

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.06.021

## 氟磷灰石还原过程热力学分析

孙永升, 栗艳锋, 王定政, 韩跃新

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘 要:** 采用 FactSage 6.4 热力学软件对不同体系下氟磷灰石的还原进行了热力学分析, 探明了高磷鲕状赤铁矿中的某些组分对氟磷灰石还原的影响. 计算结果表明, 在无其他添加剂的条件下, 氟磷灰石在 1 174 °C 时会发生脱氟反应生成  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{CaF}_2$ , 在 1 439 °C 时被碳还原成  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$  和  $\text{P}_2$ ;  $\text{CaO}$  对氟磷灰石的还原没有直接影响, 而  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}$  能使氟磷灰石的起始还原温度由 1 439 °C 分别降低至 1 204, 1 247, 1 277 °C, 促进氟磷灰石的还原. 热力学计算结果与文献中实验得出的结论相吻合, 表明热力学模拟分析可作为氟磷灰石还原特性研究的指导手段.

**关键词:** 氟磷灰石; 还原; 添加剂; FactSage 6.4; 热力学分析

中图分类号: TD 927 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2019)06-0875-06

## Thermodynamic Analysis of the Reduction Process of Fluorapatite

SUN Yong-sheng, LI Yan-feng, WANG Ding-zheng, HAN Yue-xin

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Yan-feng, E-mail: lyfeng2009@163.com)

**Abstract:** A thermodynamic analysis on the reduction of fluorapatite in different systems was conducted by using the FactSage 6.4 thermochemical software. The effects of some components of high-phosphorus oolitic iron ore on the reduction of fluorapatite were studied. Results show that under non-additive condition, the defluorination of fluorapatite can be initiated at 1 174 °C to produce  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{CaF}_2$ ; fluorapatite can be reduced to  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{P}_2$  by carbon at 1 439 °C.  $\text{CaO}$  has no direct effect on the reduction of fluorapatite, while the minimum thermodynamic reduction temperatures of fluorapatite can be decreased by  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}$  from 1 439 °C to 1 204, 1 247 and 1 277 °C respectively, which can facilitate the reduction process of fluorapatite. The thermodynamic results obtained are in good agreement with the available experimental results in the literatures, which indicates that thermodynamic analysis can be used to study the reduction characteristics of phosphate ore.

**Key words:** fluorapatite; reduction; additives; FactSage 6.4; thermodynamic analysis

随着我国钢铁工业的快速发展,铁矿石的需求量急剧增加,但是我国优质铁矿资源匮乏,仅占铁矿石总储量的 2.5%,难选铁矿石储量巨大,但其开发利用率较低.我国每年高价从国外进口大量优质铁矿石,导致铁矿石对外依存度连年增高,如在 2017 年,我国进口铁矿石达到 10.75 亿 t,对外依存度超过 85%,因此,开发高效处理复杂难选铁矿石的新技术显得尤为迫切.在我国复杂难

选铁矿石中,高磷鲕状赤铁矿储量丰富,然而采用传统的选矿方法难以处理该类矿石<sup>[1-2]</sup>.深度还原-高效分选技术<sup>[3-4]</sup>能有效处理高磷鲕状赤铁矿石,可以得到金属化率和回收率都大于 90% 的还原铁粉.然而,在深度还原的过程中,脉石中的部分磷矿物会被还原为单质磷,并进入金属铁相中,使还原铁粉中有害元素磷的含量过高.因此,应探明深度还原过程中磷矿物的还原反应热力

学,为磷矿物还原反应的调控和后续脱磷工艺提供理论依据。

近年来,科研工作者针对高磷鲕状赤铁矿体系,对磷矿物的还原特性进行研究,得出磷矿物的部分还原规律<sup>[5-7]</sup>。然而,由于高磷鲕状赤铁矿组成复杂,在还原过程中不仅矿石中各组分会对磷矿物的还原造成影响,各组分的还原产物以及它们之间反应的生成物也会对磷矿物的还原特性造成干扰。加之,相对于矿石中的其他组分,磷矿物的含量较低,所以直接采用高磷鲕状赤铁矿体系进行研究不能有效分析出磷矿物的还原特性。为了简洁地阐明高磷鲕状赤铁矿中的某些组分对磷矿物还原的影响,本文将高磷鲕状赤铁矿中的主要组分分别与磷矿物(本文特指氟磷灰石)组成二元体系,采用 FactSage 6.4 热力学模拟软件对各体系在 1 000 ~ 1 600 °C 温度范围内的平衡相组成进行计算,并根据平衡相组成推断出各体系在该温度范围内可能发生的化学反应。计算结果与参考文献中实验得出的结论相互验证。

