几层适合的催化剂（如五氧化二钒），二氧化硫发生放热氧化反应生成三氧化硫是硫酸生产厂最常规的工艺。¹

在多床层催化剂后安装吸收装置，利用浓硫酸（浓度至少为 98%）吸收 SO_3 和水制得硫酸。生成的温和的酸在柱形容器或塔形容器中喷射以收集残留的 SO_2 。含有 SO_2 的空气返回这一工艺。

磷酸

磷酸 (H_3PO_4) 主要用于生产磷酸盐（如：化肥和动物饲料添加物）。磷酸的生产可采用两种不同的工艺。第一种工艺是热法工艺，磷矿石、焦炭和硅土在电阻炉中反应生成单质磷，然后单质磷氧化后再经水化过程生成磷酸。热法工艺生产的酸纯度高，但是造价太高，因此生产量很小，主要用于工业磷酸盐的生产中。

第二种工艺即湿法工艺，利用酸（如硫酸、硝酸或盐酸）消化磷矿石。磷矿石中的磷酸三

¹ IPPC BREF (2006)



钙与浓硫酸反应产生磷酸和硫酸钙（一种不溶盐）；通常设计反应条件，使硫酸钙以石膏、半水合物（HH）和二水合物（DH）形式沉淀下来。

磷矿石和石膏处理系统不同时，需要采用不同的生产工艺。¹ 主要生产步骤包括：研磨磷矿石（必要时），70~80℃条件下与硫酸在一系列独立的搅拌槽中发生反应，过滤分离磷酸和硫酸钙，浓缩至商用磷酸的浓度（即五氧化二磷含量达到 52%~54%）。

若磷酸生产装置与硫酸生产装置相连，则常用余热回收锅炉中硫酸产生的高压蒸气来发电，并用低压废气来真空浓缩磷酸。利用硫酸生产装置的余热，可减少磷酸浓缩所需消耗的蒸气量。余热可以以热水的形式回收，并可用来把稀酸浓缩为中等浓度的酸。不锈钢、聚酯和聚乙烯衬里混凝土等材质的罐可用于磷酸储存，但磷酸通常储存于衬胶钢罐中。通常采取相应的措施使贮存的酸中的固体处于悬浮态，以避免费用高昂的清罐工作²。

磷肥（普通通过磷酸钙/重过磷酸钙）

将酸加入到磷矿石粉或研磨成粉的磷矿石，可制成磷肥。若用硫酸，则产品是含磷约 16-21%（ P_2O_5 ）的普通通过磷酸钙（SSP）。制造普通通过磷酸钙（SSP）时，需将硫酸和磷矿石加入反应器混合，然后把该反应混合物释放到一个缓慢运转的传送带上。若该混合物直接进入造粒机，则这种方法就叫“直接造粒”。间接造粒是指反应混合物贮存固化 4-6 周后再进行装袋及造粒。³

若用磷酸酸化磷矿石，则产品是磷含量约为 43%~48%（ P_2O_5 ）的重过磷酸钙（TSP）。重过磷酸钙（TSP）有两种生产方法：鲜钙法和造粒法。鲜钙法与普通通过磷酸钙（SSP）的生产方法类似，而造粒法则是用较低浓度的磷酸（约 40%，鲜钙法用的磷酸浓度为 50%）。反应混合物（一种浆料）喷射到造粒机中回收的化肥颗粒上。颗粒变大并被排入干燥机，过筛后运去贮藏。⁴

氮磷钾复合肥

氮磷钾复合肥是一大类化肥产品，随氮/磷/钾比例的不同而不同。其生产工艺也众多，产品类型有磷钾复合肥、氮磷复合肥（如磷酸二铵）、氮钾复合肥和氮磷钾复合肥。氮磷钾复合肥有两种不同的生产方法，分别是硝酸磷肥法和混酸法。

