

文章编号: 1674 - 2869(2017)06 - 0629 - 04

# 中国磷资源的分级可持续开发利用

侯翠红<sup>1</sup>, 许秀成<sup>1</sup>, 苗俊艳<sup>1</sup>, 王好斌<sup>1</sup>, 李英翔<sup>2</sup>

1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 云天化股份有限公司, 云南 昆明 650000

**摘 要:**我国磷矿石平均含  $P_2O_5$  18%, 其中中低品位磷矿占总储量的一半, 且近 2/3 属于难选矿, 而易选矿的磷灰石平均品位含  $P_2O_5$  6.7%, 矿石量占总储量的 18.52%, 因此每选出 1 t 含  $P_2O_5$  30% 的高品位磷矿, 将产生 4 t 以上的尾矿. 为延长磷矿使用寿命, 郑州大学联合云天化集团开发了“郑州大学-云天化”磷资源可持续利用模式, 其实质是采用不同的途径充分利用各种品级的磷矿, 如通过选矿富集为含  $P_2O_5$  30% 的商品磷矿, 主要供给生产磷铵、磷酸;  $P_2O_5$  27% 的磷矿用于无磷石膏排放的脲硫酸复肥的生产;  $P_2O_5$  14%~24% 的磷矿可生产碱性熔融钙镁磷肥; 磷矿顶板含钾页岩用于生产熔融磷钾肥; 二次选矿得到的  $P_2O_5$  27% 的磷矿用于生产过磷酸钙; 二次尾矿可进一步加工成土壤调理剂; 精制磷酸过程中的萃余酸用于生产包裹型缓释肥料等, 有望使中国磷资源使用年限大大延长.

**关键词:** 磷资源; 可持续利用; 磷矿; 郑州大学-云天化

**中图分类号:** TQ444.2    **文献标识码:** A    **doi:** 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2017. 06. 018

## Sustainable Utilization of Various Grades of Phosphorus Resources in China

*HOU Cuihong<sup>1</sup>, XU Xiucheng<sup>1</sup>, MIAO Junyan<sup>1</sup>, WANG Haobin<sup>1</sup>, LI Yingxiang<sup>2</sup>*

1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Yunnan Yuntianhua Co., LTD, Kunming 650000, China

**Abstract:** The average grade of phosphate ore in China is 18% of  $P_2O_5$ , but the medium and the low grade phosphate rock occupy a half of the total reserves. Nearly two thirds of the phosphate rock is difficult to mine, meanwhile the content of easily mining apatite ore accounts for 18.52% of the total reserves with the average grade of 6.7%. Therefore, selecting 1 ton of high grade phosphate rock containing 30% of  $P_2O_5$  will produce more than 4 tons tailings. To prolong the service life of phosphate rock, Zhengzhou university and Yuntianhua group developed a sustainable utilization mode for phosphorus resources, namely “Zhengzhou University-Yuntianhua”, which made full use of various grades of phosphate rock in different ways, including using the commercial phosphate rock containing 30% of  $P_2O_5$  after beneficiation to produce ammonium phosphate and phosphoric acid, using the phosphate ore containing 27% of  $P_2O_5$  to produce urea sulfuric acid compound fertilizer directly by a new clean process with no phosphor-gypsum discharged, using the phosphate rock containing 14%–24% of  $P_2O_5$  to produce multi-nutritious alkaline fused magnesium phosphate, using the phosphate ore roof containing potassium shale to produce fused phosphate and potash fertilizer, using the phosphate ore containing 27% of  $P_2O_5$  after two flotations to produce superphosphate, using the secondary phosphate tailings to produce soil conditioners, and using the residue acid in refined phosphoric acid production to produce coated slow-release fertilizer.

**Keywords:** phosphorus resource; sustainable utilization; phosphate rock; Zhengzhou University-Yuntianhua

收稿日期: 2017-04-04  
基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD0200401)  
作者简介: 侯翠红, 博士, 教授. E-mail: hch92@zzu.edu.cn

引文格式: 侯翠红, 许秀成, 苗俊艳, 等. 中国磷资源的分级可持续开发利用[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(6): 629-632.

HOU C H, XU X C, MIAO J Y, et al. Sustainable utilization of various grades of phosphorus resources in China [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6): 629-632.

磷素是植物生长必需的营养元素,土壤中的无机磷主要有原生矿物和次生矿物两种形态,含量约占全磷量的 1/3 ~ 1/2<sup>[1]</sup>. 土壤中的磷含量大约在 400 mg/kg~2 000 mg/kg,大部分为难溶磷. 地壳中蕴藏着 2×10<sup>16</sup> t~3×10<sup>16</sup> t 磷,绝大部分以含 P 约 0.1%的低浓度高度分散在花岗岩、玄武岩等火成岩中,并不能直接利用,仅有百万分之一即约 3.6×10<sup>10</sup> t P(当前世界潜在的磷矿资源量约为 4.6×10<sup>11</sup> t)作为潜在的磷矿资源蕴藏在地球海源、陆源中. 因此磷矿资源是宝贵的、难以再生的资源,合理使用磷矿资源,延长我国磷矿资源的使用年限,对我国磷化工工业和农业的可持续发展具有重要意义.

