

## 油酸钠在赤铁矿及磷灰石表面的吸附机理

冯其明, 赵岩森, 张国范

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 通过浮选实验、溶液化学计算及红外光谱测试, 研究油酸钠在赤铁矿和磷灰石表面吸附及其对浮选的影响。结果表明: 赤铁矿在 pH 为 7~10 内有较好的可浮性, 磷灰石在 pH 为 3~12 内都保持较好的可浮性。碱性条件下, 磷灰石表面的  $\text{Ca}^{2+}$  为矿物表面的活性吸附点, 能与油酸钠发生化学作用形成油酸盐; 在弱碱性条件下, 对赤铁矿浮选起主导作用的是离子-分子缔合物; pH 为 11.5 的条件下, 经油酸钠作用后的赤铁矿红外光谱研究未发现明显的油酸铁吸收峰, 在磷灰石的红外光谱中有明显的油酸钙吸收峰。

**关键词:** 赤铁矿; 磷灰石; 油酸钠; 浮选; 离子-分子缔合物

中图分类号: TD91

文献标志码: A

## Adsorption mechanisms of sodium oleate on surfaces of hematite and apatite

FENG Qi-ming, ZHAO Yan-sen, ZHANG Guo-fan

(School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The flotation of hematite and apatite using sodium oleate as collector and the collection mechanism were studied through flotation tests, solution chemistry calculations and infrared spectroscopic analysis. The results show that hematite possesses good floatability in the pH range of 7–10 and apatite displays good floatability in the pH range of 3–12. Under the alkali condition,  $\text{Ca}^{2+}$  ions on apatite surface are activated adsorption sites and able to chemically react with sodium oleate. The ion and molecular association component in sodium oleate solution plays a dominant part in good floatability of hematite in weak alkali condition. Under the condition of pH=11.5, the absorption of oleic iron is found on the infrared spectra of hematite after the effect of oleate, and the absorption of oleic calcium is found on the infrared spectra of apatite after the effect of oleate.

**key words:** hematite; apatite; sodium oleate; flotation; ion-molecular association

作为我国铁矿重要类型之一的鲕状赤铁矿分布广, 储量大, 约占国内铁矿资源的 1/9, 它一般含铁低, 含磷较高<sup>[1]</sup>。磷是铁冶炼中的有害元素, 磷高则会导致“冷脆”<sup>[2]</sup>, 因此, 针对鲕状赤铁矿脱磷问题, 人们采取了磁重选、浮选、浸出、冶炼及其联合工艺<sup>[3-10]</sup>, 其中, 浮选法脱磷是一重要部分, 而对浮选脱磷过程中的捕收剂作用机理则少有人提及。

在浮选过程中, 捕收剂在固-液界面的吸附与浮选的关系一直受到矿物加工研究者的关注。脂肪酸类

捕收剂是氧化矿浮选中应用最多的捕收剂之一, 人们对其在矿物表面的作用机理进行了较多研究。郑国锡和贾方如<sup>[11]</sup>认为磷灰石表面生成的油酸盐使其表面疏水而上浮。亦有研究认为静电吸附是油酸根离子吸附的一个重要方面<sup>[12]</sup>; 在钛铁矿浮选中, FAN 和 ROWSON<sup>[13]</sup>认为油酸根离子在矿物表面的吸附是一替代过程。陈泉源和余永富<sup>[14]</sup>认为油酸钠在赤铁矿表面发生了化学吸附。另外, 19 世纪 70 年代以后, SOMASUNDARAN<sup>[15]</sup>研究油酸钠浮选赤铁矿中, 认为

离子-分子缔合物是油酸盐浮选的主要活性组分。

本文作者通过研究油酸钠对赤铁矿和磷灰石的捕收性能,并综合考虑矿物表面化学和捕收剂溶液化学,运用红外光谱测试分析手段,讨论了油酸钠对赤铁矿和磷灰石的捕收机理。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验矿样取自北京某矿物标本公司。原料经反复分离提纯和筛分后,得到粒度为 38~106  $\mu\text{m}$  的赤铁矿和磷灰石纯矿物。经 X 射线衍射分析,赤铁矿纯度为 90%以上,只含有少量石英,磷灰石纯度为 90%以上。