## 1 实验材料和方法

FactSage 是化学热力学领域中集成数据库最大的计算系统之一,具有强大的计算能力和很高的准确性。FactSage 拥有多个热力学计算模块,本文采用 Equilib 模块计算平衡相组成,输入体系成分组成、温度区间和选择试验条件,经计算即可得到该系统的平衡相组成;采用 Reacton 模块计算反应式的吉布斯自由能,输入反应方程式和温度区间,计算即可得到该反应方程式的吉布斯自由能数据。

模拟计算参考的高磷鲕状赤铁矿取自湖北官店,该种矿石磷含量较高,嵌布粒度较细,主要呈鲕粒结构存在,是世界上公认的最难选的铁矿石之一。其 X 射线衍射分析结果如图 1 所示,化学成分见表 1。

由图 1 可知,矿石中的含铁矿物主要以赤铁矿形式存在,脉石主要为石英、鲕绿泥石及少量的氟磷灰石,而磷元素主要赋存于氟磷灰石中。由表 1 结果可知,矿石的主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ,其他矿石组分由于含量(质量分数)过低,本文不对其进行研究。因此,在模拟计算时,本文将以  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{C}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}$  五个体系分别对应高磷鲕状赤铁矿中

几种主要组分分别对氟磷灰石还原的影响进行研究。

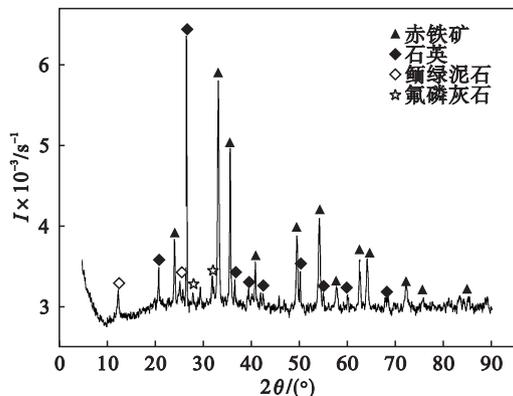


图 1 原矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of the raw ore

表 1 高磷鲕状赤铁矿化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of high phosphorus-containing oolitic hematite ore (mass fraction) %

TFe	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO
42.21	21.80	5.47	4.33	0.59
FeO	$\text{TiO}_2$	Mn	P	S
4.31	0.19	0.20	1.31	0.13

模拟采用 FactSage 6.4 中的 Equilib 模块对各体系在 1 000 ~ 1 600 °C 范围内的平衡相组成进行计算。选用的数据库为 FToxid 和 FactPS,设定计算平衡压力为 100 kPa;各体系的理论配碳量倍数均为 2.0(理论配碳量倍数为 1.0 指氟磷灰石中的磷元素和氧化铁中铁元素被完全还原为单质,碳被氧化成一氧化碳时所需的碳用量);初始输入  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  的质量为 63 g,各体系中  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的初始输入质量均为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  质量的 20%。采用 FactSage 6.4 中的 Reaction 模块对各体系可能发生的化学反应的吉布斯自由能与温度的关系进行计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{C}$ 体系平衡相组成的影响

图 2 显示了当理论配碳量倍数为 2.0 时,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{C}$  体系在 1 000 ~ 1 600 °C 温度范围内的平衡相组成。由图可以看出,当温度升高到 1 175 °C 左右时,氟磷酸钙分解生成磷酸钙与氟化钙;当温度升高到 1 425 °C 左右时,氟磷酸钙被体系中的碳还原成氧化钙和磷单质。Liu 等<sup>[8]</sup>通过氟磷灰石的还原试验并对还原产物进行 XRD 分

