

温度对铜渣和磷矿协同联产制备磷铁影响的实验研究

谢仁齐, 黄润, 刘利, 张金柱

(贵州大学材料与冶金学院, 贵州省冶金工程及过程节能重点实验室,
贵州 贵阳 550025)

摘要: 磷铁是一种重要的工业合金物, 在炼钢、化工业及新能源领域和建筑业具有举足轻重的作用, 磷铁的开发利用不仅可以为企业带来经济效益, 也可为国家经济的发展注入活力。本文在 $T=1200\sim 1400^{\circ}\text{C}$, $R(\text{CaO}/\text{SiO}_2)=1.0$, $t=60\text{ min}$, $C=12\%$ 条件下进行实验。以磷矿和铜渣为原料, 石墨作还原剂, 在高温节能管式炉中还原焙烧制取磷铁, 还原后的试样进行分离、磨矿, 采用 XRD、SEM 和 EDS 对磷铁及渣进行表征, 结果显示: $T<1300^{\circ}\text{C}$ 所得磷铁主要物相为 Fe_3P , $T>1300^{\circ}\text{C}$ 所得磷铁主要物相为 Fe_3P 、 Fe_2P 。还原后测得渣的主要成分为硅酸盐类, 以偏硅酸钙为主 (CaSiO_3) 和含有少量的硅酸铝。

关键词: 磷铁; 磷矿; 铜渣; 高温还原

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.008

中图分类号: TD952; TF09 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0042-07

磷铁是指 P (15%~30%)、Fe (50%~70%) 的合金物, 常温下其化学性质比较稳定, 不溶于酸、不生锈、无磁性, 其分子式一般为 Fe_3P 、 Fe_2P 、 FeP 、 FeP_2 ^[1]。磷铁可生产高级防腐油漆涂料磷铁粉^[2], 也可用来生产正极材料 LiFePO_4 ^[3]。此外, 磷铁还可用来生产磷酸氢二钠和磷酸三钠等磷酸盐, 制备 FePO_4 (蓝铁矿)、 Fe_zP 电极材料的前驱体^[4]。

磷矿是一种不可再生、替代, 具有战略意义的非金属矿资源^[5]。我国现已探明磷矿储量约为 330 亿 t, 然而, 我国磷矿特点是: 富矿少, 贫矿多, 绝大多数 (90% 左右) 是中低品位磷矿 ($\text{P}_2\text{O}_5<30\%$)^[6]。铜渣是铜矿经过熔融造锬、精炼铜后产生的渣^[7], 我国每年产生的铜渣量大约为 2000 万 t, 累计堆积已有 3 亿 t^[8]。大量的铜渣堆

积不仅占用土地, 而且含的有害元素会对环境造成污染。

基于此, 本研究提出采用中低品位磷矿和铜渣协同联产还原直接制备磷铁的方法, 剩余的渣可用作生产水泥的原料, 也可替代硅灰石另作其他用途。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用的原料为磷矿和铜渣, 石墨 (纯度>99%), 甲基纤维素 (粘结剂), 硼砂 (B_2O_3), 硼砂 (B_2O_3) 主要作用是作为熔化剂, 降低物质的熔化温度。磷矿和铜渣的化学组成见表 1。磷矿与铜渣的物相组成见图 1。

表 1 磷矿和铜渣的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of copper slag and phosphate ore

名称	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	SO_3	MgO	CaO	Al_2O_3	P_2O_5	ZnO	F
磷矿	1.06	9.79	0.43	0.85	1.70	48.94	1.38	32.98	0	2.87
铜渣	56.83	20.62	6.48	4.80	2.63	2.43	2.13	0.29	3.79	0