矿浆 pH 调整剂为盐酸和氢氧化钠,均为分析纯;捕收剂为油酸钠,化学纯。实验用水为一次蒸馏水。

### 1.2 浮选实验

浮选实验采用容积为 40 mL 的 XFG 型挂槽式浮选机,浮选温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 。每次实验称取矿样 2 g 置于浮选槽内,加入适量蒸馏水搅拌 1 min 后加 pH 调整剂搅拌 2 min,加入捕收剂搅拌 3 min 后测定 pH 值,浮选 3 min。浮选过程采取手工刮泡,浮选完成后将刮出的泡沫(精矿)烘干、称量,计算回收率。人工混合矿为赤铁矿与磷灰石纯矿物按质量比 3:1 混合而成,每次用量为 2 g,浮选设备与方法同单矿物浮选一致,所得精矿(泡沫产品)和尾矿(槽内产品)经烘干、称量、研磨、化验并计算得到产率及回收率。

### 1.3 红外光谱测试

红外光谱测试在 Nicolet NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪上进行测定。采用 KBr 压片,测量范围 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。红外分析样品制备过程如下:每次称取 2 g 矿样给入浮选槽,用 HCl 或 NaOH 调节矿浆 pH

值后加入适量的油酸钠溶液,充分搅拌后固液分离,用相同 pH 值的蒸馏水溶液洗涤矿物两次,所得样品在 60  $^{\circ}\text{C}$  以下烘干,进行红外光谱检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 赤铁矿和磷灰石的浮选行为

赤铁矿和磷灰石在不同 pH 值下的浮选行为如图 1 所示。从图 1 中可以看出,赤铁矿可浮性较好的 pH 区间为 7~10; pH 为 8.9 时,得到最高回收率;磷灰石在图中的整个 pH 范围内的可浮性都较好, pH 在 5~10 之间的浮选回收率为 70%左右,变化不大;当 pH > 10 后,稍有下降。由实验结果可知,赤铁矿和磷灰石在酸性及强碱性条件下有分离前景,故对二者的人工混合矿进行浮选分离实验。

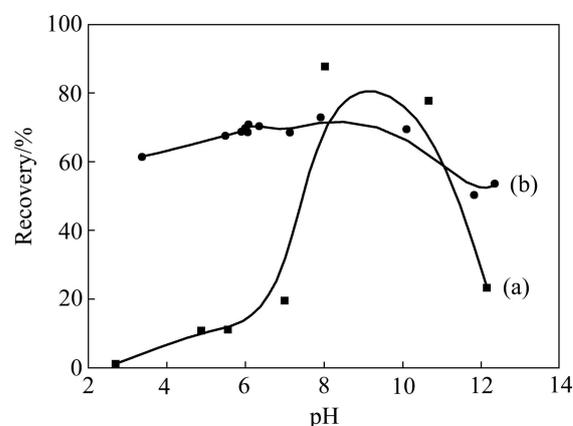


图 1 矿物可浮性与 pH 值的关系

Fig. 1 Relationship between mineral floatability and pH value ( $c(\text{sodium oleate})=4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ): (a) Hematite; (b) Apatite

### 2.2 人工混合矿分离实验

赤铁矿和磷灰石的人工混合矿浮选结果如表 1 所列。由表 1 可知,强碱性条件较酸性条件对赤铁矿和

表 1 pH 对人工混合矿浮选分离的影响

Table 1 Influence of pH on flotation of artificial mixed minerals ( $c(\text{sodium oleate})=4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ )

pH	Product	Yield/%	P		Fe	
			Grade/%	Recovery/%	Grade/%	Recovery/%
6.01	Concentrate	27.70	1.45	67.29	14.44	8.22
	Tailing	72.30	0.27	32.71	61.77	91.78
	Ore	100.00	0.60	100.00	48.66	100.00
11.68	Concentrate	28.54	1.63	93.53	7.44	4.60
	Tailing	71.46	0.045	6.47	61.65	95.40
	Ore	100.00	0.50	100.00	46.18	100.00

