典型低品位磷矿碳热还原制备黄磷工艺特性研究

国祥洲[1]，聂云祥[1]，刘文彪[2]，郎剑涛[2]，何自博[2]，袁加红[2]，马　航[2]，梅　毅[1]

（1. 昆明理工大学 化学工程学院，云南省磷化工节能与新材料重点实验室，云南省磷资源技术创新中心，云南 昆明　650500；2. 云南云天化股份有限公司研发中心，云南 昆明　650228）

［摘　要］我国高品位磷矿资源日趋枯竭，低品位磷矿已成为黄磷生产的主要原料，但其电炉碳热还原工艺存在能耗高、转化效率低等突出问题。本文以典型低品位磷矿为对象，系统开展单因素碳热还原实验，考察反应温度、酸度值、反应时间和碳过量系数对磷矿还原率的影响，并结合XRD、AFT测试等表征手段，解析原矿与还原后磷渣的物相组成和熔融特性。结果表明，各工艺参数对磷还原率的影响程度依次为：反应温度>反应时间>酸度值>碳过量系数。在反应温度1 400 ℃、酸度值0.85、碳过量系数1.05、反应时间240 min的优化条件下，磷矿还原率达98.15%。磷矿主要物相为氟磷酸钙、二氧化硅与碳酸钙，还原后磷渣以硅酸钙类矿物为主。本研究可为低品位磷矿电炉法黄磷生产的节能降耗与工艺优化提供理论指导。

［关键词］低品位磷矿；黄磷；碳热还原；还原率；工艺优化

［中图分类号］TQ126.3　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）08-0017-06

Study on process characteristics of producing yellow phosphorus through carbothermic reduction of typical low-grade phosphate rock

GUO Xiangzhou[1], NIE Yunxiang[1], LIU Wenbiao[2], LANG Jiantao[2], HE Zibo[2], YUAN Jiahong[2], MA Hang[2], MEI Yi[1]

(1. *Yunnan Technological Innovation Center of Phosphorus Resources, Yunnan Key Laboratory of Energy Conservation and New Materials in Phosphorus Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming* 650500, *China;* 2. *R & D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming* 650228, *China)*

Abstract: High-grade phosphate rock resources in China are gradually being exhausted, and low-grade phosphate rock has emerged as the primary raw material for yellow phosphorus production. Nevertheless, the carbothermic reduction process in electric furnaces is plagued by significant challenges, including high energy consumption and low conversion efficiency. This study centers on the low-grade phosphate rock, and systematically carries out single-factor carbothermic reduction experiments. It investigates the impacts of reaction temperature, acidity value, reaction time, and carbon excess coefficient on the reduction efficiency of phosphate rock. By employing characterization techniques such as XRD and AFT testing, the phase composition and melting properties of both the raw rock and the reaction slag are thoroughly analyzed. The results indicate that the influence of various process parameters on the reduction efficiency is ranked in descending order as follows: reaction temperature, reaction time, acidity value, and carbon excess coefficient. Under the optimized conditions of reaction temperature of 1 400 ℃, acidity value of 0.85, carbon excess coefficient of 1.05 and reaction time of 240 minutes, the reduction efficiency of phosphate rock can achieve 98.15%. The predominant phases in phosphate rock are calcium fluorophosphate, silicon dioxide, and calcium carbonate, whereas the reduced phosphate slag primarily consists of calcium silicate minerals. This research offers theoretical insights for enhancing energy efficiency, reducing consumption, and optimizing the process in the electric furnace production of yellow phosphorus from low-grade phosphate rock.

