

文章编号: 1004-4051(2024)10-0044-10

DOI: 10.12075/j.issn.1004-4051.20241762

基于我国战略性矿产萤石及磷矿的 氟资源供应形势研究及建议

高永璋

(中钢矿业开发有限公司, 北京 100080)

摘要: 氟在现代工业中用途广泛, 重要的含氟矿物有萤石、氟磷灰石等, 以往研究多关注单一萤石, 缺乏对氟资源的综合讨论。本文从氟产业链角度梳理了近十年来我国在资源勘查、提取、供应等方面取得的重要新进展。研究表明, 作为传统的全球最大萤石生产国和消费国, 我国氟资源开发格局已经发生较大变化, 近十年通过勘查萤石及磷矿, 新增了数亿吨氟资源; 与多金属矿、稀土矿、非金属矿等共伴生萤石分选技术取得突破, 盘活萤石资源 1 亿 t 以上; 实现了磷矿伴生低品位氟资源的利用, 已建氟硅酸法生产氟化氢产能全球最大; 我国是世界上最主要的萤石原材料和初级产品供应国, 2018 年起已转变为萤石净进口国, 氟化氢出口量是进口量的 16~25 倍。综合我国氟资源供应形势认为: ① 我国的氟资源供应格局已由单一萤石为主逐步变为由单一萤石、共伴生萤石及磷矿共同供应; ② 我国单一萤石矿开采规模稳步提升, 共伴生萤石矿回收技术及规模世界领先; ③ 我国共伴生氟资源开发利用以延伸产业链为特征, 技术门槛较高; ④ 我国氟资源的供应特征为进口初级矿产品、加工出口初级化工产品, 仍为氟资源净出口国; ⑤ 建议积极调整氟资源开发结构, 向产业链下游转移。本文研究为我国氟资源及战略性矿产萤石和磷矿的开发和保护提供了新的思路与方向。

关键词: 氟资源; 萤石; 共伴生矿; 磷矿; 氢氟酸

中图分类号: TD-9; F407.1 **文献标识码:** A

Research and suggestions on the supply situation of fluorine resources based on China's strategic mineral resources of fluorite and phosphate rock

GAO Yongzhang

(Sinosteel Mining Co., Ltd., Beijing 100080, China)

Abstract: Fluorine is widely used in modern industry, and important fluorine-containing minerals include fluorite, fluorapatite, etc. However, previous studies have mostly focused on a single fluorite, lacking a comprehensive discussion of fluorine resources. This paper summarizes the important new progress made by China in resource exploration, extraction, and supply in the past 10 years from the perspective of the fluorine industry chain. The research shows that as the traditional world's largest producer and consumer of fluorite, China's development pattern of fluorite resources has undergone significant changes. Through exploration of fluorite and phosphate ore, hundreds of millions of tons of fluoride resources have been added in the past decade. Breakthroughs have been made in the

收稿日期: 2024-05-26 责任编辑: 聂虹

作者简介: 高永璋 (1983—), 男, 汉族, 陕西眉县人, 硕士, 高级工程师, 主要从事固体矿产开发及评价等方面的工作, E-mail: 312836074@qq.com。

引用格式: 高永璋. 基于我国战略性矿产萤石及磷矿的氟资源供应形势研究及建议[J]. 中国矿业, 2024, 33(10): 44-53.

GAO Yongzhang. Research and suggestions on the supply situation of fluorine resources based on China's strategic mineral resources of fluorite and phosphate rock[J]. China Mining Magazine, 2024, 33(10): 44-53.

beneficiation technology of fluorite, which is co-associated with polymetallic, rare earth, and non-metallic minerals, and more than 100 million tons of fluorite resources have been revitalized. The utilization of low-grade fluorine resources associated with phosphate ore has been achieved, and the production capacity of hydrogen fluoride by fluorosilicic acid method is the largest in the world. China is the world's leading supplier of fluorite raw materials and primary fluorite products. Since 2018, it has become a net importer of fluorite, with exports of hydrogen fluoride being 16 to 25 times its imports. Analysis of the supply situation of fluorine resources in China, it is believed that: ① the supply pattern of fluoride resources in China has gradually shifted from being dominated by single fluorite to being jointly supplied by single fluorite, co-associated fluorite, and phosphate ore. ② The scale of single fluorite mining in China has steadily increased, and the recovery technology and scale of associated fluorite mines are world leading. ③ The development and utilization of co-associated ore fluorine resources in China is characterized by extending the industrial chain and has a high technological threshold. ④ The supply characteristics of fluoride resources in China are the import of primary mineral products and the processing and export of primary chemical products, still being a net exporter of fluorine resources. ⑤ Actively adjust the development structure of fluorine resources and transfer them downstream of the industrial chain. This paper provides new ideas and directions for the development and protection of China's fluorine resources and strategic minerals such as fluorite and phosphate in China.

Keywords: fluorine resource; fluorite; co-associated rock; phosphate rock; hydrofluoric acid

0 引言

氟(Fluorine)在自然界广泛存在,自然界含氟矿物约有150多种,目前,人们开发利用的氟主要来自萤石,以及少量磷矿(氟磷灰石)。萤石被多个国家列为战略矿产、关键矿产,是我国的优势矿种^[1-3],我国保有萤石矿中,共伴生萤石矿占68.5%,单一型萤石矿仅占31.5%^[4];磷矿是我国的战略性非金属矿产资源,虽然磷矿中氟含量约为2%~4%,但由于其储量巨大,因此,磷矿中伴生的氟储量极大,根据全球萤石、磷矿储量数据测算^[5],磷矿中氟储量为萤石中氟储量的11~22倍。

目前对于氟资源的研究存在两个问题^[6-8]:①将萤石等同于氟,关注氟资源主要集中于单一萤石的勘查评价与开发,较少涉及共伴生的萤石矿、磷矿等含氟矿物;②对于氟资源开发进展的研究分散于不同行业的文献中,缺少从氟资源及产业链的角度整体研究含氟矿物的开发现状及供应情况。近十年来,我国在氟资源的开发利用方面取得了较大进展,氟资源开发格局已经发生较大变化,如勘查发现了一批新的大型资源基地,与多金属、稀土、重晶石矿等共伴生萤石分选技术取得突破并大规模工业应用^[9],磷矿伴生的低品位氟资源工业利用加速,氟硅酸法生产氢氟酸的产能占比快速增加^[7-8],以萤石为代表的氟资源进出口趋势发生了变化等。综上所述,探讨我国氟资源开发利用问题极有必要。