### 1 中国磷资源储量

我国不同品位磷矿资源如图 1 所示. 我国不同矿石类型磷矿资源储量如表 1 所示.

从图 1 可以看出,我国磷矿储量中,矿石含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15%~25%的中低品位磷矿占总储量的一半,平均含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 18%左右.

表 1 中国不同类型的磷矿资源储量

Tab. 1 Reserves of phosphate rock with different types in China

矿石类型	资源储量(原矿)	比例	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 储量	比例
phosphate rock types	reserves (phosphate rock) / 10 <sup>8</sup> t	proportion / %	reserves (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) / 10 <sup>8</sup> t	proportion / %
钙(镁)质磷块岩	19.1	10.8	4.6	14.4
硅钙(镁)质磷块岩矿	80.5	45.6	15.7	49.6
硅质磷块岩	22.3	12.4	5	15.8
磷灰石	32.6	18.5	2.2	7.05
未分类型磷块岩	21.8	12.6	4.2	13.2

数据来源:2007 年全国矿产储量数据库

按中国磷矿资源目前的开采速率,按 2013 年 177.65×10<sup>8</sup> t 资源量计算,2117 年后,中国将仅剩 下 24.4×10<sup>8</sup> t 含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2%~5%的极低品位的磷矿资源,若通过选矿制得含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30%的高品位磷矿,只能再用 10 年,即中国磷矿资源至 2127 年将面临枯竭<sup>[2]</sup>.

表 2 为中国磷矿资源量及其分布的数据<sup>[3]</sup>.

目前,中国共有 537 个矿区,磷矿基础储量为 28.7×10<sup>8</sup> t,查明资源量为 200.7×10<sup>8</sup> t. 2015 年我国磷矿年开采量为 1.42×10<sup>8</sup> t,开采量较 2014 年增长 0.216×10<sup>8</sup> t,一年掠夺性的开采量相当于一百万年的藻类积累的磷矿资源. 宝贵的磷矿资源正在快速消耗,即或今后通过勘探发现了 300×10<sup>8</sup> t 磷矿,按目前这种“探矿-开采-选矿”模式和开采速率,百年之后,我国磷矿资源也将面临枯竭.

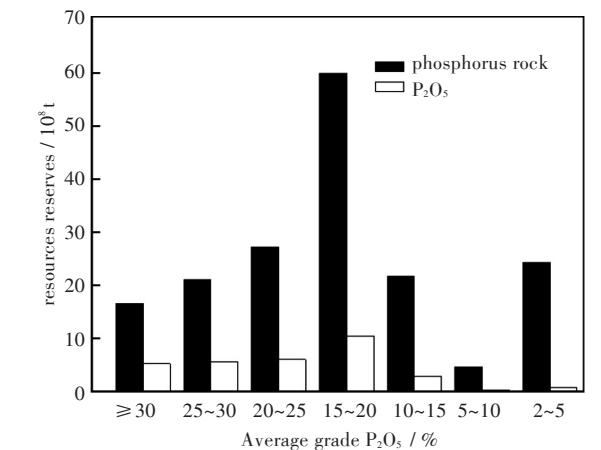


图 1 我国不同品位磷矿资源储量

Fig. 1 Reserves of phosphate rock with different grades in China

我国不同类型的磷资源储量见表 1,64%的矿难以选矿利用,其中 14.4%属于钙(镁)质,49.57%属于硅钙(镁)质磷块岩,易选矿的磷灰石占 7.05%,可推算出每选出 1 t 含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30%的高品位磷矿,将产生 4 t 以上的尾矿堆积在尾矿坝内.

表 2 中国磷矿资源量及其分布

Tab. 2 Reserves and distribution of phosphate rock in China

地区	rock in China		×10 <sup>8</sup> t	
	2015 年 开采量 mining capacity in 2015	2014 年 开采量 mining capacity in 2014	基础 储量 basic reserves	查明资源量 identified reserves
全国	1.420 39	1.204 39	28.7	200.7
湖北	0.554 02	0.466 38	8.3	45.1
贵州	0.432 31	0.339 74	6.9	31.7
云南	0.274 45	0.266 70	6.5	44.6

按照中国 300×10<sup>8</sup> t 磷矿平均含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 18%, 80%用于农业,其中 70%残存于土壤中进行估算,若平铺于我国 1.2 亿公顷耕地(按耕作层 30 cm 核

算)中,可使中国耕作层磷含量增加0.28%,完全可满足农作物对磷的需求.但医药、材料、食品等工业所需的磷矿,百年后将只能依赖进口.这大概就是世界上农学家很少想到磷资源枯竭后的问题,而化学家、磷化工专家非常关注磷资源的合理利用,并设法延长我国磷资源开采寿命的原因.