Key words: low-grade phosphate rock; yellow phosphorus; carbothermic reduction; reduction efficiency; process optimization

收稿日期：2026-07-27

作者简介：国祥洲（2002—　），男，云南昭通人，在读硕士研究生，研究方向为磷化工节能减排。

通信作者：马　航（1981—　），男，云南昆明人，正高级工程师，研究方向为磷化工；
梅　毅（1963—　），男，云南昭通人，教授，研究方向为磷化学与化工。

基金项目：云南省基础研究计划项目（202401AT070379；202301BE070001-051）

黄磷是我国国民经济的重要支柱产业，产能约163万t，约占全球的70%，居世界首位。磷矿是黄磷的核心生产原料，也是不可再生的国家战略资源[1]。我国磷矿资源禀赋总体呈“丰而不富”的特征，平均品位$w(P_2O_5)$仅17%，远低于全球约30%的平均水平。随着每年数亿吨级的大规模开采，高品位磷矿石占比加速萎缩，发展低品位磷矿生产黄磷迫在眉睫。

电炉法是目前工业制备黄磷的唯一工艺，其原理是以磷矿石为原料、硅石为助熔剂、焦炭为还原剂，在约1 400 ℃高温下进行碳热还原反应，生成的磷蒸气经洗涤冷却后精制得到黄磷。然而，电炉法生产黄磷是典型的高能耗产业，每吨黄磷的电炉电耗在13 000～16 000 kW·h[2-3]。在此背景下，研究者们围绕磷矿碳热还原制备黄磷的关键影响因素和还原过程调控展开研究，旨在实现节能降耗与工艺优化。栗艳锋等[4]采用纯矿物配比的方法，研究了$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$–SiO_2–Fe_2O_3–C体系中二氧化硅含量、氧化铁含量、碳用量、还原时间和还原温度对氟磷灰石还原度的影响。结果表明，该体系中SiO_2与$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$的最佳质量比为1.8，Fe_2O_3与$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$的最佳质量比为2.2，最佳C、O摩尔比为2.0；增加还原温度和延长还原时间均有利于氟磷灰石还原反应的进行。在最佳反应物用量条件下，氟磷灰石深度还原的活化能为282.748 kJ/mol。何燕君等[5]采用4因素5水平正交实验，考察了工艺参数对磷矿反应还原率的影响，各因素影响程度由大到小依次为：反应温度、碳过量系数、反应时间、硅钙物质的量之比。在反应温度为1 300 ℃、碳过量系数为2.6、反应时间为1.5 h、硅钙物质的量之比为1.5的条件下，还原率可达到最高值94.27%。曹任飞等[6]研究了碱金属碳酸盐K_2CO_3、Na_2CO_3对磷矿还原反应的影响，结果表明，在1 300 ℃、50 min条件下，添加K_2CO_3、Na_2CO_3可促进磷矿的碳热还原反应，但掺杂物仅促进了反应进度，并未改变反应历程或生成新的物相。李利平等[7]开展了高钙配方还原低品位磷矿及残渣活性的研究。结果表明，钙硅比、温度、氮气流量对还原率影响较大。磷矿的初始还原温度约为1 100 ℃，1 200～1 250 ℃时磷矿被大量还原。在钙硅物质的量之比为2.0、碳过剩系数为1.4、氮气流量为700 mL/min、1 300 ℃保温210 min的还原工艺下，磷矿还原率可达94%以上。李艳等[8]采用响应面法对中低品位磷矿碳热还原工艺进行了优化。结果表明，反应时间与碳过量系数之间存在明显的交互作用。1 250 ℃下的优化工艺条件为：反应时间144 min、碳过量系数2.28、硅钙物质的量比2.7，磷矿还原率可达95.22%。Luo等[9]通过响应面法优化中低品位磷矿碳热还原工艺，得出最佳条件为反应时间92 min、反应温度1 340 ℃、碳过剩系数1.27、硅钙摩尔比1.28、磷岩粒径75～106 μm。在此条件下，磷矿还原率可达96.88%。综上，反应温度是影响磷矿还原率的最关键因素，碳用量和硅钙比是重要的调控参数，助剂添加具有促进还原的潜力。然而，现有研究多基于特定矿石体系或纯矿物配比开展，各研究因磷矿来源不同、杂质成分差异，所得优化工艺参数存在较大离散性。