硝酸磷肥法

用集成的硝酸磷肥工艺生产的氮磷钾复合肥含有硝酸铵、磷酸盐和钾盐（A-2）。整个工序始于磷矿石溶入硝酸。不同品质的磷矿石，可能会释放出不同量的挥发性化合物，例如二氧化碳（ CO_2 ）、氮氧化物（ NO_x ）和氟化氢（HF）。消化反应后的溶液含有不定量的悬浮固体（如石英砂），这些固体可用离心机、水力旋流器或斜板分离器除去。¹ 冲洗后，这些固体可用于建筑行业。

¹ EIPPCB BREF (2006) 和 EFMA (2000a)

² EFMA (2000a)

³ EIPPCB BREF (2006)

⁴ EIPPCB BREF (2006)

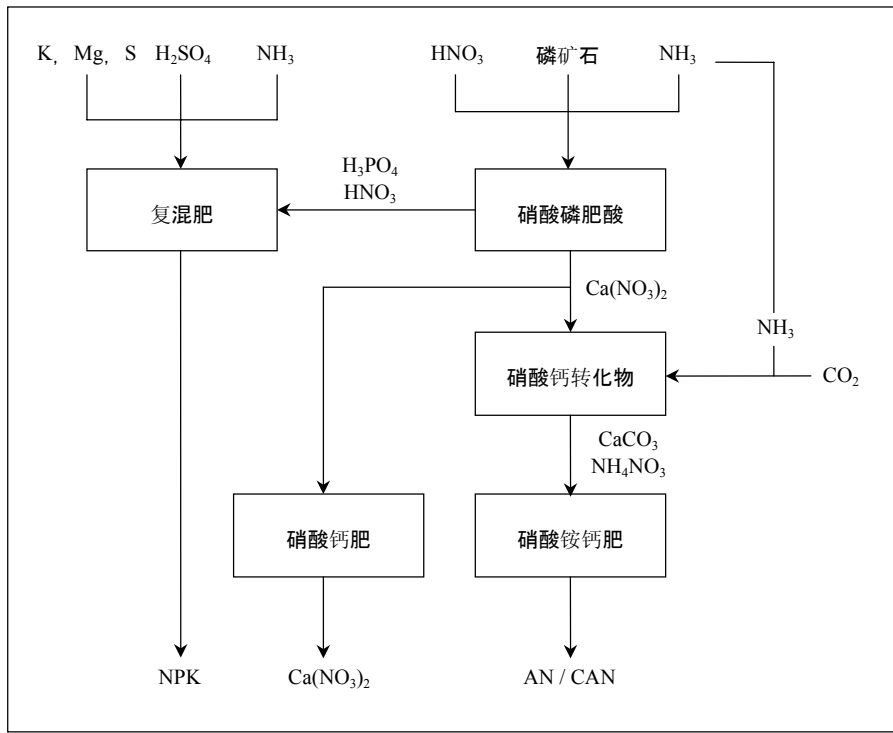


图 A-2 复合肥生产：硝酸磷肥工艺

这一工艺得到的溶液含钙离子浓度过高，不能保证植物适用型 P_2O_5 的生产。因此这种溶液需要进行冷却，使四水合硝酸钙（CNTH）结晶析出。这种残留硝酸钙和硝酸的磷酸溶液称为硝酸磷肥酸，可用过滤法把它与CNTH晶体相分离。用氨中和后，将硝酸磷肥酸与钾/镁盐、硫酸盐和/或微量营养素混合，经造粒转鼓、硫化床、造粒塔或练泥机转化为氮磷钾复合物，从而获得固态复合肥。²

分离出的硝酸钙晶体溶入硝酸铵溶液后，用碳酸铵溶液进行处理。此溶液经过滤除去碳酸钙晶体后，用于生产粒状的硝酸铵钙（CAN）化肥。由此产生的硝酸铵稀溶液浓缩后，也可用于生产硝酸铵钙（CAN）或氮磷钾复合肥（NPK）。此外，这种硝酸钙溶液经中和与脱水处理，还可得到固态化肥。³