本文以氟资源产业链为线索,综合论述了近十年来我国在氟资源勘查、选矿、综合利用、供应等方

面取得的重要进展及变化,分析了我国目前氟资源供应现状及存在的问题,对我国统筹氟资源开发,以及战略性矿产萤石、磷矿的保护具有重要意义。

1 氟资源分布与产业链

1.1 氟资源分布

世界及中国萤石储量分别为2.6亿t和4900万t^[5],按含氟50%计,则萤石中氟储量为1.3亿t和2450万t。磷矿石中的氟主要存在于氟磷灰石中,质量分数按平均3%计,世界及中国磷矿储量分别为720亿t和19亿t^[10],其伴生的氟储量分别为21.6亿t和0.57亿t,折算为萤石分别约为43.2亿t和1.14亿t。因此,就总量而言,全球磷矿中赋存的氟约是萤石中氟的16.6倍,由于磷矿开采量巨大,因此,回收利用磷矿中伴生的氟资源意义重大。

1.2 氟产业链

氟产业链的上游为含氟矿石(萤石、磷矿石)勘查,中游为氟资源提取,下游是开发应用(图1)。目前,氟资源利用主要以萤石为代表,广泛用于化工、冶金、建材、新材料等多个行业。

萤石为工业利用氟元素的主要来源,其开采后一般被加工为粉矿、块矿、精粉(>97%)等形式进行利用。萤石的消费结构为:氟化工行业占50%,传统的冶金行业、建材行业、其他行业等消费占比分别为25%、15%、10%^[6]。我国是全球最主要的萤石生产国、消费国、进口国,同时也是氢氟酸的出口大国。

磷矿主要用于生产磷肥等产品,其伴生的氟在磷化工生产过程中以磷石膏、氟硅酸(H_2SiF_6)等形

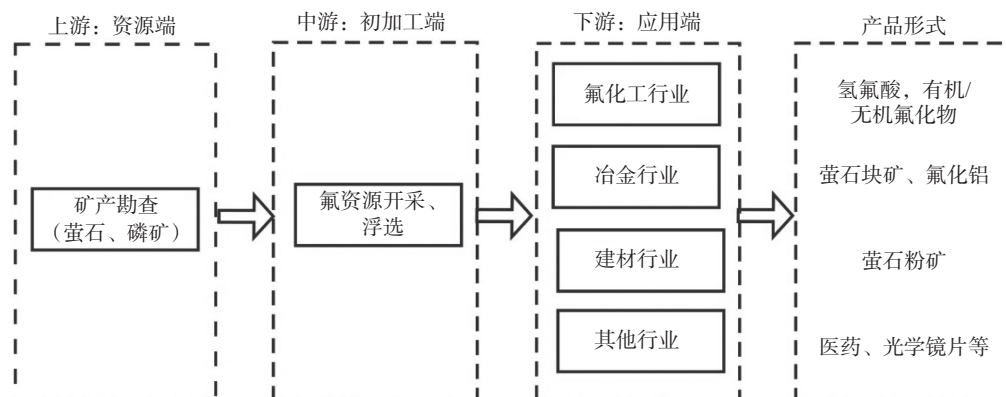


图 1 氟产业链

Fig. 1 Industry chain of fluorite

式产出。氟硅酸主要是磷矿石反应过程中排出的气体(SiF_4 和 HF)被水吸收后产生,根据测算进入氟硅酸的氟约占磷矿中总氟的55%^[11-12]。近年来,我国一直是世界最大的磷矿生产国、磷肥出口国。磷矿伴生的氟元素自2008年以后才逐步被回收利用,2020年以来,利用氟硅酸生产无水氟化氢(AHF)的产能迅速增长,替代了一部分传统萤石法生产的氢氟酸而用于氟化工。截至2023年底,我国已建的无水氟化氢产能中约10%为利用磷矿中提取的氟生产,预

计到2025年其占比将达到20%以上。从来源占比看,全国氟材料中88%的氟来源于萤石,12%来源于氟硅酸^[12],磷矿副产的氟硅酸已成为目前工业上氟元素的重要来源之一。

2 氟资源勘查新进展

2.1 新增萤石矿

根据公开资料,2013年以来,我国萤石矿勘查取得突出成果,新发现大型萤石矿床统计见表1。

表 1 2013—2023 年新发现大型萤石矿床

Table 1 Newly discovered large fluorite deposits from 2013 to 2023

名称	矿物量/万 t	平均品位/%	发现年份	资料来源
浙江省安吉县鄣吴镇民乐萤石矿	174	56.0	2013	中国自然资源报、浙江地勘在线信息
内蒙古苏尼特右旗巴彦敖包萤石矿	309	37.0	2014	建设项目环境影响报告表, 2021
河南嵩县中兴萤石矿	126	64.0	2015	采矿权出让收益评估报告书, 2022
浙江省安吉县报福镇蒲芦坞萤石矿	233	45.0	2016	中国自然资源报、浙江地勘在线信息
阿拉善右旗1区乌力图萤石矿	157	43.0	2016	矿山采选项目环境影响报告书, 2019
湖南省宜章县界牌岭矿区萤石锡多金属矿	1 290	38.0	2017	文献[13]
江西省于都县坳脑矿区萤石矿	370	56.0	2019	采矿权出让收益评估报告, 2020
江西省全南县青龙山萤石矿	192	47.0	2020	采矿权出让收益评估报告, 2020
内蒙古阿巴嘎旗李瑛萤石矿	1 592	48.0	2020	采矿权出让收益评估报告, 2020
栾川县合峪镇合杨山萤石矿	132	44.0	2020	采矿权出让收益评估报告书, 2022
栾川县合峪镇马丢萤石矿	448	54.0	2020	采矿权出让收益评估报告书, 2021
新疆若羌县卡尔恰尔萤石矿	2 249	34.0	2021	文献[14]
四子王旗阿德格哈善图矿区萤石矿	150	40.0	2021	中国地质学会, 2022
四子王旗西里庙矿区锰、萤石矿	468	55.0	2022	中国地质学会, 2023
江西省石城县楂山里萤石矿	608	49.0	2023	江西省地质局官网
内蒙古额济纳旗七一山萤石矿	221	56.0	2023	文献[15]
合计/平均品位	8 719	47.9		

