

## 中低品位磷矿的开发利用途径

蒋俊

(四川大园宝矿业有限公司,四川 乐山 614700)

**摘要:**磷矿是一种不可再生的战略资源,我国磷矿资源储量大,富矿少,中低品位矿多。随着富矿资源的日渐枯竭,磷肥生产不得不依赖杂质较多的贫矿资源。因此,研究中低品位磷矿的合理使用和经济开发已成为磷及磷化工领域的前沿问题和当务之急。本文针对我国磷矿资源状况、开采使用情况进行了介绍,特别对中低品位磷矿利用途径进行了比较详细的论述,介绍了我国磷矿资源的分布和利用现状,总结了目前国内外利用中低品位磷矿制取磷酸的新技术,其中包括窑法磷酸技术、盐酸法处理磷矿技术和新型湿法磷酸技术的工艺概况、特点,在此基础上,对我国磷化工行业合理开发利用中低品位磷矿资源提出了自己的思考和建议,可为中、低品位磷矿的利用提供参考和借鉴。

**关键词:**磷矿;中低品位;浮选;利用途径;现状

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.04.004

中图分类号:TD985 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)04-0016-04

磷矿资源是不可再生的战略性矿产资源,磷化工和磷制品相关产业的磷资源需求,使中国成为最大的磷肥生产和消费市场。中国磷矿资源储量虽大,但富矿少,主要为中低品位磷矿。据预测,30%的富矿仅能维持10~15年,经济储量仅能维持40年左右,国土资源部已将磷矿列为我国2010年以后不能满足国民经济发展需要的20种矿产品之一<sup>[1]</sup>。因此,加强中低品位磷矿开发利用具有十分重要的意义。

### 1 磷矿资源特性及开发利用现状

有关地质勘探资料报道,2011年世界磷矿石储量为710亿t,主要分布在非洲、北美、亚州、中东、南美等国家和地区,主要集中在摩洛哥和西撒哈拉、中国、南非和美国。其中,摩洛哥及西撒哈拉地区500亿t,储量居世界第一位,中国储量37亿t,居世界第三位。由于磷矿资源缺乏相应的替代品种,目前世界可供经济开采的磷矿资源量仅可够用50年左右<sup>[2]</sup>。

世界上80%的磷矿石来自于沉积岩,其余来自于火成岩。摩洛哥和美国的磷矿资源为沉积岩,矿

石品质高,大部分为露天矿,适于机械化开采。中国的磷矿资源80%为沉积岩,其中70%为中低品位的胶磷矿,地下开采约占总量的60%以上,矿物颗粒细、嵌布紧密、有害杂质多、开采难度大<sup>[3]</sup>。

世界磷矿的总体品位在5%~40%(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)之间,大部分国家的磷矿石品位都在30%(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)左右。中国的富矿主要集中在湖北的宜昌、云南的滇池和贵州的开阳,但是品位也仅仅在28%左右,由于中国富矿少、贫矿多,平均品位仅17%。五氧化二磷大于30%的富矿仅占总储量的7%,不能直接利用的中低品位磷矿(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>小于26%)高达90%以上,可开采储量平均品位为23%,是世界上磷矿石平均品位最低的国家之一<sup>[4]</sup>。

中国已经成为世界上磷矿生产量最大的国家,但是回采率低,资源浪费严重。美国、摩洛哥等国的磷矿回采率可达95%~98%,而中国占全国总产量50%以上的中小型磷矿企业的回采率仅30%,甚至更低,这对资源造成了极大的浪费。业内人士称,中国磷矿不能直接利用的资源储量高达110亿t,同时中国又是世界上第一大磷肥生产国,每年消耗磷矿在5000万t以上<sup>[4]</sup>。

收稿日期:2014-03-26

作者简介:蒋俊(1965-),男,总工程师,负责矿山技术管理。

## 2 中低品位磷矿的开发利用途径

为有效利用磷矿资源,合理开发利用中低品位磷矿,我国磷矿资源的利用重点将从使用富矿转向开发利用中低品位磷矿,进一步加强中低品位磷矿采、选技术科研工作,加大采、选技术攻关,研发复杂难处理磷矿资源高效开发利用及深加工关键技术,加快推进中、低品位矿石开发利用。

### 2.1 中低品位磷矿的直接利用技术

中低品位磷矿直接利用的技术主要有<sup>[1]</sup>:

