

## ◆磷及关联产业工艺创新◆

## 磷-煤耦合热法制黄磷技术的试验研究

许洋<sup>1,2</sup>, 郑帅<sup>1,2</sup>, 杨炼<sup>1</sup>, 毛炜<sup>1,2</sup>, 赵静一<sup>1,2</sup>, 王明坤<sup>1,2</sup>

(1. 贵州航天迈未科技有限公司, 贵州 贵阳 550000; 2. 北京航天迈未科技有限公司, 北京 100000)

[摘要] 磷-煤耦合热法制黄磷技术是一项新技术, 中试试验是进行工业化生产的重要过渡和支撑。利用在贵州省开阳县建设的磷-煤耦合热法制黄磷技术中试装置, 研究原料配比对灰渣熔融性的影响、汽氧比对磷矿石还原率的影响、不同品位磷矿石对还原反应的影响。研究表明, 磷-煤耦合热法制黄磷技术可行, 确定了最优的原料配比和汽氧比, 能够高效利用中低品位磷矿。

[关键词] 磷-煤耦合; 中低品位磷矿; 黄磷; 硅钙比; 汽氧比

[中图分类号] TQ126.3+1 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2025) 10-0048-05

### Experimental study on the production of yellow phosphorus by phosphorus and coal coupled thermal method

XU Yang<sup>1,2</sup>, ZHENG Shuai<sup>1,2</sup>, YANG Lian<sup>1</sup>, MAO Wei<sup>1,2</sup>, ZHAO Jingyi<sup>1,2</sup>, WANG Mingkun<sup>1,2</sup>

(1. Guizhou Aerospace MWAY Technology Co., Ltd., Guiyang 550000, China;

2. Beijing Aerospace MWAY Technology Co., Ltd., Beijing 100000, China)

**Abstract:** The technology of coupling phosphorus and coal for thermal production of yellow phosphorus is a new technology, the study of pilot scale experiments is an important transition and support for industrial production. Utilizing the pilot plant of using phosphorus and coal coupled thermal method to produce yellow phosphorus that is built in Kaiyang county, Guizhou province, the influence of raw material ratio on ash melting, the influence of steam oxygen ratio on the reduction rate of phosphate rock, and the influence of different grades of phosphate rock on the reduction reaction are studied. Research has shown that the technology of coupling phosphorus and coal thermal method for producing yellow phosphorus is feasible, and the optimal raw material ratio and steam oxygen ratio have been determined, which can efficiently utilize medium and low-grade phosphate rock.

**Key words:** coupling of phosphorus and coal; medium and low-grade phosphate rock; yellow phosphorus; ratio of silicon to calcium; ratio of steam to oxygen

黄磷是磷化工产业的重要基础产品, 目前工业生产黄磷的方法主要为电炉法<sup>[1]</sup>。黄磷生产的能耗主要包括电力消耗和焦炭消耗<sup>[2]</sup>, 存在磷矿石原料品位低导致电耗升高、尾气综合利用不足、热能利用不充分等问题<sup>[3]</sup>。为解决上述问题, 笔者提出了磷-煤耦合热法制黄磷技术, 并进行了试验研究。磷-煤耦合热法制黄磷技术是将煤气化与黄磷生产相结合, 合理分配煤气化反应和黄磷生产的热量, 利用煤气化反应的高位热能, 为磷矿石的还原反应提供热量, 在生产黄磷的同时副产合成气(CO+H<sub>2</sub>)联产化工产品。

