◆研究开发与生态设计◆

中低品位难选胶磷矿正反多步浮选脱镁降倍半氧化物研究

赵思匡[1]，罗惠华[1,2]，蔡忠俊[3,4]，杨稳权[3,4]，金宇靖[1]，刘子乐[1]，俞新全[1]

（1. 武汉工程大学 资源与安全工程学院，湖北 武汉 430074；2. 磷矿及其共伴生资源绿色高效开发利用全国重点实验室，湖北 武汉 430074；3. 云南磷化集团有限公司，云南 昆明 650600；4. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心，云南 昆明 650600）

［摘 要］以云南某难选硅钙质磷块岩型胶磷矿为研究对象，对比研究正反两步浮选与正双反三步浮选工艺的效果。实验结果表明，正反浮选工艺难以降低倍半氧化物含量，使得磷精矿中MER值较高；正双反三步浮选工艺采用正浮选脱除钾长石、石英等硅铝脉石，反浮选脱除白云石，采用磷酸酯捕收剂再次反浮选脱除含铁铝（褐铁矿、云母、水铝石）等脉石矿物，可以获得MER值为0.075、$w(P_2O_5)$为31.71%的磷精矿1，作为饲料级磷酸氢钙的原料；磷精矿2 $w(P_2O_5)$ 29.16%，MER值为0.162，可以作为副产品用于生产磷酸铵肥料，实现磷矿梯级利用。

［关键词］胶磷矿；正反多步浮选工艺；MgO；倍半氧化物

［中图分类号］TD97；TD923 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2025）09-0007-07

Experimental study on direct-reverse multi-step flotation process for magnesium removal and sesquioxide reduction from medium and low-grade refractory collophanite

ZHAO Sikuang[1], LUO Huihua[1,2], CAI Zhongjun[3,4], YANG Wenquan[3,4], JIN Yujing[1], LIU Zile[1], YU Xinquan[1]

(1. *School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan* 430074, *China*; 2. *State Key Laboratory of Green and Efficient Development of Phosphorus Resources, Wuhan* 430074, *China*; 3. *Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming* 650600, *China*; 4. *National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorous Resources, Kunming* 650600, *China*)

Abstract: The refractory siliceous-calcareous phosphorite-type collophanite in Yunnan is taken as the research object, the effects of direct-reverse two-step flotation and direct-double-reverse three-step flotation processes are comparatively studied. The tests show that the direct-reverse flotation process is difficult to reduce the sesquioxide content, leading to a high MER value in the phosphate concentrate. However, in the direct-double-reverse three-step flotation process, direct flotation is used to remove siliceous-aluminous gangues such as potassium feldspar and quartz, followed by reverse flotation to remove dolomite, phosphate ester collector is then used in another reverse flotation to remove iron-aluminum gangues (limonite, mica, diaspore, etc.). Phosphate concentrate 1 with low MER value of 0.075 and a P_2O_5 grade of 31.71% is obtained, it can be used as a raw material for feed grade calcium hydrogen phosphate; The P_2O_5 grade and MER value of phosphate concentrate 2 is 29.16% and 0.162, which can be used as a by-product to produce ammonium phosphate fertilizer, achieving cascade utilization of phosphate rock.

Key words: collophanite; direct-reverse multi-step flotation process; MgO; sesquioxide

0 引言

磷是维系生命活动与现代农业的关键战略资源，全球已探明磷矿石资源量（以P_2O_5计）超过710亿t，我国云南、贵州等地蕴藏丰富的硅钙质胶磷矿[1]。这类矿石除含P_2O_5外，常伴生MgO、Fe_2O_3、Al_2O_3及SiO_2等杂质：MgO会降低磷精矿品位并在磷肥生产中生成难溶物；Fe_2O_3、Al_2O_3等倍半氧化物不仅提高MER值，还可能在磷酸制备中形成胶状物堵塞设备；SiO_2则影响分选效率，导致

［收稿日期］2025-06-19

［作者简介］赵思匡(2004-)，男，山西晋中人，在读本科生，研究方向为矿物加工工程。

［通信作者］罗惠华(1968-)，男，湖北武汉人，教授，研究方向为磷矿选矿理论与药剂、矿产资源综合利用。

［基金项目］湖北省揭榜制项目(2021BEC029)；湖北省技术创新重大项目(2018ACA153、2022ACA004)；武汉工程大学研究生教育创新基金项目(CX2023188)

中低品位磷矿利用受限[2]。

现有的磷矿选别工艺体系，依据分选原理可分为物理选矿与化学选矿两大类，选矿工艺对比见表1。

表1 选矿工艺对比

Table 1 Comparison of beneficiation processes

工艺类型	适用矿石类型	选矿指标	核心局限性
重选法	粗粒嵌布矿石	无需药剂，P_2O_5回收率＜60%	对细泥化胶磷矿分选精度低
化学浸出法	高杂质难选矿石	酸耗＞50 kg/t，环保成本增加30%以上	经济性差，污染风险高
单一浮选	中低品位常规矿石	镁铝脉石脱除率＜30%，MER值＞1	倍半氧化物脱除不彻底
正反浮选	含镁较高的胶磷矿	w(MgO)可降至1%以下，但Fe_2O_3、Al_2O_3偏高	MER值超标，无法满足湿法磷酸生产要求

