

中低品位磷矿提磷与活化利用研究进展

董苏影¹, 田馨¹, 刘润哲², 刘兵兵^{1,2}

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001;
2. 云南磷化集团有限公司 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650000)

[摘要] 阐述我国中低品位磷矿资源的分布特征与主要矿床类型特点, 介绍适合我国国情的中低品位磷矿选矿富集加工技术。从磷酸制备、冶金加工、肥料转化三大关键资源化领域展开论述。在磷酸制备领域, 探讨传统湿法、热法、窑法磷酸工艺的优缺点及利用中低品位磷矿时的挑战; 在冶金加工方面, 分析中低品位磷矿制备高值冶金副产品的可行性与应用趋势; 在肥料转化领域, 论述热法活化、生物活化、机械活化工艺的瓶颈、优化方向与发展趋势。

[关键词] 中低品位磷矿; 选矿提质; 磷酸制备; 冶金加工; 肥料转化

[中图分类号] TQ126.3; TD97 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 10-0093-07

Research advances of phosphorus extraction and activation utilization of medium and low-grade phosphate rock

DONG Suying¹, TIAN Xin¹, LIU Runzhe², LIU Bingbing^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorous Resources, Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650000, China)

Abstract: The distribution characteristics and main deposit types of medium and low-grade phosphate rocks resources are discussed, the beneficiation and enrichment processing technology of medium and low-grade phosphate rock suitable for China's national conditions is introduced, and the resource utilization in phosphoric acid production, metallurgical processing and fertilizer conversion is elaborated. In the field of phosphoric acid preparation, it focuses on the advantages and disadvantages of traditional wet-process, thermal-process, and kiln-processed phosphoric acid technologies, as well as the challenges encountered when utilizing medium and low-grade phosphate rock. In the field of metallurgical processing, the feasibility and application trend of preparing high-value metallurgical by-products from medium and low-grade phosphate rock are deeply analyzed. In the field of fertilizer conversion, the bottlenecks, optimization directions and development trends of thermal activation, biological activation and mechanical activation processes are discussed in detail.

Key words: medium and low-grade phosphate rock; beneficiation and enrichment; phosphoric acid production; metallurgical processing; fertilizer conversion

自然界中, 磷主要以磷矿的形式存在, 通常将天然形成且可利用的磷酸盐统称为磷矿石^[1]。作为关键战略矿产资源, 磷矿广泛应用于农业、工业、医药及国防等领域。我国作为农业大国, 磷肥对农作物产量的提升具有非常重要的作用, 事关国民的粮食温饱问题。据统计, 磷需求量正在以每年2.3%的幅度增长, 磷矿已成为世界级战略性资源^[2]。

尽管我国磷矿资源总量丰富, 储量位居世界第二, 但存在着分布相对分散、品位普遍偏低、整体优势不明显、开采难度大的问题^[3]。根据磷矿的品

级划分, 磷矿品位 ($w(\text{P}_2\text{O}_5)$) $>30\%$ 的磷矿为高品位磷矿, 磷矿品位 $<30\%$ 为中低品位磷矿。我国磷矿石品位普遍较低, $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 平均仅有16.85%, 远低于摩洛哥 (33%) 和美国 (30%); 我国磷矿

[收稿日期] 2025-06-09

[作者简介] 董苏影(1999-), 女, 河南周口人, 在读硕士研究生。

[通信作者] 刘兵兵(1989-), 男, 湖北宜城人, 教授, 主要从事矿物资源加工、冶金过程强化研究。

[基金项目] 国家磷资源开发利用工程技术研究中心开放基金 (NECP2023-05)

石 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 在 20% ~ 30% 的占比为 30%，小于 20% 的占比为 60%^[4]。磷矿具有耗竭性、不可再生性、不可二次回收利用性及不可替代性等特殊属性，随着持续开采与工业化利用，不仅激化了我国因磷矿资源区域分布失衡引发的供给矛盾，而且导致高品位、低有害杂质含量的优质磷矿资源趋于枯竭^[5-6]。同时，磷矿产量增速逐渐放缓进一步激化了供需矛盾。在此严峻形势下，提高我国磷矿资源利用率变得尤为迫切，而中低品位磷矿的开发则成为重构磷资源可持续供给体系的关键路径。

鉴于上述情况，笔者结合中低品位磷矿的资源特点，总结我国中低品位磷矿的资源化及肥料化利用技术，为高效利用中低品位磷矿资源提供参考，对提高磷矿资源利用率具有十分重要的意义。