用硝酸磷肥溶液生产氮磷钾复合肥通常有三种方法，分别是造粒法、转鼓或练泥造粒法和喷浆造粒法。采用造粒法时，混有所需盐和回收产品的硝酸磷肥溶液溢入造粒转筒，这种浆料再从转筒喷入造粒塔，造粒塔顶部风扇使周围空气逆流至凝固的液滴处。⁴

采用转鼓或练泥造粒法时，硝酸磷肥溶液与所需盐和回收产品一起喷入转鼓造粒机，形成

¹ EFMA (2000b)

² 同上

³ 同上

⁴ 同上



的颗粒在转鼓干燥机中用热空气进行干燥；转鼓排放的气体含有水蒸气、粉尘、氨以及燃烧气体，造粒和干燥产生的气体在高效旋风除尘器中进行处理。¹

采用喷浆造粒法时，料浆喷入一个称作喷浆造粒干燥机的特殊转鼓中，鼓中的热空气受热至 300~400℃ 后平行流动，将颗粒表面的水分蒸发掉。²

这三种方法生产的氮磷钾复合肥干燥后都要过筛。粒径符合要求的进入调理工序；粒径过大的取出，粉碎后与粒径过小的一起回收。筛选机、粉碎机和传送装置排放的废气，用造粒所需空气进行除尘。干燥和过筛后的商品在流化床、整流热交换器或转鼓中冷却。后面这几道工序排放的气体含有少量粉尘，通常不含氨气，可采用旋风除尘器除尘。最后，产品在贮存之前要进行干燥和包膜，避免贮存后物料结块。包膜时，需将有机试剂和无机粉末加入转鼓对产品进行处理。硝酸磷肥法产生的硝酸钙晶体可用造粒或盘式造粒技术加工成固体硝酸钙（CN）化肥，作为四水合硝酸钙（CNTH）转化物的替代物用于生产硝酸铵钙（CAN）。³

混酸法

混酸法使用的工艺很多，最常见的有管式反应器系统造粒、氨化反应转鼓造粒和磷矿石消化混酸工艺⁴。图A.3 是这三种工艺的简化流程图。

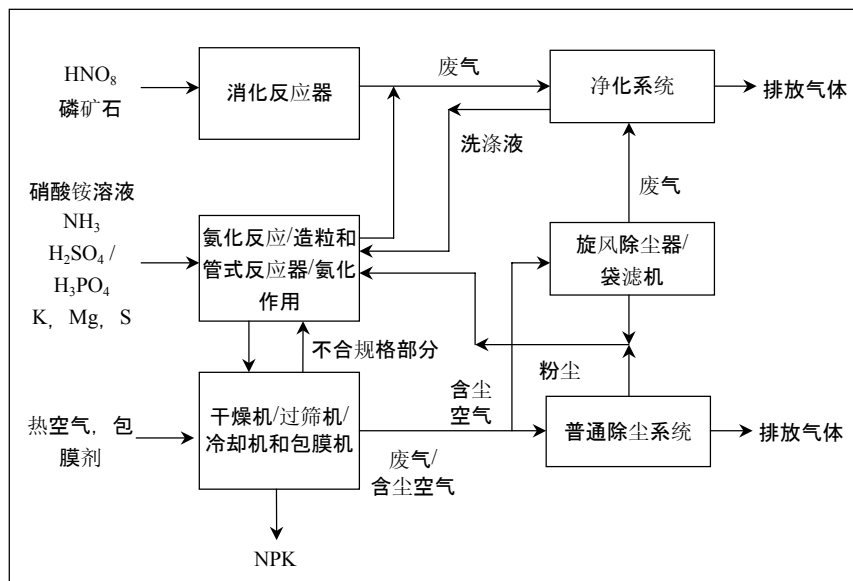


图 A.3 复合肥生产：混酸途径

管式反应器系统造粒时，使用传统的造粒回路（自带一台或两台管式反应器）。其中一台

¹ 同上

² 同上

³ EFMA (2000b)