当前，主流的磷矿分选工艺各有局限：重选法仅适用于粗粒嵌布矿石且对细泥化胶磷矿回收率低[3]，化学浸出法虽能深度除杂但酸耗高、环保成本大[4-5]，单一浮选对铁铝脉石脱除率不足[6-7]，传统正反浮选则存在倍半氧化物残留导致MER值超标的问题。因此，需要设计一种选矿条件相对简单、环保压力小、能获得较好除杂效果的胶磷矿分选工艺。

胶磷矿普遍存在矿物嵌布粒度细、共生关系复杂的问题，高效解离是获得高品位精矿的前提，对磨矿分级效率提出更高要求。同时高效脱除MgO、Fe_2O_3、Al_2O_3、SiO_2等不同化学性质的杂质，特别是对浮选干扰严重的细泥和胶态倍半氧化物，仍需开发更具选择性的药剂和更有效的流程组合。云南硅钙质胶磷矿因MgO与倍半氧化物含量高，传统浮选工艺难以满足提质要求。在综合对比各类工艺的基础上，根据不同脉石矿物的理化特性差异化设计流程，创新性提出正双反三步浮选工艺，针对铝硅脉石进行正浮选，针对白云石进行第一次反浮选，针对倍半氧化物进行第二次反浮选，旨在通过多段浮选协同作用，实现硅、镁及倍半氧化物的脱除，为类似复杂胶磷矿的高效利用提供技术路径。

1 实验样品

1.1 化学组成

实验样品来自云南地区，矿石的化学组成见表2，主要成分为CaO及P_2O_5，质量分数分别为37.00%及20.80%，同时w(SiO_2)较高，为15.40%，w(MgO)为6.05%，另外CO_2含量较高，w(CO_2)为13.68%。

表2 磷矿化学组成

Table 2 The chemical composition of phosphate rock %

w(P_2O_5)	w(Na_2O)	w(MgO)	w(Al_2O_3)	w(SiO_2)	w(K_2O)
20.80	0.74	6.05	1.78	15.40	0.47
w(CaO)	w(Fe_2O_3)	w(S)	w(CO_2)	w(F)	
37.00	1.02	0.148	13.68	1.46	

1.2 矿物组成

该磷矿中矿物主要由磷灰石、白云石、石英、透辉石和钙长石等矿物组成，还有少量的钾长石、硅灰石、方解石、高岭石、绿泥石和铁酸钙，微量的铁酸钙、磁铁矿、重晶石、铝酸钙、黑云母和石膏等矿物。矿石中主要组成矿物为胶磷矿（磷灰石），占比为53.47%，主要脉石矿物为碳酸盐矿物和硅酸盐矿物，成分分别为白云石及石英，占比分别为27.88%及12.27%，金属矿物含量较少，主要为微量褐铁矿及黄铁矿。

1.3 主要元素赋存状态及分配特征

样品中各元素的分配情况是根据矿物的化学成分特征及含量计算所得，结果如表3所示。

表3表明，P元素均赋存于胶磷矿（磷灰石）内；Mg元素主要赋存于白云石内；Si元素主要赋存于石英（84.14%）内，其次赋存于钾长石等矿物内；Fe元素分配较为分散，主要赋存于褐铁矿内；Al元素主要赋存于钾长石、白云母以及泥质脉石等矿物内。

表3 主要元素分配特征

Table 3 The main element distribution characteristics %

元素	胶磷矿	白云石	石英	透辉石	钾长石	白云母	高岭土	黑云母	绿泥石	其他
P	100.00									
Mg		97.34		1.46						1.20
Si	3.52		84.14	1.96	8.17	1.40				0.81
Al				3.78	60.67	25.95	3.78	2.48	2.02	1.32
元素	褐铁矿	胶磷矿	透辉石	黑云母	黄铁矿	绿泥石	赤铁矿	钛铁矿	角闪石	其他
Fe	40.50	16.56	10.40	7.94	5.65	6.95	6.72	1.57	1.01	2.70

2　实验设备、药剂与过程

2.1　实验设备

XMB–67型200×240棒磨机，武汉探矿机械厂；XSHF–2–3湿式分样机，华联矿山仪器厂；XFD–0.5 L单槽浮选机，武汉探矿机械厂；HH–6恒温水浴锅，江苏省金坊市宏华仪器厂；PK/ZL–ϕ260/ϕ200多功能真空过滤机，武汉洛克粉磨设备制造有限公司；电子天平，永康市风华衡器技术有限公司；101–4A型电热鼓风干燥箱，北京市永光明医疗仪器有限公司。JC2000DM型接触角分析仪，上海中晨科学仪器有限公司；NanoS90电位仪，英国马尔文公司；JK99C型表面张力仪，上海中晨科学仪器有限公司；Nicolet6700型傅里叶变换红外光谱仪，赛默飞世尔科技有限公司。