笔者在磷-煤耦合热法制黄磷中试装置上进行试验, 研究该技术的可行性以及对不同品位磷矿的使用情况, 分析其经济效益和社会效益, 并对试验

结果进行总结。该研究对促进中低品位磷矿高效利用<sup>[4]</sup>、黄磷行业发展及企业降本增效等多方面具有积极意义。

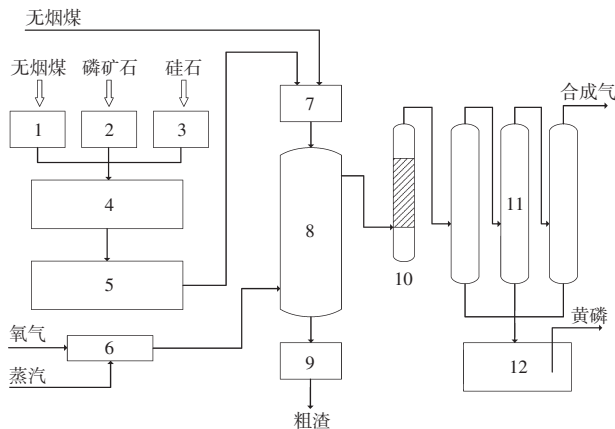
## 1 试验方法

### 1.1 工艺流程

试验过程在贵州省开阳县自建的磷-煤耦合热法制黄磷技术中试装置上进行, 整个工艺系统主要由原料处理单元、气化还原反应单元、炉气处理及黄磷收集单元等部分组成, 以无烟煤和磷球为主要原料, 以氧气为气化剂, 采用先进的DCS系统实现了过程的自动控制和连续试验。工艺流程如图1所示。

[收稿日期] 2025-03-12

[作者简介] 许洋(1984-), 男, 山东高密人, 工程师, 从事煤化工及磷化工相关工作。



1-无烟煤粉储仓;2-磷矿石粉储仓;3-硅石粉储仓;4-压球机;5-烘干机;6-蒸汽氧气混合器;7-锁斗;8-磷炉;9-渣锁斗;10-过滤器;11-水洗塔;12-沉降槽

图1 磷-煤耦合热法制黄磷工艺流程

Fig. 1 Process flow of production of yellow phosphorus by phosphorus and coal coupled thermal method

原料处理单元主要任务是将磷矿石、无烟煤和硅石磨成粉状并均匀混合制成具有一定强度的磷球，磷球粒径10~30 mm。

将磷矿石、无烟煤和硅石，用磨粉机分别磨制成100 μm细粉；将磷矿石、无烟煤和硅石3种细粉按质量比例用三仓配料机配料后，投入搅拌机中，加入约2%的黏合剂，混合均匀；混合均匀的物料，加入压球机中，经过对辊挤压成球；将压制好的磷球，投入干燥机中，在150℃下烘干，增加磷球强度；烘干后的磷球，送至还原反应单元使用。

还原反应单元主要任务是在磷炉中实现无烟煤和氧气的气化反应，为磷球的还原反应提供热量，产生含磷合成气。

将粒径为6~50 mm的无烟块煤和磷球按一定比例混合，通过锁斗的充泄压将混合料送至磷炉。在一次加料过程中，打开锁斗上部切断阀，常压料仓内的原料通过重力作用进入锁斗。锁斗内充满原料后，与料仓及所有低压设备隔离，然后进行加压，当其压力升至与磷炉压力相同，且磷炉内的料位降低到足以接收下一批原料时，打开锁斗与磷炉之间的切断阀，原料通过重力作用进入磷炉。锁斗中原料全部落料后，关闭切断阀。锁斗内的惰性气体通过泄压阀门泄至常压，然后打开上部切断阀，让下一斗原料进去。以此循环，完成连续进料。

在磷炉下部，设有4个气化剂喷嘴，通入氧气与蒸汽的混合气化剂，在炉内与无烟煤气化反应产生CO、H<sub>2</sub>和大量的反应热，磷球在高温环境下被煤中的碳还原产生单质磷，反应后原料中的灰分形