磷灰石的浮选分离效果好。在 pH=11.68 条件下, 人工混合矿浮选脱磷率达 93.53%; 在 pH=6.01 的酸性环境中, 脱磷率较低, 为 67.29%, 这可能是酸性条件下矿物的表面溶解造成的。

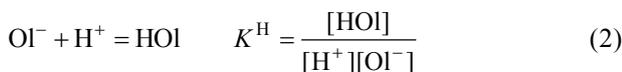
### 2.3 捕收机理

#### 2.3.1 油酸钠与矿物表面质点反应的热力学

赤铁矿和磷灰石表面分布有铁和钙金属离子质点。为考查油酸钠与矿物表面离子反应能力的强弱, 计算了 Fe<sup>3+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>与捕收剂油酸钠反应的标准吉布斯自由能<sup>[16-17]</sup>。假设它们均与油酸钠发生化学反应, 则化学反应方程式为



油酸根离子的加质子反应为



油酸根离子及各金属阳离子的副反应系数为

$$\alpha_{(OI^-)} = 1 + K^H[H^+] \quad (3)$$

$$\alpha_{M^{n+}} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \dots + \beta_n[OH^-]^n \quad (4)$$

式中:  $K_{sp_i}$  分别为油酸钙和油酸铁的溶度积,  $M^{n+}$  为金属离子, HOI 为油酸,  $OI^-$  为油酸根离子, 已知油酸钙的溶度积为  $10^{-15.4}$ , 油酸铁的溶度积为  $10^{-34.2}$ ,  $K^H$  为油酸根离子的加质子常数( $1 \times 10^6$ ),  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  分别为钙离子和铁离子的羟基络合物累积稳定常数(见表 2),  $\alpha_{(OI^-)}$  为油酸根离子的副反应系数,  $\alpha_{M^{n+}}$  为金属离子的副反应系数。令  $K_{sp'}$  代表条件溶度积, 则式(1)反应的标准自由能变化  $\Delta G^\ominus$  分别为

$$\Delta G_{M^{n+}}^\ominus = RT \ln K_{sp'} = RT \ln K_{sp_i} \alpha_{M^{n+}} \alpha_{(OI^-)}^n \quad (5)$$

表 2 金属离子羟基络合物的稳定常数(25 °C)

Table 2 Accumulation stability constants of hydroxo-complex of metallic ions (25 °C)

Metallic ion	lgβ <sub>1</sub>	lgβ <sub>2</sub>	lgβ <sub>3</sub>	lgβ <sub>4</sub>
Ca <sup>2+</sup>	1.4	2.77	-	-
Fe <sup>3+</sup>	11.81	22.3	32.05	34.3

由式(1)~(5)和表 1 的常数可以分别算出 Ca<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>与油酸钠反应的  $\Delta G^\ominus/(RT)$  与 pH 的关系, 与不同 pH 条件下赤铁矿和磷灰石的浮选回收率相对应于图 2 和 3 中。