2.2　实验药剂

碳酸钠，工业级，佛山西陇化工有限公司，配制成质量分数10%的水溶液；水玻璃，工业级，山东优索化工科技有限公司，配制成质量分数5%的水溶液；MON–135，自制的脂肪酸类阴离子捕收剂，工业级，配制成质量分数2%的水溶液；LSD–Z，自制的消泡剂，主要成分为磷酸酯，工业级，使用胶头滴管滴加；硫酸，工业级，西陇科学股份有限公司，配制成质量分数10%的水溶液；LAA–T，自制的脂肪酸类阴离子捕收剂，工业级，配制成质量分数2%的水溶液；E1310P，工业级，山东优索化工科技有限公司，配制成质量分数1%的水溶液；实验用水为武汉市自来水。

2.3　实验过程

原矿经过破碎后筛分至颗粒粒径2 mm以下，采用堆锥法与环锥法将原矿混合均匀后装袋，每袋约1.0 kg。在进行浮选实验之前，使用棒磨机磨矿，加水使w(固）为50%，通过分样机将磨好的矿样均匀分为12份，对角取样，共取6份，用于浮选。浮选机转速设定为2 000 r/min，充气量设定为60 ~ 80 L/h。

通过单因素条件实验选定浮选过程的药剂制度。浮选结束后，将磷精矿和尾矿产品经过过滤、烘干、称量、制样后，采用钼酸铵滴定法分析P_2O_5含量，并且计算矿物的回收率以及选矿效率（选矿效率=回收率–产率）[8]。

3　实验结果与讨论

3.1　浮选药剂制度与开路实验

通过条件实验研究，确定了此磷矿浮选时的磨矿细度为≤0.074 mm的颗粒占比84.83%，正浮选以碳酸钠作为碱性pH调整剂，能稳定矿浆酸碱度并消除有害离子[9]，水玻璃为抑制硅酸盐矿物、分散矿泥的抑制剂以及分散剂[10]，MON–135属脂肪酸类捕收剂，通过化学吸附定向捕收磷灰石等矿物[11]，浮选助剂LSD–Z可以消除黏性泡沫，降低泡沫的黏度，同时辅助捕收剂MON–135提高正浮选的效果。单一正浮选实验表明，精矿$w(P_2O_5)$ 22.12%，P_2O_5回收率达到91.40%。但由于原矿中含有较多的白云石，w(MgO）大于6%，在碱性条件下，白云石与磷矿物一同上浮，使产物中杂质增加，为了降低MgO含量，提高磷精矿品位，需要对正浮选得到精矿进行反浮选。一般采用H_2SO_4为反浮选的pH调整剂与抑制剂，捕收剂为阴离子型捕收剂LAA–T。在确定浮选流程中的药剂制度后，采用正反浮选工艺进行开路流程实验，正浮选为一次粗选一次扫选，磷矿正浮选粗选中Na_2CO_3、水玻璃、MON–135、LSD–Z的用量分别为4.0 kg/t、5.0 kg/t、0.7 kg/t、156 g/t，扫选添加捕收剂MON–135，其用量为0.3 kg/t，获得的粗精矿进行反浮选，反浮选粗选中H_2SO_4、LAA–T的用量分别为18.0、0.45 kg/t，三次扫选的硫酸用量分别为6.0、6.0、3.0 kg/t，获得精矿$w(P_2O_5)$ 30.2%、正浮选尾矿$w(P_2O_5)$ 8.9%，反浮选尾矿$w(P_2O_5)$仅为4.48%的选矿指标。

3.2　正–反两步浮选闭路实验

在上述开路实验的基础上进行了正反两步浮选闭路流程实验，在磨矿细度为≤0.074 mm的颗粒占比84.83%，正浮选一次粗选一次扫选，粗选的Na_2CO_3、水玻璃、MON–135、LSD–Z用量分别为4.0 kg/t、5.0 kg/t、0.7 kg/t、156 g/t，扫选捕收剂用量0.3 kg/t；反浮选一次粗选三次扫选，反浮选粗选的H_2SO_4、LAA–T用量分别为18.0、0.45 kg/t，三次扫选的H_2SO_4用量分别为6.0、6.0、3.0 kg/t，中矿顺序返回。正反两步浮选的闭路实验流程及结果见图1。