本文基于当前电炉法生产黄磷的特征，开展典型低品位磷矿的碳热还原特性及其工艺优化研究，对于推动低品位磷矿的高效开发利用、黄磷生产的节能降耗以及磷化工产业的绿色低碳转型，均具有重要的理论指导意义和工程应用价值。

1 实验部分

1.1 实验原料与分析试剂

本文研究所用的磷矿为川南碳酸盐型磷矿；硅石和焦炭来源于云南地区。实验所用的化学试剂均为分析纯，其中柠檬酸、钼酸钠、喹啉购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；盐酸、硝酸购自成都市科隆化学品有限公司；氢氧化钠购自南京化学试剂股份有限公司；氢氧化钾购自天津市科密欧化学试剂有限公司；三乙醇胺购自陕西盘龙翊海医药有限公司；乙二胺四乙酸二钠购自济南汇丰达化工有限公司；糊精购自广州和为医药科技有限公司；氯化钾购自北京康普汇维科技有限公司；氟化钾购自廊坊鹏彩精细化工有限公司。

1.2 实验设计

磷矿碳热还原总化学反应方程式为：$Ca_5(PO_4)_3F + C + SiO_2 \longrightarrow Ca_xSiO_y + P_4 + SiF_4 + CO$（$x>1$，$y>1$）。根据反应原理，将干燥后的磷矿、硅石和焦炭研磨至通过0.074 mm（200目）筛子，按一定比例混合。取一定量的物料于石墨坩埚中压实，当管式炉温度升高至目标温度后，快速将石墨坩埚放入管式炉的恒温区并开始计时。反应过程中通入高纯氩气保护。反应结束后将样品取出冷却至室温。

1.3 实验分析和表征方法

1.3.1 实验原料组成分析

磷矿中各元素含量分析：分别根据GB/T 1871.1—1995《磷矿石和磷精矿中五氧化二磷含量

的测定 磷钼酸喹啉重量法和容量法》、GB/T 1873—1995《磷矿石和磷精矿中二氧化硅含量的测定 重量法和容量法》、GB/T 1871.4—1995《磷矿石和磷精矿中氧化钙含量的测定 容量法》、GB/T 1871.5—2022《磷矿石和磷精矿中氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法和容量法》、GB/T 1871.3—1995《磷矿石和磷精矿中氧化铝含量的测定 容量法和分光光度法》、GB/T 1871.2—1995《磷矿石和磷精矿中氧化铁含量的测定 容量法和分光光度法》、GB/T 1872—1995《磷矿石和磷精矿中氟含量的测定 离子选择性电极法》、GB/T 1879—1995《磷矿石和磷精矿中氧化钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 1875—1995《磷矿石和磷精矿中灼烧失量的测定 重量法》测定磷矿中 P_2O_5、CaO、MgO、Al_2O_3、Fe_2O_3、F、K_2O、Na_2O 含量及灼失量。根据上述标准测得磷矿中的各元素含量如表1所示。

硅石元素含量分析：根据GB/T 14506—2010《硅酸盐岩石化学分析法》测定SiO_2的含量；其他元素根据SN/T 3321.1—2012《石灰石、白云石第1部分：镁、硅、铝、铁、锰和磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》测定，结果见表2。

焦炭组成含量分析：根据GB/T 2001—2013《焦炭工业分析测定方法》测定碳质还原剂中的固定碳、挥发分、灰分、水分，结果如表3所示。

表1 磷矿元素组成分析结果

Table 1 Analysis results of element composition of phosphate rock %

$w(P_2O_5)$	$w(CaO)$	$w(SiO_2)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(Al_2O_3)$	$w(MgO)$	$w(F)$	w(灼失)
23.66	40.30	22.84	1.04	0.74	1.24	2.36	8.74

表2 硅石元素组成分析结果

Table 2 Analysis results of element composition of silica stone %

$w(SiO_2)$	$w(CaO)$	$w(Al_2O_3)$	$w(MgO)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(P_2O_5)$	$w(F)$	$w(K_2O)$	$w(Na_2O)$
89	0.69	0.33	1.13	1.1	0.05	0.078	4.6	2.4