1 中低品位磷矿资源特点

中低品位磷矿根据成因和矿物组成不同，可分为沉积岩型磷块岩、沉积变质岩型磷灰岩、岩浆岩型磷灰石 3 类^[7-8]。

沉积岩型磷块岩是中低品位磷矿中储量最大的一类，其储量约占全国磷矿总储量的 70%，主要分布于云南、贵州、四川、湖北和湖南等省。该类矿石以胶磷矿为主要含磷矿物，常与石英、白云石等脉石矿物紧密共生，具有“高硅高镁”的典型特征^[9]。其 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 12% ~ 25%，部分优质矿可达 25% ~ 30%。矿石中的磷矿物多呈隐晶质或微晶质结构，嵌布粒度极细，需磨至 320 目（粒径约 45 μm ）才能实现有效解离，选矿难度较大。传统浮选工艺在处理该矿石时，药剂消耗高且回收率较低。值得注意的是，在湖北宜昌等地区，还存在一类特殊的中低品位含钾磷矿。这类矿石原矿中 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 20% ~ 22%， $w(\text{K}_2\text{O})$ 为 4% ~ 5%，为复合肥生产提供了优质原料，具有重要的开发价值。

沉积变质岩型磷灰岩，主要分布于江苏、安徽、湖北等地的古陆边缘地带。其原矿 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 普遍在 15% ~ 22%，典型特征是物理风化显著，矿石多呈碎屑状或土状，脉石矿物易通过擦洗脱泥分离，因此选矿成本低，通常仅需简单的洗矿-脱泥工艺即可获得 $w(\text{P}_2\text{O}_5) > 30\%$ 的精矿^[10]。

岩浆岩型磷灰石是 3 类磷矿中品位最低但选矿特性最优的一类，主要分布于河北、辽宁、陕西等北方地区。其原矿 P_2O_5 含量通常较低， $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 仅为 2% ~ 10%，但磷灰石结晶粗大，浮选回收率高，选矿难度相对较低。这类矿石常作为铁钒矿物的副

产品存在，具有潜在的综合利用价值^[11]。

2 中低品位磷矿加工技术

中低品位磷矿在我国磷资源中占据重要地位，综合评估图 1 所示的中低品位磷矿多维度加工技术（选矿提质、磷酸制备、冶金加工及肥料转化），对其高效节能利用及产业可持续发展意义重大。

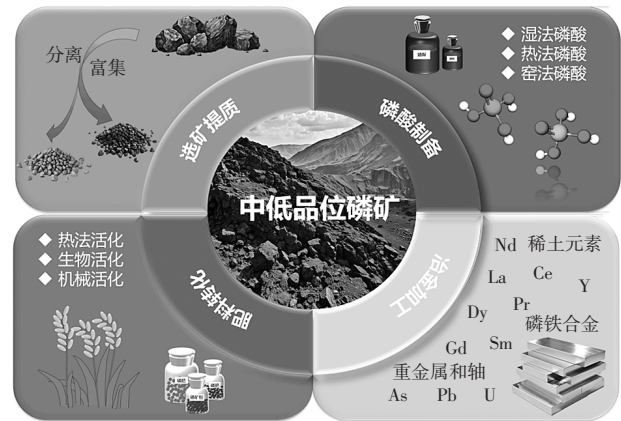


图 1 中低品位磷矿加工技术概要图

Fig. 1 Overview of low and medium-grade phosphate rock processing technology

2.1 选矿提质

磷化工生产中，磷矿石普遍伴生镁、铁、铝等有害杂质，必须通过选矿工艺高效分离；同时，随着可直接利用的高品位磷矿资源日趋枯竭，占储量 80% 以上的中低品位磷矿需经富集提质才能满足下游高品质磷产品生产原料的要求^[4]。针对不同杂质类型的磷矿，工业上通常采用重选、磁选或浮选等工艺对目标矿物和杂质进行分离与富集。尽管重选、磁选工艺可用于特定杂质分选，但低品位矿因细粒嵌布和复杂共生结构导致分选效率低下。浮选工艺凭借对微细粒的选择性分离优势，成为磷矿富集的核心工艺^[12]。

磷矿浮选工艺主要分为正浮选、反浮选以及两步浮选工艺。正浮选工艺通过添加水玻璃、苛性淀粉或 L2-Z 抑制剂选择性抑制硅酸盐、碳酸盐等脉石矿物，同时采用脂肪类、改性或复配捕收剂富集磷矿物，实现磷与杂质的分离。其优势在于流程简单，对铝、铁等杂质脱除率高，适用于低镁型矿石。但我国磷矿碳酸盐含量较高，其表面物理化学性质与磷灰石接近，导致正浮选难以有效分离硅酸盐与碳酸盐共存的矿石，精矿质量易受影响，因此限制了其应用推广^[13]。

反浮选工艺是指通过浮选药剂的作用，使脉石矿物被浮选进入泡沫产物中，目标磷矿物被保留在浮选槽内，从而达到目标矿物与脉石矿物的有效分

离。该工艺对温度无特殊要求，常温即可操作，实现相对简单且能耗较低。其通常以胺类捕收剂为浮选药剂，但易导致泡沫黏稠、消泡困难，且仅适用于弱碱性矿浆，这也限制了工艺的适用性^[12, 14]。

