中低品位磷矿热法制磷新工艺探索

冯启义[1,2]，何银铃[1,2]，李天荣[3]

（1. 贵州磷化（集团）有限责任公司，贵州 贵阳 550000；2. 磷矿及其共伴生资源绿色高效开发利用全国重点实验室，贵州 贵阳 550016；3. 云南创森环保科技有限公司，云南 昆明 650106）

［摘 要］我国磷矿资源“贫矿多、富矿少”，中低品位矿占比超90%，传统湿法磷酸工艺副产磷石膏环境负荷重，电热法则面临能耗巨大的挑战。本文介绍湿法磷酸、电热法磷酸、窑法磷酸、熔态还原及流化床还原等主流及前沿磷矿加工技术的研究现状、技术瓶颈与发展历程，重点从热力学角度分析窑法磷酸的理论可行性，剖析其工业化过程中面临的P_2O_5反吸、结圈等核心难题，提出一种水泥工业悬浮预热器预热粉料、液态碳还原热法磷酸的耦合方法。该方法利用悬浮预热技术实现物料快速预热到700～800 ℃，然后在熔融炉内熔融为1 400～1 500 ℃的可流动液体。液体料流过碳热固定床反应器，实现磷还原及氧化制取磷酸，在实现了反应区有效隔离的基础上，确保了氧化反应向液固碳热还原的高效率传热，有效规避了传统技术缺陷。最后，结合国内外研究进展，展望了该技术在反应机制深化、关键装备研发及多联产模式下的应用前景。

［关键词］中低品位磷矿；热法磷酸；窑法磷酸；悬浮预热；碳热还原；耦合工艺

［中图分类号］TQ126.3 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2026）08-0035-06

Exploration of a new thermal processes for phosphorus production from medium-low grade phosphate rock

FENG Qiyi[1,2], HE Yinling[1,2], LI Tianrong[3]

（1. *Guizhou Phosphate Chemical Group Co., Ltd., Guiyang* 550000, *China*;
2. *State Key Laboratory of Green and Efficient Development of Phosphorus Resources, Guiyang* 550016, *China*;
3. *Yunnan Chuangsen Environmental Protection Technology Co., Ltd., Kunming* 650106, *China*）

Abstract: Phosphate rock resources are characterized by a high proportion of poor-quality ores and a scarcity of rich ores in China. Over 90% of the ore is of medium-low grade. The traditional wet-process phosphoric acid production method generates heavy environmental loads from phosphogypsum, while the electric-thermal process faces significant challenges in terms of energy consumption. This article presents the current research status, technical bottlenecks, and development history of mainstream and cutting-edge phosphate rock processing technologies, including wet-process phosphoric acid, electric-thermal process phosphoric acid, kiln process phosphoric acid, molten-state reduction, and fluidized-bed reduction. The article focuses on analyzing the theoretical feasibility of the kiln process phosphoric acid from a thermodynamic perspective, delving into the core problems such as P_2O_5 reabsorption and coking encountered during its industrialization process, and proposing a coupling method of a cement industrial suspension preheater for preheating the powder and liquid carbon reduction thermal process phosphoric acid. This method utilizes the suspension preheating technology to rapidly heat the powder to 700 - 800 ℃, and then melts it into a flowable liquid at 1 400 - 1 500 ℃ in the melting furnace. The liquid passes through a hot carbon fixed-bed reactor to achieve phosphorus reduction and oxidation to produce phosphoric acid. By effectively isolating the reaction zone, it ensures efficient heat transfer from the oxidation reaction to the liquid-solid carbon reduction process, effectively avoiding the shortcomings of traditional technologies. Finally, in combination with domestic and international research progress, the application prospects of this technology in deepening the reaction mechanism, developing key equipment, and multi-product production mode are presented.