表3 焦炭分析结果

Table 3 Analysis results of coke %

$w(H_2O)$	w(灰分)	w(挥发分)	w(固定碳)
0.64	22.60	2.11	74.65

1.3.2 表征分析

X射线衍射（XRD，BRUKER-D2 Phaser型）用于样品物相分析；灰熔点（AFT，鹤壁天键TJHR—6000型）测定磷矿与磷渣的灰熔融特性。磷矿的碳热还原通常采用反应前后混合物料中的磷含量差异来表示其还原率，计算见式（1）：

$$X=\frac{w_1-w_2}{w_1}\times 100\%。\quad (1)$$

式中 w_1——反应前混合矿料中P_2O_5的总质量分数，%；

w_2——反应后残渣的P_2O_5的总质量分数，%。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对磷矿还原率的影响

基于四元酸度值（MK=($w(SiO_2)+w(Al_2O_3)$)/($w(CaO)+w(MgO)$)）为0.80、碳过量系数1.10，称取磷矿石10 g、硅石1.296 9 g和焦炭1.473 1 g混合均匀，在1 300 ~1 500 ℃温度区间开展磷矿还原实验，反应90 min后检测反应后磷渣中的磷含量，并计算磷矿还原率，实验结果如图1所示。由图1可知，随着温度从1 300 ℃升高至1 500 ℃，磷矿还原率从80.85%提升至97.23%，呈现线性增长的趋势。温度升高，磷矿中氟磷酸钙与二氧化硅反应形成硅酸钙盐，其熔化形成液相，增大了反应物的接触面积，强化传质，反应速率提高，从而促使磷矿还原率提升[10-12]。

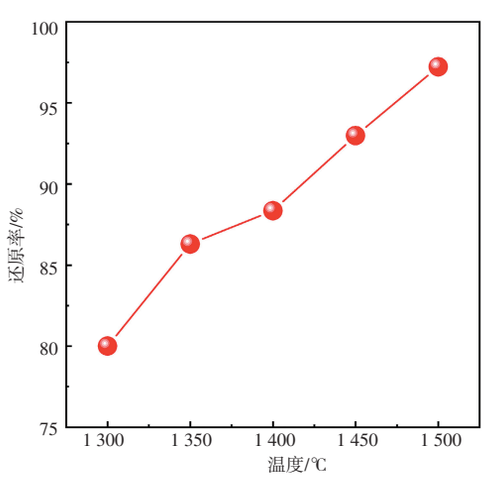

图1 反应温度对磷矿还原率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on reduction efficiency of phosphate rock

2.2 酸度值对磷矿还原率的影响

基于碳过量系数为1.10、温度1 400 ℃和反应时间90 min，称取磷矿石10 g、焦炭1.473 1 g和不同质量的硅石，考察不同四元酸度值对磷矿还原率

的影响，结果如图2所示。由图2可知，随着酸度值从0.70升高至0.95，磷矿还原率从87.94%提升至95.65%，磷矿还原率呈现先快速增加后平缓升高的趋势。酸度值能够显著影响体系熔融状态与磷矿还原反应进程及还原效率。当酸度值过低时，体系中的酸性氧化物不足，无法形成充足的低共熔相，熔体相的流动性差，导致还原速率变慢；当酸度值过高时，体系中会出现大量游离的酸性氧化物，这些高熔点的游离酸性氧化物会显著提升熔体相的黏度，阻碍碳还原剂向磷酸钙表面的扩散传质效率，同时也会阻碍还原产生的磷蒸气从熔体中逸出，导致还原率下降[9]。因此，选择酸度值0.85为较优条件。