收稿日期: 2020-10-30; 改回日期: 2021-10-06

作者简介: 谢仁齐 (1995-), 男, 硕士, 研究方向为矿产资源综合利用。

通信作者: 黄润 (1984-), 男, 教授, 研究方向为资源综合利用及炼铁新技术、真空冶金。

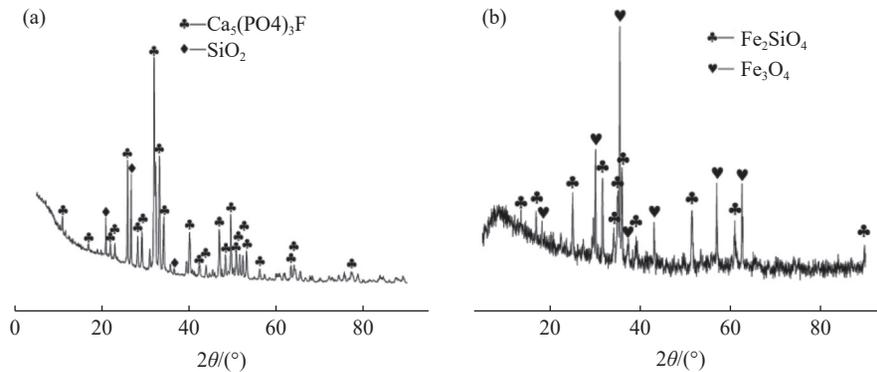


图1 a: 磷矿 XRD; b: 铜渣 XRD
Fig.1 a: XRD of phosphate ore; b: XRD of copper slag

1.2 实验步骤

分别计量称取 6.22 g 磷矿，13.78 g 铜渣，2.42 g 石墨和少量的硼砂（助熔剂）与少量甲基纤维素（粘结剂），进行充分均匀混合后在圆柱形模具上进行制样，压样机的压强设定为 15 MP，压后得到大约高 13 mm，宽 30 mm，重量为 23.89 g 的样品。在温度为 105℃ 的烘箱中进行干燥 24 h，干燥后的试样放进石墨坩埚中，使用推杆把坩埚推到 KSS-1600℃ 高温节能管式炉中间恒温区。合上法兰后打开氩气瓶阀门，以 600 mL/min Ar 进行通气 10 min 左右开始加热升温，在升温过程中保持 40 mL/min Ar 通气，升温速率为 4℃/min。升到设定温度后保温 60 min，以 4℃/min 降温到 800℃，关掉电源随炉冷却到室温。取出试样进行分离、研磨至 0.074 mm 左右，使用 XRD，SEM 和 EDS（SUPRA 40）进行相关表征。其实验流程见图 2。

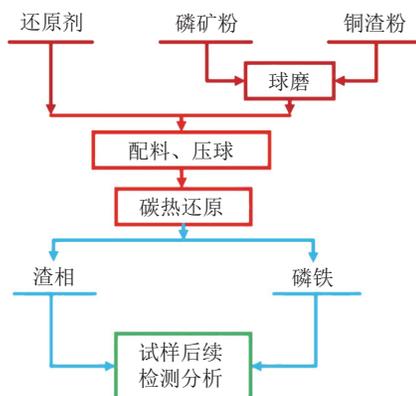


图2 中低品位磷矿与铜渣制备磷铁的工艺流程
Fig.2 Process of middle low-grade phosphorus ore and copper slag for preparation of ferrophosphorus

1.3 分析方法

碳热还原过程中，碳会夺取氧化物中的氧，

形成气体溢出，在高温下，某些元素也会发生挥发，进而导致试样会发生失重，试样的失重率由式（1）计算：

$$\alpha = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - m_1} \times 100\% \quad (1)$$

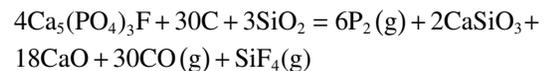
式中： α 为还原产物失重率； M_1 为还原前磷矿和铜渣的质量； M_2 为还原后磷矿和铜渣的质量； m_1 为甲基纤维素质量。

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

2.1.1 生成磷铁的反应吉布斯自由能

图 3 是磷矿、铜渣与磷铁发生反应的吉布斯自由能，由 a 图可知，常压低温下磷矿很难发生自身分解和被还原反应，这可能是因为磷矿的晶型结构为六方柱状，集合体为粒状、致密块状和结核状等复杂形状导致磷矿低温下难以发生分解及被还原。在大约为 1400℃ 时反应开始进行，随着温度的升高，最可能发生大量反应的是：



$$\Delta G = 116.03705 - 6.782 T(\text{KJ/mol}) \quad (2)$$

图 b 是磷与铁反应生成不同的磷铁，所有生成磷铁的反应随着温度的升高反应难进行。在温度 < 1700℃ 条件下，反应过程中可能生成 FeP、Fe₂P、Fe₃P、FeP₂。使用热力学软件模拟分析可知，在一定条件下 FeP、Fe₂P、Fe₃P、FeP₂ 会发生不同程度的热解，其中 Fe₂P、Fe₃P 的热解稳定性相对较高^[9]。从图 c 和 d 可知，即使在很高的温度下，铜渣中的 Fe₂SiO₄ 也很难发生自身分解反应，