注: 建设项目环境影响报告、矿业权出让收益评估报告均为公开资料。

2013—2023年, 勘查新增了多处大型萤石矿床, 对萤石勘查有重要意义: ①安吉县发现的两处大型萤石矿床, 均为浙北地区火山岩系新发现的萤石矿,

蒲芦坞萤石矿填补了浙北地区交代蚀变型萤石矿的找矿空白, 指明了浙北地区萤石矿找矿的新方向; ②石城县楂山里萤石矿为目前江西省最大萤石矿床,

其共生地热水资源,对武夷山成矿带寻找萤石矿床具有指导意义;③卡尔恰尔萤石矿为首次在阿尔金变质杂岩带发现的超大型萤石矿床,打破了中国西部缺少萤石矿产的格局,推动了阿尔金地区萤石找矿突破,初步形成西部萤石资源基地^[16];④丰富了我国萤石矿成矿模型、找矿模型,极大拓展了萤石勘查思路及勘查区域,同时表明我国萤石资源潜力巨大^[17]。虽然这些矿床大多暂时还未开发,但提高了萤石储采比,极大地增强了我国战略资源的保障能力。

2.2 新增磷矿中氟资源

2011 年以来,我国新增磷矿石资源量 82.61 亿 t 以上(表 2),按含氟 3% 计,相当于新增氟资源 2.48 亿 t,这部分氟资源的利用取决于磷矿的开发利用水平,是潜在的氟资源。

表 2 2011—2023 年我国新增磷矿资源量
Table 2 Newly added phosphate rock resources in China from 2011 to 2023

项目	矿石量/亿 t	年份	资料来源
“十二五”期间	58.10	2011—2015	
“十三五”期间	9.86	2016—2020	
云南镇雄羊场超大型磷矿	11.97	2021	中国地质学会, 2022
贵州省瓮安县营上磷矿详查	2.68	2023	中国地质学会, 2023
合计	82.61		

3 氟资源提取新进展

3.1 单一萤石矿开发

我国单一萤石主要分布在江西、内蒙古、浙江、湖南、福建等省(区),虽然萤石产量占全球一半以上,但萤石生产企业规模普遍较小、行业集中度低,以民营企业为主。

我国萤石矿开采回收率偏低,2018 年,全国平均只有 60.87%;萤石产能较分散,2018 年,全国单一型萤石矿山约 750 个,伴生型萤石矿山约 10 个;截至 2023 年底,单一型萤石矿山共 688 个,其中,大型萤石矿山 40 个(占比 5.8%),中型矿山 100 个(占比 14.5%),年产 5 万 t 以内的小型矿山 548 个(占比 79.7%)^[9,18](表 3),整体大型矿山占比低,但与 2018 年相比,萤石矿山小而散局面略有改变。萤石行业向绿色化、集中化、规模化、智能化发展将是未来方向,以实现资源的合理开发和充分利用。

3.2 多金属矿伴生萤石回收

郴州柿竹园矿是世界罕见的多种有色金属富集地,其中,伴生萤石资源 7 000 多万 t,经过多金属选矿后,尾矿具有主品位低、杂质含量高、多金属选矿

表 3 我国单一萤石矿山开采规模分布

Table 3 Distribution of mining scale of single fluorite mines in China

核定 产量/万 t	2018 年单一 矿山数/个	占比/%	2023 年单一 矿山数/个	占比/%
≥10	23	3.1	40	5.8
5~<10	49	6.5	100	14.5
<5	678	90.4	548	79.7
合计	750	100	688	100

资料来源:中国矿业联合会萤石产业发展工作委员会《2018 中国萤石行业报告》《2023 中国萤石行业报告》。

残余药剂干扰大的特征,并且含大量萤石资源,一般回收的萤石精矿品位 88%,回收率约 45%,难以满足化工要求^[19]。

近年来,从柿竹园矿区尾矿中回收以萤石为代表的氟资源选矿技术取得诸多进展。

1)针对柿竹园钨钼铋多金属浮选尾矿中的萤石,湖南有色郴州氟化学有限公司利用“复杂伴生萤石低温高效浮选技术”,使综合萤石精矿品位由 85.79% 提高到 92.40%,萤石总回收率由 52.50% 提高到 66.73%,解决了伴生萤石资源回收率低、精矿指标差等问题,结合有色金属尾矿萤石综合回收利用关键技术,实现了柿竹园矿萤石、氢氟酸、氟化铝、萤石球团等产品生产,建成了该地区萤石采选冶产业链^[20-21]。

2)针对钨尾矿伴生的低品位萤石资源,陈文胜等^[22]解决了萤石与方解石、钙铝石榴石等含钙矿物的高效浮选分离难题,将伴生萤石选矿与下游氟化工产业结合,打通伴生萤石资源-低品位萤石精矿-氢氟酸(氟化铝)氟产业链,实现 90% 萤石精粉的酸级大规模利用。

3)长沙矿冶研究院有限责任公司开发了“多金属矿伴生萤石盐酸剥离活化及低温浮选技术”,开发出耐低温萤石捕收剂,结合浮选方法,有效解决了多金属矿伴生萤石资源回收产品品质低、选矿回收率较低的难题^[23]。

4)针对柿竹园东波选矿厂钨浮选尾矿中的萤石,雷晓明^[24]通过调整优化精选、扫选流程,最终获得 CaF₂ 品位为 91.40%、CaF₂ 回收率为 71.47% 的萤石精矿。

5)郴州市苏仙区黄泥坳矿业有限公司开发了“低品位高钙型钨、萤石共伴生矿高效分离技术”,利用低品位高碳酸钙型钨萤石矿,研发高效浮选组合药剂、分段预抛和优先浮选萤石再浮选钨的工艺流程,攻克高萤石高碳酸钙萤石原矿分离浮选 97% 品位技术,使萤石品位从 60% 提升到 97%,年产 5 万 t 萤石粉,取得高萤石高碳酸钙两项国家发明专利^[25]。

综上所述,以柿竹园矿山尾矿为代表,湖南有色郴州氟化学有限公司应用复杂伴生萤石低温高效浮选技术、金属尾矿伴生萤石综合回收技术、自产低品位萤石生产无水氟化氢技术,使柿竹园矿山尾矿萤石综合回收率由40%提升至80%,年产萤石精粉16万t(品位93%)、8万t萤石球团,低品位萤石(90%)生产无水氢氟酸年产4.5万t,盘活了伴生的萤石资源,形成了由上游萤石到下游含氟精细化学品的全产业链^[20-25]。

3.3 稀土尾矿回收萤石

内蒙古白云鄂博多金属矿床目前已发现71种元素和172种矿物,稀土资源总量占全球的三分之二以上,同时也是超大型铁矿床,伴生铈、钍、钽、萤石等多种战略性关键矿产资源。白云鄂博尾矿库中主要矿物为稀土矿物、铁矿物及萤石矿物,截至2013年底,西矿尾矿库的尾矿资源储量为1.97亿t,其中,存有稀土氧化物1381.85万t、萤石4391.94万t(品位22.28%)^[26-27],其开采和加工的难度大、成本高。

近年来,诸多学者研究了白云鄂博稀土尾矿中回收萤石等问题。萤石品位大多在95%左右,回收率在40%~60%之间,若降低品位到90%,则回收率可提高至81%(表4)。