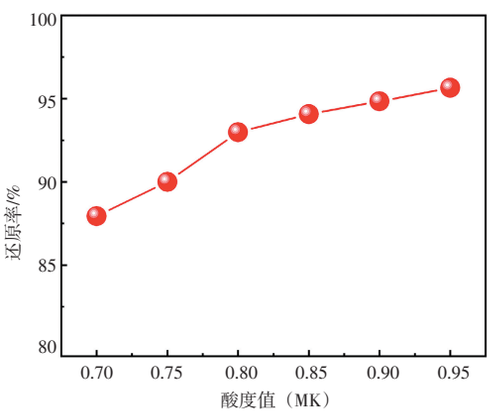

图 2　酸度值对磷矿还原率的影响

Fig. 2　Effect of acidity value on reduction efficiency of phosphate rock

2.3　反应时间对磷矿还原率的影响

基于四元酸度值0.80和碳过量系数1.10，取磷矿石 10 g、硅石 1.296 9 g和焦炭 1.473 1 g混合均匀，在1 400 ℃下开展实验，考察反应时间对磷矿反应率的影响，结果如图3所示。由图3可知，随着反应时间增加，磷矿还原率逐渐增加。反应时间从60 min延长到180 min，还原率从88.14%升高至97.60%。反应初始阶段反应物浓度高，反应速率快；随着反应时间延长，反应物逐渐减少，导致还原反应速率降低[13-14]。该结果表明，磷矿还原反应受热力学平衡制约，反应进程较为缓慢。为确保磷充分还原，还原时间需维持在3 h以上。

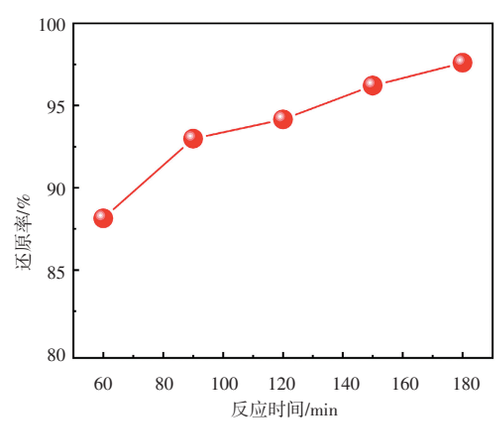

图 3　反应时间对磷矿还原率的影响

Fig. 3　Effect of reaction time on reduction efficiency of phosphate rock

2.4　碳过量系数对磷矿还原率的影响

基于四元酸度值0.80，称取磷矿石 10 g、硅石 1.296 9 g和不同质量焦炭混合均匀，在1 400 ℃下反应 90 min，考察碳过量系数对磷矿还原率的影响，结果如图4所示。由图4可知，随着碳过量系数从0.95升高至1.15，磷矿还原率从87.54%逐渐升高至93.89%。适当提高碳过量系数，有利于磷矿中的$Ca_5(PO_4)_3F$被充分还原。但系数过高会增加碳原料消耗，因此需在还原效果与原料成本间权衡。工业实践中，碳过量系数通常取1.05左右。

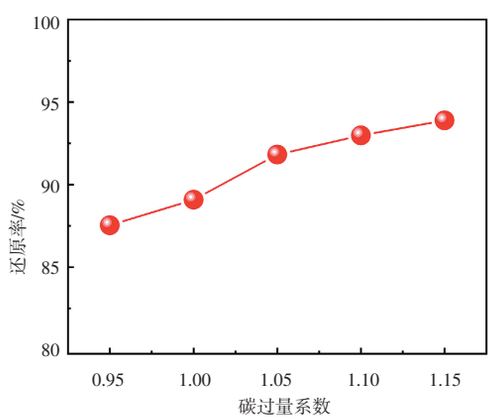

图 4　碳过量系数对磷矿还原率的影响

Fig. 4　Effect of carbon excess coefficient on reduction efficiency of phosphate rock