## 2 中国磷资源的分级可持续利用——“郑州大学-云天化”模式

中国是世界磷矿石和磷肥磷化工的产业大国,磷资源的开发利用对世界具有重要影响和作用.我国磷资源开发利用已处于新的阶段和水平,将朝着“贫富兼采、全层开采,集中选矿加工、综合利用”的方式转变和升级<sup>[4]</sup>.云天化集团拥有磷矿石开采能力1450万吨/年,磷矿浮选能力750万吨/年,将含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15%~25%的磷矿,选矿得到含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>大于30%的高品位磷矿;可把含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10%的尾矿经二次选矿得到含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 27%的磷矿,用于过磷酸钙生产<sup>[5]</sup>.不同品位原矿的选矿业绩如表3所示.

表3 云天化集团磷矿选矿结果(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  
Tab. 3 Results of phosphate rock beneficiation of Yuntinahua Group(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) %

矿区 mining area	原矿品位 raw ore grade	精矿品位 concentrate grade	尾矿品位 tailings grade	选矿回收率 recovery rate of beneficiation
1	25.2	31.7	8.7	91.7
2	25.0	31.8	9	88.5
3	23.7	30.5	11	88
4	20	31.5	10	76
5	15	30.7	6.8	68.7
尾矿	10	27	4.7	66

基于中国磷资源现状及磷资源的可持续利用,“郑州大学-云天化”及相关合作单位联合设计开发了一系列生产工艺技术<sup>[6]</sup>,即“郑州大学-云天化”磷资源可持续利用新模式,对各种品级的磷矿,可采用如下方式分级利用:

对于含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15%~25%的磷矿,可通过高效选矿制成含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30%的商品磷矿,用于生产磷铵、磷酸.该技术为成熟技术,已大规模广泛应用.

2)对于磷酸生产过程中产生的沉淀渣酸及精制磷酸过程中产生的萃余酸,可用于生产包裹型缓释复合肥料.该项目工艺技术已在云天化实施并获得成功应用.

3)对于磷矿选矿尾矿浮选获得的含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 27%的磷矿,可采用脲硫酸分解中品位磷矿生产中浓度、多营养功能性复合肥料<sup>[7-8]</sup>,不排磷石膏,并可利用生产磷酸的副产物为原料直接生产复合肥料.20-20-0的二元复合肥料含N 20.22%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20.16%,同时还含有中微量元素如枸溶性CaO 7.53%、MgO 1.22%、S 2.33%、FeO 1.30%、可溶性SiO<sub>2</sub> 1.60%及Mn 720、Se 370、Cu 16等微量有益元素(以mg/kg计).利用该工艺还可直接生产三元功能性复合肥料.已在云天化集团重钙生产装置上改造试车成功,并规模化生产,产品应用效果显著.

4)对于磷矿尾矿二次选矿获得的含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 27%的磷矿,可用于生产过磷酸钙.该技术为成熟工业技术,国内广泛应用.

5)对于含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 14%~24%的磷矿,可用于生产碱性熔融钙镁磷肥<sup>[9]</sup>.例如,利用云天化海口磷矿浮选后的含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10%、CaO 31%、MgO 14%、SiO<sub>2</sub> 8.6%尾矿),配含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 24.5%、CaO 39.6%、MgO 3.6%、SiO<sub>2</sub> 16.6%的高镁磷矿和含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15.62%、CaO 32.14%、MgO 8.61%、SiO<sub>2</sub> 17.67%的混合矿,可生产15% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的钙镁磷肥,消耗浮选磷尾矿0.5 t~0.6 t,制造成本比直接用中品位磷矿原矿低120元/t.该技术改变了钙镁磷肥生产的原料和配料,已在国内成熟的工业装置上成功应用.

对于磷矿顶板含钾页岩,设计了生产熔融磷钾肥的工艺路线.郑州大学曾与云南光明磷化工总厂合作,利用其磷矿上层含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 18%~20.5%的含镁砂质磷块岩,第4层砂质海绿石含钾砂岩及白云质砂岩,采用钙镁磷肥生产工艺,制得熔融磷钾肥,其枸溶性P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>质量分数>12%、枸溶性K<sub>2</sub>O质量分数>1.5%、有效CaO+MgO+SiO<sub>2</sub>质量分数>70%,作为碱性矿质肥料改良酸性土壤,增加作物抗倒伏、抗病害能力,同理,云南昆阳磷矿含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15.3%~23.3%的灰色半风化白云质磷块岩,与其下部黑色半风化黏土页岩,也可制碱性矿质熔融磷钾肥.