析发现,当温度高于 1 400 ℃ 时,氟磷灰石被碳还原生成氟化钙、氧化钙和磷单质,该结果与上述模拟得出的结论相符合,由此可以推断出该体系在 1 000 ~ 1 600 ℃ 可能发生的化学反应如下:

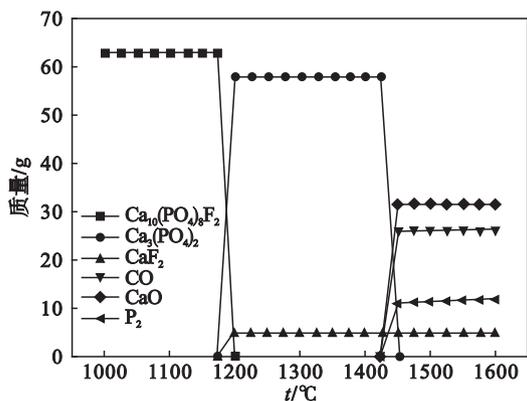
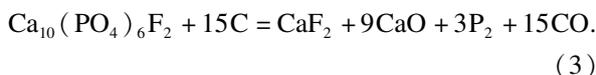
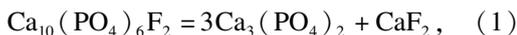


图 2  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{C}$  体系平衡组成与温度关系  
Fig. 2 Equilibrium composition of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{C}$  as a function of temperature

### 2.2 温度对 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ 体系平衡相组成的影响

当理论配碳量倍数为 2.0 时,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{CaO} - \text{C}$  体系在 1 000 ~ 1 600 ℃ 温度范围内的平衡组成模拟计算结果如图 3 所示.

对比图 2 与图 3 可知,  $\text{CaO}$  对氟磷灰石的还原没有影响,且随着反应温度升高  $\text{CaO}$  不会与体系中任何物质发生化学反应. Han 等<sup>[9]</sup>研究了  $\text{CaO}$  对高磷鲕状赤铁矿高温还原脱磷的影响,结果表明  $\text{CaO}$  的加入能抑制高磷鲕状赤铁矿中磷矿物的还原,这是由于  $\text{CaO}$  会与高磷鲕状赤铁矿

中的  $\text{SiO}_2$  反应生成硅酸钙,减少了体系中  $\text{SiO}_2$  的含量,而  $\text{SiO}_2$  能促进磷矿物的还原,从而间接影响磷矿物的还原. 而在  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{CaO} - \text{C}$  模拟体系中没有  $\text{SiO}_2$  存在,因此在该体系中的  $\text{CaO}$  不能影响磷灰石的还原.

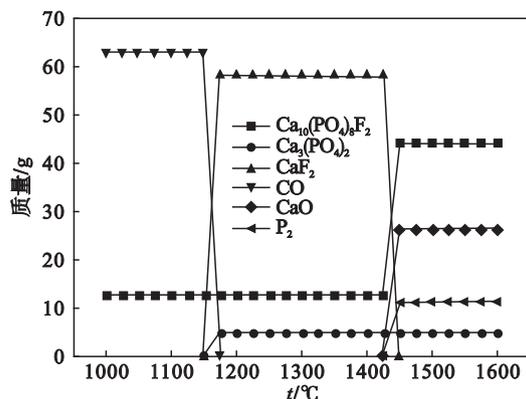


图 3  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{CaO} - \text{C}$  体系平衡组成与温度关系  
Fig. 3 Equilibrium composition of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{CaO} - \text{C}$  as a function of temperature

### 2.3 温度对 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 体系平衡相组成的影响

图 4 给出了当理论配碳量倍数为 2.0 时,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$  体系在 1 000 ~ 1 600 ℃ 范围内的平衡相组成.