为克服单一浮选局限，针对复杂嵌布型磷矿（如硅钙质胶磷矿），常采用联合浮选工艺。其中，正-反浮选或反-正浮选工艺先通过正浮选脱硅，再反浮选脱镁（或反之），该工艺适应性强，尤其适合中低品位胶磷矿。双反浮选工艺依次脱除碳酸盐和硅酸盐，全程常温作业，成本较低，适用于高白云石/石英含量高的矿石^[15]。

在当前磷矿产业化富集工艺中，反浮选技术占据主导地位，尤其适用于高碳酸盐型矿石脱镁；同时，由于物理分选（重介质分选、光电拣选）可显著降低浮选处理量与药剂成本，物理分选与反浮选结合的联合工艺正逐步推广。然而物理分选工艺受限于细粒回收瓶颈，光电拣选对复杂嵌布矿石识别精度不足，故二者均作为反浮选前的预富集环节，无法独立完成深度脱杂^[16]。

2.2 磷酸制备

当代磷酸工业已形成湿法磷酸、热法磷酸及窑法磷酸并存的多元化工艺体系。湿法工艺通过硫酸等无机酸分解磷矿粉制取磷酸；热法工艺则基于电炉还原磷矿石生成元素磷，再经氧化-水化反应转化获得磷酸^[17]；窑法磷酸与热法磷酸还原原理一致，步骤更加简便。

2.2.1 湿法磷酸

湿法磷酸工艺基于强酸制弱酸原理，利用硫酸、硝酸或盐酸分解磷矿石，经反应、过滤分离磷石膏、氯化钙、硝酸钙等副产物后得到粗磷酸，再经净化提纯制取成品磷酸^[18-19]。按所用酸主要分为硫酸法、盐酸法和硝酸法：硫酸法应用最广，但产生大量难处理的磷石膏，环境压力大；盐酸法污染相对较轻，但副产大量难分离利用的氯化钙废液；硝酸法不产生磷石膏，磷回收效率高，并可联产高附加值硝基复合肥，但工艺成熟度相对较低^[20]。受工艺限制，湿法磷酸装置所得粗磷酸杂质含量较高，难以满足高端领域对原料纯度的要求，因此其精制工艺研发受到广泛关注，目前精制磷酸产品已达到工业级和食品级标准^[21]。

湿法磷酸工艺整体能耗小、成本低，但存在一些问题：一方面，该工艺仅适用于高品位磷矿，且生产过程中需消耗大量无机强酸来分解矿石，同时强无机酸的介入使得多种杂质进入磷酸，导致磷酸

浓度较低、杂质含量较高^[22]；另一方面，湿法磷酸主流工艺硫酸法产生大量磷石膏副产物，若不妥善处理，会引发严重的环境污染，尽管很多文献已经报道了各种技术对磷石膏进行资源化处理利用，但若要实现磷石膏的高效、经济、规模化处理利用，现有技术仍有待进一步提高。

2.2.2 热法磷酸

热法磷酸工艺可分为两步：第一步是在反应器中用焦炭还原磷矿石，制得黄磷；第二步是将黄磷燃烧氧化，制得 P_2O_5 ，再经水化吸收制取磷酸^[22]。目前主要通过电炉法制备黄磷^[23]。电炉法制备黄磷时，将磷矿石、硅石与焦炭的混合炉料送入电炉，通过电能转化的热能将其熔融，促使磷矿石与焦炭发生氧化还原反应，实现磷的还原与升华；含磷炉气经冷凝、洗涤及分离后，即得成品黄磷。这种工艺相比湿法磷酸对磷矿品位和质量要求相对较高，所产磷酸纯度高，杂质少，可用于工业和食品行业磷产品制造，但生产用电能消耗大，成本高^[24-25]。

热法磷酸工艺对磷矿石品位要求较高，预计在未来一段时间内，热法磷酸生产仍具有一定的价值和意义。未来，热法磷酸的生产将朝着节能、高品质和高浓度的方向发展。

2.2.3 窑法磷酸

窑法磷酸是指磷矿在高温状态下被炭还原后以磷蒸气形式逸出，然后磷蒸气被氧化成 P_2O_5 ， P_2O_5 再经水吸收合成磷酸^[26]。窑法磷酸工艺与热法磷酸工艺原理相同，只不过热法磷酸工艺中磷矿石中磷的还原和单质磷的氧化分为两步进行，而窑法磷酸工艺将这两个反应整合到一台反应器中完成^[25]。