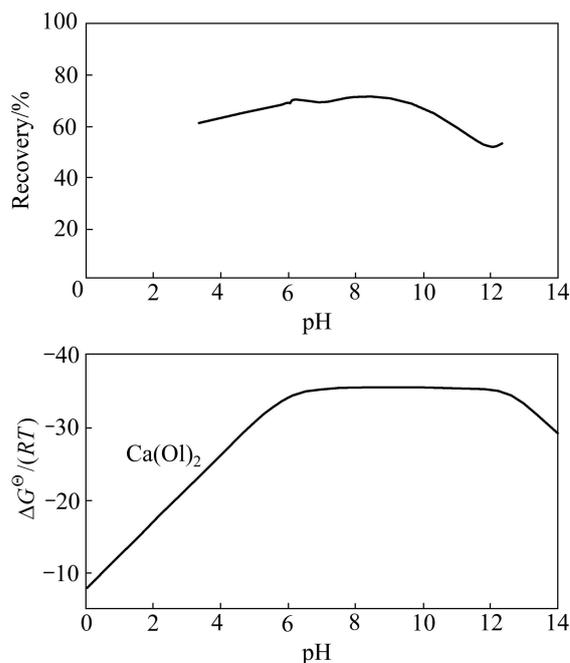


图 2 油酸根离子与 Ca<sup>2+</sup>反应的  $\Delta G^\ominus/(RT)$  及磷灰石浮选回收率与 pH 的关系

Fig. 2 Relationship between pH and recovery of apatite and  $\Delta G^\ominus/(RT)$  of calcium ion and acid ions reaction

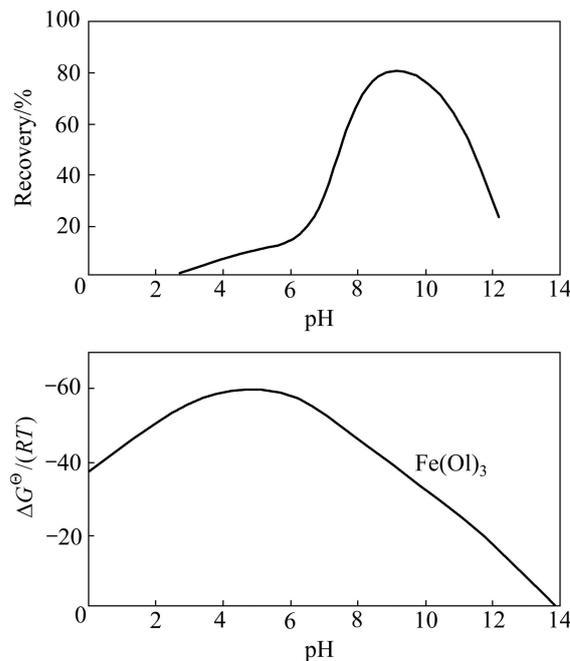


图 3 油酸根离子与 Fe<sup>3+</sup>反应的  $\Delta G^\ominus/(RT)$  及赤铁矿浮选回收率与 pH 的关系

Fig. 3 Relationship between pH and recovery of hematite and  $\Delta G^\ominus/(RT)$  of iron ion and acid ions reaction

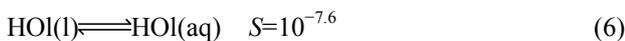
由图 2 可知, 酸性条件下, 随着 pH 上升, 油酸钙越容易生成, 相对应的磷灰石的回收率不断上升, 而且, 油酸钙最易生成的 pH 范围内对应着磷灰石的

高回收率; 强碱性环境下, 生成油酸钙难度大; 而且, 高碱环境下, OH<sup>-</sup>浓度骤增并与油酸根离子发生竞争吸附, 磷灰石的回收率呈下降趋势。因此, 该反应过程应该为磷灰石表面的钙离子与油酸钠反应生成难溶的油酸钙, 固着于磷灰石表面使之上浮。由图 3 可知, 在 pH < 7 的弱酸性条件下, 随着 pH 值的升高, 油酸铁也较易生成, 赤铁矿的回收率逐渐增加; 然而当 pH 值为 7~10 时, 油酸根和 Fe<sup>3+</sup>反应的自由能减小, 但赤铁矿的回收率却不断上升。这说明油酸盐在赤铁矿浮选的化学反应中不起主要作用<sup>[18]</sup>。下面通过该浮选体系下油酸钠的溶液化学作进一步的解释。