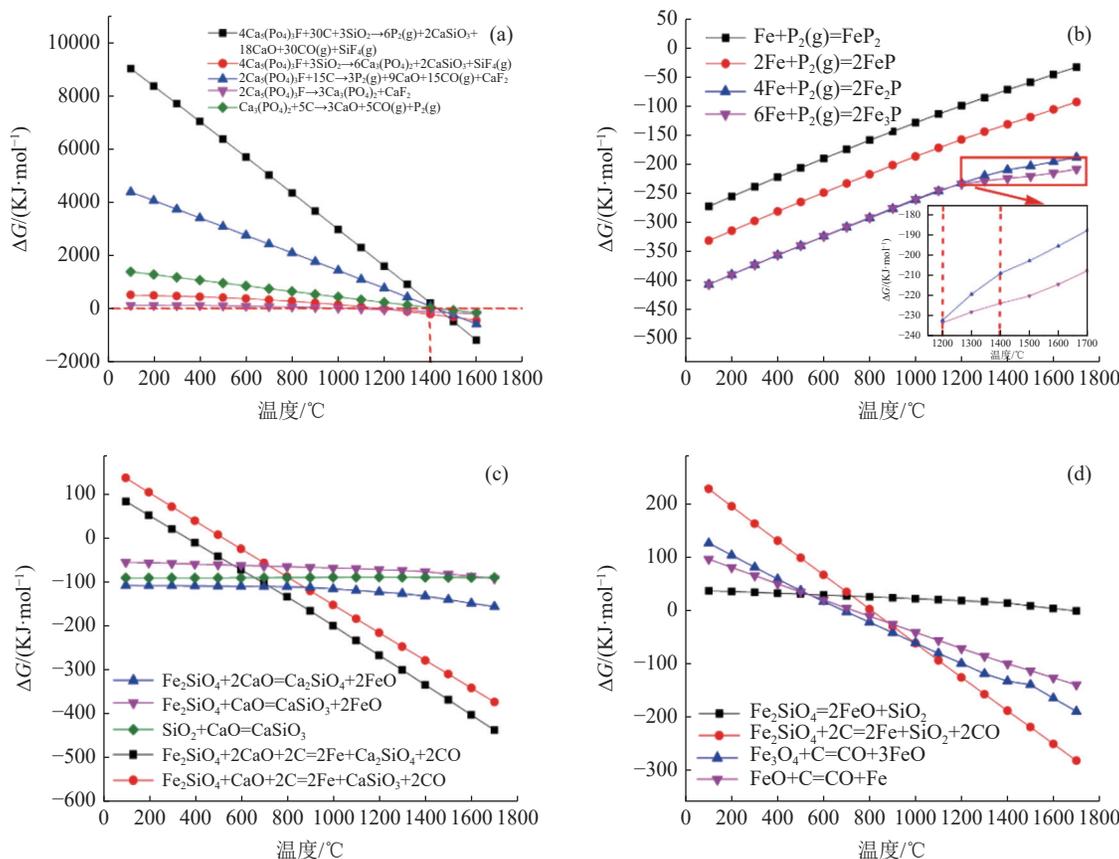


图3 a: 磷矿可能发生分解反应的吉布斯自由能; b: 生成磷铁的吉布斯自由能; c 和 d: 铜渣可能发生分解反应的吉布斯自由能

Fig.3 a: Gibbs free energy for possible decomposition of phosphate ore; b: Gibbs free energy to form ferrophosphorus; c and d: Gibbs free energy for possible decomposition of copper slag

这是因为铁橄榄石的结构复杂，密度高，内部结构坚硬，很难进行磨矿且化学性质稳定。而当体系中存在一定量的 C 或者 CaO 时，在一定温度下 Fe_2SiO_4 即可发生大量分解反应。这是由于 CaO 的添加，改变了整个体系的碱度，破坏铁橄榄石的结构，把铁橄榄石中的氧化亚铁置换出来，同时提高氧化亚铁的活性，进而在较低温下便可开始发生还原反应^[10]。据 c 和 d 图结合相图^[11] 分析可知，当体系中同时存在一定量的碳与氧化钙时，铁橄榄石在相对较低温下就可发生反应生成最终生成 Fe、 CaSiO_3 （硅灰石）及 CO。