⁴ EFMA (2000c)



管式反应器安装在造粒机内，另一台可在干燥机中使用。磷酸或磷酸和硫酸的混合物在管式反应器中用气态或液态氨中和。这种工艺可生产包括磷酸铵（磷酸一铵MAP和磷酸二铵DAP）在内的多种等级的产品¹；生产所需的固态原料（氯化钾、硫酸钾、过磷酸钙、中量营养素、微量营养素以及填料等）与回收物质一起加入造粒机。装在造粒机内的管式反应器用于接收磷酸、部分氨和其他所有进入的液体，如硫酸和回收的洗涤液。浓缩的硝酸铵溶液可直接加入造粒机，管式反应器中的氨化速率根据产物不同进行调整。在造粒机中，可能还会发生进一步的氨化反应。在装在干燥机中的管式反应器内，添加磷酸和氨。

氨化反应转鼓造粒采用传统的造粒回路，主要使用固态原料。在造粒机内，加入硝酸铵溶液和/或蒸气。这种工艺十分灵活，能够生产多种等级的产品，包括含氮量低的产品。硝酸铵溶液直接喷入造粒机，可添加硫酸进行氨化反应²。在干燥设备中，用热气流干燥这两个造粒工序生成的颗粒³。干燥后的颗粒按硝酸磷肥法所述工序处理。

造粒机和干燥机排出的气体，在文丘里洗涤器中用循环的磷酸铵溶液或硫代磷酸铵溶液洗涤。回收的洗涤液流入造粒机内的管式反应器。最后，这些气体经灌入酸溶液的旋流塔排出。干燥机排出的气体先经高效旋风除尘器，除去大部分粉尘后再进行洗涤；冷却装置排出的气体除尘后通常作为干燥机的二次风重复利用。⁴

磷矿石消化的混酸工艺非常灵活，能够生产具有不同磷酸盐水溶性的各种等级的产品。该工艺的第一步是用硝酸对磷矿石进行放热消化，生成磷酸和硝酸钙的混合溶液。消化过程中因磷矿石种类不同而产生氮氧化物和氟化物等酸性气体。其他原料，如磷酸、硫酸、硝酸或硝酸铵溶液，在消化反应之后加入。酸性料浆与气态氨发生氨化反应且中和后，再加入其他物质，如磷酸铵、过磷酸钙、硫酸铵以及含有钾和镁的化合物。虽然这些物质大多也可在中和前或过程中加入，但是如果原料中含有氯化物，浆料的pH值则应维持在5-6，以免氯化氢生成。这组反应器的最终环节是一个缓冲槽。然后，可用不同的设备，如转鼓、掺合器和喷浆造粒机，完成浆料造粒。⁵

磷矿石在消化反应器中经硝酸消化而产生的气体，在一个喷雾洗涤器中单独进行处理，来回收氮氧化物和氟化合物。加入氨来调节pH值。氨化反应器排出的气体经多级逆流洗涤器进行净化，用硝酸和/或硫酸的混合液调节pH至最优值，即：3-4。一级净化保证气体饱和吸收，二级高压文丘里洗涤器用于清除气溶胶；后续阶段清洗器用于提高回收效率且最后一级净化使用最清洁的洗涤液。在烟囱内或烟囱前不远处，安装液滴分离器。干燥机（造粒机/干燥机）产生的气体在进入洗涤器之前，先通过旋风除尘器。洗涤器含有一个可调喉口文氏管及两级净化系统。末级洗涤器应使用最清洁的洗涤液。经过这一循环之后，一部分洗涤液进入沉淀池分离出其中的固体颗粒；这部分液体浓化后加入反应器。⁶

¹ 同上

² EFMA (2000c)

³ 同上

⁴ 同上

⁵ 同上

⁶ EFMA (2000c)