闭路实验获得的精矿$w(P_2O_5)$为29.20%，但是w(MgO）、$w(Fe_2O_3)$、$w(Al_2O_3)$分别为1.08%、1.07%、1.18%，致使MER值（$w(MgO+Fe_2O_3+Al_2O_3)/w(P_2O_5)$）高达0.114，$w(SiO_2)$为15.42%。采用此工艺所得精矿产品中杂质含量偏高，为了降低杂质含量，对闭路流程进行调整，在反浮选中，调整反浮选粗选H_2SO_4、LAA–T用量分别为21.0、0.6 kg/t，对粗选精矿增加了一次精选作业，反浮选精选捕收剂LAA–T用量为0.15 kg/t，其他条件不变，实验流程及结果见图2。

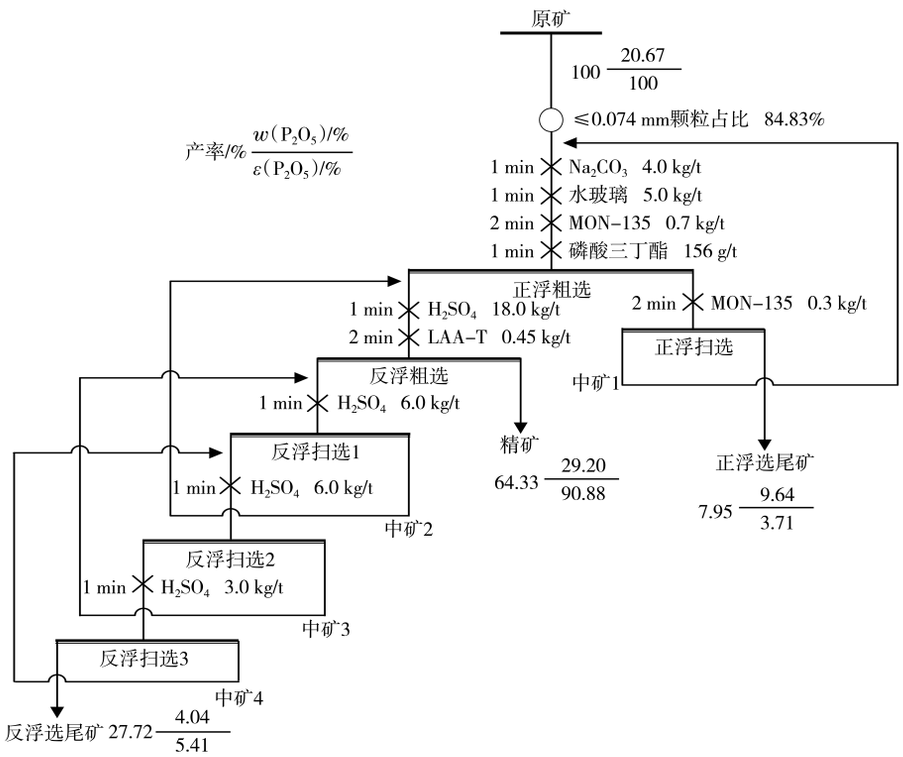

图 1 正浮选一粗一扫反浮选一粗三扫闭路流程实验结果

Fig. 1 Experimental results of closed-circuit process with one-roughing-one-sweeping direct flotation and one-roughing-three-sweeping reverse flotation