2.1.2 温度对生成磷铁、Fe 及磷的影响

为探究不同温度对生成磷铁的影响，在一定温度下进行热力学模拟得到磷铁、金属铁及单质磷见图 4。在低温时生成的磷铁较少，随温度的升高反应生成磷铁逐渐增加，在 1300°C 左右达到极高值；而随温度继续升高，生成磷铁开始出现下降的趋势。体系中生成金属铁在前段温度 1100°C

出现上升，在 1100~1300°C 时生成的金属铁降低，往后又继续表现出升高的趋势。而体系中产生的单质磷含量很少，磷含量与温度出现线性相关的趋势。这是因为 1100°C 前主要是铜渣中的磁铁矿被 C 大量还原产生金属铁，同时产生的金属铁与磷发生反应产生磷铁。在 1100~1300°C 期间，铜渣中的铁橄榄石也开始发生还原反应产生金属铁，磷铁反应得到加强，生成磷铁的量增多导致金属铁量出现一定的降低，在 1300°C 时生成磷铁反应接近完成。继续温度升高，反应生成的磷铁开始发生逆向反应，进而导致磷铁的量在下降而金属铁与磷出现增加。

2.2 还原后失重率及生成磷铁量

为探讨碳热还原中低品位磷矿及铜渣制备磷铁的情况，对不同温度下试样的失重率及生成磷铁的影响进行探究，得到结果见图 5。在温度为 1200°C 时，失重率较大，达 39.5% 左右，随着温度升高，试样的失重率为 32.7% 左右。低温时，

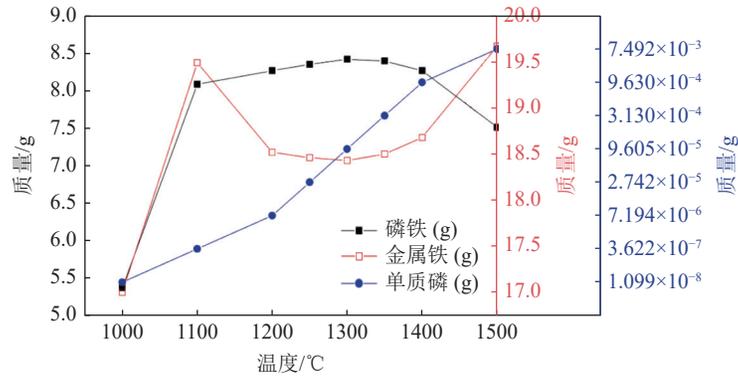


图4 不同温度下获得磷铁、金属铁和单质磷

Fig.4 Ferrophosphorus, metallic iron and phosphorus element were obtained at different temperatures

分离得到磷铁较少，随着温度的升高量增加，在1350℃时接近最高为7g左右；而随着温度增加到1400℃时，分离得到磷铁的量出现降低。低温时失重率高，高温失重率低，这是因为在还原过程中，碳与磷矿和铜渣发生反应产生大量气体并扩散出去，同时碳还原磷矿产成磷(g)，而低温时体系液相少，铁和磷发生反应生成的磷铁较弱，磷来不及与铁大量接触反应生成磷铁而以气体的形式扩散出去，进而导致在低温时试样失重率很高；随着温度的升高，体系中液相增多，磷、铁扩散加快，磷挥发较少，生成磷铁的量多从而试样的失重率变低；随着温度的继续升高，生成磷铁的反应接近完成，故于1350℃时生成磷铁的量出现了一个较大值^[12]；而随着温度继续升高到1400℃时，由于生成Fe₃P、Fe₂P的热解性较弱，于是开始发生少量分解反应生成金属铁和磷，从而导致生成的磷铁降低^[9]。