表4 白云鄂博尾矿浮选回收萤石实验结果
Table 4 Experimental results of flotation recovery of fluorite from Bayan Obo tailings

单位: %			
实验年份	回收萤石品位	回收率	资料来源
2012	95.56	42.18	文献[28]
2014	95.37	68.27	文献[29]
2014	95.62	59.46	文献[30]
2019	95.32	44.18	文献[31]
2020	90.79	81.02	文献[32]
2020	97.58	72.45	文献[33]
2020	95.62	59.46	文献[34]
2022	95.51	50.98	文献[35]

选矿技术的进步与浮选药剂、选矿工艺均密切相关。浮选、磁选等多种选矿工艺联合是目前回收稀土尾矿伴生萤石的有效手段,虽然已开发出了多种有效的萤石回收工艺,但总体仍存在“一矿一工艺”的局限性,浮选工艺流程复杂多变,适应性弱^[36]。内蒙古金鄂博公司采用选化一体工艺提取白云鄂博尾矿及围岩中的萤石,制成氢氟酸再应用到下游氟化工行业,截至2023年底,已建成年处理510万t尾矿选矿厂,可生产60万t以上95%萤石精粉、18万t无水氟化氢,可替代40%萤石矿约142万t以上,项目

另外生产氟化铝等下游产品^[9]。

总之,以湖南柿竹园矿和内蒙古白云鄂博矿两个世界级矿床为代表,我国多金属矿伴生萤石、稀土矿、铁矿尾矿及围岩中的萤石提取技术取得重要突破,并开始商业化应用,两个矿区共盘活利用萤石资源约1.14亿t。

3.4 萤石、重晶石共伴生矿分选

武陵山区萤石-重晶石矿(BaSO_4)规模巨大,是我国萤石、重晶石共/伴生矿的主产区,该区域内几乎90%以上萤石是与重晶石共伴生^[37]。务川县内已探明萤石重晶石共生矿资源储量超4000万t,约占武陵山区萤石重晶石资源总量的40%。因此,武陵山区共伴生重晶石与萤石两种资源的分离是开发利用的关键。

由于重晶石的可浮性与萤石接近,因此,常采用优先混合浮选萤石和重晶石,再进行分离的浮选流程。对重晶石型萤石矿采用“优先混浮-抑制重晶石浮选萤石”的技术方案更有利于提高萤石精矿的浮选指标^[38]。中国地质科学院矿产综合利用研究所研发了萤石绿色高效浮选剂和重晶石重选-方解石色选-萤石短流程优先浮选新工艺,通过药剂研发、装备应用、工艺流程创新,分别获得品位98.51%、回收率86.24%的萤石精矿和品位90.72%、回收率81.87%的重晶石精矿并在贵州应用^[39]。2021年9月,务川自治县“氟钡新材料产业园年产30万t萤石重晶石选矿项目”建成投产,设计萤石精矿粉6.9万t,年产重晶石块矿及粉矿14万t,标志着武陵山区萤石重晶石选矿开始工业化应用。2023年,该园区建成了年产4万t电子级氢氟酸项目,氟资源开发产业链进一步延伸^[40]。

3.5 磷矿伴生低品位氟资源利用

我国磷矿资源量居全球第二位,磷化工产业体系完整,是全球最大的磷矿石、磷化学品生产国,但面临磷矿综合利用水平偏低、资源可持续保障能力不强问题^[41]。截至2023年底,我国磷矿石有效产能为10816万t,每年在磷矿开采加工过程中有近100万t氟被排放到环境中。2016—2020年,我国湿法磷肥年产量约为1700万t,按1:0.05的比例计算,年副产氟硅酸约85万t,若全部利用可生产约53万t无水氟化氢,约可以满足我国氟化工现有氟化氢消耗量的三分之一^[42-43]。磷肥副产氟硅酸转变为氢氟酸,不仅有利于治理磷肥生产过程中的氟污染,而且有利于萤石资源的保护。

截至2017年底,我国磷矿查明保有资源储量前三的省份分别为湖北(74.87亿t)、云南(49.47亿t)、

贵州(42.51 亿 t),按平均含氟 3%计,贵州氟资源蕴藏量约为 1.27 亿 t,目前已评价的伴生氟资源储量 4 179 万 t,居全国第一位^[44]。贵州在磷矿中氟资源利用方面技术领先。2006 年,贵州瓮福公司引进瑞士 BUSS 法并改造创新,成功制造出世界首套从磷化工业中回收氟硅酸生产无水氟化氢装置;2019 年,贵州磷化集团合并贵州瓮福公司后,全球首创磷矿伴生氟资源回收技术,实现了磷矿中伴生的仅 3% 氟资源的产业化回收,目前,已在国内建立六大无水氟化氢(AHF)生产基地,年产规模 18 万 t(表 5),产量居全国前三位,未来产能将扩至 50 万 t,成为全球最大氟资源供应商^[23,45-46]。

表 5 氟硅酸法生产无水氟化氢(AHF)产能情况

Table 5 Production capacity of AHF by fluosilicic acid method

企业名称	AHF 产能/万 t	投产年份
贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司	3.0	2008
福建瓮福蓝天氟化工股份有限公司	2.0	2012
湖北瓮福蓝天化工有限公司	3.0	2013
云南瓮福云天化氟化工科技有限公司	4.0	2017
贵州瓮福开磷氟硅新材料公司	3.0	2020
贵州磷化氟硅科技有限公司	3.0	2022
云南瓮福祥丰氟硅新材料有限公司	3.0	未投产
湖北新洋丰肥业股份有限公司	3.0	未投产
云南氟磷电子科技有限公司	3.5	未投产
合计	27.5	

资料来源:根据文献[8]、文献[43]、文献[46]、文献[47],以及贵州磷化集团官网等综合整理。

利用磷矿副产氟硅酸制取氢氟酸(氟硅酸法)优势突出。经济方面,其生产成本约 6 500 元/t,比传统萤石法生产氢氟酸成本低约 3 000 元^[43,48];从产能均为 2 万 t/a 的两种原料路线经济性对比,萤石法氟化氢装置的投资利润率为 11.7%,氟硅酸法则为 25.0%^[43]。品质方面,贵州磷化集团已建成无水氟化氢-六氟磷酸锂(LiPF₆)产业链,生产锂电池电解液的核心材料,多氟多公司磷肥副产氟硅酸生产超纯电子级氢氟酸已成功应用于国内外高端芯片制造企业^[49]。另外,由于产业政策鼓励磷矿伴生氟资源综合利用,磷矿伴生氟生产的氢氟酸产能将继续增加,占比进一步增大^[50]。国内氟硅酸法生产氢氟酸已建产能为:2022 年 14.5 万 t^[8],2023 年 27.5 万 t;2024 年贵州磷化年产能将达 21 万 t,2025 年计划实现 50 万 t 规模,居全球第一位。若按 2018—2022 年萤石法产能年均复合增长率 5.95% 计,综合测算到 2025 年,我国萤石法、氟硅酸法生产的氢氟酸总产能将达到 398.8 万 t,其中,氟硅酸法产能 75.5 万 t,占比约 18.9%(表 6)。