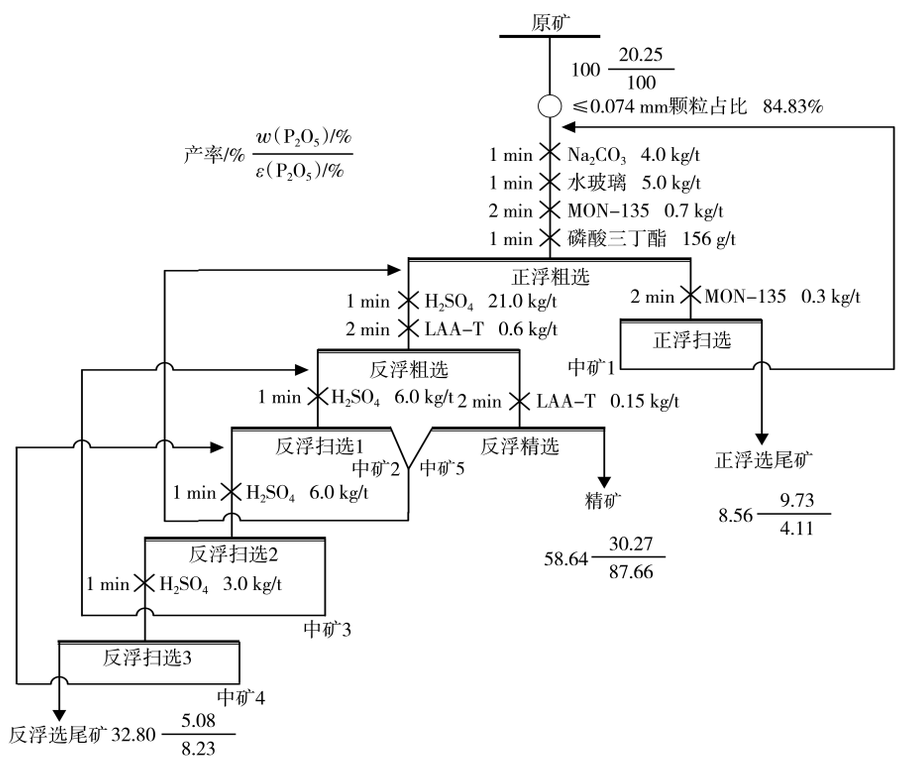

图 2 正浮选一粗一扫反浮选一粗一精三扫选闭路流程实验结果

Fig. 2 Experimental results of closed-circuit process with one-roughing-one-sweeping direct flotation and one-roughing-one-cleaning-three-sweeping reverse flotation

闭路实验的精矿$w(P_2O_5)$为30.27%，P_2O_5回收率达到87.66%，且白云石上浮得到有效控制，$w(MgO)$下降到0.69%，但$w(Fe_2O_3)$、$w(Al_2O_3)$分别为1.34%和0.97%，MER值为0.098，有所降低。实验结果表明，倍半氧化物含量偏高，采用正浮选一次粗选一次扫选联合反浮选一次粗选一次精选三次扫选正反两步浮选闭路流程实验，难以将倍半氧化物含量降低，为了降低倍半氧化物含量，采用正双反三步浮选实验。

3.3　正双反三步浮选

根据工艺矿物学研究，磷矿中含有褐铁矿与水铝石、钾长石等含铝的矿石，褐铁矿与水铝石易于泥化，在正浮选中易于黏附在泡沫上上浮，而在反浮选过程中被抑制在磷精矿，导致磷精矿中Fe_2O_3、Al_2O_3的含量较高[12]，为了降低Fe_2O_3、Al_2O_3倍半氧化物含量，需要将其与易于浮出的细粒磷矿富集在一起，作为一种高铁铝的磷矿物副产品。实验中采用异构十三醇聚氧乙烯醚磷酸酯（E1310P）作为反浮选脱铁铝脉石矿物的捕收剂，在中性条件下，能有效浮出褐铁矿与水铝石，其分子结构中包含磷酸酯基团和聚氧乙烯醚链，磷酸酯基团赋予其强吸附能力，而聚氧乙烯链则提供良好的水溶性和分散性[8]。在磨矿细度为≤0.074 mm的颗粒占84.83%下，实验采用正浮选一次粗选一次扫选，脱镁反浮选一次粗选一次精选三次扫选，再次反浮选倍半氧化物，中矿顺序返回的正双反三步浮选工艺，闭路实验流程如图3所示，正浮选粗选Na_2CO_3、水玻璃、MON-135、LSD-Z用量分别为4.0 kg/t、5.0 kg/t、0.7 kg/t、156 g/t，扫选捕收剂MON-135用量0.3 kg/t；反浮选粗选流程H_2SO_4、LAA-T用量分别为21.0、0.6 kg/t，第一次与第二次扫选H_2SO_4用量6.0 kg/t，第三次扫选H_2SO_4用量3.0 kg/t，反浮选精选捕收剂的用量为0.15 kg/t，在精选之后的矿浆中，再调整矿浆的pH为6～7（中性），添加100 g/t的E1310P，反浮选倍半氧化物矿物，获得精矿产品分为低铁铝精矿和高铁铝泡沫产品，实验数质量流程见图4。

由于磷矿中含有褐铁矿与水铝石等易泥化且影响磷精矿质量的矿物，在正浮选中易黏附在泡沫上上浮，反浮选中又被抑制在磷精矿中，导致磷精矿中Fe_2O_3、Al_2O_3含量较高，为解决这一问题，采用第一步正浮选实现磷矿物与部分硅酸盐脉石矿物初步分离，第二步反浮选分选出白云石矿物，降低磷矿中的MgO，再调整pH为6～7，添加E1310P进行第三步反浮选，脱除倍半氧化物。最终获得磷精矿1 $w(P_2O_5)$ 31.71%，$w(MgO)$、$w(Fe_2O_3)$、$w(Al_2O_3)$分

