

稀土磷矿直接用于稀土磷肥生产及需解决的问题 ——以新华含稀土磷矿为例

段凯波

中化地质矿山总局化工地质调查总院, 北京, 100013

稀土磷肥是微量元素以含稀土为主的磷肥, 实践证明这种磷肥应用于不同农作物表现出良好的肥效性, 特别是对农作物的具有增产的效果。目前稀土磷肥在农业生产领域已得到一定的推广, 但未形成磷肥的主导产品, 稀土磷肥的工业标准也未建立。但目前稀土磷肥的一般生产工艺流程为磷矿粉中添加各类形式的稀土(可以为稀土氧化物、稀土独立矿物, 甚至稀土含量高的稀土微肥), 然后在一定条件下与浓硫酸经复杂反应等一系列工艺流程合成稀土磷肥最终产品。

新华磷块岩矿床中伴生稀土资源量巨大, 品位也相对比较高, 但稀土与磷的分离技术成本高、难度大, 亟待探索出伴生稀土更合理有效的综合利用方式。本文从新华磷矿中伴生稀土的含量、配分、存在形式以及放射性方面和不单独另加稀土原料的情况下证明其直接用于稀土磷肥生产的理论可行性。

1 稀土特征

新华磷块岩矿床中伴生的稀土总量一般介于 0.08%~0.12%之间, 平均值约为 0.10%, 最高值达 0.20%。轻稀土含量略高于重稀土, 其中重稀土以 Y 为主。磷矿石中稀土分量以 La、Ce、Nd、Y 为主, 这 4 种组分之和占稀土总量的 80%以上, 其它各稀土分量含量较低, 总和不足 20%(图 1)。因此, 新华磷矿床中伴生稀土属轻稀土+钇型。

2 可行性分析

2.1 稀土的存在形式

新华磷矿中类质同象稀土占稀土总量的 90%

以上, 并含少量的离子吸附型稀土(段凯波等, 2014)。目前已登记的各发明专利中添加的稀土生产原料包括各类形式的稀土成分, 通过化学工艺流程实现稀土存在形式的转化。因此, 新华磷矿中稀土的存在形式符合稀土磷肥生产的一般要求。

2.2 稀土的组分

目前稀土磷肥生产工艺中一般未对原料中稀土元素各类作明确规定, 这主要是因为各稀土元素之间的化学行为极为相似。但一般倾向于使用轻稀土(唐玉霞等, 1994), 毕竟轻稀土无论是从产量还是市场价格等各方面都更具优势, 而单一的重稀土对植物的负面效应目前也未见有报道与研究。因此, 新华磷矿中轻稀土+钇型满足生产原料要求。

2.3 稀土的含量

通过分析和总结目前国内有关稀土磷肥生产的发明专利可发现: 一方面稀土磷肥产品中稀土的含量一般介于 0.03%~1%, 含量比较低; 另一方面, 稀土原料经化学加工生产工艺后, 稀土磷肥产品中的稀土含量略于稀土原料中的稀土含量, 其原因可能为加工过程中稀土成分的流失, 以及添加其他组分导致的产品质量的增加。前已述及, 新华磷矿中伴生稀土的平均含量约为 0.10%, 加工成稀土磷肥产品以后稀土的含量下降, 表明新华含稀土磷矿比较适合生产稀土含量较低的稀土磷肥产品。

2.4 稀土磷矿的放射性

根据国家标准 GB 8921-2011, 磷肥及其复合肥中 ^{226}Ra 限量卫生标准为其含量不超过 $500\text{Bq/kg}^{[26]}$ 。而被替代的国家标准 GB 8921-88 不仅规定磷肥中 ^{226}Ra 的含量不超过 500Bq/kg , 而且要求生产磷肥的磷矿石(包括磷精矿)中 ^{226}Ra 不

注: 本文为中国地质大调查项目——我国三稀金属资源战略调查计划项目(121201122083)的成果。

收稿日期: 2015-03-01; 改回日期: 2015-03-01; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 段凯波, 男, 1983 年生。博士, 高级工程师, 沉积学专业。Email: duankaibo@sina.com。