Key words: medium-low grade phosphate rock; thermal process phosphoric acid; kiln process phosphoric acid; suspension preheating; carbothermal reduction; coupling process

收稿日期:2026-02-26

作者简介:冯启义（1976— ），男，贵州镇宁人，工程师，长期从事磷石膏、黄磷炉渣等固废综合利用工作。

通信作者:何银铃（1999— ），女，贵州思南人，硕士，助理工程师，主要从事磷石膏综合利用技术研发工作。

0 引言

磷资源是现代工业与现代农业的基石，自然界中的磷矿主要以氟磷灰石（$Ca_5(PO_4)_3F$）形式存在，此外还伴有少量氯磷灰石、羟基磷灰石等。其中，氟磷灰石因储量丰富、分布广泛，成为工业利用的主要原料。磷资源的稳定供应直接关系国家粮食安全，全球80%以上的磷矿用于生产磷肥，同时其在电子级材料、生物医药等高端领域的应用日益广泛，战略地位不断凸显[1]。据美国地质调查局（USGS）统计，全球磷矿储量分布极不均衡，摩洛哥等国拥有丰富的高品位资源，而我国虽然磷矿储量约36.9亿t，但中低品位矿占比超过90%，平均品位$w(P_2O_5)$仅17%，远低于摩洛哥（33%）和美国（30%）[2-3]。随着高品位磷矿资源逐步枯竭，如何高效、清洁地利用中低品位磷矿已成为我国磷化工行业可持续发展的核心难题[4]。Cordell等[5]指出，全球磷资源开采量已接近峰值，若不开发高效替代工艺，易开采的高品位磷矿将在未来50～80年内枯竭。加之全球“双碳”目标推进，传统磷矿加工工艺的高能耗、高排放问题日益凸显，亟须开发低能耗、低污染的清洁生产技术。目前，工业磷酸生产主要采用湿法和热法两大类工艺。湿法磷酸技术成熟、产能大，占全球磷酸总产量的85%以上，但其对矿石品位和杂质含量敏感，中低品位磷矿需选矿富集后才可应用，且每生产P_2O_5 1 t副产磷石膏4.5～5.5 t，环境压力巨大[6]。电热法磷酸产品纯度高，但生产黄磷1 t需耗电13 000～15 000 kW·h，能耗极高，成本受电力价格严重制约[7]。因此，开发适应中低品位磷矿、低能耗、低排放的清洁生产技术，是当前化工冶金领域的研究热点。本文旨在梳理现有技术脉络，重点介绍一种结合新型干法水泥技术的碳热还原耦合新工艺，为中低品位磷矿资源化利用提供新思路。

1 传统磷矿加工技术概述

1.1 湿法磷酸工艺

湿法磷酸是用无机酸（主要是硫酸）分解磷矿，经过滤、浓缩、净化等工序制得磷酸的方法，最早于1852年由英国化学家提出，经过近170年发展，已形成成熟工业体系。目前全球85%以上的磷酸采用湿法生产，我国湿法磷酸产量占全国磷酸总产量的70%左右，其核心优势在于产能规模大，单套装置产能可达50万t/a，产品综合能耗800～1 200 kW·h/t，远低于电热法，技术成熟、操作稳定，可实现连续自动化生产[8]。然而，湿法工艺对原料适应性较差，中低品位磷矿含大量SiO_2、Al_2O_3等杂质，直接酸解会增加酸耗、降低磷酸收率；中低品位磷矿需经选矿富集，且生产的磷酸浓度低、杂质多，浓缩净化流程长[9]。更为严峻的是，磷石膏的大规模堆存带来了严重的环境风险，其综合利用仍是世界性难题[6,10]。Tayibi等[11]详细论述了磷石膏中重金属和放射性元素带来的环境风险，指出其限制了磷石膏在建材领域的广泛应用。

1.2 电热法磷酸工艺

电热法磷酸（热法磷酸）的核心是将磷矿、硅石和焦炭在1 300～1 500 ℃高温下熔融还原制得黄磷（P_4），再经燃烧氧化、水合吸收制得磷酸[12]。该工艺于20世纪初实现工业化，目前全球产量约占磷酸总产量的15%，我国占比约20%，主要用于生产高纯度工业级、食品级和电子级磷酸。其主反应方程式为：

$$4Ca_5(PO_4)_3F(s)+21SiO_2(s)+30C(s)\longrightarrow 3P_4(g)+20CaSiO_3(s)+SiF_4(g)+30CO(g)。\quad(1)$$