成高温熔渣，落入下部熔渣池。为了液态熔渣能顺利排出，在熔渣口下部设置环形烧嘴，通入天然气和助燃气体对熔渣口区域进行加热。在激冷室空腔区域设置视镜，通过高清彩色视频采集设备采集视频信息并将其传送到操作室显示屏，随时了解出渣状态。液态熔渣流过位于磷炉底部的熔渣口，进入磷炉下方充满水的激冷室中，淬冷。快速淬冷会产生玻璃状的湿渣，该湿渣可通过两端分别装有阀门的渣锁斗定期排出。顶部阀通常是打开的，并允许湿渣和水自由地流入渣锁斗。每隔一段时间关闭此阀，打开下部阀，并将其内的湿渣和水排入渣池。排渣后关闭下部阀，并在渣锁斗中重新注水。渣锁斗中注满水后重新打开顶部阀完成排渣循环。

主要成分为CO、H<sub>2</sub>和P<sub>2</sub>的高温气体，从下至上穿过磷炉的熔融层、软化层和固体料层，对炉内的料层预热后从磷炉上部的出气口排出。出磷炉的CO、H<sub>2</sub>和P<sub>2</sub>高温气体，通过过滤器进行除尘后进入水洗塔中进行水洗冷凝，冷凝下来的含磷水进入沉降槽中沉降，通过虹吸使单质磷进入精制锅制成成品黄磷；通过水洗塔洗涤后主要成分为CO和H<sub>2</sub>的合成气经变换和净化工艺后供下游装置使用，可以生产碳一化学品。

## 1.2 试验原料

由于磷矿资源具有耗竭性、不可再生性、不可二次回收利用和不可替代的属性，我国从战略储备的角度出发对磷矿开发采取一定限制措施，以及高品位磷矿储量逐渐减少，磷矿的稀缺性愈发明显<sup>[5-6]</sup>。因此有效利用中低品位磷矿具有重要意义。

磷矿石的品位通常是以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的质量分数表示，这是衡量磷矿质量最重要的指标之一<sup>[7]</sup>。按P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量的高低，可将磷矿石分成高品位、中品位和低品位。除P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>外，磷矿石还含有CaO、SiO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaF<sub>2</sub>等杂质。

本研究采用贵州地区的高品位、中品位和低品位磷矿石作为原料，其主要化学成分如表1所示，w(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)分别为29.42%、18.30%和14.20%。

表1 磷矿石主要化学成分

Table 1 Main chemical components of phosphate rock

phosphate rock							%
w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	w(SiO <sub>2</sub> )	w(CaO)	w(MgO)	w(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(F)	w(CO <sub>2</sub> )
29.42	14.23	44.61	1.34	1.19	1.50	2.62	3.23
18.30	42.24	29.95	1.40	2.63	1.60	1.16	2.60
14.20	48.11	30.87	1.35	1.84	0.83	1.08	1.50

原料煤采用贵州本地无烟块煤，其组成（干基）见表2。无烟煤炭化程度高，挥发分含量低（ $w$ (挥发分)5.4%），在燃烧气化时产生的污染物少；灰分含量相对较高（ $w$ (灰分)15.1%）；固定碳含量高（ $w$ (固定碳)79.5%），发热量高，能够提供稳定的热能输出；硬度较大，在落料及气化过程中不易破碎，能够保持较好的块状形态，热稳定性好，在高温燃烧气化过程中无烟块煤在温度急剧变化时，能够较好地保持原来粒度的性能。煤的热稳定性与煤化程度、煤中矿物质组成及加热条件有关。煤的表面与中心的温度差越小，受热时越不容易破碎。煤的灰分对气化反应的影响主要涉及两个方面，一是灰中的碱金属和碱土金属元素对气化反应的催化作用，有利于提高气化反应速率，并降低气化所需温度；二是灰分对液态排渣有影响。

表2 无烟块煤组成

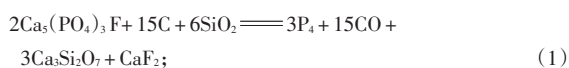
$w$ (固定碳)	$w$ (灰分)	$w$ (挥发分)
79.5	15.1	5.4