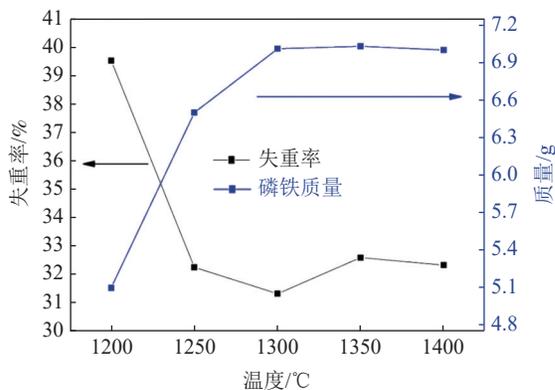


图5 不同温度下试样失重率及生成磷铁

Fig.5 Weight loss ratio and formation of ferrophosphorus at different temperature

2.3 微观结构分析

为观察高温还原生成磷铁的微观形貌变化，

将不同温度下还原制得磷铁试样进行处理后经SEM进行扫描，得到的微观形貌及面扫见图6。在1200℃较低温度下，铁元素分布在区域中且较密集，磷元素的分布区域与铁的分布区域出现部分重合，表明此时生成的磷铁中含有金属铁。随温度升高到1300℃，磷与铁元素的分布区域绝大部分出现重合，而此时铁元素分布区域与1200℃相比的密集度稍微降低，碳和氧元素分布区域较为明显。温度继续升高到1350℃，铁和磷元素基本出现完全重合，说明此时生成的磷铁化合物较多，碳元素分布的区域更加显著且与铁和磷元素分布的区域不重合，说明碳是单独存在。随着温度继续升高到1400℃，磷与铁元素的分布区域的重合程度出现降低，说明反应生成的磷铁降低，这可能是因为在此时温度生成的磷铁出现了分解导致的结果。

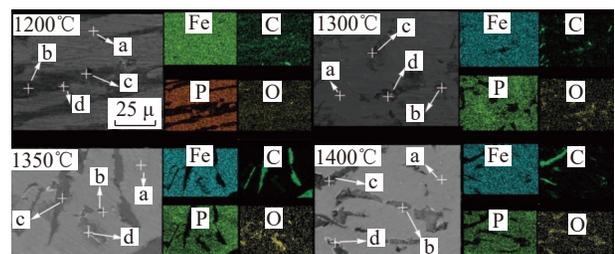


图6 1200℃、1300℃、1350℃、1400℃温度下磷铁的微观形貌与面扫图

Fig.6 Micromorphology and surface scan of ferrophosphorus at temperatures of 1200°C, 1300°C, 1350°C and 1400°C

从微观形貌图中可知，在低温时试样表面出现少量的孔洞，而随着温度的升高，出现的孔洞增多。这是因为在低温时，反应速率慢，反应不完全，产生气体少。而在高温时，反应速率得到加强，反应速率快，反应更加的完全，生成大量的气体。而在反应结束后冷却过程中，气体来不

及扩散而被包裹在已熔融的磷铁相中，最终形成了孔洞。

从面扫图中可知，灰色 (a) 部分形成的是磷铁化合物，深灰色 (b) 部分主要是金属铁，黑色点或者孔洞 (c) 是碳，白色 (d) 的亮点含有少量的氧。对试样表面不同衬度进行打点分析，得到的结果见表 2。衬度 a 主要含有磷和铁，其他元素基本没有，说明生成的磷铁化合物较纯，同时不同温度下，磷及铁元素的含量差别不大，从原子比上来看可能形成 Fe_3P 、 Fe_2P 且含有金属铁。衬度 b 主要是金属铁，其中含有少量的碳且随温度的升高铁含量有所降低而碳含量有所增加，这

是因为一方面高温时形成液相增多，物质扩散速率加快；另一方面反应得到的金属铁含量增多，生成的磷铁反应加强。衬度 c 是打在黑色点或者孔洞处，主要是碳且随着温度的升高，碳含量增大，铁含量出现降低的现象，结合失重率来看，高温时产生大量气体同时还还原得到产物增多阻碍气体向外扩散，进而导致碳发生沉积而失重率降低碳含量增多现象。衬度 d 是打在白色亮点上，可看出其中氧含量相对较多且随着温度的升高含量出现降低的趋势，这是因为在低温时反应较弱、不完全而高温时反应增强、完全的结果。