#### (1) 磷矿粉与水溶性磷肥混合造粒

对于水溶性磷含量较少的中低品位磷矿粉,将高水溶性磷肥与其按照适当的比例干掺混合或挤压造粒后,能有效提高其水溶性磷含量。

#### (2) 磷矿粉与含硫材料混合施用

将磷矿粉与硫磺、石膏和低品位铁矿粉等含硫材料混合施用。元素硫在土壤水份、空气及微生物作用下可形成硫酸,能有效促进磷矿粉中难溶性磷的溶解、释放、提高磷矿粉的肥效。

#### (3) 活化超微细粉碎利用

近年来有研究表明,以磷矿粉超微细粉碎技术为平台,将磷矿粉超微细粉碎后进一步活化技术逐渐兴起。通过添加有机、无机材料活性剂,以及提高磷矿粉的粉碎效率、降低磨矿成本,从而显著提高磷矿粉有效磷的含量。

#### (4) 热分解法处理利用

在磷矿中添加适量的助熔剂,经过高温处理,破坏氟磷酸钙晶体结构或促其分解,能使难溶性氟磷酸钙转化为植物能被利用的磷酸盐形态。热分解法主要用于生产钙镁磷肥,一般仅要求磷矿品位  $P_2O_5$  大于 16%,  $MgO$  越高越好,通过利用配料方法甚至能利用 12% ~ 16% 的低品位磷矿。同时,利用活化剂对钙镁磷肥磷素的促释作用,能提高其释磷能力,改善其肥效。因此,在磷矿资源紧缺的情况下,该方法仍是一种具有较大发展潜力的低品位磷矿生产利用技术。

另外,生物法也是直接利用中低品位磷矿的一条行之有效的生物学途径,一些微生物(真菌、细菌、放线菌)在代谢过程中产生大量的有机酸和腐植质等代谢产物,具有螯合金属离子(铁、铝、钙、镁)和降低 PH 值的作用,能促进难溶性磷酸盐的分解。

### 2.2 酸法处理低品位磷矿

#### (1) 盐酸法处理低品位磷矿

盐酸法磷酸在 20 世纪 60 ~ 90 年代风行,中国生产大量硫基氮、磷、钾复肥,副产大量盐酸,有推广应用前景<sup>[3,6]</sup>。

该法分解磷矿得到的酸解液主要含  $CaCl_2$ , 溶解度极大,一般需用有机溶剂液-液萃取分离  $CaCl_2$ , 虽然醇类对磷酸萃取能力并不好,但由于  $CaCl_2$  的盐析效应,可得到高纯度的磷酸<sup>[3]</sup>。据报道,武汉工程大学与湖北永屹化工有限公司联合成立磷化工技术研发中心,经过 10 余年艰苦攻关和研发实验,完成了盐酸法工艺直接利用 12% 以下的低品位磷矿装置,工业化规模生产工业级磷酸及磷酸盐的试验,该项目为低品位磷矿利用、走新型工业化道路探索出一条新的途径<sup>[5]</sup>。

#### (2) 湿法磷酸工艺对中低品位磷矿利用

美国、俄罗斯相关专家提出对中低品位磷矿直接进行湿法加工的思路<sup>[3,6]</sup>。作为中试报告的美国磷酸盐工程公司开发的新流程,可开采利用含 10%  $P_2O_5$  的低品位磷矿。四川大学采用酸分解磷矿逐级浸取流程,分级淘洗矿粒和杂质,然后将磷酸钙盐清液与硫酸反应,制得比较洁净的磷酸和磷石膏。该工艺的主要特点是大部份杂质在酸解过程中被逐级分离。主要通过回收矿中的有用元素来降低成本,或者抑制矿中的杂质不让其进入磷酸、以提高磷酸质量<sup>[6]</sup>。

### 2.3 窑法磷酸利用中低品位磷矿

一些科研机构、部份磷化工企业经过研发提出“隧道法直接利用中低品位磷矿生产工业磷酸”工艺<sup>[2]</sup>。该工艺采用隧道窑焙烧方式,通过配料、粉磨、成型,并采用物理方法保护炉料,直接入炉烧结,实现  $P_2O_5$  还原和氧化反应,窑气通过水合塔吸收直接制取工业磷酸,其关键技术在于还原与氧化的隔离<sup>[3,6]</sup>。此工艺一旦成功实现规模化生产,将提高磷资源综合利用水平,也将为我国中低品位磷矿的开发利用探索一条切实可行的新途径。

### 2.4 中低品位磷矿的选矿利用

中低品位磷矿中脉石矿物普遍较高,且脉石矿物与磷矿物紧密共生,矿物嵌布粒度细。

胶磷矿选矿工艺可采取的方法包括擦洗脱泥法、浮选法、焙烧-消化法、重介质选矿法、光电选矿法和生物选矿法、溶浸工艺等。浮选包括直接正浮

选、单一反浮选、正-反浮选、反-正浮选、反-反浮选工艺,针对极细粒嵌布的胶磷矿还可以采用阶段磨矿阶段浮选工艺<sup>[7]</sup>。根据不同性质的中低品位胶磷矿,可采用单一或联合选矿工艺有针对性的采取最为适宜且有效的方法。