与热法磷酸相比，窑法磷酸工艺显著降低了生产能耗，用电少，且可以使用中低品位磷矿。另外窑法磷酸排出的废渣是经高温烧结的球粒，该球粒可用于轻质混凝土或混凝土砌块和墙板的生产；球粒中的磷、氟等不会被雨水溶出，因此不会污染周边环境，更加环保。这一工艺特点使其符合我国磷矿资源的特性，展现出广阔的发展前景。然而，窑法磷酸工艺仍存在一些技术瓶颈，如还原区与氧化区隔离不彻底、还原反应不充分、窑内温度分布难以精确控制等，限制了其大规模工业化应用。因此，需进一步优化反应器设计、改进配料方案及工艺流程，以推动该工艺的工业化发展^[27]。

2.3 冶金加工

中低品位磷矿磷含量低、结构成分复杂，通常不能直接应用于冶金加工领域，需要经过深加工后

方能生产黄磷、磷酸盐等产品用于冶金加工。此外,中低品位磷矿在生产磷酸的过程中还可用于生产高值冶金副产品。由于中低品位磷矿中伴生的重金属含量较高,湿法磷酸生产过程中常同时回收稀土元素和铀^[28-30]。热法黄磷生产过程产生的高值副产品磷铁合金,进一步提升了其综合利用价值^[31]。但热法制备黄磷的能耗较高,因此,在提升产品附加值的同时降低中低品位磷矿热法工艺的能耗是中低品位磷矿可持续生产高值副产品磷铁合金的关键。

中低品位磷矿与其他矿物协同制备磷铁合金可以降低生产能耗、提高中低品位磷矿利用率。例如,可利用中低品位磷矿中的CaO催化铜渣中铁的还原,并借助铜渣熔点较低、易形成液相的特性,促进颗粒生长,从而制备电池级磷铁合金^[32]。此外,采用中低品位磷矿与高磷鲕状赤铁矿的协同还原工艺^[33],不仅可以解决高磷鲕状赤铁矿生产磷铁合金磷含量低的问题,还能在一定程度上降低以中低品位磷矿为原料的热法黄磷生产过程中的能耗,实现资源高效利用和产业可持续发展。

2.4 肥料转化

在农业方面,磷肥作为三大基础化肥不可或缺的一员,对提升各类农作物产量至关重要。目前,全球磷矿约80%用于制造磷肥^[16]。磷矿的肥料化利用按照活化方法可大致分为热法活化、生物活化、机械活化。

2.4.1 热法活化

热活化法生产磷肥,需在磷矿中添加适量助熔剂,通过高温处理破坏氟磷酸钙($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)晶格或诱导其分解,将难溶性 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 转化为植物可吸收的磷酸盐形式。此工艺目前主要应用于熔融钙镁磷肥的制备:以磷矿与含镁硅酸盐熔剂为原料,在大于1400℃高温熔融后,经水淬急冷使 PO_4^{3-} 固定在硅酸盐玻璃网格中,从而使 PO_4^{3-} 成为农作物能吸收利用的有效磷^[34]。钙镁磷肥主要成分为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaSiO_3 及 MgSiO_3 ,其作为多元素碱性肥料,可显著提升土壤有效磷含量、优化土壤pH,并增强农作物抗病、抗倒伏能力,尤其适配南方酸性缺磷土壤^[35]。

热法工艺具备产物纯度高的优势,但能耗问题突出,其主要原因在于原料中 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 熔点过高。为降低能耗,生产中需添加含镁硅酸盐类助熔剂(如蛇纹石、白云石),将熔融温度调节至约1300℃^[36-37]。值得注意的是,传统酸法工艺中被视为杂质的中低品位磷矿固有含镁硅酸盐成分,在

热法工艺中反而可作为有效助熔剂,且该工艺对磷矿石品位适应性极强($w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 可低至20%)^[38],成为利用中低品位磷矿资源的核心途径。然而,因熔融钙镁磷肥自身的物理特性不便农户直接施用,其在国内的产量逐年下降。未来发展的关键在于开发高效助熔剂,进一步降低熔融温度并提升磷素释放速率,以突破高能耗与施用不便利的双重制约^[34]。

2.4.2 生物活化

传统磷肥生产工艺依赖较高品位磷矿和大量酸类原料,存在环境污染风险;而直接粉碎天然磷矿石制成的磷矿粉则加工简单,并能直接利用中低品位磷矿资源^[34,39]。活性高的磷矿粉可以直接施用,其肥料几乎和水溶性磷肥相当,活性差的则可与一些水溶肥含量较高的磷肥混合施用^[40-41]。此外,活性低的磷矿粉也可经生物活化后替代磷肥施用。