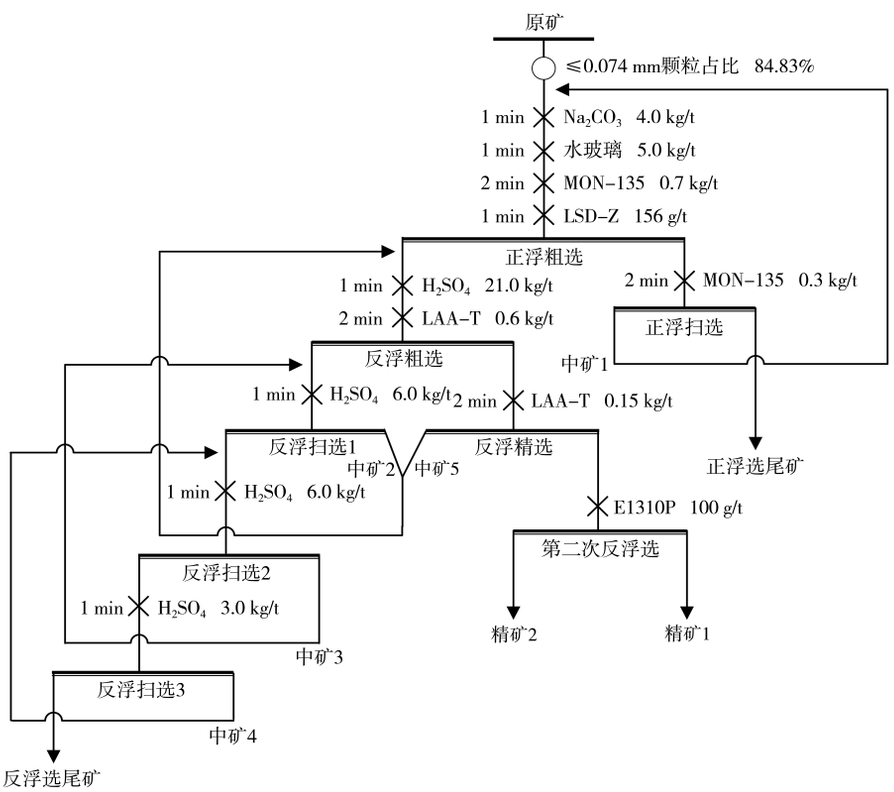

图3　正双反三步浮选闭路实验流程

Fig. 3　Flowsheet of closed-circuit experiment for three-step flotation process with direct-reverse-reverse configuration