### (1) 直接正浮选

直接正浮选是抑制脉石矿物,将磷矿物富集在泡沫产品中。该工艺适合硅质或钙-硅质磷块岩选矿,浮选过程中抑制硅质矿物和碳酸盐矿物。湖北大峪口磷矿,采用 S711 为脉石抑制剂,直接正浮选,在入选品位  $P_2O_5$  17.31% 的情况下,获得了  $P_2O_5$  38.47%,回收率 77.47% 的磷精矿。

### (2) 单一反浮选

单一反浮选是抑制磷矿物,将脉石矿物富集在泡沫产品中。该工艺适于磷矿物密集成致密块状或条带状的磷矿石,以及硅质矿物含量比较低的碳酸盐型磷块岩,主要应用于胶磷矿和白云石的分离。该工艺常在弱酸性介质中用脂肪酸作捕收剂。

贵州瓮福集团开发的 WF-1 选矿捕收剂能将磷矿石  $P_2O_5$  在 22%,  $MgO$  5% ~ 7% 的碳酸盐型磷块岩胶磷矿通过选矿富集,得到  $P_2O_5$  在 34% 左右,  $MgO$  1.2% 以下的磷精矿。同时利用 WF-1 捕收剂和 WFS(磷酸厂废水)作调整剂,采用反浮选工艺,能将  $P_2O_5$  在 6% ~ 8%,  $MgO$  15% 左右的尾矿,经再选后获得  $P_2O_5$  大于 28%、 $MgO$  2.5% ~ 4% 的磷精矿。WF-1 的开发利用在解决低品位碳酸盐型磷块岩胶磷矿、充分利用矿产资源方面具有良好的经济效益和社会效益。

### (3) 正-反浮选、反正浮选、反-反浮选

正-反浮选通常用于处理钙-硅质磷块岩。钙-硅质磷矿石中,硅质脉石矿物含量较高,而碳酸盐矿物含量相对较低,因而可以先进行正浮选,抑制硅质矿物,浮选磷矿物和碳酸盐矿物。接着进行反浮选作业,在酸性介质中,实现磷矿物与碳酸盐的分离。

反-正浮选工艺通常用于处理硅-钙质磷块岩。硅-钙质磷矿石中,碳酸盐矿物含量较高,而硅质脉石矿物含量相对较低,由于碳酸盐的硬度低于磷矿物的硬度,在磨矿过程中易先磨细而优先解离,因而在弱酸性介质中浮出碳酸盐矿物,而后正浮选实现磷矿物与硅质脉石矿物的分离。

反-反浮选适合硅质脉石和碳酸盐含量都不高的混合型磷块岩。

针对云南中低品位胶磷矿嵌布粒度细、包裹型嵌镶发育、有用矿物与脉石矿物可浮性相近等特点,云南磷化集团、武汉工程大学、中蓝连海设计研究院合作开发出系列新型选矿药剂和配套新工艺,并将其产业化,为中低品位磷资源开发利用开辟了一条有效途径。开发出的中低品位胶磷矿正一反浮选常温浮选流程,建成了目前我国最大的磷矿选矿加工基地—海口、安宁两座 200 万 t/a 磷矿浮选厂。经工业运行表明,五氧化二磷由原矿中的 15% ~ 25% 提高到 30% 以上,氧化镁由 1.5% ~ 4.0% 降低到 0.8% 以下,选矿回收率达 86% 以上,工艺流程简单,操作稳定,经济效益显著<sup>[8]</sup>。

四川什邡式磷矿属高铁铝硅粘土磷块岩,呈深灰色、黑色块状构造,砾状、角砾状、致密结构,呈似层状产出,随着开采程度的深入,富矿量越来越少,矿石品位也越来越低。英雄岩矿区南段综合品位为 22.10%,北段综合品位为 25.60%,与其共生的直接顶板硫磷铝锶矿  $P_2O_5$  一般为 12% ~ 20%。2006 年 2 月,四川荃峰实业有限公司采取了“什邡式磷矿”样品,由中国地质科学院矿产综合利用研究所进行了选矿利用研究试验。研究表明,采用富磷降铁同时进行的流程可以获得产率 75.75%,磷精矿磷品位( $P_2O_5$ ) 29.14%,磷回收率 88.34% 的较好指标。采用先降铁后富磷的浮选流程或重介质-浮选联合流程同样可以获得满意的选矿指标。

2012 年四川荃峰实业有限公司建成一套低品位磷矿选矿装置,生产运行正常,选别指标良好,入选品位 23% 的乐山老汞山低品位磷矿,经选矿可获得 31% 以上的磷精矿。下一步公司将对“什邡式磷矿”的低品位磷矿工业化生产进行深入探索,通过对药剂制度,生产工艺流程、设备等方面的优化与控制,对什邡式低品位磷矿进行工业化选矿利用。