表 2 不同温度下点扫描结果/%
Table 2 Spot scan results at different temperatures

	Fe	P	C	O	Ca	Si	Mg	Al
1200(a)	82.02	14.37	2.70	0.79	0.00	0.00	0.05	0.07
1300(a)	83.22	12.91	2.74	0.72	0.00	0.40	0.01	0.00
1350(a)	82.86	13.34	2.52	0.67	0.07	0.52	0.03	0.00
1400(a)	82.89	12.58	2.96	0.93	0.08	0.45	0.03	0.09
1200(b)	93.42	0.91	4.89	0.65	0.00	0.00	0.06	0.08
1300(b)	87.91	0.62	6.49	1.01	0.00	3.84	0.07	0.06
1350(b)	79.04	0.30	13.04	4.84	0.08	2.55	0.15	0.00
1400(b)	82.89	0.31	15.14	0.68	0.09	0.62	0.00	0.01
1200(c)	43.46	0.56	53.29	2.49	0.04	0.00	0.09	0.07
1300(c)	75.90	1.65	19.67	1.26	0.00	1.31	0.17	0.05
1350(c)	6.56	0.06	89.07	4.05	0.11	0.11	0.02	0.02
1400(c)	10.53	0.07	81.32	7.59	0.24	0.22	0.03	0.00
1200(d)	47.87	0.95	15.67	34.56	0.17	0.34	0.24	0.19
1300(d)	40.70	2.36	33.99	19.88	0.00	1.36	1.27	0.45
1350(d)	48.37	12.18	17.33	20.55	0.26	0.53	0.16	0.61
1400(d)	69.72	12.09	13.45	4.07	0.09	0.38	0.05	0.14

2.4 还原后物相分析

2.4.1 还原后磷铁物相分析

为探究不同温度下还原制备得到磷铁的物相变化，对不同温度下测得的磷铁 XRD 结果见图 7。在 1200℃ 时出现了 Fe_3P 、Fe 与 C 的图谱，碳的峰值相对较强且与金属铁和磷铁的峰出现了一处重合，磷铁的峰值也比较强。这是因为在此时发生了固相反应，温度低反应较弱、不完全导致出现了残碳，同时在此时的温度已开始反应形成了 Fe_3P 但形成的量较少。随温度升高到 1250℃，出现的物相没有发生变化，仅仅是碳和磷铁化合物的峰值出现了相应的变化。此过程中

发生的主要反应为：

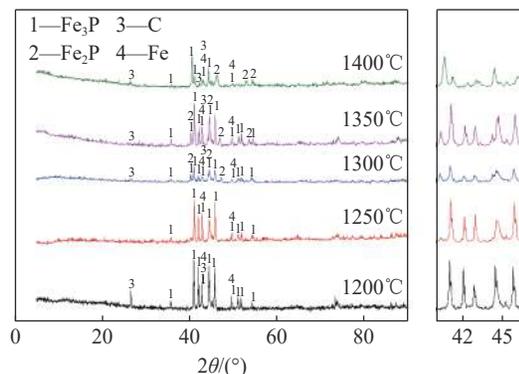
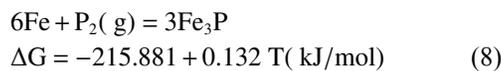
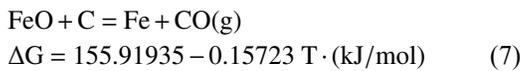
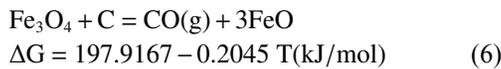
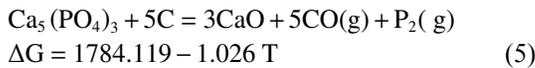
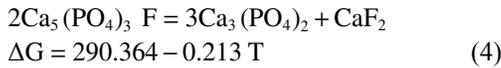
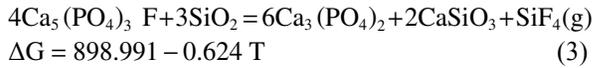
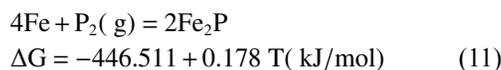
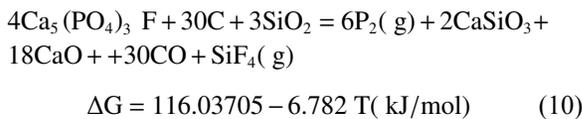
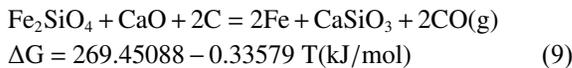