2.5　电炉法工业条件下磷矿还原率

基于当前电炉法生产黄磷的普遍工艺条件。设置四元酸度值0.85、碳过量系数1.05，称取磷矿石 10 g、硅石 1.544 2 g和焦炭 1.406 2 g，分别在1 400 ℃和1 450 ℃下开展实验，考察磷矿还原率差异，结果见图5。由图5可知，在1 400 ℃下反应90 min后，磷矿还原率达到94.10%；当反应时间持续至240 min时，磷矿还原率达到98.15%。当反应温度提升至1 450 ℃，反应90 min时的磷矿还原率达到95.90%；当反应时间持续至240 min时，磷矿还原率达到98.98%。1 450 ℃下的磷还原率较1 400 ℃有所提高，说明升温有利于还原进程。受磷矿中铁矿物与单质磷反应生成磷铁的副反应限制，还原率理论上无法达到100%。为确保磷尽可能充分还

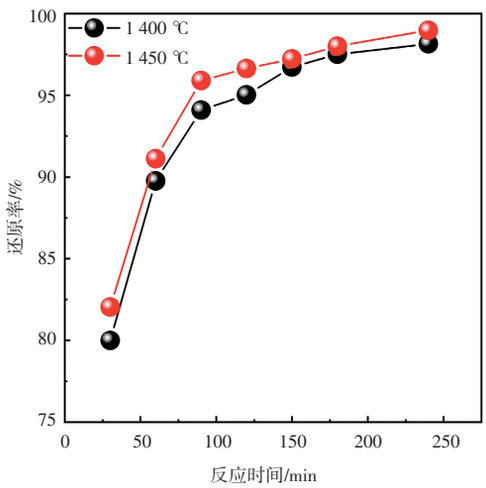

图5　磷矿还原率随反应时间的变化

Fig. 5　The variation of phosphate rock reduction efficiency over reaction time

原，需维持不低于3 h的反应时间，这一时长与当前工业排渣周期一致。

2.6　磷渣表征分析

对磷矿和还原反应后的磷渣进行XRD和AFT表征，结果分别见图6、表4、图7。由图6可知，磷矿主要由$Ca_5(PO_4)_3F$、SiO_2和$CaCO_3$组成。在1 400 ℃和1 450 ℃反应240 min后，磷渣中主要物质为硅酸钙盐。在1 400 ℃时磷渣主要以$CaSiO_3$（PDF#

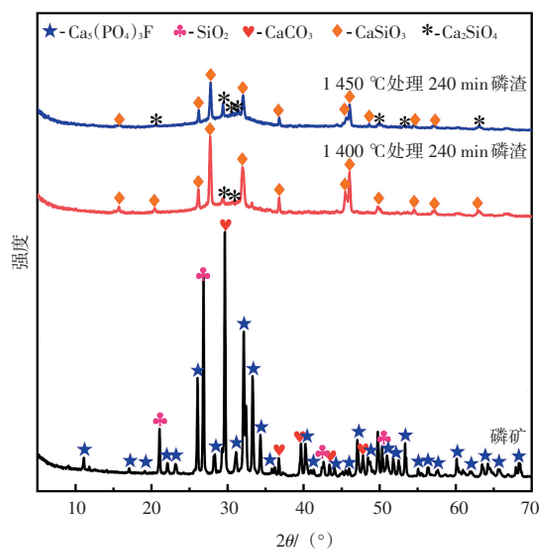

图6　磷矿和不同温度下反应后的磷渣XRD表征结果

Fig. 6　XRD characterization results of phosphate rock and slag reacted at different reaction temperatures

表4　灰熔点测试结果

Table 4　Test results of ash melting points

矿样	变形温度(DT)/℃	软化温度(ST)/℃	半球温度(HT)/℃	流动温度(FT)/℃
磷矿	1 283	1 334	1 356	1 379
磷渣(1 400 ℃)	1 231	1 250	1 266	1 283
磷渣(1 450 ℃)	1 231	1 244	1 250	1 283