研究表明,解磷微生物的活动是溶解土壤中难溶性磷的有效方式。解磷微生物不仅能分解难溶性磷,还能分泌生长调节物质,促进植物根系生长和增强植株抗病能力^[42]。解磷微生物的解磷过程较为复杂,其作用机制因菌种及环境条件的不同而有所差异,主要通过产生有机酸、无机酸和酶将难溶解的磷转化为植株根系易吸收的磷^[43-44]。目前,相关研究多集中于酸性红壤的磷含量提升以及重金属污染土壤的修复^[45]。解磷细菌(如乙酸钙不动杆菌和皮特不动杆菌)与磷矿粉混合后施用于南方红壤水稻田,显著提高了土壤中可溶性磷含量^[46]。解磷真菌烟曲霉菌、厚垣孢链格孢菌、产黄青霉菌对磷矿粉解磷效果依次增强,与磷矿粉混合施用后均可有效降低土壤pH,从而预防土壤盐碱化^[47]。此外,蕈状芽孢杆菌与磷矿粉混合施用不仅能促进植物生长,而且能抑制重金属毒性,尤其适用于锌和镍污染的土壤^[48]。

总体而言,解磷微生物能够有效缓解缺磷地区农作物生长受阻的问题,提高农作物产量,并有助于磷矿资源的高效利用和土壤肥力的维持^[42]。然而,磷矿粉的生物活化技术仍面临诸多挑战,例如土壤适配性欠佳、解磷菌对不同成分磷矿粉的敏感性存在差异、菌株筛选和驯化周期较长以及成本较高等。未来的研究应聚焦于筛选适配不同磷矿粉的高效解磷菌株,推动磷矿粉生物活化技术从实验室迈向大规模实践应用,充分发挥其在磷肥替代、土壤改良和污染修复等方面的综合效益。

2.4.3 机械活化

机械活化通过研磨、冲击、摩擦及剪切等高能

机械应力作用,引发磷矿粉物理化学性质与微观结构的显著改变,从而提升反应活性及反应速率。活化后的磷矿粉呈现疏松结构及不规则表面形貌,粒径显著细化至微米级,可以显著增加枸溶性磷含量和提高枸溶率^[49],尤其在与土壤腐植酸等天然有机物相互作用时,能进一步改善其溶解性能^[50]。同时,其缓慢释放磷素的特性,使其成为适用于免耕地、坡地及防风固沙地的理想缓释磷源^[51]。

近年来,面对中低品位磷矿资源高效利用的迫切需求,机械化学活化技术因其独特的优势受到广泛关注。相较于传统湿法磷酸处理工艺,该技术无需预先浮选富集,避免了强酸消耗及伴生的“三废”污染问题,显著简化了生产流程。然而,当前研究多集中在机械活化加工参数的优化上,而对其机制的探索仍显不足。未来的研究应聚焦于深入解析机械活化过程中磷矿粉理化性质变化规律,明确其与磷溶解特性之间的内在联系,以推动中低品位磷矿资源的高效利用^[52]。

3 结论与展望

笔者深入探讨了中低品位磷矿的资源特点和加工技术现状。研究表明,尽管中低品位磷矿资源丰富,但70%的磷矿资源为沉积磷块岩型,具有“高硅高镁、细粒嵌布”特征,导致选矿提质工艺复杂且成本较高。在磷酸制备方面,湿法磷酸工艺整体能耗较低,但硫酸法副产磷石膏处理问题亟待解决,盐酸法污染严重,硝酸法虽污染较小但技术成熟度不足。热法磷酸对磷矿石品位要求相对较高,且能耗高。窑法磷酸工艺具有较大发展潜力,但技术尚需完善。冶金加工领域,目前研究较少,主要集中在重金属提取及中低品位磷矿协同其他矿物制备高值副产品。在肥料转化方面,热法活化生产的钙镁磷肥应用受限,生物活化虽能分解磷矿粉并分泌利于植物根系生长的物质,但周期长、成本高。机械活化效果较好,但其机制研究仍不够充分。

基于对中低品位磷矿资源特点及加工技术现状的分析,未来可从以下几方面进行优化,以实现其高效、环保利用:

(1) 针对细粒嵌布磷矿回收率低的问题,开发新型浮选药剂、优化选矿工艺流程,以降低浮选药剂用量和提高回收率;

(2) 寻找高效规模化磷石膏处理解决方案,加强硝酸法磷酸技术研究,并推广硝酸法替代硫酸法实现磷石膏源头减量;

(3) 开发中低品位磷矿应用新工艺,推动冶金加

工中的协同制备技术,提高中低品位磷矿的附加值;

(4) 加强肥料转化领域的活化机制探究和实际应用研究,提高磷矿粉在磷肥中的应用效率。

[参考文献]