该工艺产品纯度高，精黄磷燃烧氧化后制得的磷酸纯度可达98%以上，且对磷矿品位要求较低，可处理品位$w(P_2O_5)$ ≥15%的中低品位磷矿，无须复杂选矿，不产生磷石膏。然而，电热法磷酸电能消耗巨大，且碳排放强度高，在经济性与环保性上存在明显短板[7]。在能源紧张的背景下，寻求替代热法工艺的研究从未停止。

2 窑法磷酸技术研究进展

为利用磷氧化反应释放的巨大热量来补偿磷矿还原所需吸收的热量，实现自热平衡，窑法磷酸概念应运而生。其核心思想是在同一反应器内耦合磷矿的还原与磷的氧化反应，兼具湿法低能耗和电热法高纯度优势。

2.1 热力学基础与技术起源

窑法磷酸的理论基础建立在精确的热力学计算之上。研究表明，磷氧化反应（$P_4+5O_2=\!=\!=2P_2O_5$，$\triangle H=-2.56\times10^4$ kJ/kg）与CO燃烧反应（$CO+1/2O_2=\!=\!=CO_2$，$\triangle H=-2.26\times10^4$ kJ/kg）的合计放热量约为磷矿还原反应吸热量（2.79×10^4 kJ/kg）的1.73倍[13]。理论上，若两种反应同时进行，系统可自热而有余，这构成了窑法磷酸节能的理论基础[14]。

窑法磷酸技术研究起源于20世纪30年代，1937年美国出现首个相关专利，但因对反应机制认识不足，未解决反应区隔离、P_2O_5反吸等问题，未能实现工业化应用。20世纪70年代后，该技术再次受到关注，美国西方石油公司（ORC）于1982

年开展KPA工艺中间试验，采用内径0.8 m、长度9 m的回转窑，在1 200～1 300 ℃下反应。但试验中出现严重问题：P_2O_5反吸导致磷收率仅30%～60%，回转窑结圈破坏热工制度，反应区隔离困难导致还原剂过早氧化，最终试验于1985年终止[15]。这一教训表明，简单的空间耦合难以实现工艺稳定运行，必须突破核心技术瓶颈。

2.2　国内技术探索与瓶颈

我国对窑法磷酸的研究始于20世纪80年代，国内高校、科研院所和企业开展了大量探索，取得一系列阶段性成果。邱礼有团队系统研究磷矿碳热还原规律，提出“回转窑碳热还原–氧化耦合制磷酸”思路，实验中磷还原率达85%以上，还深入研究P_2O_5反吸机制，提出通过控制温度、优化配比减少反吸反应[13]；江善襄提出了隧道窑法方案，并确定优化工艺条件，磷还原率达到88%以上[16]；长沙矿冶研究院开发了“双层冷固复合球团”技术，并在湖北保康建成了10 kt/a试验装置[17]。此外，武汉工程大学、贵州大学、云南磷化集团有限公司等也开展相关研究，但所有中试装置均未能实现连续稳定工业化运行，核心技术瓶颈主要有3点。

（1）P_2O_5反吸反应：P_2O_5反吸反应难以控制，还原生成的P_2O_5气体与未反应的磷矿、CaO接触，逆向生成稳定的磷酸钙，导致磷收率大幅度下降[18]。气固逆流接触是主要原因，现有解决方案均未能彻底解决该问题，磷收率难以稳定在85%以上。

（2）结圈与堵料：反应器内固相物料在高温下软化、熔融，与粉尘黏附在器壁形成结圈，破坏热工制度，导致反应温度不均、物料流动不畅，甚至堵料，需定期停窑清理[19]。相关研究表明，结圈是回转窑处理含CaO物料的通病，目前尚无有效解决方法[20]。

（3）还原与氧化反应隔离困难：窑法需在同一空间内实现还原性与氧化性两种气氛，现有包裹法、分段反应法难以完全隔离，导致还原剂碳过早氧化，降低还原效率，且氧化反应热量无法高效传递至还原区，无法实现自热平衡[21]。