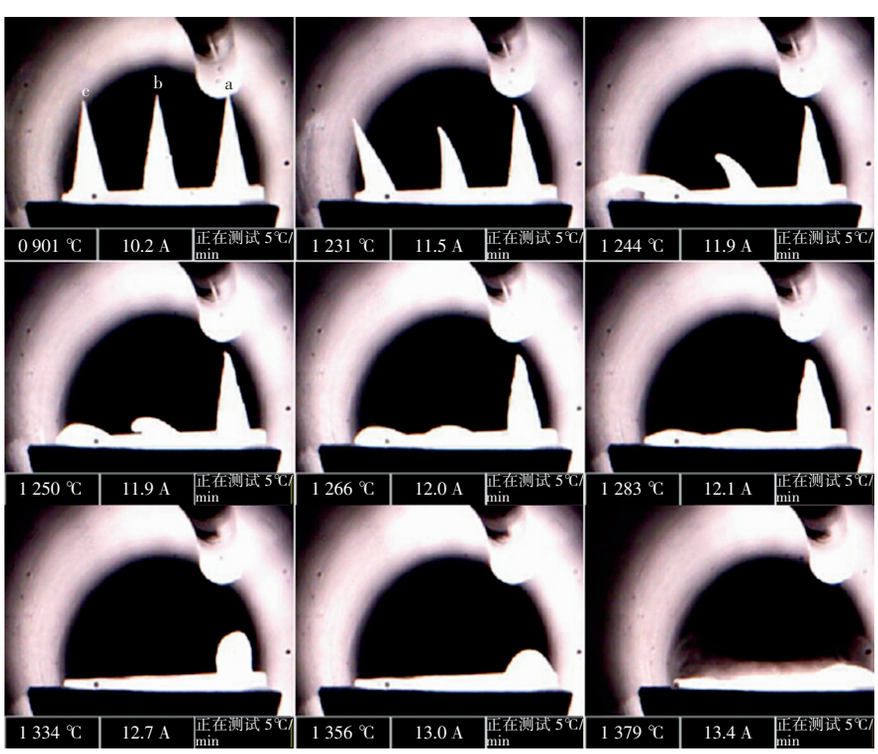

图7　灰熔点测试（（a）磷矿；（b）磷渣（1 400 ℃）；（c）磷渣（1 450 ℃））

Fig. 7　Ash melting point test results （（a） phosphate rock，（b） phosphorus slag at 1 400 ℃，（c） phosphorus slag at 1 450 ℃）

97-042-3129）存在，存在少量Ca_2SiO_4（PDF# 97-008-1095），1 450 ℃时磷渣中$CaSiO_3$的衍射峰减弱，Ca_2SiO_4衍射峰增强，这表明在更高的温度下有利于Ca_2SiO_4生成。进一步地，从表4和图7灰熔点分析可知，磷矿的变形温度、软化温度、半球温度和流动温度均高于还原反应后的磷渣，这表明在磷矿还原反应过程中，硅石中SiO_2与$Ca_5(PO_4)_3F$反应产生的$CaSiO_3$具有低熔点特性，形成液相促进磷矿还原反应。此外，1 450 ℃下反应的磷渣的软化温度和半球温度略低于1 400 ℃下的反应磷渣，这归因于Ca_2SiO_4的生成。

3 结论

本文以典型低品位磷矿为对象，研究了碳热还原制备黄磷的关键工艺参数，并分析了反应残渣，得出以下结论：

（1）低品位高硅磷矿适宜作为电炉法黄磷生产的原料。基于各工艺参数对磷矿还原率的影响程度，得出其影响顺序为：反应温度 > 反应时间 > 酸度值 > 碳过量系数。

（2）在1 400 ℃、四元酸度值0.85、碳过量系数1.05的优化工艺条件下，反应持续至240 min时，磷矿还原率可达98.15%。

（3）磷矿中氟磷酸钙与二氧化硅在高温下反应生成低熔点硅酸钙盐（以$CaSiO_3$为主），形成的液相促进了反应物间的传质与反应进程；随温度升高至1 450 ℃，磷渣中Ca_2SiO_4相增多。磷矿的变形温度（1 283 ℃）、软化温度（1 334 ℃）均显著高于反应后磷渣，表明添加的硅石助熔剂有效降低了体系熔融温度，有利于碳热还原反应的进行。

[参考文献]

[1] 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.