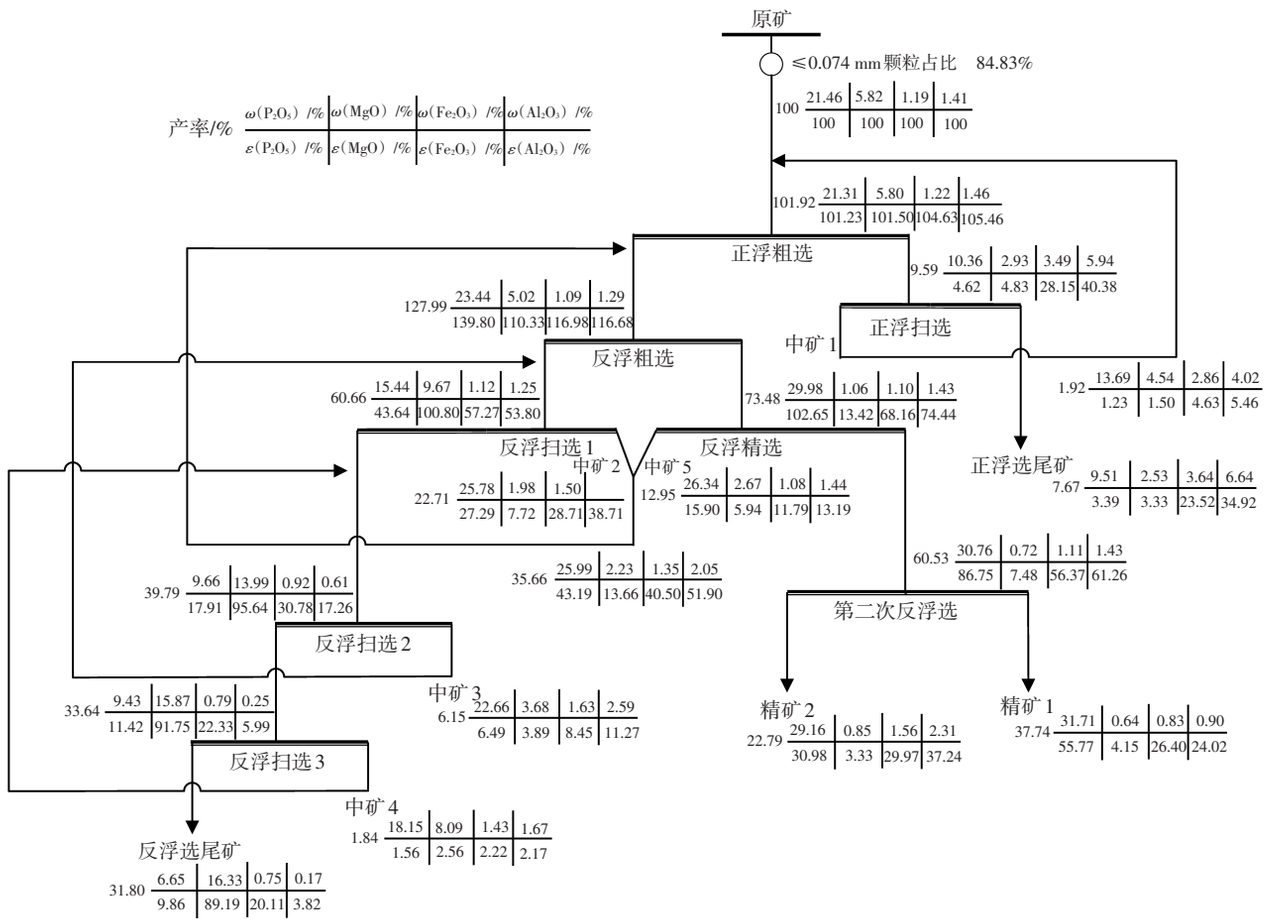

图 4　正双反三步浮选闭路流程实验数质量流程

Fig. 4　Number-quality flowsheet of closed-circuit experiment for three-step flotation process with direct-reverse-reverse configuration

别为 0.64%、0.83%、0.90%，MER 值为 0.075，回收率为 55.77%；磷精矿 2 $w(P_2O_5)$ 29.16%，w(MgO)、$w(Fe_2O_3)$、$w(Al_2O_3)$ 分别为 0.85%、1.56%、2.31%，回收率为 30.98%，两精矿总回收率达 86.75%。精矿 1 可作为饲料级磷酸氢钙原料，精矿 2 可用于生产磷酸铵肥料。

将正反浮选多步浮选结果进行对比，见表 4。

由表 4 可看出，通过正反两步浮选，可以获得品位较高的磷精矿，但精矿中杂质含量偏高，MER 值高达 0.114；增加一次精选后，w(MgO) 降至 0.69%，但 $w(Fe_2O_3)$ 与 $w(Al_2O_3)$ 分别还有 1.34%与 0.97%，造成 MER 值偏高，达到 0.098；通过正双反三步浮选，将精矿产物分为杂质含量较低的精矿 1（w(MgO)、$w(Fe_2O_3)$ 与 $w(Al_2O_3)$ 分别为 0.64%、0.83%与 0.90%）与杂质含量偏高的精矿 2（w(MgO)、$w(Fe_2O_3)$ 与 $w(Al_2O_3)$ 分别为 0.85%、1.56%与 2.31%），对比正反两步浮选，精矿 1 的 MER 值有了显著降低。两种产品分别流向不同下游，实现了低品位难选胶磷矿的高效分选。正双反三步浮选闭路流程有效解决了传统工艺中杂质脱除不彻底的问题，通过

表 4　正反浮选多步浮选实验结果对比

Table 4　Comparison of experimental results for multi-step direct and reverse flotation

工艺流程	产品	$w(P_2O_5)$/%	P_2O_5 回收率/%	w(MgO)/%	$w(Fe_2O_3)$/%	$w(Al_2O_3)$/%	MER 值
正反两步浮选反浮无精选	精矿	29.20	90.88	1.08	1.07	1.18	0.114
正反两步浮选反浮有精选	精矿	30.27	87.66	0.69	1.34	0.97	0.098
正双反三步浮选	精矿 1	31.71	55.77	0.64	0.83	0.90	0.075
	精矿 2	29.16	30.98	0.85	1.56	2.31	0.162

多段浮选协同作用，实现了对不同杂质的精准脱除，提高了磷精矿质量和回收率，为复杂胶磷矿的综合利用提供了有效途径。

4　结论

针对云南某地硅钙质磷块岩型胶磷矿，通过实验表明采用正反两步浮选，可以获得较高品位的磷精矿，但是磷精矿中杂质含量偏高，而采用正双反三步浮选，能获得较优的磷精矿，磷精矿中的杂质含量较低。

（1）正反两步浮选反浮选无精选时所获精矿$w(P_2O_5)$为29.20%、回收率为90.88%，w(MgO)、$w(Fe_2O_3)$、$w(Al_2O_3)$分别为1.08%、1.07%、1.18%，MER值0.114；反浮选有精选后精矿$w(P_2O_5)$升至30.27%、回收率87.66%，w(MgO)降至0.69%，但$w(Fe_2O_3)$达1.34%，MER值0.098。

（2）采用正浮选一粗一精，脱镁反浮选一粗一精三扫，再次反浮选倍半氧化物的正双反三步浮选闭路流程，获得的磷精矿1 $w(P_2O_5)$为31.71%，w(MgO)、$w(Fe_2O_3)$、$w(Al_2O_3)$分别为0.64%、0.83%、0.90%，MER值为0.075，回收率为55.77%；磷精矿2 $w(P_2O_5)$为29.16%，w(MgO)、$w(Fe_2O_3)$、$w(Al_2O_3)$分别为0.85%、1.56%、2.31%，回收率为30.98%。两精矿总回收率达86.75%，精矿1的MER值为0.075，可以作为饲料级磷酸氢钙的原料，磷精矿2的MER值为0.162，比较高，可以作为生产磷酸铵肥料的原料。