3　新型熔态还原与流化床还原工艺探索

传统窑法磷酸采用固相反应，存在传质传热效率低、易结圈、反应区隔离困难等问题，熔态还原与流化床还原工艺通过改变反应状态，强化传质传热，为中低品位磷矿利用提供了新思路，成为当前研究热点。

3.1　熔态还原工艺

熔态还原工艺借鉴炼铁熔融还原技术，将磷矿、焦炭和助熔剂在高温下熔融，使还原反应在熔融态下进行，具有传质传热效率高、反应速率快、磷收率高、不易结圈等优势，从根本上解决了结圈问题。中国科学院过程工程研究所（原化冶所）借鉴炼铁熔融还原技术，提出了在反射炉或专用反应器中实现磷矿熔态还原的工艺[22]。郭占成等[23]提出“一段法熔融还原热法磷酸新工艺”，通过熔池下部喷吹煤粉和氧气、上部喷吹氧气的方式试图实现反应耦合。熔态反应改善了传质条件，但反应器内衬材料耐高温熔体侵蚀、气液两相高效分离等工程问题亟待解决[24]。李茜等[25]深入分析熔态还原的热力学和动力学，发现熔池温度控制至关重要：温度过高会增加P_4气体在炉渣中的溶解损失，降低磷收率；温度过低则导致物料熔融不充分，反应速率减慢。

3.2　流化床还原工艺

流化床还原工艺利用流化床反应器的优异传热传质性能。武汉工程大学吴元欣团队在小型流化床中研究发现，在1 250 ℃、$n(Si)/n(Ca)$为3.0条件下，使磷矿粉、焦炭粉在流化状态下与热气流充分接触，发生碳热还原反应，具有物料混合均匀、不易结圈、反应速率快等优势，且反应器结构简单、操作灵活，适合大规模工业化生产[19, 26]。国外研究也表明，流化床在处理细颗粒矿物方面具有独特优势，能够强化气固接触。然而，高温流化床的颗粒团聚、失流以及产品气（P_4、CO）的快速收集等问题是实现工业放大的关键挑战[27]。

4　碳热还原磷矿耦合工艺技术创新

针对上述技术痛点，本研究团队基于熟练掌握的水泥工业悬浮预热技术，结合电炉法制黄磷工艺成熟可靠的优点，创新性地提出了碳热还原磷矿制热法磷酸的耦合工艺。此方法利用成熟、高效的悬浮态预热技术实现物料快速预热与熔融预处理，再通过液态碳热还原制磷并氧化制得磷酸。其技术突破在于实现了液态碳热还原区与氧化反应放热区的有效物理隔离，并确保了氧化反应向液态碳热还原区传递热量的效率和热量控制，有效规避了传统技术缺陷。

4.1　工艺原理与技术优势

该碳热还原磷矿耦合工艺的核心创新点，是将新型干法水泥生产中的悬浮预热器引入磷矿处理流程，突破了传统磷矿加工与水泥生产的行业壁垒，

实现了跨领域技术融合。新型干法水泥生产中的悬浮预热技术，具有传热传质效率高、能耗低、操作稳定等优势，已在水泥行业实现大规模工业化应用，技术成熟、可靠。将该技术移植至磷矿碳热还原流程，能够有效解决传统工艺传质传热效率低、能耗高、易结圈等问题。

在悬浮预热阶段，磷矿粉、焦炭粉（还原剂）和助熔剂按一定比例混合后，送入悬浮预热器中，与来自氧化区和尾气回收系统的热气流充分接触。由于粉料在悬浮状态下分散于热气流中，其传热面积是传统堆积状态的2 390倍，传热系数提高13～23倍[27]，传热效率大幅度提升，仅需2～3 s即可将物料从常温加热至700～800 ℃，快速完成物料的脱水、脱碳、预热等预处理工序，显著提高物料的反应活性，为后续的熔融还原反应奠定坚实基础，充分体现了悬浮态传热的工程优势[28]。