[2] Li Yin, Chen Zhengjie, Gen Ruixian, et al. Studies on extraction of phosphorus from phosphate ore by electric furnace with different fluxing agents[J]. Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2018,193(3):141-148.

[3] 李银，夏举佩，刘海浪，等.硅石、钾长石助熔磷矿碳热还原反应机理研究[J].高校化学工程学报，2017，31(5)：1120-1126.
Li Yin, Xia Jupei, Liu Hailang, et al. Mechanism of silica and k-feldspar as flux agents in phosphate ore carbothermal reduction [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017,31(5):1120-1126.

[4] 栗艳锋，孙永升，韩跃新，等.氟磷灰石还原的影响因素和等温动力学[J].中国有色金属学报，2020，30(2)：431-437.
Li Yanfeng, Sun Yongsheng, Han Yuexin, et al. Influencing factors and isothermal kinetics of fluorapatite reduction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020,30(2):431-437.

[5] 何燕君，郑寒笑，吕莉，等.低品位混合型磷矿的碳热还原工艺[J].无机盐工业，2021，53(11)：95-99.
He Yanjun, Zheng Hanxiao, Lü Li, et al. Carbothermal reduction process of low-grade mixed phosphate ore[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021,53(11):95-99.

[6] 曹任飞，夏举佩，李宛霖，等.碱金属碳酸盐对磷矿碳热还原反应的影响研究[J].高校化学工程学报，2018，32(3)：568-576.
Cao Renfei, Xia Jupei, Li Wanlin, et al. Effect of Alkali Metal Carbonates on Carbothermal Reduction of Phosphate Rock [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2018,32(3):568-576.

[7] 李利平，严云，胡志华，等.高钙配方还原低品位磷矿及残渣活性的研究[J].武汉理工大学学报，2014，36(7)：11-16.
Li Liping, Yan Yun, Hu Zhihua, et al. Investigation Reduction of Low Phosphorite with High Calcium to Silica Ratio by the kil Method and the Pozzolanic Activity of the Calcining Residue[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014,36(7):11-16.

[8] 李艳，戢峻，李鹏飞，等.中低品位磷矿碳热还原工艺优化[J].化学与生物工程，2019，36(9)：11-15.
Li Yan, Ji Jun, Li Pengfei, et al. Optimization in Carbothermal Reduction of process of Medium-Low Grade Phosphate ore [J]. Chemistry & Bioengineering, 2019,36(9):11-15.

[9] Luo Biwei, Li Pengfei, Li Yan, et al. Feasibility of fly ash as fluxing agent in mid-and low-grade phosphate rock carbothermal reduction and its reaction kinetics [J]. Green Processing and Synthesis, 2021,10(1):157-168.

[10] 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 Qian, 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.

[11] 杨军，陈建钧，刘海燕，等.铝杂质强化固相碳热还原氟磷灰石过程分析[J].四川大学学报(工程科学版)，2015，47(1)：186-191.
Yang Jun, Chen Jianjun, Liu Haiyan, et al. Enhanced effect of aluminum impurity on solid state carbonthermal reduction of fluorapatite [J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2015,47(1):186-191.

[12] 曹任飞，李银，夏举佩，等.氟磷灰石碳热还原过程及动力学研究[J].高校化学工程学报，2019，33(2)：372-379.
Cao Renfei, Li Yin, Xia Jupei, et al. Study on carbothermal reduction process and kinetics of fluorapatite [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2019, 33(2): 372-379.

[13] 朱晁莹，屈敏，李银，等.助熔剂硅石及钾页岩对磷矿碳热还原反应的影响[J].硅酸盐通报，2018，37(9)：2908-2912，2918.
Zhu Chaoying, Qu Min, Li Yin, et al. Effect of Silica and Potassium Shale as the Flux Agents on the Phosphorus Carburizing Reduction Reaction [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(9): 2908-2912, 2918.

[14] 李姗.磷煤气化炉中铁的还原与氧化机制[D].昆明：昆明理工大学，2025.