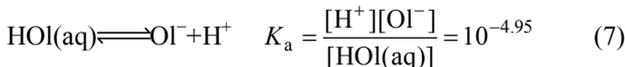
### 2.3.2 油酸钠溶液的化学性质

油酸的溶解度  $S$  为  $10^{-7.6}$  mol/L, 在通常浮选用量下, 矿浆中油酸的浓度均大于其溶解度, 此时, 水溶液中溶解的油酸 HOI(aq)与不溶液态油酸 HOI(l)间存在动态解离与缔合平衡, 反应如下<sup>[19]</sup>。

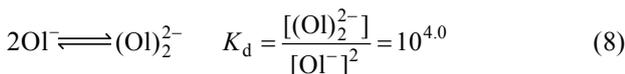
溶解平衡:



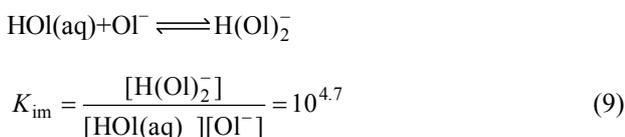
解离平衡:



离子缔合平衡:



离子-分子缔合平衡:



质量守恒式为

$$c_T = [\text{HOI(aq)}] + [\text{OI}^-] + 2[(\text{OI})_2^{2-}] + 2[\text{H}(\text{OI})_2^-] \quad (10)$$

将式(6)~(9)代入式(10)得

$$c_T = [\text{HOI(aq)}] + \frac{10^{-4.95} \times [\text{HOI(aq)}]}{[\text{H}^+]} + 2 \times 10^{4.0} \left[ \frac{10^{-4.95} [\text{HOI(aq)}]}{[\text{H}^+]} \right]^2 + 2 \times 10^{4.7} [\text{HOI(aq)}] \times \frac{10^{-4.95} \times [\text{HOI(aq)}]}{[\text{H}^+]} \quad (11)$$

HOI(l)与 HOI(aq)平衡时, HOI(aq) =  $10^{-7.6}$ , 则式(10)变为

$$[\text{H}^+]^2 - \frac{2 \times 10^{-15.45} [\text{H}^+]}{c_T - 10^{-7.6}} - \frac{2 \times 10^{-21.1}}{c_T - 10^{-7.6}} = 0 \quad (12)$$

式中:  $K_a$  为油酸解离平衡的反应常数;  $K_d$  为油酸根离子缔合平衡的反应常数;  $K_{\text{im}}$  为油酸离子-分子缔合平衡的反应常数。

由式(6)~(12)绘出不同油酸钠初始浓度时各组分浓度与 pH 值的关系。图 4 所示为  $c_T = 4 \times 10^{-4}$  mol/L 时溶液各组分浓度与 pH 值的关系, 此时的临界 pH 值为 8.7。

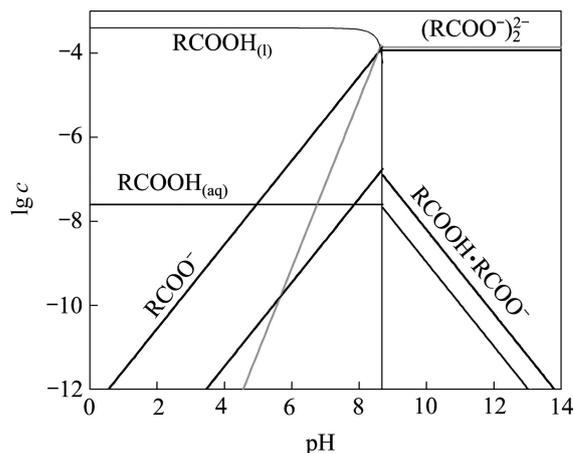


图 4 pH 对  $4 \times 10^{-4}$  mol/L 的油酸溶液中各组分分布的影响  
Fig. 4 Effect of pH on dissolved species distribution of  $4 \times 10^{-4}$  mol/L sodium oleate