对于磷矿尾矿选矿后仅含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5%的二次尾矿,可参考从污泥和废弃物中回收磷的思路<sup>[10-12]</sup>,与滇池污泥加微生物菌剂,制成土壤调理剂.利用特定的微生物活化低品位磷的能力,提高土壤中磷素的有效性,促进作物对磷素的吸收<sup>[13-14]</sup>.该工艺技术为郑州大学提出的新思路,正在开发中.

## 3 结 语

利用提出的“郑州大学-云天化”磷资源利用模式,使各种品级的磷矿资源得以充分利用,可延

长我国磷资源的使用年限。

人类开采磷矿用于制造磷肥、生产磷化工产品,使用后大都分散于土壤中,最终汇入大海,又通过海生动植物、微生物作用形成沉积型磷块岩,经过近亿年后,由于地壳运动,重新形成磷资源<sup>[15]</sup>。因此,磷资源是宝贵的不可再生资源,应合理利用,以保证我国磷化工产业和农业的可持续发展。

参考文献:

[1] HALSTEAD R L, MCKERCHER R B. Biochemistry and cycling of phosphorus[M]. England: Soil Biochemistry, 1975: 31-63.

[2] PETER L. Phosphate depletion in China[J]. Fertilizer International, 2016, 471: 50.

[3] 张卫峰, 易俊杰, 张福锁. 中国肥料发展研究报告[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2017: 35.

[4] 张文学. 我国磷资源开发利用及趋势[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(2): 1-5.

ZHANG W X. Development and utilization trend of phosphate resources in China [J]. Wuhan Institute Technology, 2011, 33(2): 1-5.

[5] 李耀基. 云南磷矿选矿研究与实践[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(2): 12-16, 37.

LI Y J. Research and practice in phosphate beneficiation in Yunnan province[J]. Journal of Wuhan Institute Technology, 2011, 33(2): 12-16, 37.

[6] 侯翠红, 李英翔, 许秀成, 等. 磷资源可持续利用新模式研究[J]. 化工矿物与加工, 2017(5): 1-3, 67.

HOU C H, LI Y X, XU X C, et al. Study on new patterns of phosphorus resources sustainable utilization [J]. Industrial Minerals & Processing, 2017(5): 1-3, 67.

[7] 侯翠红, 许秀成, 王好斌, 等. 倡导复肥新潮流——中浓度、多营养元素、功能性复肥[J]. 磷肥与复肥, 2013, 28(3): 7-10.

HOU C H, XU X C, WANG H B, et al. Advocate a new trend of compound fertilizer—medium concentration, multi-nutrients, functional compound fertilizer [J].

Phosphate & Compound Fertilizer, 2013, 28(3): 7-10.

[8] 侯翠红, 许秀成, 王好斌, 等. 一种脲硫酸多营养功能性复肥的生产方法: 中国, 201310096516.6 [P]. 2013-03-22.

[9] 李茆萍, 王好斌, 许秀成, 等. 含有丰富中微量元素的矿物肥料在复合肥生产中的应用[J]. 化肥工业, 2016(3): 91-94.

LI D P, WANG H B, XU X C, et al. Application of mineral fertilizer containing rich medium trace elements in compound fertilizer production [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2016(3): 91-94.

[10] LIU X, SHENG H, JIANG S Y, et al. Closing the phosphorus nutrient cycle by recovery from waste water: the social and technical factors of implementation in Japan and Switzerland [D]. ETH: Eidgenossische Technische Hochschule, 2012.

[11] YULIYA K K. KARLFELDT F. Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash [J]. Waste Management, 2013, 33(6): 1403-1410.

[12] 高伟. 磷酸铵盐结晶法回收农药废水中的无机磷[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.

[13] 滕泽栋, 李敏, 朱静, 等. 解磷微生物对土壤磷资源利用影响的研究进展[J]. 土壤通报, 2017, 48(1): 229-235.

TENG Z D, LI M, ZHU J, et al. Research advances in effect of phosphate-solubilizing microorganisms on soil phosphorus resource utilization [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2017, 48(1): 229-235.

[14] 杨建浩, 韩晓日, 刘勇涛, 等. 我国磷资源和磷肥施用中存在的问题及对策[J]. 辽宁农业科学, 2011(6): 36-40.

YANG J H, HAN X R, LIU Y T, et al. Problems and countermeasures on phosphorous resource and phosphate fertilizer use in China [J]. Liaoning Agricultural Sciences, 2011(6): 36-40.

[15] DAVID A. Phosphorus: a looming crisis [J]. Scientific American, 2009(6): 46-47.

本文编辑: 陈小平