表 6 国内无水氟化氢产能

Table 6 Production capacity of AHF in China

		单位:万 t		
技术路径	项目	已建产能 (2022 年)	已建产能 (2023 年)	规划产能 (2025 年)
氟硅酸法	贵州磷化(集团) 有限责任公司 (国内)	14.5	18.0	25.0
	贵州磷化(集团) 有限责任公司 (海外)		0	20.0
	国内其他企业		9.5	30.5
	小计		27.5	75.5
	萤石法		288.0	323.29
总计			315.5	398.79

资料来源:卓创资讯、文献[8]、文献[48],以及各公司年报等公开资料综合整理。

4 氟资源供应情况

4.1 氟资源产量及消耗量

萤石是氟资源供应的最主要来源。近三十年来,世界萤石产量呈现曲折上升态势,1970—2021 年间年均复合增长率 1.8%。世界萤石产量高度集中,中国萤石产量自 20 世纪 90 年代以来一直稳居世界第一位。2012—2022 年,全球萤石矿年产量在 568 万~868 万 t,中国萤石产量在 350 万~570 万 t^[6,51-52](图 2)。中国萤石产量占世界产量的 60% 以上,是世界上萤石原材料和以萤石为基础材料的最主要原料国和初级产品供应国。

近三十年,世界萤石消费量 630 万~900 万 t,整体趋势为曲折上升。自 20 世纪 90 年代起,我国一直是全球最大的萤石消费国,2011—2017 年,消费量在 330 万~430 万 t 浮动,2018 年以后,在下游氟化工行业及新能源材料等的拉动下,萤石表观消费量迅速增长,2020 年,消费量到达最高峰 600 万 t,约占全球总消费量的 72%,而 2021 年为 585 万 t,占全球萤石消费量的 63%^[6,51-52]。

4.2 氟资源进出口情况

氟资源进出口主要为萤石、氢氟酸两类产品。

1) 根据中国海关总署数据,2011 年至今,我国萤石的进出口量在 2018 年和 2022 年发生了两次转折(图 3)。

自 21 世纪以来,随着我国氟化工和冶金行业的兴起,国内萤石需求增加明显,进口量逐年上升。2018 年,我国成为萤石净进口国,2022 年,因国外矿山停产等原因,萤石进口量骤减,2023 年,我国又转为萤石净进口国,主要从蒙古国进口氟化钙 $\leq 97\%$

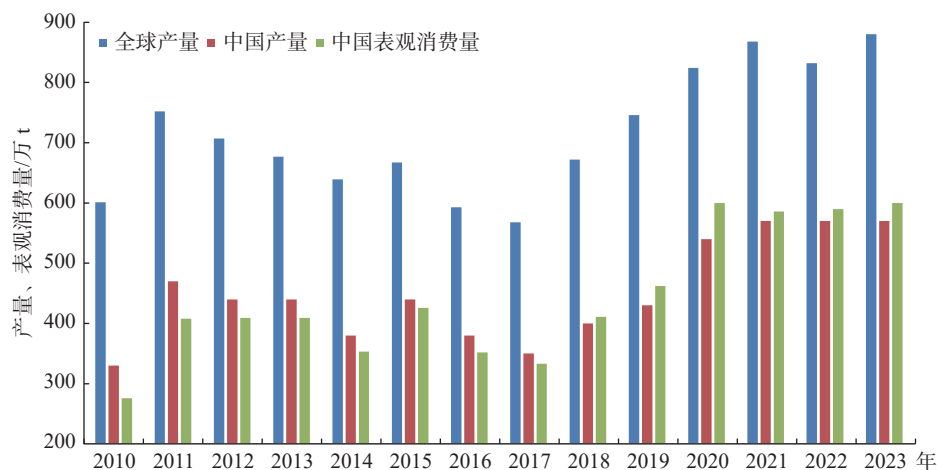


图2 2010—2023年全球萤石产量以及中国萤石产量和表观消费量

Fig. 2 Production of fluorite in global and production and apparent consumption of fluorite in China from 2010 to 2023

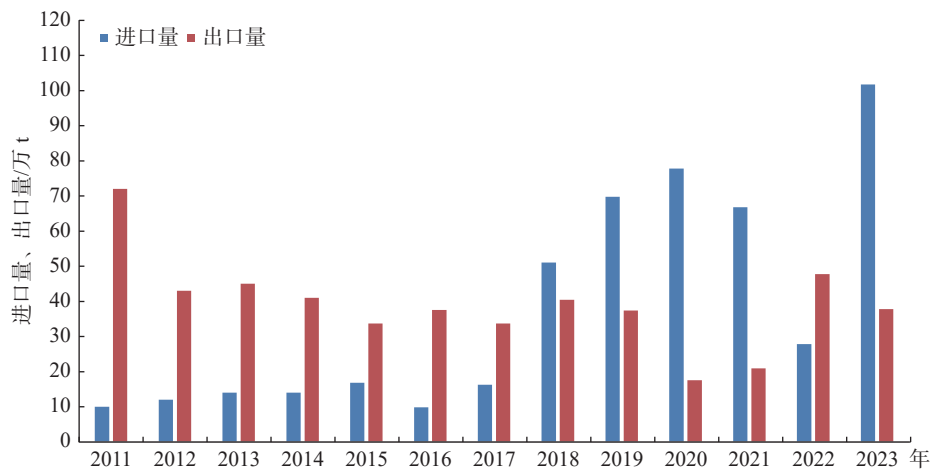


图3 2011—2023年中国萤石进出口量

Fig. 3 Import and export volume of fluorite in China from 2011 to 2023

的萤石,随着我国氟化工、新材料等产业的升级发展,以及小型萤石矿的关停,我国萤石进口量将进一步增加,继续保持萤石净进口国的地位。

2)根据中国海关总署统计数据,2018—2023年,我国氟化氢(含电子级)进出口量见表7。我国无水氟化氢自给率约119%,主要进口电子级氢氟酸。2018年以来,我国氟化氢(含电子级)出口量是进口量的16~25倍,若按每生产1t氟化氢平均消耗萤石2.3t计,相当于每年净出口萤石54万~63万t。综合2018年以来我国萤石、氢氟酸进出口数据(表7),全部折合为萤石后,仅2020年、2023年为净进口状态,其他年份均为净出口状态;即自2018年以来,我国净进口约193万t萤石,在国内转变为氢氟酸后再大量出口,净出口量约154万t氢氟酸(折合约354万t萤石),相当于6年间,我国净出口了161万t萤石,反映出我国进口初级矿产品、加工出口初级化工