添加硅石作为助熔剂参加碳还原磷矿石的反应，可以降低磷矿石的还原温度。炉中原料的硅钙比（ $n(\text{SiO}_2)/n(\text{CaO})$ ）一般控制在0.75~0.85<sup>[7-8]</sup>，有利于磷球的熔融，对抑制副反应、降低能耗也是有利的；碳过量系数为110%~120%，防止磷球失碳导致的还原率降低，烘干后的磷球 $w(\text{H}_2\text{O}) \leq 2\%$ ，黏结剂选用有机无机混合黏结剂，可有效提高低温和高温下磷球的强度，防止磷球在下料过程和加热过程中粉化。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 原料配比对灰渣熔融性的影响

磷-煤耦合热法制黄磷是以磷矿石、无烟煤和硅石磨成粉制成的磷球为原料，以无烟块煤作燃料为磷矿石的还原反应提供热量。在磷炉内，无烟煤与氧气和水蒸气进行气化反应，反应温度1400~1600℃，借助高温还原环境，磷球中各中粉状原料充分接触，快速发生化学反应。炉内的化学反应极其复杂，可将主要化学反应简化为下列方程式表示：



从以上反应方程式可以看出，磷球中磷矿石、无烟煤和硅石必须按照一定的配比，才能保证磷矿

石的还原反应。传统的电炉法制黄磷技术，无烟煤或焦炭的用量是一项重要的控制和调整指标，在配料时必须选择合适的碳过量系数。一般来说，使用中低品位磷矿时过量系数选择103%~105%；使用高品位磷矿时，可不考虑过量系数。但对磷-煤耦合热法制黄磷而言，为保证磷矿的高还原率，避免磷球在完全反应前过早失碳，一般将磷球的碳过量系数控制在110%~120%，过量的碳可以与氧气或水蒸气反应，更有利于炉内气化及还原反应。氧气能带入炉内更高的温度，高温在保证磷矿石完全还原的同时，还能保证灰渣熔融性和较低的黏度，有利于磷矿石还原率的提高和液态排渣的顺畅。

硅石在热法制磷过程中作为原料和助熔剂，可以降低磷球的还原温度、灰渣的熔融温度，对还原反应和磷炉排渣都是有利的。但过量添加硅石，对磷矿还原率影响较小，还会增加能耗和灰渣量，使磷炉内反应偏离最佳位置。由于磷-煤耦合炉内不仅要考虑磷球的硅钙比，还要综合核算磷炉内部所有物料的酸碱度，因此需要综合考虑找到硅石的最佳配比<sup>[9-11]</sup>。其中，磷球硅钙比是单指磷球中的 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO}$ 比例，入炉料硅钙比是指进入磷炉的无烟煤和磷球中的 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO}$ 比例。磷矿石和无烟煤中的灰分一般是确定的，硅石的添加量是调节硅钙比的重要方式。

以 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 29.42%的高品位磷矿石为例，对磷矿石、贵州无烟煤和硅石3种原料，进行了9组配比。在固定磷矿石和无烟煤比例条件下，通过调整硅石的添加量，改变磷球和入炉料的硅钙比，结果见图2。从图2中可以看出，磷球和入炉料硅钙比的变化趋势正好相反，磷球硅钙比0.39对应入炉料

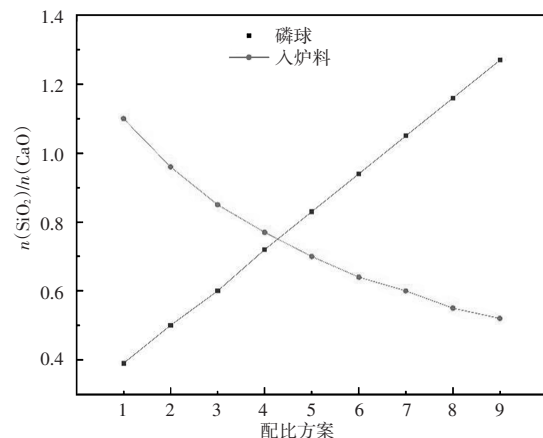
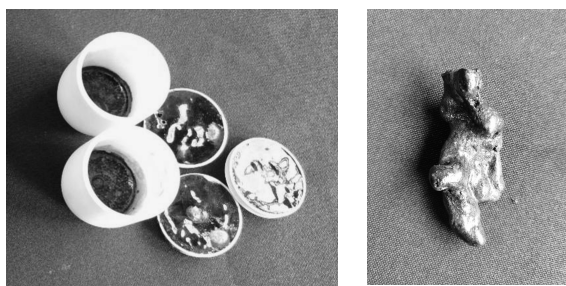