- [1] 骆碧伟. 中低品位磷矿碳热还原工艺优化研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2020.
LUO B W. Study on optimization of carbothermal reduction process for medium-low grade phosphate rock[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2020.
- [2] 焦森, 郑厚义, 任永健, 等. 中国主要农用矿产资源安全保障战略研究[J]. 地球学报, 2021, 42(2): 279-285.
JIAO S, ZHENG H Y, REN Y J, et al. A study of the security strategy of main agricultural mineral resources in China[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2021, 42(2): 279-285.
- [3] 杜春丽, 黄曼, 洪诗佳. 我国磷矿资源开发利用研究综述[J]. 中国国土资源经济, 2019, 32(4): 32-38.
DU C L, HUANG M, HONG S J. Research review on development and utilization of phosphate resources in China[J]. Natural Resource Economics of China, 2019, 32(4): 32-38.
- [4] 刘文彪, 黄文萱, 马航, 等. 我国磷矿资源分布及其选矿技术发展[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(12): 19-25.
LIU W B, HUANG W X, MA H, et al. China's phosphate ore resources distribution and the progress of phosphate ore dressing technology[J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(12): 19-25.
- [5] 候杰, 雷琼. 我国磷矿资源开发利用现状分析[J]. 磷肥与复肥, 2024, 39(5): 29-31, 34.
HOU J, LEI Q. Analysis on present situation of development and utilization of phosphate rock resources in China[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2024, 39(5): 29-31, 34.
- [6] 吴建华, 杨洋, 余正华, 等. 磷尾矿磷含量的影响因素和控制措施[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(10): 55-60.
WU J H, YANG Y, YU Z H, et al. Influencing factors and control measures of phosphorus content in phosphorus tailings [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(10): 55-60.
- [7] 王文浩, 王春连, 王连训, 等. 中国磷矿成因类型、成矿规律及重点找矿方向[J]. 中国地质, 2025, 52(1): 43-60.
WANG W H, WANG C L, WANG L X, et al. Origin types, metallogenic regularity and prospecting direction of phosphate deposits in China[J]. Geology in China, 2025, 52(1): 43-60.
- [8] 张苏江, 易锦俊, 孔令湖, 等. 中国磷矿资源现状及磷矿国家级实物地质资料筛选[J]. 无机盐工业, 2016, 48(2): 1-5, 17.
ZHANG S J, YI J J, KONG L H, et al. Current status of phosphorite-ore resources in China and screening for national-class physical geological data of phosphorite [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(2): 1-5, 17.
- [9] 解秘, 杨秀山, 侯屹东, 等. 中低品位胶磷矿酸解液的矿化富集技术研究[J]. 无机盐工业, 2024, 56(10): 76-85.
XIE M, YANG X S, HOU Y D, et al. Study on mineralization enrichment technology of medium and low grade colophonite acid solution[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(10):