该耦合工艺的完整工艺流程主要包括4个阶段，形成闭环式生产体系：一是磷矿破碎阶段。将中低品位磷矿破碎、磨矿至0.074～0.150 mm（100～200目），去除大块杂质，与焦炭粉、助熔剂按比例混合均匀，制备成合格的原料粉料。二是悬浮预热阶段，原料粉料送入悬浮预热器，与热气流充分接触，快速预热至700～800 ℃，完成预处理。三是熔融还原与氧化制酸阶段，预热后的物料进入熔融炉，在1 400～1 500 ℃的高温下完全熔化，随后自流进入液固反应槽，与碳还原剂发生碳热还原反应，生成P_4和CO气体；生成的P_4和CO气体进入独立的氧化区，与空气充分接触燃烧氧化，释放大量热量，热量回馈给熔融炉和悬浮预热器，维持系统自热平衡；燃烧生成的含P_2O_5高温气体，经冷却、水合吸收制得磷酸产品。四是余热回收阶段，氧化制酸后的尾气（温度300～400 ℃）返回悬浮预热器，用于预热原料粉料，实现能量梯级利用，进一步降低能耗。

4.2 核心突破点

（1）规避P_2O_5反吸：针对传统窑法P_2O_5反吸导致磷收率低的核心痛点，该工艺通过创新的物理结构设计，实现了还原区与氧化区的有效隔离[29]。在工艺设计中，还原反应（生成P_4和CO）在液固反应槽中进行，氧化反应（P_4和CO燃烧）在独立的氧化区中进行，两个反应区域完全分离，避免了P_2O_5气体与未反应的磷矿、CaO等固相物料接触；同时，悬浮预热阶段仅进行物料预热，预热段的热气流中不含P_2O_5，从源头避免了预热过程中反吸反应的发生，彻底解决了P_2O_5反吸难题。通过该隔离结构的设计，磷收率稳定在90%以上，远高于传统窑法[29]。

（2）消除结圈隐患：针对传统窑法、固相还原工艺结圈严重的问题，该工艺创新采用“悬浮态预热+熔融态还原”的反应模式，从根本上消除了结圈形成的条件[30]。在悬浮预热阶段，物料以细粉悬浮状态存在，均匀分散于热气流中，避免了局部过热导致的物料软化黏壁；在熔融还原阶段，物料完全呈液态，不存在固相软化的阶段，不会出现物料黏附在反应器壁上形成结圈的现象。通过该模式，工艺可实现长期连续稳定运行，无需定期停窑清理，大幅度提升生产效率，降低设备维护成本。

（3）系统热效率高：突破传统工艺热量利用不充分的局限，构建了多环节、全流程的热量回收利用体系[31]。一方面，还原反应生成的P_4和CO气体在氧化区燃烧，释放大量热量，这些热量直接回馈至熔融炉，用于物料熔融和还原反应，补偿还原反应所需的吸热，实现系统自热平衡，无需额外补充热源；另一方面，氧化制酸后的尾气（温度300～400 ℃）返回悬浮预热器，用于预热原料粉料，充分回收尾气中的显热，实现能量梯级利用，符合过程工业节能降耗的基本原则。与传统电热法相比，该工艺的能耗降低40%～50%，显著提升了工艺的经济性。

（4）适应低品位矿：针对传统工艺（湿法需选矿、窑法需成球）对中低品位磷矿适应性差、预处理成本高的问题，直接利用$w(P_2O_5)\geqslant12\%$的中低品位磷矿经破碎、磨矿后，送入悬浮预热器进行预处理[30]，大幅度降低了原料预处理成本，同时解决了中低品位磷矿资源化利用的核心痛点，拓展了磷矿资源的利用范围，缓解了高品位磷矿短缺的压力。

5 结论与展望

磷矿资源的高效清洁利用，尤其是中低品位矿的增值转化，是我国磷化工产业发展的必然选择。传统热法磷酸工艺成熟但能耗高，湿法磷酸工艺对资源品质要求高且环境负担重；窑法磷酸理论优势突出，但因P_2O_5反吸、结圈等瓶颈，长期未能实现工业化；熔态还原与流化床还原为过程强化提供了新思路，但尚处于实验室或中试研究阶段。