图2 不同原料配比的硅钙比

Fig. 2 The silicon-calcium ratio of different raw material ratios

硅钙比 1.1, 磷球硅钙比 0.83 对应入炉料硅钙比 0.7, 磷球硅钙比 1.27 对应入炉料硅钙比 0.5。两条曲线交汇点附近的范围即是最优配比范围, 在 0.75 ~ 0.85。最优配比范围较窄, 因此需要通过实验进一步验证。

按照  $m(\text{磷矿}):m(\text{煤}):m(\text{硅石})=100:30:(15\sim 20)$ , 制得多组磷球放入马弗炉中进行熔融试验, 马弗炉温度设置在 1 400 °C, 保温 1 h, 所得磷球灰渣和炉内灰渣见图 3。左侧坩埚里的是马弗炉加热熔融后冷凝的磷球灰渣, 磷球灰渣在 1 400 °C 时具有较低的黏度, 能够像液体一样顺畅流动, 流动性好有利于磷炉液态排渣; 右侧是磷炉气化还原反应后排出的炉内灰渣, 液态排渣一般要求操作温度比灰渣流动温度高 50 ~ 100 °C, 通常液渣的黏度为 2 ~ 25 Pa·s, 磷炉的操作温度控制在 1 500 °C 左右, 从形态可以看出磷炉中熔融态的液渣流动性较好, 能从磷炉排渣口顺利排出。



a. 磷球灰渣  
b. 炉内灰渣  
图 3 磷球和炉内灰渣样品

Fig. 3 Phosphorus ball ash and furnace ash

## 2.2 汽氧比对磷矿石还原率的影响

汽氧比是指入炉气化剂中蒸汽与氧气之比, 是固定床、流化床和气流床气化主要的控制指标之一, 它可以调节气化炉内的反应温度, 同时对合成气成分和气化效率都有显著影响。汽氧比过高意味着进入气化炉的蒸汽量相对较多, 氧气量相对较少。由于蒸汽的加入会吸收部分热量用于气化反应, 而氧气相对减少导致燃烧反应放热量降低, 因此气化炉内的温度可能相对较低。温度降低会影响碳的转化率, 未完全反应的碳会增加, 导致气化效率降低。汽氧比过低意味着进入气化炉的氧气量相对较多, 蒸汽量相对较少。氧气量的增加会促进燃烧反应, 释放更多的热量, 导致气化炉内温度升高, 过多的氧气可能导致碳被过度氧化成  $\text{CO}_2$ , 反而降低了碳的有效利用, 使气化效率下降。汽氧比过高或过低都会对炉内温度、气化效率产生影响, 因此需要结合理论分析、试验研究确定最优的汽氧

比。

在磷-煤耦合制黄磷技术中, 磷矿石还原是强吸热反应, 还原率与反应温度密切相关, 而汽氧比会影响炉内原料的气化温度和灰渣熔融性温度, 因此汽氧比会直接影响磷矿石的还原率。

试验过程中, 投入炉内的氧气量相对不变, 通过调整入炉蒸汽量, 研究不同汽氧比对磷矿石还原率的影响。汽氧比过高会导致炉温升高, 设备损害风险增加, 同时副反应增多, 生成偏磷酸、磷化氢等杂质, 降低黄磷纯度, 影响产品质量。汽氧比过低会降低磷炉内操作温度, 温度过低可能导致炉渣流动性变差, 增加排渣难度, 同时温度过低也会减缓磷矿石的还原反应速率, 影响生产效率。汽氧比过高或过低都会对黄磷生产产生不利影响, 因此汽氧比对反应的进行和产品质量有着重要影响。