王淀佐和胡岳华<sup>[18]</sup>的研究认为, 离子-分子缔合物的烃链与单个离子相比增大了一倍, 在极性基相同的情况下, 离子-分子缔合物具有更大的表面活性。由图 4 可以看出, 当油酸根总浓度为  $4 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 形成离子-分子缔合物浓度的最大值在 pH 值 8.7 附近。在此 pH 值附近, 生成油酸铁的反应标准吉布斯自由能  $\Delta G^\ominus$  已经不是最小值, 而赤铁矿在 pH 为 7~10 范围内仍具有很好的可浮性, 这与离子-分子缔合物的形成应该有关; 对磷灰石而言, 离子-分子缔合物的影响在图 4 中并不明显。

### 2.3.3 矿物的红外光谱分析

图 5 和 6 所示分别为在 pH 为 11.5 时油酸钠作用前后赤铁矿和磷灰石的红外光谱测试结果。油酸钠的红外光谱图中, 2 924.1 和 2 853.8  $\text{cm}^{-1}$  是油酸钠中  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}_3$  中 C-H 键的对称振动吸收峰, 1 713.1、1 562.0、1 448.4 和 1 423.3  $\text{cm}^{-1}$  是 R-COOH 中  $-\text{COO}-$  基团的特征吸收峰, 722.7  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰是其面内弯曲振动吸收峰。

在 pH 值为 11.5 条件下, 赤铁矿经油酸钠作用后,

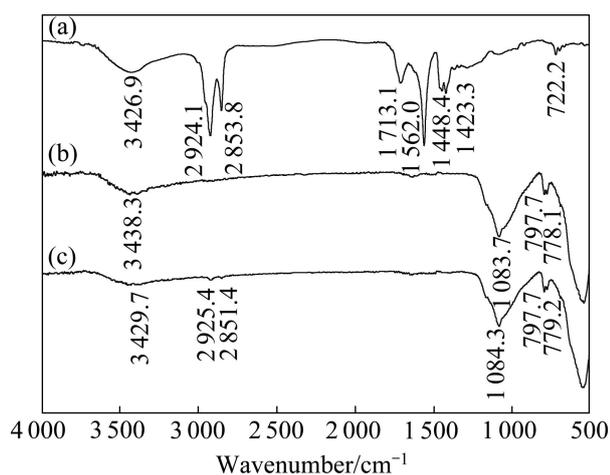


图5 油酸钠与赤铁矿作用前后的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of sodium oleate and hematite: (a) Sodium oleate; (b) Hematite; (c) Hematite interacted with sodium oleate at pH=11.5

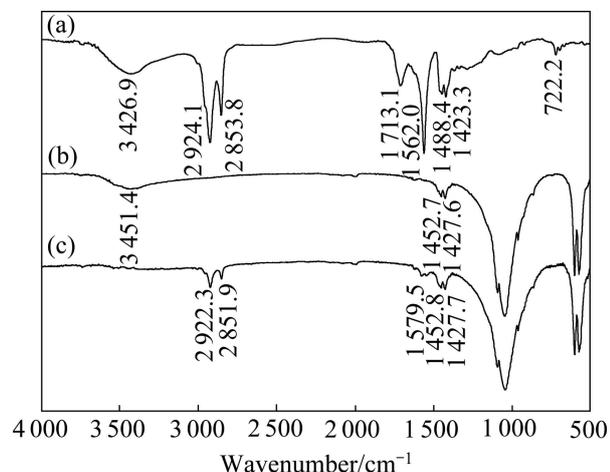


图6 油酸钠与磷灰石作用前后的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectra of sodium oleate and apatite: (a) Sodium oleate; (b) Apatite; (c) Apatite interacted with sodium oleate at pH=11.5

其红外光谱发生了变化：除其本身的谱带外，在相应位置出现油酸钠光谱中  $2924.1$  和  $2853.8\text{ cm}^{-1}$  的亚甲基吸收峰，但是图中未发现明显的油酸铁吸收峰。