对比图 2 与图 4 可知,当体系中加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时,由于  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  的生成,氟磷酸钙的起始还原温度由 1 425 ℃ 左右下降到 1 225 ℃ 左右. 这与杨军等<sup>[10]</sup>考察  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对碳热还原氟磷灰石的影响,发现添加 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能促进磷矿物还原的现象一致. 由图 4 还可知,随着温度的升高,不同形式铝酸钙生成的顺序为:  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , 由此可以推断出该体系在 1 000 ~ 1 600 ℃ 范围内可能发生的化学反应如下:

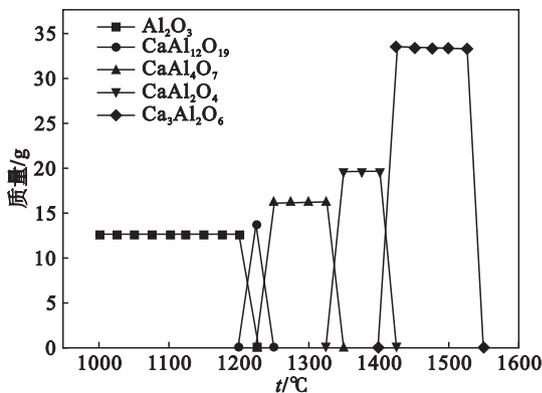
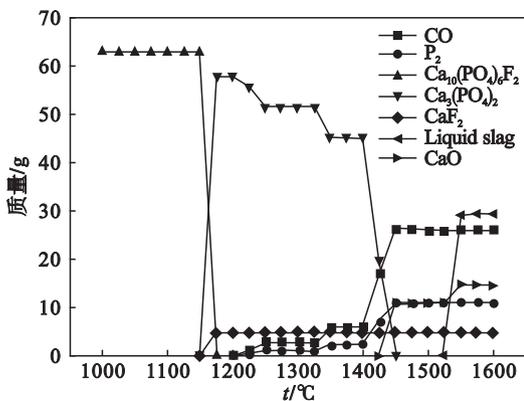
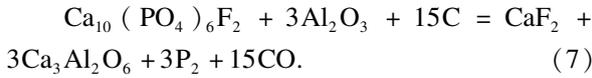
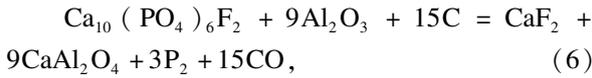
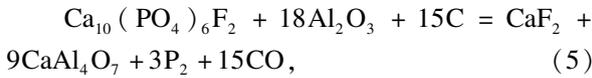
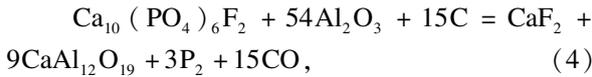


图 4  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$  体系平衡组成与温度关系

Fig. 4 Equilibrium composition of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$  as a function of temperature



## 2.4 温度对 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ 体系平衡相组成的影响

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C}$  体系在 1 000 ~ 1 600 °C 范围内的平衡相组成如图 5 所示,当温度大于 1 204 °C 时,平衡相中  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的含量开始下降,说明在该体系中氟磷灰石的起始还原温度为 1 204 °C. 同时  $\text{SiO}_2$  的含量降低,硅酸钙开始生成,说明硅酸钙的生成降低了氟磷灰石的起始还原温度,推动了氟磷灰石的还原进程. 关于

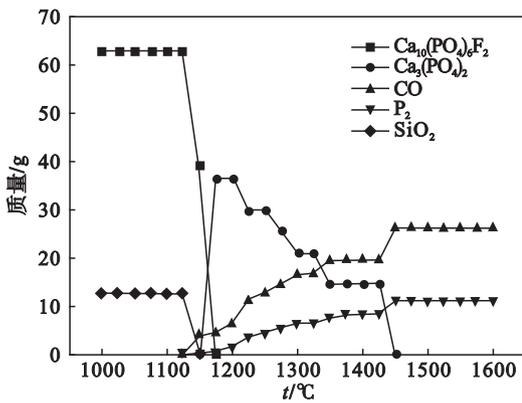


图 5  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C}$  体系平衡组成与温度关系

Fig. 5 Equilibrium compositions of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C}$  as a function of temperature