图 7 还原后生成磷铁 XRD

Fig.7 Diagram of ferrophosphorus XRD after reduction



随着温度的继续升高到 1300℃，开始出现了新的物相磷二铁 (Fe₂P) 图谱，此时其峰值比较弱。随温度的继续升高，体系中出现物相没有发生变化，出现的 Fe₂P 的峰增多且相较于 1300℃ 时较强，说明此时生成 Fe₂P 的反应发生剧烈，故得到的 Fe₂P 量也增多。而随着温度升高到 1400℃，可看出除了碳的峰值出现了增强外，Fe₂P、Fe₃P、Fe 的峰值都出现了相应的减弱，这是因为在此时的温度下，磷铁已开始发生了部分分解，从而导致反应生成的量在减少，而碳的峰值在增强是因为布多尔反应发生逆向进行导致 C 发生了沉积而造成碳含量增多，进而导致失重率在降低。此过程中发生的主要反应如下：



2.4.2 还原后渣物相分析

为研究还原分离磷铁后得到渣相的成分，对不同温度下的渣进行物相分析得到结果见图 8。在 1300℃ 之前得到的渣相基本无峰，据相图分析可知，在此之前得到的渣相为玻璃态^[13]；随着温度的升高氟磷酸钙大量分解，体系中的氧化钙增多，开始出现了 CaSiO₃ 的峰且峰值较弱，在 1400℃ 时出现了新的物相硅酸铝，而此时偏硅酸钙的峰增多且增强，同时可知渣相中的主要物质为硅酸盐，物相是 CaSiO₃ 含带少量的硅酸铝 (Al₂SiO₅)。发生的主要反应如下：

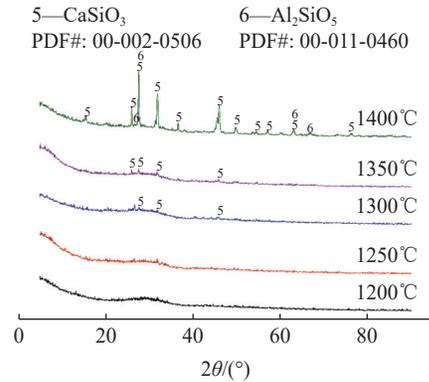
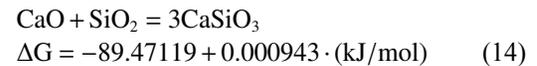
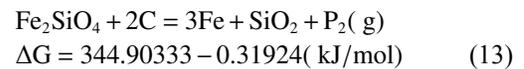
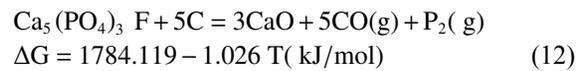


图 8 还原后渣相 XRD
Fig.8 XRD of slag after reduction



3 结 论

(1) 碳热还原磷矿和铜渣制备磷铁，在 T<1300℃ 时，主要物相为 Fe₃P；在 T>1300℃ 时，物相为 Fe₃P 和 Fe₂P，其中含有少量的金属铁。

(2) 在 R(CaO/SiO₂)=1.0, C=12%, t=60 min 及不同温度条件下，经实验结果分析可知，在温度 1350℃ 时失重率为 32.4%，制得磷铁量最多 7.03g。

(3) 经高温还原焙烧反应后，得到的磷铁与渣易分离。还原温度 T<1300℃ 时，渣相为玻璃态，还原温度 T>1300℃ 冷却形成晶体，物相结合热力学模拟分析得到，最终生成渣的成分主要是硅酸盐类，其物相以偏硅酸钙 (CaSiO₃) 为主和含有少量的硅酸铝 (Al₂SiO₅)。

参考文献：

- [1] 王富龙, 王珏, 周骏宏, 等. 磷铁的酸解反应活性试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(1):26-29.
WANG F L, WANG J, ZHOU J H, et al. Research on acidolysis reaction activity of iron phosphorus[J]. Hydrometallurgy, 2020, 39(1):26-29.
- [2] 马毅, 沈文喆, 袁梅梅, 等. 磷铁渣制备电池级纳米磷酸铁[J]. 化工进展, 2019, 38(11):5015-5023.
MA Y, SHENG W Z, YUAN M M, et al. Preparation of