超过 500Bq/kg, 或者原料和磷肥产品中天然铀含量低于 30×10^{-6} 。对采自戈仲伍矿段 2 件、果化矿段 2 件含稀土磷原矿样品以及织金磷肥厂生产的含稀土普钙磷肥样品中的 ^{226}Ra 和 U 含量作了放射性有关的分析测试 (表 1), 发现都低于卫生标准。

3 需解决的一些问题

1) 工艺流程实现最终产品中稀土的可溶性, 以便提高植物对稀土的吸收, 如硫酸盐类、硝酸盐

类稀土。

2) 对生产原料进行检查、筛选和处理, 关键是确保最终稀土磷肥产品的放射性不能超标。

3) 未来还需从农业、卫生学等方面进一步研究其肥效性、重金属限量和环境效应等问题。

若这些问题得到解决, 则为新华地区磷矿床中伴生的丰富稀土资源在目前面临取舍两难的综合利用难题上提供了出路。

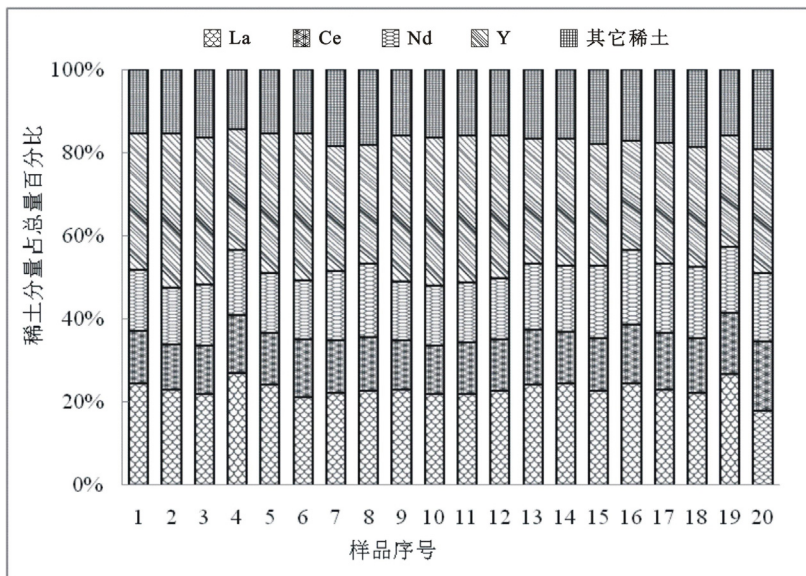


图 1 新华磷矿中 La、Ce、Nd、Y 和其他元素含量对比

表 1 新华含稀土磷矿放射性分析结果

样号	样品名称	P ₂ O ₅ /%	∑REE /10 ⁻⁶	Th /μg/g	U /μg/g	²²⁶ Ra /Bq/kg
GZW-09	条带状白云质磷块岩	24.39	1007.06	2.19	6.36	119
GZW-10	风化壳磷块岩	32.88	1241.54	5.37	10.20	162
GH-09	条带状白云质磷块岩	10.49	469.73	1.63	6.98	63
GH-10	风化壳磷块岩	33.65	1476.66	3.53	12.50	150

参 考 文 献 / References

段凯波, 王登红, 熊先孝, 等. 2014. 贵州织金磷矿床中离子吸附型稀土的存在及初步定量. 岩矿测试, 33(1): 118-125.

龚家竹. 一种稀土长效磷肥的生产方法: 中国, 1368488A[P]. 2002-09-11.

梁俊. 生态稀土系磷肥及其生产方法: 中国, 1229773A[P]. 1999-09-29.

唐玉霞, 孟春香, 李春勃. 1994. 不同产地磷肥中稀土含量及其肥效. 河北农业大学学报, 17(S1): 39-44.

王德林. 稀土添加剂及其制备方法和用其制取稀土磷肥的方法: 中国, 1223965A[P]. 1999-07-28.

中华人民共和国卫生部. 2012. GB 8921-2011 磷肥及其复合肥中 226 镭限量卫生标准. 北京: 中国标准出版社.