碳热还原磷矿耦合工艺通过移植成熟的水泥工业悬浮预热技术，创新设计反应器内反应区的隔离与耦合，为破解窑法磷酸工业化难题提供了系统性解决方案，兼具低能耗、环境友好、原料适应性强

等优势，具有广阔的工业化应用前景。结合国内外研究进展，未来研究应重点关注以下4个方面。

（1）反应机制深化：结合国际先进的高温在线检测手段（如激光Raman光谱、原位X射线衍射等），深入探究熔融状态下磷矿碳热还原的反应动力学、热力学特性及杂质（如SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3）的行为规律[32]，明确杂质对还原反应、P_2O_5反吸反应的影响机制，为工艺参数优化、原料预处理方案改进提供理论支撑，进一步提升磷收率和产品质量。

（2）关键装备研发：重点开发耐高温、耐熔体侵蚀与冲刷的反应器内衬材料，借鉴化工冶金领域的流场模拟技术，优化熔融炉、悬浮预热器等核心装备的结构设计[33]，降低设备投资和维护成本；同时，开发高效的气液、气固分离设备，解决熔态还原和耦合工艺中产品气分离困难的问题，提升产品质量，消除安全隐患，推动技术工程化落地。

（3）多联产模式：探索碳热还原磷矿耦合工艺与氟回收、炉渣资源化利用技术的耦合，构建“磷-氟-渣”全资源利用的绿色产业链[34-35]。例如，将反应过程中生成的SiF_4气体回收，制备氟硅酸钠、氢氟酸等产品；将熔融炉渣用于生产水泥、建筑材料等，实现磷矿资源的全元素利用，提升资源利用率，降低环境负荷。在相关研究中也强调了磷矿加工过程中全资源利用的重要性，认为这是实现磷化工产业绿色可持续发展的关键[36]。

（4）智能化控制：引入人工智能、大数据、物联网等先进技术，构建碳热还原磷矿耦合工艺的智能化控制系统[37]。通过在线监测反应温度、压力、物料组分等关键参数，利用人工智能算法对工艺参数进行实时优化和精确控制，提升系统运行的稳定性和生产效率；同时，实现设备运行状态的在线监测和故障预警，降低设备维护成本，推动磷化工产业向智能化、数字化方向转型升级，助力“双碳”目标实现。

[参考文献]

[1] 张亮，杨卉芃，冯安生，等.全球磷矿资源开发利用现状及市场分析[J].矿产保护与利用，2017(5)：105-112.
Zhang Liang, Yang Huipeng, Feng Ansheng, et al. Study on general situation and analysis of supply and demand of global phosphate resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(5): 105-112.

[2] 李士刚，张广银.中低品位磷矿综合利用研究进展[J].化肥工业，2016，43(6)：9-11.
Li Shigang, Zhang Guangyin.Research Progress of Comprehensive Utilization of Middle-Low Grade Phosphate Rocks[J]. Chemical Fertilizer Industry, 2016, 43(6): 9-11.

[3] 鄢正华.我国磷矿资源开发利用综述[J].矿冶，2011，20(3)：21-25.
Yan Zhenghua. Review of development and utilization of phosphate resources in China[J]. Mining & Metallurgy, 2011, 20(3): 21-25.

[4] 董苏影，田馨，刘润哲，等.中低品位磷矿提磷与活化利用研究进展[J].生态产业科学与磷氟工程，2025，40(10)：93-99.
Dong Suying, Tian Xin, Liu Runzhe, et al. Research advances of phosphorus extraction and activation utilization of medium and low-grade phosphate rock[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(10): 93-99.

[5] Cordell D, Drangert J O, White S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought[J]. Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions, 2009, 19(2): 292-305.

[6] 廖莹.论磷石膏的综合利用现状及发展方向[J].化工设计，2018，28(4)：27-29，21.
Liao Ying. Discussion on comprehensive utilization status and development direction of phosphogypsum [J]. Chemical Engineering Design, 2018, 28(4): 27-29, 21.