磷灰石在 pH 值为 11.5 的条件下经油酸钠作用后，其红外光谱也发生明显变化：除其本身的谱带外，在相应位置也出现油酸钠光谱中  $2924.1$  和  $2853.8\text{ cm}^{-1}$  的亚甲基吸收峰，也说明药剂吸附于磷灰石表面；此外，分别在  $1579.5\text{ cm}^{-1}$  出现新吸收峰，与油酸钠光谱中  $1562.0\text{ cm}^{-1}$  羟基的特征峰相比，其波数移动了约  $17.5\text{ cm}^{-1}$ ，HANUMANTHA 和郑昕<sup>[20]</sup>、尤卡尔等<sup>[21]</sup>

及许时等<sup>[22]</sup>研究所得油酸钙的吸收峰相差不大，说明油酸钠在磷灰石表面发生了化学吸附。

### 3 结论

1) 油酸钠浮选体系中，磷灰石在 pH 为 3~12 都保持了较好的可浮性；赤铁矿在 pH 为 7~10 有较好的可浮性。

2) 碱性的条件下，磷灰石表面的  $\text{Ca}^{2+}$  为矿物表面的活性吸附点，能与油酸钠发生化学作用形成油酸盐；对赤铁矿浮选起主导作用的可能是离子-分子缔合物；在强碱性条件下，赤铁矿的红外光谱研究未发现明显的油酸铁吸收峰。

### REFERENCES

- [1] 童雄, 刘四清, 何剑, 陈海蛟, 崔毅琦. 难选鲕状赤、褐铁矿石的选矿试验研究[J]. 金属矿山, 2004(z1): 319-321.  
TONG Xiong, LIU Si-qing, HE Jian, CHEN Hai-jiao, CUI Yi-qi. Test research of beneficiation of refractory oolitic hematite and limonite ore[J]. Metal Mine, 2004(z1): 319-321.
- [2] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 120-121.  
HUANG Xi-hu. Principles of steel metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 120-121.
- [3] 白丽梅. 鲕状赤铁矿强磁-重选工艺的试验研究[J]. 矿业快报, 2008, 5(5): 26-28.  
BAI Li-mei. Experimental study of high intensity magnetic separation gravity concentration process for oolitic hematite ore[J]. Express Information of Mining Industry, 2008, 5(5): 26-28.
- [4] 王兢, 尚衍波, 张覃. 鲕状赤铁矿浮选试验初步研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(3): 38-40.  
WANG Jing, SHANG Yan-bo, ZHANG Qin. Preliminary study on flotation of oolitic hematite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(3): 38-40.
- [5] 刘万峰, 陈金中, 李成必, 王立刚, 邵广全. 湖北含磷鲕状赤铁矿选矿扩大试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2008(2): 9-12.  
LIU Wan-feng, CHEN Jin-zhong, LI Cheng-bi, WANG Li-gang, SHAO Guang-quan. Research on Hubei oolitic hematite containing phosphorous for simulating industrial test[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2008(2): 9-12.
- [6] 纪军. 高磷铁矿石脱磷技术研究的新进展[J]. 金属矿山, 2004, 10(z1): 179-183.  
JI Jun. New advance in research on dephosphoring technology of high phosphorus iron ore[J]. Metal Mine, 2004, 10(z1): 179-183.