液态熔渣煤气化炉的汽氧比设计控制范围在 0.70 ~ 1.22  $\text{kg}/\text{m}^3$ , 汽氧比越高, 炉内所能达到的反应温度越低, 熔渣温度也随着降低, 渣黏度增大, 不易排渣。相反, 汽氧比越小则会使气化反应加剧, 气化炉内温度升高。考虑到磷-煤耦合反应中, 磷球还原反应吸收大量热量, 传统的汽氧比显然过大, 必须降低蒸汽量以保证气化炉内有足够的热量可以提供磷球反应和渣熔融所用。汽氧比对渣中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量的影响见图 4。从图 4 中可以看出, 试验初期采用的汽氧比为 0.5 ~ 0.6  $\text{kg}/\text{m}^3$ , 炉内温度较低, 导致磷球还原反应不完全, 表现为渣中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量较高; 汽氧比为 0.30 ~ 0.45  $\text{kg}/\text{m}^3$  较为合适, 此时渣中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量较低; 当汽氧比为 0.15  $\text{kg}/\text{m}^3$  时, 渣中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量明显降低, 说明磷矿石的还原率最高, 但由于炉内温度很高, 烧蚀喷嘴和设备内壁的风险非常大。因此, 磷-煤耦合热法制黄磷技术的汽氧比控制范围要低于煤气化技术的数值, 由于

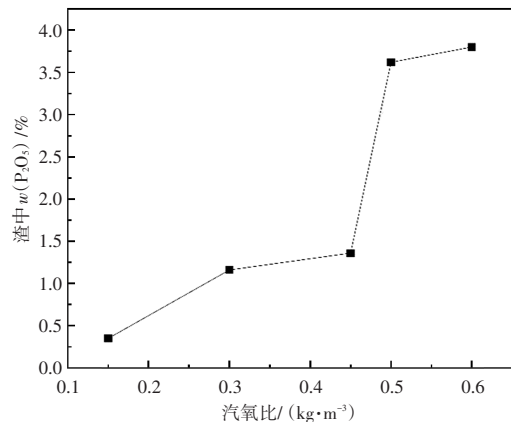


图 4 汽氧比对渣中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量的影响

Fig. 4 The influence of steam ratio on  $\text{P}_2\text{O}_5$  content in slag

磷矿石和煤的组分都很复杂,最优的汽氧比需根据不同项目不同原料有针对性地进行计算或试验,对于本次试验用的原料,最优的汽氧比范围为0.30~0.45 kg/m<sup>3</sup>。

### 2.3 不同品位磷矿石对还原反应的影响

由于磷矿石品位差异和组分不同,不同品位的磷矿石对磷炉内部还原反应有很大影响,同时也必然会引起黄磷和炉气产量的差异。本研究以 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  29.42%、18.30%和14.20%的磷矿石为原料制成磷球,将相同质量的无烟块煤和磷球投入磷炉中,喷入相同量的氧气和蒸汽进行气化还原反应,分析不同品位磷矿石对还原反应的影响,结果见表3。

表3 不同品位磷矿石反应典型数据

Table 3 Typical reaction data of phosphate rock with different grades

磷矿 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ / %	黄磷产量 / (kg·h <sup>-1</sup> )	有效气产量 / (m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	粗渣产量 / (kg·h <sup>-1</sup> )	磷铁产量 / (kg·h <sup>-1</sup> )
29.42	53.7	3 040	525	11.0
18.30	32.3	2 976	520	16.3
14.20	24.3	2 952	523	12.7

从表3可以看出,随着磷矿石品位降低,黄磷和有效气产量都呈下降趋势,黄磷产量的下降趋势更明显,粗渣和磷铁产量变化趋势不规律。由于磷矿石 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 变化较大(分别降低11.12个百分点和4.1个百分点),入炉磷球中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量也随之降低,必然会导致黄磷产品产量明显下降。而入炉无烟块煤和氧气量基本保持一致,因此产生的有效气量变化不大;由于磷矿石中灰分组分复杂,需要通过添加硅石调节硅钙比,因此粗渣和磷铁产量的变化趋势不规律。综上所述,磷-煤耦合热法制黄磷技术可以使用中低品位磷矿石作为原料。