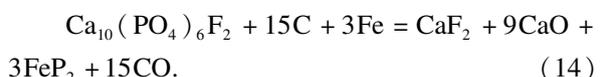
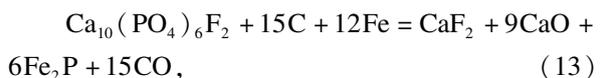
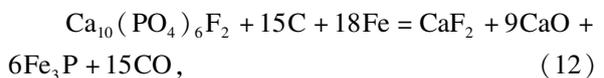
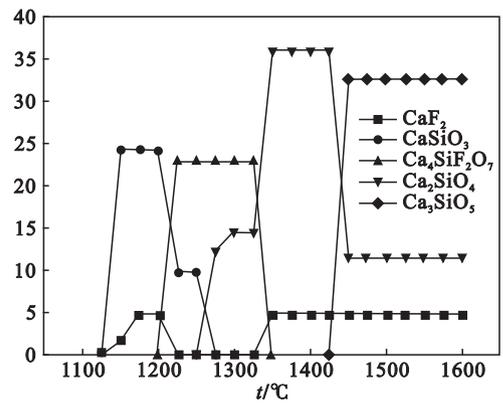
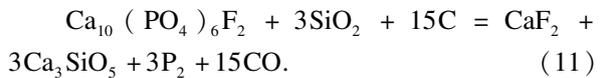
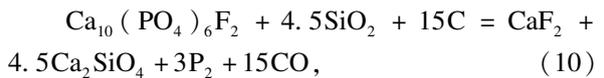
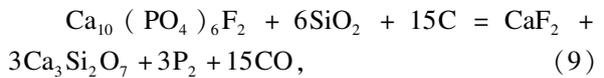
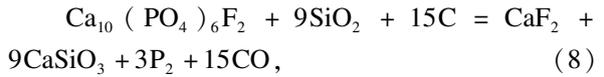
## 2.5 温度对 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 体系平衡相组成的影响

图 6 给出了在理论配碳量倍数为 2.0 条件下  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}$  体系的平衡组成模拟计算结果.

对比图 2 与图 6 可知,当体系中存在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  时,氟磷灰石的起始还原温度下降到 1 300 °C 左右,这是由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  比  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  易还原,在 1 300 °C 时  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  已经被完全还原为铁单质,因此,对降低氟磷灰石的起始还原温度起促进作用的物质是金属铁. 李国峰等<sup>[12]</sup> 研究表明,高磷鲕状赤铁矿在还原过程中,生成的磷单质易进入金属铁相中,形成  $\text{Fe}_x\text{P}$  和  $\text{P} - \text{Fe}$  固溶体. 随着温度升高,平衡相中还原生成的单质磷含量上升,铁和磷化合生成不同形式磷化铁的顺序为  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{FeP}_2$ , 体系中发生的化学反应如下:

$\text{SiO}_2$  对氟磷灰石碳热还原的影响已有研究<sup>[11]</sup>, 结果表明  $\text{SiO}_2$  能降低物系熔点和磷矿物还原的起始温度,易与氟磷灰石的还原产物  $\text{CaO}$  反应,进而促进氟磷灰石的还原.

由图 5 可知,随着温度的升高,不同形式硅酸钙生成的顺序为:  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , 其中  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  易与氟磷灰石的还原产物  $\text{CaF}_2$  反应生成  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{F}_2\text{O}_7$ . 该体系在 1 000 ~ 1 600 °C 范围内可能发生的化学反应如下:



## 2.6 温度对反应 $\Delta G^\ominus$ 的影响

图 7 中,所有反应的吉布斯自由能都随着温度升高而逐渐降低. 反应 (1) ~ (3) 为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{C}$  与  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{CaO} - \text{C}$  体系发生的主要反应,其中反应 (3) 相当于反应 (1) 和反应 (2) 叠加之后的总反应,反应 (1) ~ (3) 发生的起始温度分别为 1 174, 1 476, 1 439 °C; 反应 (4) ~ (7) 为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$  体系发生的主要反应,当  $\Delta G^\ominus$  等于 0 时,各反应对应的温度分别为 1 247, 1 263, 1 307, 1 381 °C; 反应 (8) ~

(11) 为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C}$  体系发生的主要反应,各反应的起始温度分别为 1 204, 1 231, 1 252, 1 313  $^{\circ}\text{C}$ ; 在  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}$  体系中主要存在的反应 (12) ~ (14) 发生的起始温

度分别是 1 277, 1 288, 1 372  $^{\circ}\text{C}$ . 对比各反应发生的起始温度可知,  $\text{SiO}_2$  对降低氟磷灰石的起始还原温度的作用最大, 其次是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ .

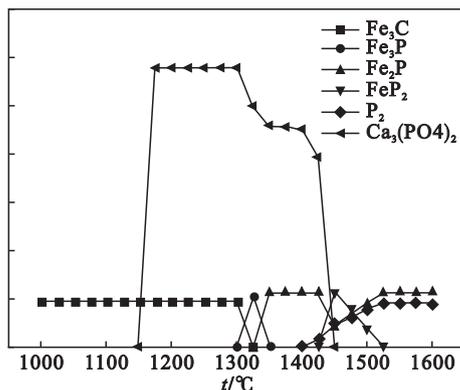
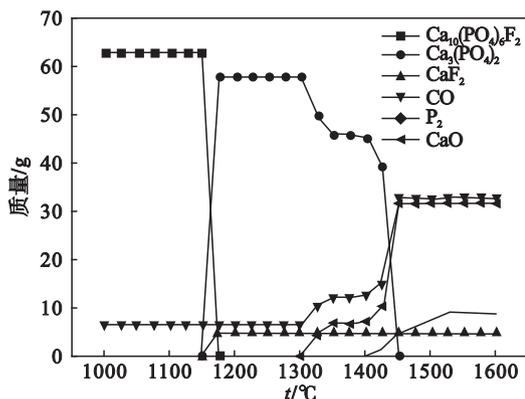


图 6  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}$  体系平衡组成与温度关系

Fig. 6 Equilibrium compositions of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}$  as a function of temperature

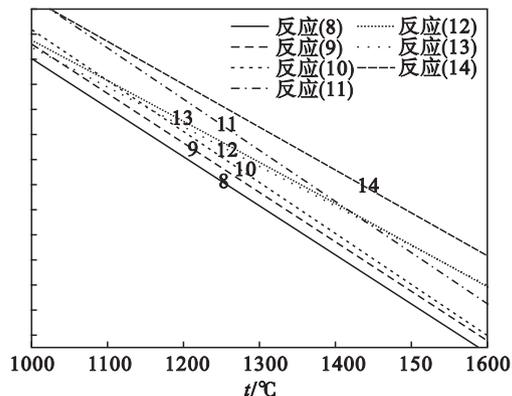
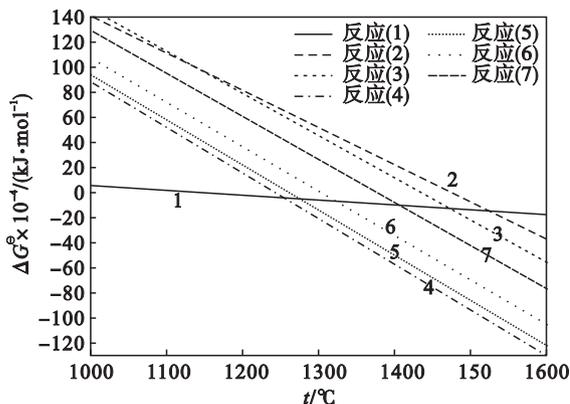


图 7 反应 (1) ~ (14) 的  $\Delta G^{\ominus}$  随温度的变化关系

Fig. 7 Correlations between  $\Delta G^{\ominus}$  and temperature for reactions (1) to (14)

### 3 结 论

1) 在无其他添加剂的条件下, 氟磷灰石在 1 174  $^{\circ}\text{C}$  时会发生脱氟反应生成  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{CaF}_2$ , 在 1 439  $^{\circ}\text{C}$  时能被碳还原成  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$  和  $\text{P}_2$ ;  $\text{CaO}$  不能直接影响氟磷灰石的起始还原温度; 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的作用下, 由于铝酸钙的生成, 氟磷灰石起始还原温度下降到 1 247  $^{\circ}\text{C}$ , 随着温度升高, 不同形式铝酸钙的生成顺序依次是:  $\text{CaAl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ .

2) 在  $\text{SiO}_2$  的作用下, 氟磷灰石起始还原温度将下降至 1 204  $^{\circ}\text{C}$ , 并易与氟磷灰石还原产物  $\text{CaO}$  反应生成硅酸钙, 且随着温度的升高, 不同形式硅酸钙的生成顺序为:  $\text{CaAl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ; 当体系中存在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  先在较低的温度下被还原为  $\text{Fe}$ , 而  $\text{Fe}$  易与

$\text{P}$  反应, 可将氟磷灰石的起始还原温度降低至 1 277  $^{\circ}\text{C}$ .

3) 高磷鲕状赤铁矿中的主要组分对降低氟磷灰石的起始还原温度的作用从大到小依次是  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ .

### 参考文献:

[ 1 ] Novoselov K A, Belogub E V, Kotlyarov V A, et al. Mineralogical and geochemical features of oolitic ironstones from the Sinara-Techa Deposit, Kurgan District, Russia [ J ]. *Geology of Ore Deposits*, 2018, 60(3) : 265 - 276.

[ 2 ] 孙永升, 韩跃新, 高鹏, 等. 高磷鲕状赤铁矿石工艺矿物学研究 [ J ]. *东北大学学报 ( 自然科学版 )*, 2013, 34(12) : 1773 - 1777.

( Sun Yong-sheng, Han Yue-xin, Gao Peng, et al. Study on process mineralogy of a high phosphorus oolitic hematite ore [ J ]. *Journal of Northeastern University ( Natural Science )*, 2013, 34(12) : 1773 - 1777. )

- [3] Sun Y S, Han Y X, Gao P, et al. Recovery of iron from high phosphorus oolitic iron ore using coal-based reduction followed by magnetic separation [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2013, 20 (5): 411 – 419.
- [4] Li K Q, Ni W, Zhu M, et al. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process [J]. *Journal of Iron and Steel Research (International)*, 2011, 18(8): 9 – 13.
- [5] Wen Y, Tang Q Y, Chen J A, et al. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction of a high-phosphorus oolitic iron ore by FactSage [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy & Materials*, 2016, 23(10): 1126 – 1132.
- [6] Han Y X, Li G F, Gao P, et al. Reduction behaviour of apatite in oolitic haematite ore using coal as a reductant [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2016, 44(4): 287 – 293.
- [7] Li Y F, Han Y X, Sun Y S, et al. Growth behavior and size characterization of metallic iron particles in coal-based reduction of oolitic hematite-coal composite briquettes [J]. *Minerals*, 2015, 8(5): 177 – 180.
- [8] Liu Y C, Li Q X, Liu Y C. Preparation of phosphorus by carbothermic reduction mechanism in vacuum [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 361(3): 268 – 274.
- [9] Han H, Duan D, Yuan P, et al. Recovery of metallic iron from high phosphorus oolitic hematite by carbothermic reduction and magnetic separation [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2014, 42(7): 542 – 547.
- [10] 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 Jian-jun, Liu Hai-yan, et al. Enhanced effect of aluminum impurity on solid state carbon thermal reduction of fluorapatite [J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2015, 47(1): 186 – 191.)
- [11] 刘予成, 李秋霞, 刘永成. 氟磷酸钙真空碳热还原反应机理 [J]. *真空*, 2012, 49(3): 84 – 87.  
(Liu Yu-cheng, Li Qiu-xia, Liu Yong-cheng. Carbothermic reduction mechanism of fluorapatite in vacuum [J]. *Vacuum*, 2012, 49(3): 84 – 87.)
- [12] 李国峰, 高鹏, 韩跃新, 等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷的迁移行为 [J]. *金属矿山*, 2017(2): 43 – 47.  
(Li Guo-feng, Gao Peng, Han Yue-xin, et al. Migration behavior of phosphorus in coal-based reduction of a high phosphorus oolitic hematite ore [J]. *Metal Mine*, 2017(2): 43 – 47.)