本研究的正双反三步浮选工艺，使磷精矿1的MER值降至0.075，不仅满足《湿法磷酸用磷精矿》（GB/T 20413—2017）中MER值≤0.08的一级品标准要求，更较国内同类研究（MER值普遍＞0.10）降低25%以上；同时，总回收率86.75%，较传统正反浮选提高8～10百分点，解决了低品位硅钙质胶磷矿“高品质与高回收难以兼顾”的行业痛点。与传统工艺仅产出单一精矿（用途受限）相比，梯级利用模式使资源综合价值极大提升：磷精矿1（饲料级磷酸氢钙原料）售价比普通磷精矿更高，磷精矿2（磷酸铵原料）可覆盖尾矿处理成本。同时，因避免了化学浸出法的高酸耗（本工艺酸耗仅28 kg/t，较化学法降低44%），环保成本减少，实现了“经济-环境”双赢。

[参考文献]

[1] 张丹仙，潘礼富，韩德鑫，等.磷矿资源浮选研究现状与战略发展[J].化肥设计，2025，63(1)：1-10，31.
ZHANG D X，PAN L F，HAN D X，et al. Research Status and Strategic Development of Phosphate Rock Flotation[J]. Chemical Fertilizer Design，2025，63(1)：1-10，31.

[2] 张应虎，念吉红.磷矿石中杂质对磷酸生产的影响[J].硫酸工业，2018(8)：31-33.
ZHANG Y H，NIAN J H. Effects of impurities in the phosphate rocks on the phosphoric acid production [J]. Sulphuric Acid Industry，2018(8)：31-33.

[3] 张学彬.中低品位胶磷矿在强化重力场中的分选基础研究[D].徐州：中国矿业大学，2024.
ZHANG X B. Basic Research on Separation of Mid-LowGrade Collophane in Enhanced Gravity Field [D]. Xuzhou：China University of Mining and Technology，2024.

[4] GHARABAGHI M，IRANNAJAD M，NOAPARAST M. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching[J]. Hydrometallurgy，2010，103(1-4)：96-107.

[5] 王建蕊，张杰，莫樊，等.选择性浸出中低品位磷块岩实验研究[J].无机盐工业，2016，48(5)：13-15.
WANG J R，ZHANG J，MO F，et al. Study of selective leaching of low-grade phosphate rock in acid [J]. Inorganic Chemicals Industry，2016，48(5)：13-15.

[6] RUAN Y Y，ZHANG Z Q，LUO H H，et al.Ambient Temperature Flotation of Sedimentary Phosphate Ore Using Cottonseed Oil as a Collector[J]. Minerals，2017，7(5)：65.

[7] 肖庆渝，罗惠华，刘闵新，等.有机膦酸PBTCA在胶磷矿反浮选脱镁中的抑制性能研究[J].生态产业科学与磷氟工程，2024，39(11)：18-22.
XIAO Q Y，LUO H H，LIU M X，et al. Research on depressing capability of organophosphonic acid PBTCA in the reverse flotation of magnesium from collophanite[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2024，39(11)：18-22.

[8] 李封元，罗惠华，彭李情，等.磷酸酯阴离子捕收剂协同椰油二胺一步反浮选胶磷矿实验研究[J].生态产业科学与磷氟工程，2024，39(9)：22-27.
LI F Y，LUO H H，PENG L Q，et al. One-step reverse flotation of collophane with phosphate ester anionic collector synergized with coconut oil diamine [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2024，39(9)：22-27.

[9] 向宇龙，汪浩翔，陈海君，等.碳酸盐型胶磷矿浮选抑制剂种类机理研究进展[J].中国非金属矿工业导刊，2024(1)：75-80.
XIANG Y L，WANG H X，CHEN H J，et al. Research Progress on the Mechanism of Flotation Inhibitors for Carbonate-type Collophane[J]. China Non-metallic Minerals Industry，2024(1)：75-80.

[10] 罗惠华，刘宇桐，陈官华，等.常温正反浮选工艺富集放马山低品位胶磷矿研究[J].磷肥与复肥，2022，37(8)：9-13.
LUO H H，LIU Y T，CHEN G H，et al. Research on enrichment of Fangmashan low grade collophanite by positive and reverse flotation at normal temperature [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2022，37(8)：9-13.

[11] 余攀，丁湛，袁家巧，等.我国胶磷矿浮选药剂研究进展[J].化工矿物与加工，2024，53(2)：71-86.
YU P，DING Z，YUAN J Q，et al. Research progress on flotation reagents for colloidal phosphate ore in China [J]. Industrial Minerals & Processing，2024，53(2)：71-86.

[12] DENG J，ZHANG K C，HE D S，et al. Occurrence of Sesquioxide in a Mid-Low Grade Collophane-Sedimentary Apatite Ore from Guizhou，China[J].Minerals，2020，10(11)：1038.