- 76-85.
- [10] 刘星旺, 郗国庆, 刘超, 等. 新疆哈密黄园山沉积变质型铁磷矿岩石地球化学特征及其原岩恢复[J]. 现代矿业, 2018, 34(10): 38-42.
LIU X W, XI G Q, LIU C, et al. Lithogeochemical characteristics and its protolith reconstruction of huayuanshan sedimentary metamorphic iron and phosphate mine in Hami City, Xinjiang[J]. Modern Mining, 2018, 34(10): 38-42.
- [11] 宋天锐. 中国北方磷矿成矿类型和找矿方向[J]. 中国地质, 2007(2): 315-323.
SONG T R. Phosphate ore metallogenic types and prospecting directions in northern China[J]. Geology in China, 2007(2): 315-323.
- [12] 刘树永, 韩百岁, 赵通林, 等. 中低品位磷矿浮选药剂研究现状与展望[J]. 矿产综合利用, 2021(6): 91-100.
LIU S Y, HAN B S, ZHAO T L, et al. Current Status and Prospects of the Research on Flotation Reagent for Medium and Low Grade Phosphorite Ore [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(6): 91-100.
- [13] 杨晓健, 胡国涛, 王诗瀚. 中低品位磷矿脱镁技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 67-73.
YANG X J, HU G T, WANG S H. Research progress of magnesium removal technology from medium and low grade phosphate rocks [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 67-73.
- [14] ALEKSANDROVA T, ELBENDARI A, NIKOLAEVA N. Beneficiation of a low-grade phosphate ore using a reverse flotation technique [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2022, 43(1): 22-27.
- [15] 刘宇桐, 罗惠华, 赵军, 等. 中国磷矿选矿研究现状与展望[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2023(5): 1-5, 35.
LIU Y T, LUO H H, ZHAO J, et al. Research Status and Development of Phosphate Ore Dressing in China [J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2023(5): 1-5, 35.
- [16] 孔汇贤. 磷矿选矿进展及存在的问题[J]. 内蒙古煤炭经济, 2022(10): 144-146.
KONG H X. Progress and existing problems of phosphate rock beneficiation [J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2022 (10): 144-146.
- [17] 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 X, HU B, WU Y X, 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.
- [18] 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 W, BAO S X, XIN C F, et al. Research progress on preparation and purification technology of wet-process phosphoric acid from middle-low-grade phosphorus ore [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44 (4): 2274-2284.
- [19] 张文静. 盐酸法湿法磷酸净化工艺研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
ZHANG W J. Research on hydrochloric acid wet phosphoric acid purification process [D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [20] 朱干宇, 孟子衡, 李会泉, 等. 磷资源高效利用制备磷酸技术现状探讨[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2023, 38(7): 24-30, 35.
ZHU G Y, MENG Z H, LI H Q, et al. Current status of phosphoric acid preparation technology for efficient utilization of phosphorus resources [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2023, 38(7): 24-30, 35.
- [21] 景绍慧, 李军, 李传义, 等. 湿法磷酸净化工艺研究现状及未来展望[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(1): 31-37.
JING S H, LI J, LI C Y, et al. Research status and future prospects of WPA purification process [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(1): 31-37.
- [22] 王成波. 窑法磷酸工艺研究现状及展望[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(6): 30-32, 52.
WANG C B. Research status and prospect of kiln-process phosphoric acid production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(6): 30-32, 52.
- [23] 朱志伟, 唐远, 李智力, 等. 电炉法制磷过程热力学及动力学分析[J]. 过程工程学报, 2022, 22(7): 927-934.
ZHU Z W, TANG Y, LI Z L, et al. Thermodynamics and kinetics analysis of phosphorus production by electric-furnace method [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2022, 22(7): 927-934.
- [24] 李明霞, 夜晨, 李姗, 等. 磷矿热还原制取黄磷技术现状及研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(7): 3578-3592.
LI M X, YE C, LI S, et al. Current status and research progress of thermal reduction technology producing yellow phosphorus from phosphate rock [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(7): 3578-3592.
- [25] 李枫. 磷酸生产工艺浅析及窑法磷酸工艺优化改进构想[J]. 中氮肥, 2022(6): 1-5.
LI F. Phosphate production process analysis and kiln phosphate process optimization improvement构想 [J]. China Nitrogen Fertilizer, 2022(6): 1-5.
- [26] 吴潘, 吕莉, 李剑锋. 中低品位磷矿窑法磷酸工艺条件的研究[J]. 辽宁化工, 2017, 46(12): 1176-1178.
WU F, LV L, LI J F. Research on Production Process Conditions of Mid-low-grade Phosphate Ore With Kiln-Phosphoric Acid Process [J]. Liaoning Chemical Industry, 2017, 46(12): 1176-1178.
- [27] 田昊一, 康明雄, 刘根炎, 等. 我国磷酸生产工艺分析与展望[J]. 化工矿物与加工, 2011, 40(1): 1-5.
TIAN H Y, KANG M X, LIU G Y, et al. Analysis and prospects for phosphoric acid production in China [J]. Industrial Minerals & Processing, 2011, 40(1): 1-5.
- [28] SHANG D, GEISSLER B, MEW M, et al. Unconventional uranium in China's phosphate rock: review and outlook [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 140: 110740.
- [29] 黄志华, 苏秀珠, 覃文庆, 等. 西南地区典型胶磷矿中稀土元素的赋存特征[J]. 稀有金属, 2021, 45(6): 695-701.
HUANG Z H, SU X Z, QIN W Q, et al. Occurrence Characteristics of Rare Earth Elements in Typical Collophanite in Southwest China [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(6): 695-701.
- [30] ROUT S, ABHILASH, MESHRAM P, et al. A comprehensive review on occurrence and processing of phosphate rock based