[7] 陈善继.中国黄磷生产现状与消费途径[J].化工进展，2002(10)：776-778，792.
Chen Shanji. The current production status and consumption ways of phosphorus in China[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002(10): 776-778, 792.

[8] 杨培发，陈军民，陈志华.我国湿法磷酸生产技术对比[J].磷肥与复肥，2020，35(1)：24-26.
Yang Peifa, Chen Junmin, Chen Zhihua. Comparison of WPA production technology in China[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(1): 24-26.

[9] 丁威，包申旭，辛椿福，等.中低品位磷矿制备湿法磷酸及净化技术研究进展[J].化工进展，2025，44(4)：2274-2284.
Ding Wei, Bao Shenxu, Xin Chunfu, et al. Research progress on preparation and purification technology ofwet-process phosphoric acid from middle-low-grade phosphorus ore[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(4): 2274-2284.

[10] 许金辉，邵龙义，侯海海，等.磷石膏综合利用背景下的环境影响研究现状[J].矿业科学学报，2023，8(1)：115-126.
Xu Jinhui, Shao Longyi, Hou Haihai, et al. Review of environmental impact of comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2023, 8(1): 115-126.

[11] Tayibi H, Choura M, López F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2377-2386.

[12] 蒲勇，张卫红.我国工业磷酸生产工艺选择概要[J].硫磷设计与粉体工程，2012(1)：27-29，26.
Pu Yong, Zhang Weihong. Summary of production process selection for industrial phosphoric acid in China[J]. S P & BMH Related Engineering, 2012(1): 27-29, 26.

[13] 邱礼有，杨广荣，刘声扬，等.窑法制磷酸中磷矿热炭还原的试验[J].化肥工业，1992(4)：17-20，34.

[14] 江善襄.我国窑法磷酸研究的新进展[J].化工进展，1992(5)：42-46.

[15] Zheng Guangya, Xia Jupei, Chen Zhengjie. Overview of current

phosphoric acid production processes and a new idea of kiln method[J]. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2021, 18(3): 328-338.

[16] 江善襄.发展窑法磷酸为什么要用隧道窑法[J].磷肥与复肥, 1994,13(4):15-18.

[17] 薛生晖.回转窑法磷酸制备新工艺的研究现状和前景[J].矿冶工程,1995(4):48-51.
Xue Shenghui. The present status and prospect of the new processes for producing phosphoric acid in a rotary kiln [J]. Mining and Metallurgical Engineering,1995(4):48-51.

[18] 吕莉,梁斌,刘强,等.窑法磷酸中磷酸钙对P_2O_5反吸过程[J].化工学报,2016,67(10):4399-4405.
Lü Li, Liang Bin, Liu Qiang, et al. Reactions between P_2O_5 and calcium phosphate in kiln phosphoric acid [J]. CIESC Journal, 2016,67(10):4399-4405.

[19] 潘建,田宏宇,朱德庆,等.回转窑结圈形成机理及应对措施的研究进展[J].钢铁,2020,55(7):13-22.
Pan Jian, Tian Hongyu, Zhu Deqing, et al. Research progress of ringing formation mechanisms in rotary-kiln and its response measures[J]. Iron and Steel,2020,55(7):13-22.

[20] Boateng AA. Rotary kilns: Transport phenomena and transport processes[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008.

[21] 江善襄.提高窑法磷酸还原率的探讨(续)[J].磷肥与复肥, 1995,10(2):10-15,80.

[22] 鲍晓军,袁孝惇.反射炉熔态还原磷矿石的热过程[J].化学反应工程与工艺,1988(2):94-100.
Bao Xiaojun, Yuan Xiaodun. Heat transfer in a reverberatory furnace for the smelting reduction of phosphorus ore[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology,1988(2):94-100.

[23] 郭占成,杨学民,王大光,等.关于开展一段法熔融还原热法磷酸新工艺研究的建议[J].化工进展,1995(1):37-41.

[24] 王树民,李振育,袁孝惇.8M3高炉炼磷试验总结[J].化工冶金,1982(2):1-28.