产品为特征的萤石贸易模式,与全球其他国家(地区)都将产业发展重心从产业链的上游向下游转移的趋势不同^[53],我国氟资源的利用仍停留在产业链的中上游,应加快产业升级。

5 结论及建议

1)我国的氟资源供应格局已由以单一萤石为主逐步变为由单一萤石、共伴生萤石及磷矿共同供应。目前统计的与多金属矿、稀土尾矿、重晶石等共伴生萤石粉供应量约88万t以上,磷矿提氟生产无水氟化氢已建产能27.5万t,相当于节约了63.25万t萤石,两者合计约151万t萤石,约占我国萤石产量的26.5%。我国氟资源供应中不再是单一萤石“一家独大”。

2)我国单一萤石矿开采规模稳步提升,共伴生萤石及氟资源回收技术、规模世界领先。2018—2023年,我国单一萤石矿小型矿山占比由90.4%降为79.7%,大型矿山占比由3.1%增长为5.8%,萤石矿

表 7 国内萤石、氟化氢(含电子级)进出口量

Table 7 Import and export volume of fluorite and hydrofluoric acid in China

单位: 万t

年份	萤石进口量	萤石出口量	折合进口萤石量	氟化氢进口量	氟化氢出口量	折合出口萤石量
2018	51.06	40.42	10.64	1.06	27.32	60.41
2019	69.76	37.41	32.35	1.05	26.27	58.01
2020	77.84	17.59	60.25	1.36	24.79	53.89
2021	66.80	20.94	45.86	1.67	27.20	58.73
2022	27.86	47.79	-19.92	1.58	28.84	62.70
2023	101.72	37.76	63.95	1.08	27.40	60.52
合计	395.04	201.91	193.13	7.80	161.82	354.26

资料来源：中国海关总署。

集中度稳步提升；湖南柿竹园矿多金属矿伴生萤石回收规模 16 万 t/a，内蒙古白云鄂博矿萤石回收规模 60 万 t/a，以两个世界级矿床为代表，我国多金属矿、稀土矿、铁矿尾矿中的萤石提取已建成投产，共盘活 1.14 亿 t 萤石；我国磷矿中伴生的低品位氟资源回收技术先进，已建生产无水氟化氢规模 27.5 万 t/a，居世界前列。

3) 共伴生氟资源的开发利用以延伸产业链为特征，具有较高技术门槛。不同于单一萤石，共伴生萤石的开发必须延伸产业链，增加产品附加值，以抵消共伴生矿的成本增长，提高抗风险能力。湖南柿竹园矿产品为萤石球团、萤石粉、氢氟酸、电子氟化物、含氟精细化学品；内蒙古白云鄂博矿产品为萤石粉、无水氟化氢、氟化铝；贵州武陵山区同时生产萤石、重晶石两种产品；磷矿中的氟利用依赖于磷矿生产及尾矿量，利用湿法磷酸生产中副产的氟硅酸生成无水氟化氢具有较高的技术门槛，产量一般在 2 万 t 以上才有规模效益，才具有较低的综合成本。

4) 我国氟资源的供应特征明显，仍为氟资源净出口国。对内我国氟资源供应将是以单一萤石为主、共伴生萤石(氟)长期共存的局面，对外以进口初级矿产品、加工出口初级化工产品(氟化氢)为特点；2018 年以后，我国已转变为萤石净进口国，2018—2023 年，我国净进口约 193 万 t 萤石，净出口约 154 万 t 氢氟酸(折合约 354 万 t 萤石)，相当于 6 年间我国净出口 161 万 t 萤石。

5) 积极调整氟资源开发结构，将产业发展重心从产业链的上游向下游转移。第一，我国长期是萤石及初级产品出口大国，资源消耗巨大，应建立战略资源储备制度保护优质单一萤石；第二，加强顶层制度引导，积极开发磷矿、选矿尾矿等共伴生的氟资源，实现氟资源的多元供应；第三，加强技术推广交流，矿山开发环节严格执行“三率”要求，大力推广绿色

矿山建设，提高共伴生萤石(氟)资源综合利用水平；第四，我国氟资源的利用仍停留产业链的中上游，应加快推进产业升级，积极研究开发氟化工产业链中下游科技含量高、产品附加值高的产品，提升战略资源的价值。

致谢：本文在撰写过程中得到了中钢集团首席科学家连民杰正高级工程师、中化地质矿山总局商朋强正高级工程师、成都理工大学地球与行星科学学院曹华文副研究员等专家的指导，在此致以诚挚的感谢。

参考文献 (References):

- [1] 商朋强, 刘秋颖, 王吉平, 等. 中国矿产地质志·萤石矿卷[M]. 北京: 地质出版社, 2023.
- [2] 王安建, 袁小晶. 大国竞争背景下的中国战略性关键矿产资源安全思考[J]. 中国科学院院刊, 2022, 37(11): 1550-1559.
WANG Anjian, YUAN Xiaojing. Security of China's strategic and critical minerals under background of great power competition[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37(11): 1550-1559.
- [3] 鞠建华, 张照志, 潘昭帅, 等. 我国战略性新兴产业矿产厘定与“十四五”需求分析[J]. 中国矿业, 2022, 31(9): 1-11.
JU Jianhua, ZHANG Zhaozhi, PAN Zhaoshuai, et al. Determination of mineral resources in China's strategic emerging industries and analysis of the demand of the "14" five year plan [J]. China Mining Magazine, 2022, 31(9): 1-11.
- [4] 戴开明, 车长波, 王福良. 萤石资源勘查开发利用管理的建议[J]. 中国矿业, 2021, 30(9): 32-35.
DAI Kaiming, CHE Changbo, WANG Fuliang. Suggestions on exploration, development and utilization management of fluorite resources[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(9): 32-35.
- [5] The United States Geological Survey. Mineral commodity summaries[R]. 2023.
- [6] 李敬, 高永璋, 张浩. 中国萤石资源现状及可持续发展对策[J]. 中国矿业, 2017, 26(10): 7-14.
LI Jing, GAO Yongzhang, ZHANG Hao. Fluorite resource status and its sustainable development countermeasures in China[J]. China Mining Magazine, 2017, 26(10): 7-14.