- resources-focus on REEs[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2024,45(4):368-388.
- [31] 丁德胜,王正,肖赛君,等. 真空条件下黄磷冶炼副产品磷铁综合利用工艺分析[J].*铁合金*,2017,48(10):15-18.
DING D S, WANG Z, XIAO S J, et al. Recycling process of ferrophosphorus under vacuum condition which is by-product of yellow phosphorus production[J]. *Ferro-Alloys*, 2017,48(10):15-18.
- [32] LI B, HUANG R, XIE R, et al. A novel process for the direct utilization of copper slag and phosphate rock by compound modification and coreduction [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022,161:629-639.
- [33] JING H Q, SHI Y F, YUAN Y Q, et al. Interface migration and alloying mechanism of Fe and P for ferrophosphorus alloy production during the carbothermic reduction of phosphorite [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2024,338:124907.
- [34] 籍婷婷,侯翠红,杜瑞敏,等. 中低品位磷矿的热法活化途径研究[J].*化工矿物与加工*,2018,47(4):63-66,70.
JI T T, HOU C H, DU R M, et al. Study on approach for heat activation of mid and low grade phosphate ore [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2018,47(4):63-66,70.
- [35] FÁVARO D I T. Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005(2):445-448.
- [36] 陈仲卿,刘家旭,王艳语,等. K-B-Al体系对磷矿熔融特性及玻璃结构的影响[J].*化工学报*,2025,76(3):1323-1333.
CHEN Z Q, LIU J X, WANG Y Y, et al. Effect of K-B-Al ternary system on the melting characteristics and glass structure of tailings[J]. *CIESC Journal*, 2025,76(3):1323-1333.
- [37] ZAFAR I Z. Optimization of thermal beneficiation of a low grade dolomitic phosphate rock [J]. *INFOR Journal*, 1995,33(2):123.
- [38] 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 S G, ZHANG G Y. Research Progress of Comprehensive Utilization of Middle-Low Grade Phosphate Rocks[J]. *Chemical Fertilizer Industry*, 2016,43(6):9-11.
- [39] BAZHIROA K, ZHANTASOV K, BAZHIROV T, et al. Acid-free processing of phosphorite ore fines into composite fertilizers using the mechanochemical activation method [J]. *Journal of Composites Science*, 2024,8(5):165.
- [40] MECHRI B, HAMADI N B, GUESMI A, et al. Rock phosphate improves nutrient uptake and oil accumulation in olive fruit[J]. *Rhizosphere*, 2023,27:100727.
- [41] 郭海超,王文斌,吴小平,等. 改善磷矿粉肥效方法研究进展[J].*热带农业科学*,2011,31(2):69-73.
GUO H C, WANG W B, WU X P, et al. Research Progress on Ways for Improving the Agronomic Effectiveness of Phosphate Rocks [J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2011,31(2):69-73.
- [42] 王同,孔令雅,焦加国,等. 红壤溶磷菌的筛选及溶磷机制[J].*土壤学报*,2014,51(2):373-380.
WANG T, KONG L Y, JIAO J G, et al. Screening of phosphate-solubilizing bacteria in red soil and their acting mechanisms[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014,51(2):373-380.
- [43] 宋雅荣,常单娜,周国朋,等. 解磷细菌活化水稻土中低品位磷矿粉的效果与机制[J].*中国农业科学*, 2024,57(6):1102-1116.
SONG Y R, CHANG D N, ZHOU G P, et al. Effect and mechanism of phosphate-solubilizing bacterial on activating of low-grade phosphate rock powder in red paddy soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2024,57(6):1102-1116.
- [44] 杨强,张丛志,张佳宝,等. 天然腐殖质材料对低品位磷矿粉水溶性磷的促释效果[J].*土壤学报*,2024,61(4):1088-1098.
YANG Q, ZHANG C Z, ZHANG J B, et al. Promoting effect of natural humic material on the release of water-soluble phosphorus from low-grade phosphate rock powder [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2024,61(4):1088-1098.
- [45] 温佳旭,陈雪丽,肖洋,等. 土壤中主要溶磷菌种类及其作用机制[J].*北方园艺*,2023(14):139-145.
WEN J X, CHEN X L, XIAO Y, et al. Major phosphorus-dissolving bacteria species in soils and mechanisms of action [J]. *Northern Horticulture*, 2023(14):139-145.
- [46] 宋雅荣. 解磷细菌及与紫云英共同活化难溶性磷的效应与机制[D]. 兰州:兰州大学,2023.
SONG Y R. Effect and mechanism of phosphate-solubilizing bacteria and their co-activation with Chinese milk vetch on insoluble phosphorus[D]. Lanzhou:Lanzhou University,2023.
- [47] 吉俐. 解磷真菌的筛选鉴定及其菌肥的研制与应用[D]. 贵阳:贵州大学,2021.
JI L. Screening and identification of phosphate solubilizing fungi and development and application of bacterial fertilizer [D]. Guiyang:Guizhou University,2021.
- [48] SHAHZAD A, ASLAM U, FERDOUS S, et al. Combined effect of endophytic *Bacillus mycoides* and rock phosphate on the amelioration of heavy metal stress in wheat plants[J]. *BMC Plant Biology*, 2024,24(1):048123.
- [49] 阿来拉姑,张聪聪,贺凯,等. 机械化学活化对磷酸铁锂电池中锂选择性浸出特性的影响[J].*环境工程学报*,2020,14(11):3136-3146.
ALAI L G, ZHANG C C, HE K, et al. Effect of mechanochemical activation on the selective leaching characteristics of lithium in lithium iron phosphate batteries[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020,14(11):3136-3146.
- [50] 王晨. 机械化学法磷矿活化工艺研究[D].大连:大连交通大学,2019.
WANG C. Study on phosphorite with mechanochemical activation [D]. Dalian:Dalian Jiaotong University, 2019.
- [51] 穆淑红. 微晶化磷矿粉在不同类型土壤上的肥效研究[D].泰安:山东农业大学,2016.
MU S H. Efficiency of ultra-fine phosphate rock powder with different types of soil [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2016.
- [52] 房娜娜,刘国栋,杨泽,等. 中、低品位磷矿的机械化学活化技术及效果研究进展[J].*土壤通报*,2021,52(5):1236-1243.
FANG N N, LIU G D, YANG Z, et al. Research progress on mechanochemical activation technology and its effectiveness for medium and low-grade phosphate ores [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021,52(5):1236-1243.