- [7] 卢尚文. 宁乡式胶磷铁矿用解胶浸矿法降磷的研究[J]. 金属矿山, 1994(8): 30-33.  
LU Shang-wen. Investigation on the dephosphorization of Lingxiang type colloidal phosphorous iron ore by decolloidization leaching[J]. Metal Mine, 1994(8): 30-33.
- [8] 沈慧庭, 周波, 黄晓毅. 难选鲕状赤铁矿焙烧-磁选和直接还原工艺的探讨[J]. 矿冶工程, 2008, 28(5): 33-43.  
SHEN Hui-ting, ZHOU bo, HUANG Xiao-yi. Roasting-magnetic separation and direct reduction of a refractory oolitic-hematite ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(5): 33-43.
- [9] 左倩. 鄂西某鲕状赤铁矿焙烧磁选试验研究[J]. 金属矿山, 2008(8): 36-39.  
ZUO Qian. Experimental study on the beneficiation of an oolite iron ore from western Hubei by roasting-magnetic separation[J]. Metal Mine, 2008(8): 36-39.
- [10] 陈述文. 贵州赫章鲕状赤铁矿直接还原磁选试验研究[J]. 金属矿山, 1997(11): 13-16.  
CHEN Shu-wen. Experimental research on the direct reduction magnetic separation of Hezhang oolitic hematite ore in Guizhou[J]. Metal Mine, 1997(11): 13-16.
- [11] 郑国锡, 贾方如. 油酸钠与磷矿物作用的红外光谱[J]. 化工矿山技术, 1983, 3: 35-38.  
ZHENG Guo-xi, JIA Fang-ru. Infrared spectra of hematite after the effect of oleate[J]. Industrial Minerals & Processing, 1983, 3: 35-38.
- [12] FUERSTENAU D W, PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 114/115: 9-26.
- [13] FAN X, ROWSON N A. The effect of  $Pb(NO_3)_2$  on ilmenite flotation[J]. Mineral Engineering, 2000, 13(2): 205-215.
- [14] 陈泉源, 余永富. 赤铁矿与锥辉石浮选分离捕收剂的研究[J]. 矿冶工程, 1987, 7(3): 14-18.  
CHEN Quan-yong, YU Yong-fu. Collecting agents for flotation separation of hematite from acmide[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1987, 7(3): 14-18.
- [15] SOMASUNDARAN P. 以离子分子络合物为基础的浮选机理[J]. 中南矿冶学院学报, 1983, 8(S2): 59-68.  
SOMASUNDARAN P. Flotation mechanism based on ion-molecular complexes[J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1983, 8(S2): 59-68.
- [16] LUSZCZKIEWICZ A, LEKKI J, LASKOWSKI. The flotability of ilmenite[C]//Thirteenth International Mineral Processing Congress, Treatment of Iron-Titanium Ores Round Table Seminar. Poland: PWN, 1979: 164-182.
- [17] 张国范, 冯其明, 卢毅屏. 油酸钠对一水硬铝石和高岭石的捕收机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 298-301.  
ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, LU Yi-ping. Mechanism on diaspore and kaolinite collected by sodium oleate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 298-301.
- [18] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1987: 95-147, 274.  
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1987: 95-147, 274.
- [19] 任飞, 韩跃新, 印万钟, 王泽红, 袁致涛, 王子祥. 油酸钠浮选电气石的溶液化学分析[J]. 有色矿冶, 2005, 21(7): 158-159.  
REN Fei, HAN Yue-xin, YIN Wan-zhong, WANG Ze-hong, YUAN Zhi-tao, WANG Zi-xiang. Solution chemistry of tourmalin flotation[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2005, 21(7): 158-159.
- [20] HANUMANTHA K R, 郑昕. 水溶液中油酸盐在萤石表面吸附的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1992(10): 6-12.  
HANUMANTHA K R, ZHEN Xi. Study on absorption of oleate on fluorite surface in solution[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1992(10): 6-12.
- [21] 尤卡尔 A, 袁小云, 林森. 萤石浮选中捕收剂的吸附机理[J]. 国外金属矿选矿, 2003(7): 20-23.  
UCARL A, YUAN Xiao-yun, LIN Sen. Adsorption mechanism of collector in fluorite flotation system[J]. Metallic Dressing Abroad, 2003(7): 20-23.
- [22] 许时. 矿石可选性研究[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1955: 153-154.  
XU Shi. The separability research of a certain phosphate ore[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1955: 153-154.

(编辑 李艳红)