- [7] 赵陈, 肖飞彪, 王志昆. 氟硅酸制取气氟酸研究进展[J]. 有机氟工业, 2020(3): 32-38.
ZHAO Chen, XIAO Feibiao, WANG Zhikun. Research progress in the preparation of hydrofluoric acid from fluorosilicic acid[J]. Organofluorine Industry, 2020(3): 32-38.
- [8] 刘帅杰, 姜国庆, 高璐阳. 磷矿伴生氟资源生产氟化氢的前景分析[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(6): 31-36.
LIU Shuaijie, JIANG Guoqing, GAO Luyang. Prospect analysis of hydrogen fluoride production from fluorine resources associated with phosphate rock[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(6): 31-36.
- [9] 金石资源集团股份有限公司2023年年度报告[EB/OL]. (2024-03-29) [2024-04-01]. <https://data.eastmoney.com/notices/detail/603505/AN202403281628439594.html>.
- [10] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告2023[R]. 北京: 地质出版社, 2023.
- [11] 蒲勇. 磷矿伴生氟资源利用现状及氟资源利用率提升[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2019(4): 6-8.
PU Yong. Current situation of utilizing fluorine resource in phosphate ore and improvement of fluorine utilization[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2019(4): 6-8.
- [12] 刘海霞. 浅议磷矿石伴生氟资源高效利用技术进步[J]. 磷肥与复肥, 2020, 35(7): 37-39.
LIU Haixia. Discussion on technical progress in efficient utilization of fluorine associated with phosphate rock[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(7): 37-39.
- [13] 许若潮, 龙训荣, 刘彪, 等. 湘南界牌岭锡多金属矿床萤石 LA-ICP-MS 微量元素地球化学特征及意义[J]. 矿床地质, 2022, 41(1): 158-173.
XU Ruochao, LONG Xunrong, LIU Biao, et al. LA-ICP-MS trace element analysis of fluorite and implications in Jiepailing tin-polymetallic deposit from South of Hunan Province[J]. Mineral Deposits, 2022, 41(1): 158-173.
- [14] 浙江省第十一地质大队. 新疆若羌县卡尔恰尔萤石矿勘探报告[R]. 2020.
- [15] 张立涛, 杨永春, 丁书宏. 内蒙古额济纳旗七一山地区新增一大型萤石矿床[J]. 中国地质, 2023, 50(6): 1919-1920.
ZHANG Litao, YANG Yongchun, DING Shuhong. The discovery of a large scale fluorite deposit in the Qiyi Mountain Region, Ejina Banner, Inner Mongolia[J]. Geology in China, 2023, 50(6): 1919-1920.
- [16] 吴益平, 张连昌, 袁波, 等. 新疆阿尔金山地区卡尔恰尔超大型萤石矿床地质特征及成因[J]. 地球科学与环境学报, 2021, 43(6): 962-977.
WU Yiping, ZHANG Lianchang, YUAN Bo, et al. Geological characteristics and genesis of the super large Kalqiar Fluorite Deposit in Altyn Tagh Area of Xinjiang, China[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2021, 43(6): 962-977.
- [17] 韩贝贝, 商朋强, 高永璋, 等. 中国萤石矿地质特征、成矿规律及研究进展[J]. 中国地质, 2020, 3(3): 473-489.
HAN Beibei, SHANG Pengqiang, GAO Yongzhang, et al. Fluorite deposits in China: geological features, metallogenic regularity, and research progress[J]. China Geology, 2020, 3(3): 473-489.
- [18] 王自国, 朱培元. 中央企业萤石矿战略布局思考[J]. 中国矿业, 2020, 29(6): 8-11, 20.
WANG Zigu, ZHU Peiyuan. Strategic layout of fluorite mine in state-owned enterprises[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(6): 8-11, 20.
- [19] 湖南复杂伴生萤石回收技术获重大突破[EB/OL]. (2017-12-12) [2024-03-01]. <https://hunan.voc.com.cn/article/201712/201712122112595770003.html>.
- [20] 自然资源部关于《矿产资源节约和综合利用先进适用技术目录(2019年版)》的公告[EB/OL]. (2019-12-24) [2024-03-01]. http://gi.mnr.gov.cn/202001/t20200107_2496334.html.
- [21] 阳华玲, 王长福, 刘铭, 等. 复杂低品位伴生萤石高效回收技术研究与应用[J]. 矿冶工程, 2022, 42(4): 67-70.
YANG Hualing, WANG Changfu, LIU Ming, et al. Research and application of efficient recovery technology for complex low-grade associated fluorite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(4): 67-70.
- [22] 陈文胜, 孙伟, 李登科, 等. 钨尾矿低品位伴生萤石资源选化结合高值利用关键技术及应用[R/OL]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=mjz80qGfPOW1o10uJrwrqrdnuxBXOioEYHXh8hQSmzY82EWND059yvshDftb8bljsSIur9UCXS2ba6Wd7zKdGWL9wSvH5gZ_UsG8TDO1oB-vTJGEJ-pxemVr1w8Xs5NDIXmttfqZftwmDN81bmfo-PQ==&uniplatform=NZKPT&language=CHS.
- [23] 自然资源部关于《矿产资源节约和综合利用先进适用技术目录(2022年版)》的公告[EB/OL]. (2022-08-30) [2024-04-01]. https://gi.mnr.gov.cn/202209/t20220905_2758387.html.
- [24] 雷晓明. 湖南柿竹园萤石矿石选矿试验研究[J]. 现代矿业, 2023, 39(8): 130-132.
LEI Xiaoming. Study on mineral processing of Shizhuyuan fluorite ore in Hunan[J]. Modern Mining, 2023, 39(8): 130-132.
- [25] 郴州建设国家可持续发展议程创新示范区建设案例(苏仙篇)[EB/OL]. (2023-07-10) [2024-03-01]. https://kjj.czs.gov.cn/zwgk/63948/63949/content_3607064.html.
- [26] 秦玉芳, 马莹, 李娜. 白云鄂博尾矿库及其资源利用研究概况[J]. 矿产综合利用, 2020(6): 100-109.
QIN Yufang, MA Ying, LI Na. Research overview of Bayan Obo tailings pond and its resource utilization[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6): 100-109.
- [27] 内蒙古自治区第五地质矿产勘查开发院. 白云鄂博铁尾矿库铁稀土多金属矿产资源储量核实报告[R]. 2013.
- [28] 宋常青. 白云鄂博氧化矿尾矿中萤石资源回收试验研究[C]//中国稀土资源综合利用与环境保护研讨会, 2012.
- [29] 李梅, 高凯, 柳召刚, 等. 白云鄂博尾矿萤石浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(6): 55-58.
LI Mei, GAO Kai, LIU Zhaogang, et al. Process study on the flotation of fluorite from Bayan Obo tailings[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2014(6): 55-58.
- [30] 钱淑慧, 李宏静, 高俊德. 白云鄂博氧化矿尾矿中萤石资源回收试验[J]. 现代矿业, 2014(9): 47-51.
QIAN Shuhui, LI Hongjing, GAO Junde. Experiment of fluorite resources recovery from Bayan Obo oxidation ore tailings[J]. Modern Mining, 2014(9): 47-51.
- [31] 黄小宾. 白云鄂博稀土尾矿萤石提质降杂试验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.