[25] 李茜,胡彪,吴元欣,等.熔融法还原中低品位磷矿的工艺及动力学[J].高校化学工程学报,2014,28(4):905-910.
Li Xi, Hu Biao, Wu Yuanxin, et al. Process parameters and kinetics of smelting reduction technology for low-grade phosphate ore reduction [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities,2014,28(4):905-910.

[26] 桂坤.中低品位磷矿流态化还原工艺研究[D].武汉:武汉工程大学,2014.
Gui Kun. Study on fluidization reduction of medium and low grade phosphate ore[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2014.

[27] 黄文熙,王谢,徐贤进,等.论悬浮沸腾态的传热[J].水泥,1982(2):2-7.

[28] 骆碧伟.中低品位磷矿碳热还原工艺优化研究[D].武汉:武汉工程大学,2020.
Luo Biwei. Study on optimization of carbothermal reduction process formedium-low grade phosphate rock [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology,2020.

[29] 孙国超,李燕凤,袁圣娟.窑法磷酸工业生产评述[J].化肥工业,2019,46(3):10-15,51.
Sun Guochao, Li Yanfeng, Yuan Shengjuan. Review of Industrial Production of Kiln Process Phosphoric Acid [J]. Chemical Fertilizer Industry,2019,46(3):10-15,51.

[30] 何燕君.窑法磷酸中磷矿碳热还原熔融特性及动力学研究[D].成都:四川大学,2022.
He Yanjun. Study on the melting characteristics and the reation kinetics of phosphate ore reduction by carbon in kiln process[D]. Chengdu: Sichuan University,2022.

[31] 李会泉,张文娟,贺雷,等.磷资源清洁高效利用技术前沿分析与耦合法湿法磷酸新工艺概述[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(6):28-32.
Li Huiquan, Zhang Wenjuan, He Lei, et al. Analysis of the frontiers in clean and efficient utilization technology of phosphorus resources and overview of the new coupling process of WPA [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2024,39(6):28-32.

[32] 李贤粉,武庆慧,吕晓东,等.SiO_2/CaO比对中低品位磷矿真空碳热还原的影响[J].真空科学与技术学报,2021,41(7):687-693.
Li Xianfen, Wu Qinghui, Lv Xiaodong, et al. Effect of SiO_2/CaO ratio on thermal carbon reduction of low-grade phosphate ore in low vacuum [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology,2021,41(7):687-693.

[33] 李天荣,刘骁.预分解窑分解磷石膏制硫酸联产水泥新技术[J].云南化工,2024,51(3):120-123.
Li Tianrong, Liu Xiao. New technology for producing sulfuric acid and cement through pre decomposition kiln decomposition of phosphogypsum [J]. Yunnan Chemical Technology, 2024, 51(3):120-123.

[34] 黄忠,何宾宾,张险峰,等.磷化工体系中氟资源回收工艺的系统协同与集成优化研究综述[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(8):70-74.
Huang Zhong, He Binbin, Zhang Xianfeng, et al. System collaboration and integrated optimization of fluorine resource recovery processfrom phosphorus industry processes [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025, 40(8):70-74.

[35] 刘帅杰.磷氟耦合产业园发展浅析[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(12):69-73,121.
Liu Shuaijie. Analysis of development of phosphorus-fluorine coupling industrial parks [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(12):69-73,121.

[36] 苗俊艳,齐帅亮,侯翠红,等.磷矿资源绿色全量利用技术研究现状及突破思路[J].化学与生物工程,2024,41(5):1-8.
Miao Junyan, Qi Shuailiang, Hou Cuihong, et al. Research status and breakthrough ideas of green full utilization technology of phosphate ore resources[J]. Chemistry & Bioengineering, 2024, 41(5):1-8.

[37] 谷海明,朱道俊,张鹤,等.磷化工设备专用智能诊断服务平台“工业小郎中”应用实践[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(12):114-118.
Gu Haiming, Zhu Daojun, Zhang He, et al. Application of “Industrial Little Doctor” intelligent diagnosis platform for phosphorus chemical equipment [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(12):114-118.