### 3 结论

通过以上试验研究表明磷-煤耦合热法制黄磷技术可行,可以有效利用中低品位磷矿石,将黄磷生产与煤气化技术耦合,充分利用煤气化反应的高位热能生产黄磷,联产碳一化学品,为黄磷行业的绿色发展提供新工艺和新方法。

磷球和入炉原料的最优硅钙比是0.75~0.85,合理的硅钙比是高还原率和磷炉顺利排渣的前提。同时,汽氧比控制范围要低于煤气化技术的控制标准,由于入炉原料成分复杂,最优的汽氧比需根据不同原料有针对性地进行计算或试烧。

### [参考文献]

- [1] 王树民,李振育,袁孝悫. 8M<sup>3</sup>高炉炼磷试验总结[J]. 化工冶金, 1982(2):1-28.  
WANG S M, LI Z Y, YUAN X C. Summary of the experiments of producing phosphorus by 8M<sup>3</sup> blast furnace [J]. Chemical metallurgy, 1982(2):1-28.
- [2] 窦林萍,杨富,瞿建祥. 高炉炼磷发展过程及其前景[J]. 山西化工, 1991(4):29-31.  
DOU L P, YANG F, QU J X. The Development Process and Prospects of Blast Furnace Phosphorus Smelting [J]. Shanxi Chemical Industry, 1991(4):29-31.
- [3] 王莹,方俊文,李忠绪. 2022年我国磷复肥行业运行情况及发展趋势[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(6):1-8.  
WANG Y, FANG J W, LI Z X. Production and development trends of phosphate and compound fertilizer industry in China in 2022 [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(6):1-8.
- [4] 工业和信息化部. 推进磷资源高效高值利用实施方案[J]. 磷肥与复肥, 2024, 39(1): I-V.
- [5] 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 W, GAO H, LUO Y J, et al. Status, trends and suggestions of phosphorus ore resources at home and abroad [J]. China Mining Magazine, 2015, 24(6):6-10.
- [6] 蒋俊. 中低品位磷矿的开发利用途径[J]. 矿产综合利用, 2014(4):16-19.  
JIANG J. Way for the development and utilization of low-grade phosphate rock [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014(4):16-19.
- [7] 孙志立,杜建学. 电热法制磷[M]. 北京:冶金工业出版社, 2010.
- [8] 李茜,胡彪,吴元欣,等. 固态碳熔融还原磷矿反应动力学[J]. 化学工程, 2013, 41(4):53-56.  
LI X, HU B, WU Y X, et al. Reaction kinetics of phosphate ore with carbon by smelting reduction technology [J]. Chemical Engineering (China), 2013, 41(4):53-56.
- [9] 陈江明,王学云,张波涛. 固定床液态熔渣气化炉渣池液位控制方法探究[J]. 煤质技术, 2023, 38(5):43-50.  
CHEN J M, WANG X Y, ZHANG B T. Discussion of liquid level control method of slag pool in fixed-bed liquid slagging gasifier [J]. Coal Quality Technology, 2023, 38(5):43-50.
- [10] 王广,张浩,信伟,等. 磷矿含碳复合球团非等温还原熔渣试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2019, 38(5):43-50.  
WANG G, ZHANG H, XIN W, et al. Experimental study on non-isothermal reduction and softening melting of phosphate ore containing carbon composite pellets [J]. Industrial Minerals & Processing, 2019, 38(5):43-50.
- [11] 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 L P, YAN Y, HU Z H, et al. Investigation on Reduction of Low Phosphorite with High Calcium to Silica Ratio by the Kiln Method and the Pozzolanic Activity of the Calcining Residue [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(7):11-16.