- battery-sized iron phosphate from iron phosphate slag[J]. *Chemical Progress*, 2019, 38(11):5015-5023.
- [3] 赵曼, 肖仁贵, 廖霞, 等. 水热法以磷铁制备电池级磷酸铁的研究[J]. *材料导报*, 2017, 31(10):25-31.
- ZHAO M, XIAO R G, LIAO X, et al. Study on the preparation of battery-grade iron phosphate by hydrothermal method[J]. *Material Guide*, 2017, 31(10):25-31.
- [4] Yersak T A, Evans T, Whiteley J M, et al. Derivation of an iron pyrite all-solid-state composite electrode with ferrophosphorus, sulfur, and lithium sulfide as precursors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(5):663-667.
- [5] 王涛, 付磊, 李宁. 某硅钙质胶磷矿正反浮选试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):91-95.
- WANG T, FU L, LI N. Study on direct-reverse flotation of a silica calcinate phosphate ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):91-95.
- [6] 吴中贤, 姜效军, 陶东平. 新型胶磷矿反浮选脱硅阳离子捕收剂试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):115-119.
- WU Z X, JIANG X J, TAO D P. Experimental study on a novel cationic collector for reverse flotation of colophonite for silica removal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):115-119.
- [7] 丁银贵, 薛逊, 倪文, 等. 铜渣直接还原-磨选二次尾矿利用方式研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):133-140.
- DING Y G, XUE X, NI W, et al. Research on utilization of tailings from copper slag through RHF direct reduction-grinding separation process[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):133-140.
- [8] 李涛, 刘晨, 余世杰. 铜渣中铁铜回收的试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):145-150.
- LI T, LIU C, SHE S J. Research on recovery of iron and copper in copper slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):145-150.
- [9] 白倩. 磷铁真空热分解及磷铁加镍制备金属磷化物[D]. 昆明: 云南师范大学, 2016.
- BAI Q. Preparation of metal phosphides by vacuum thermal decomposition of iron phosphate and nickel[D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2016.
- [10] SUN Y, CHEN M, Balladares E, et al. Effect of CaO on the liquid/spinel/matte/gas equilibria in the Si-Fe-O-Cu-S system at controlled P(SO₂) 0.3 and 0.6 atm[J]. *Calphad*, 2020:69.
- [11] 李洪桂. 冶金原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- LI H G. Metallurgical principle[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [12] GUANG H L, MING J R, CHONG Z O, et al. Distribution characteristics of phosphorus in the metallic iron during solid-state reductive roasting of oolitic hematite ore[J]. *ISIJ International*, 2015, 55(11).
- [13] Prince S, Avimany D, Gary W, et al. Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag[J]. *Waste Management*, 2017:70.

Effect of Temperature on the Co-production of Copper Slag and Middle Low-grade Phosphate Rock

Xie Renqi, Huang Run, Liu Li, Zhang Jinzhu

(School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Laboratory Metallurgical Engineering and Energy Saving Process of Guizhou Province, Guiyang, Guizhou, China)

Abstract: Ferro-phosphorus is an important industrial alloy, which plays a pivotal role in steelmaking, chemical industry, new energy and construction industry. The development and utilization of ferro-phosphorus can not only bring economic benefits to enterprises, but also contribute to the development of national economy. In this paper, the experiment was carried out under the conditions of $T=1200^{\circ}\text{C}-1400^{\circ}\text{C}$, $R(\text{CaO}/\text{SiO}_2)=1.0$, $t=60$ min and $C=12\%$. Phosphate rock and copper slag were used as raw materials, graphite was used as reducing agent, and ferrophosphorus was produced by reduction and roasting in a high-temperature energy-saving tubular furnace. The reduced samples were separated and ground, XRD, SEM and EDS were used to characterize ferrophosphorus and slag. The results showed that the main phase of ferrophosphorus obtained is Fe_3P at $T<1300^{\circ}\text{C}$, and the main phase of ferrophosphorus obtained is Fe_3P and Fe_2P at $T>1300^{\circ}\text{C}$. After reduction, it was measured that the main component of the slag was silicate, mainly calcium metasilicate (CaSiO_3) and a small amount of aluminum silicate.

Keywords: Ferro-phosphorus; Phosphate rock; Copper slag; High temperature reduction