## 2.5 低品位磷矿的综合开发利用

中国磷矿大都伴生多种元素,如铁、铝、镁。除此之外,一些磷矿含稀土,如西南地区一些特殊的磷矿,主要分布在滇东、黔西和川西南,虽然品位低,一般  $P_2O_5$  含量在百分之十几,但却含有较高的稀土,在这种情况下,就得对中低品位含稀土等的磷矿资源进行综合开发利用。

近些年来,一些大型企业与科研院所合作,取得了一批重大科研成果,提升了磷矿采选技术水平。复杂难处理磷矿资源高效开发利用及深加工关键技术

术研究,包括稀土中低品位磷矿石富集分离关键技术研究、窑法磷酸和建筑材料联产的生产技术示范工程等课题。项目研究内容涵盖磷矿资源开采综合利用、高效开发、废弃物资源化利用、循环经济、磷精细化工及材料科学等重要领域,将为促进磷资源产业链发展和建立循环经济,推进中国磷及磷化工产业可持续发展提供技术支撑。

### 3 思考与建议

(1) 由于高效磷复肥以及滴灌施用肥生产等需求,对磷矿原料品位要求高,目前一般不得低于28%,致使矿山开采企业仍然只重视开采高品位磷矿,造成“采富弃贫”、大量磷矿资源浪费;而富矿本身资源量又有限,如果不重视和加强对中低品位磷矿的开发利用,做到“贫富兼采”,势必会影响到磷相关产业的可持续发展。

(2) 近年来,由于国家宏观调控,磷矿石价格下降,矿山企业及磷化工行业生存压力大,生产成本压缩空间小,中低品位磷矿回采与销售更是有价无市。国家需要制定长期有效的政策,针对磷及磷化工企业税负过重、大量中低品位磷矿石难以开发和合理利用的现状,政府主管部门制定出一些减免或优费政策,如贫矿低税、富矿高税的级差征税标准等,以真正促进中低品位矿石的开发利用,遏制掠夺性开

采,充分调动磷矿开采企业开采中低品位磷矿的积极性,提高磷矿资源的可持续开发利用和综合利用水平,促进整个磷化工产业的可持续发展。

(3) 国家应加强管控与调节,加强资源整合与资源配置,将后备和探矿权资源整合配置给开采和加工技术高、实力强的企业,尽量实行采矿-选矿-加工一体化,走精细化生产道路,避免资源浪费,促使磷矿石以及中低品位磷矿的高效利用。

### 参考文献:

- [1] 黄雷,王君,廖宗文,等. 中低品位磷矿直接利用技术研究进展[J]. 化工矿物,2012(04):32-35.
- [2] 鄢正华. 我国磷矿资源开发利用综述[J]. 矿冶,2011(03):21-26.
- [3] 钟本和,吴德桥,杨海兰,等. 中国低品位磷矿利用途径的探讨[J]. 无机盐工业,2009(02):4143.
- [4] 严炜. 重视和加强中低品位磷矿的开发利用[J]. 经济研究导刊,2008(05):22-26.
- [5] 吴江,胡正炜. 湖北东圣开发低品位磷矿获突破[J]. 中国农资,2012(23):6-8.
- [6] 张晓晴. 中低品位磷矿的合理开发与利用[J]. 资源开发与市场,2009(10):22-24.
- [7] 郑璐. 中低品位磷矿选矿-破解资源瓶颈[J]. 化学工业与化工技术. 2012(01):10-13.
- [8] 谢国先,张路莉,刘鑫,等. 胶磷矿选矿工艺研究现状[J]. 磷肥与复肥,2012(01):16-20.

## Way for the Development and Utilization of Low-grade Phosphate Rock

Jiang Jun

(Sichuan Dayuanbao Mining Co., Ltd., Leshan, Sichuan, China)

**Abstract:** Phosphate rock is a kind of non renewable resources. China's phosphate resources reserve is large, but the rich ones are less and the low-grade ones are more. With the gradual depletion of rich phosphate resources, phosphate fertilizer production has to rely on more impure resources. Therefore, the study on rational use and economical development of the middle and low-grade phosphate becomes a frontier issue in the field of phosphorus and phosphorus chemical industry. According to the situation of China's phosphate resources, the way of utilization of the middle low-grade phosphate rock was stated in detail, introducing the current situation of distribution and utilization of phosphate rock in China, summarizing the current domestic and international technology of using middle low-grade phosphate rock to produce phosphoric acid, including kiln process for production of phosphoric acid, hydrochloric acid method for the treatment of phosphate rock and new-type wet process phosphoric acid. On this basis, thoughts and suggestions about the rational development of China's middle low-grade phosphate rock were put forward to phosphorus chemical industry, providing reference for use of this kind of resources.

**Keywords:** Phosphate ore; Middle low-grade; Flotation; Utilization way; Present situation