- [32] 秦圣博, 王维维. 白云鄂博西矿萤石选矿工艺研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2020, 39(3): 273-278.
QIN Shengbo, WANG Weiwei. Research on beneficiation process of fluorite in western Bayan Obo Mine[J]. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology, 2020, 39(3): 273-278.
- [33] 贺宇龙. 白云鄂博尾矿综合回收稀土、萤石、铈、钽选矿新工艺[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- [34] 李宏静, 钱淑慧. 白云鄂博稀选尾矿中萤石资源回收工艺研究[C]//中国稀土学会、江西省科学技术协会、赣州市人民政府. 中国稀土学会2020学术年会暨江西(赣州)稀土资源绿色开发与高效利用大会摘要集. 包钢(集团)矿山研究院, 2020.
- [35] 王丽明, 李宏静, 白春霞, 等. 白云鄂博某选厂选铁尾矿中稀土和萤石的综合回收试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 52-59.
WANG Liming, LI Hongjing, BAI Chunxia, et al. Experimental study on comprehensive recovery of rare earth and fluorite from an iron tailings of concentrator in Bayan Obo[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 52-59.
- [36] 王茂原, 熊文良, 张丽军, 等. 稀土尾矿中伴生萤石资源综合利用现状[J]. 稀土, 2022, 43(3): 23-33.
WANG Maoyuan, XIONG Wenliang, ZHANG Lijun, et al. Comprehensive utilization status of associated fluorite resources in rare earth tailings[J]. Chinese Rare Earths, 2022, 43(3): 23-33.
- [37] 喻福涛. 武陵山区萤石、重晶石和方解石浮选行为研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [38] 李育彪, 杨旭. 我国萤石资源及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 49-58.
LI Yubiao, YANG Xu. Overview of fluorite resources and processing technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 49-58.
- [39] 低品位萤石重晶石共生矿综合利用技术支撑氟钡新材料产业发展取得重要进展[EB/OL]. (2020-06-04) [2024-03-01]. https://www.cgs.gov.cn/gzdt/zsdw/202006/t20200604_638781.html.
- [40] 务川自治县人民政府. 依托丰富萤石重晶石资源优势, 务川打造氟钡新材料产业园[EB/OL]. (2023-06-14) [2024-03-01]. https://www.gzwuchuan.gov.cn/zwgk/zdlyxx/zdjsxm/202306/t20230614_82798871.html.
- [41] 李维, 高辉, 罗英杰, 等. 国内外磷矿资源利用现状、趋势分析及对策建议[J]. 中国矿业, 2015, 24(6): 6-10.
LI Wei, GAO Hui, LUO Yingjie, et al. Status, trends and suggestions of phosphate ore resources at home and abroad[J]. China Mining Magazine, 2015, 24(6): 6-10.
- [42] 陈志华, 徐金桥, 赵军. 磷化工副产氟资源的利用现状及展望[J]. 化肥设计, 2018, 56(3): 8-11.
CHEN Zhihua, XU Jinqiao, ZHAO Jun. The status quo and prospect of utilizing the fluorine by product in the phosphorus chemical industry[J]. Chemical Fertilizer Design, 2018, 56(3): 8-11.
- [43] 赵立群. 我国氟硅酸法氟化氢产业竞争力分析[J]. 化学工业, 2020, 38(4): 50-54.
ZHAO Liqun. Analysis on the competitiveness of fluorosilicic acid precess hydrogen fluoride industry in chain[J]. Chemical Industry, 2020, 38(4): 50-54.
- [44] 宋生琼, 李士彬, 管永胜, 等. 贵州省磷矿及伴生矿种开发利用面临的问题与对策建议[J]. 中国矿业, 2020, 29(3): 24-28.
SONG Shengqiong, LI Shibin, GUAN Yongsheng, et al. Problems and suggestions on the development and utilization of phosphate ores and associated ores in Guizhou Province[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(3): 24-28.
- [45] 李中迪, 罗丹. 加快发展新质生产力, 危化厂里绿如茵: “瓮福BUSS法”世界首创技术激发的创新力量[N]. 贵州日报, 2024-04-15(1).
- [46] 贵州磷化集团: 打造千亿级全球磷化工先锋企业[N]. 贵州日报, 2023-03-13(2).
- [47] 骆红永. 萤石资源为王, 磷矿提氟潜在补充: 氟化工行业深度报告[EB/OL]. (2022-12-22) [2024-04-15]. <https://www.fhyanbao.com/rpview/1259280>.
- [48] 无水氢氟酸: 2023年无水氢氟酸年度数据解读[EB/OL]. (2024-01-24) [2024-03-01]. <https://fchem.sci99.com/news/46657668.html>.
- [49] 温丰源. 磷肥副产氟硅酸生产超纯电子级氢氟酸关键技术及装备通过鉴定[N]. 中国化工报, 2023-04-26.
- [50] 工业和信息化部等八部门关于印发《推进磷资源高效高值利用实施方案》的通知[EB/OL]. (2023-12-29) [2024-3-15]. https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/202401/content_6923991.htm.
- [51] 刘秋颖. 中国萤石资源供需形势分析及对策建议[J]. 矿产勘查, 2023, 14(10): 1798-1804.
LIU Qiying. Analysis of supply-demand situation of fluorite resources in China and suggestions[J]. Mineral Exploration, 2023, 14(10): 1798-1804.
- [52] 商朋强, 焦森, 屈云燕, 等. 世界萤石资源供需形势分析及对策建议[J]. 国土资源情报, 2020(10): 104-109.
SHANG Pengqiang, JIAO Sen, QU Yunyan, et al. Analysis of supply-demand situation of fluorite resources in the world and countermeasures[J]. Land and Resources Information, 2020(10): 104-109.
- [53] 陈韵冰, 王星星, 周凤英. 萤石典型产品国际贸易竞争格局演变[J]. 地球学报, 2023, 44(2): 395-403.
CHEN Yunbing, WANG Xingxing, ZHOU Fengying. The evolution of the international trade competition pattern of fluorite typical products[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2023, 44(2): 395-403.