

文章编号:1674-2869(2017)05-0409-06

羟肟酸类捕收剂浮选某低品位白钨矿的研究

虞肖旸,潘志权*

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:以癸酸为原料,通过酯化反应和羟肟化反应,合成了直链羟肟酸类捕收剂癸酸羟肟酸钠,并用红外光谱、元素分析和显色反应对其进行了结构表征和纯度检测。以癸酸羟肟酸钠作捕收剂,对湖北黄石某低品位白钨矿(WO_3 0.40%)进行了浮选应用研究。在浮选工艺采用浮选脱硫铜、常温粗选脱硅和升温精选脱钙镁的浮选流程。结果表明,获得的精矿品位 51.29% WO_3 ,回收率 77.28%的选矿指标。相对于传统捕收剂,品位相当,回收率提高了 3%。

关键词:白钨矿;羟肟酸;捕收剂;浮选

中图分类号:TD923⁺.13 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.05.001

Experimental Study on Floating A Low-Grade Scheelite Ore by Using Hydroxamic Acid Collector

YU Xiaoyang, PAN Zhiquan*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Decanoate hydroxamic acid was synthesized by the esterification reaction of capric acid and following oximation reaction. Structure and purity of the product were characterized by infrared spectroscopy, elemental analysis and color reaction. It was used in flotation of Huangshi's low grade scheelite. The flotation processes comprise roughing desulfuration, room temperature desilication, warm decalcification and de-magging. The results show that tungsten concentrate grade and recovery rate are 51.29% and 77.28%, respectively. Compared with using the traditional fatty acid collector, the recovery rate increases by 3%.

Keywords: scheelite; hydroxamic acid; collector; flotation

自然界已发现的钨矿物和含钨矿物有 20 余种,但其中具有开采经济价值的只有黑钨矿(钨锰铁矿)和白钨矿(钙钨矿)^[1]。我国有丰富的钨矿资源储备,中国钨矿储量居世界首位,占世界钨矿资源储量的 54%。我国钨矿储量虽大,但随着长期以来的大量开采,我国的高品位的钨矿资源已急剧减少^[2],品位低,难选矿石占相当比重^[3]。因此,低品位白钨矿的浮选是当前研究的重点和热点^[4]。其中对于低品位的白钨矿的捕收剂研究是技术突破口。

白钨矿浮选最常用的捕收剂是脂肪酸钠类捕收剂,但脂肪酸类捕收剂选择性较差,分离效果不理想^[5]。羟肟酸类捕收剂是一种对金属离子具有高效选择性的螯合类捕收剂,已在稀土、氧化铜等一些氧化矿选矿中得到应用,近些年是白钨矿的新型捕收剂的研究热点^[6-10]。研究表明^[11],白钨矿与羟肟酸捕收剂作用时,白钨矿的定位离子为 Ca^{2+} ,羟肟酸与白钨矿表面的 Ca^{2+} 发生 O,O 螯合形成五环螯合物,发生离子-分子吸附作用,以达到浮选

收稿日期:2017-02-17

作者简介:虞肖旸,硕士研究生。E-mail:245558772@qq.com

*通讯作者:潘志权,博士,教授,博士研究生导师。E-mail:zhiqpan@163.com

引文格式:虞肖旸,潘志权. 羟肟酸类捕收剂浮选黄石某低品位白钨矿的研究[J]. 武汉工程大学学报,2017,39(5):409-414.

YU X Y, PAN Z Q. Experimental study on floating a low-grade scheelite ore in huangshi by using hydroxamic acid collector[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(5):409-414.

效果. 而且螯合类捕收剂与脂肪酸钠类捕收剂复配也有良好的浮选性能, 黄发兰^[12]利用 731 与 GYR、GYR 和 SDBS 组合后作用于云南某低品位白钨矿的浮选试验, 并取得了比单独使用 731 作为捕收剂更好的浮选指标. 可见, 羟肟酸这类螯合型捕收剂有良好的研究应用前景.

现阶段对于羟肟酸类捕收剂的研究大部分都基于带苯环的羟肟酸类捕收剂, 本研究以长直链作疏水端, 合成了癸酸羟肟酸钠捕收剂, 运用于黄石某难选低品位白钨矿的浮选, 并得到了较好的捕收指标.

1 实验部分

1.1 矿石性质、实验设备及试剂

1.1.1 矿石性质 试样取自黄石某白钨矿厂, 原矿主要化学组成分析结果如表 1.

表 1 原矿多元素分析结果			
Tab.1	Multi-element analysis of raw ore		/%
成分	质量分数	成分	质量分数
component	mass fraction	component	mass fraction
WO ₃	0.434	SO ₂	9.922
CuO	0.326	P ₂ O ₅	0.312
Fe ₂ O ₃	22.001	SiO ₂	30.907
MnO	0.642	Al ₂ O ₃	2.797
CaO	28.819	MgO	2.898

该矿石中金属矿物主要为白钨矿、褐铁矿、赤铁矿和硫化铜矿石, 主要脉石有钙铁榴石和钙铝榴石. 因此本试验要先采用硫铜混浮, 再经过白钨粗选和白钨精选的工艺流程.

1.1.2 试验设备及试剂 试验主要仪器设备包括浮选机(51K90A-DF 号浮选机)、搅拌器、烧杯、秒表和电炉、三口烧瓶等.

试验主要试剂包括 Na₂CO₃、Na₂SiO₃、Na₂S、NaOH、丁黄药、黑药、731、癸酸、甲醇、盐酸羟胺等. 其中丁黄药、黑药、731 为工业药剂.

1.2 实验方法

1.2.1 癸酸羟肟酸钠的合成

1) 癸酸甲酯的合成: 取 100 g(0.581 mol) 癸酸置于 500 mL 的两口烧瓶, 装上电动搅拌器、分水器和回流管, 加入甲醇(200 g, 6.25 mol), 再加入 3 g 固体酸作催化剂, 加热至 120 ℃ 回流, 分批补加甲醇, 维持溶液体积, 反应 4 h.

2) 盐酸羟胺的解离: 加入盐酸羟胺 15.6 g

(0.22 mol) 到单口烧瓶中, 并加入 50 mL 乙醇, 在冰浴中搅拌冷却, 向其中加入等物质的量的 NaOH 8.8 g. 在冰浴中搅拌游离 0.5 h, 过滤除去不溶物得游离的羟胺.

3) 癸酸甲酯的羟肟化: 将游离的羟胺溶液转入三口烧瓶后, 再加入少量氢氧化钠固体后缓慢滴加癸酸甲酯到三口烧瓶中, 在 45 ℃ ~ 50 ℃ 条件下反应羟肟化约 8 h 结束, 得到白色产物癸酸羟肟酸钠. 再用乙酸乙酯进行重结晶提纯. 实验采用德国 Elementar Vario 型元素分析仪测定癸酸羟肟酸钠中碳、氮、氢等主要元素的含量. 其结果如下, 计算值: C, 57.40; H, 9.63; N, 6.69, 实测值: C, 57.22; H, 9.83; N, 6.61. 产品与 FeCl₃ 作用呈深红色.

1.2.2 白钨矿浮选的实验 根据该白钨矿的矿石性质和生产现场的实际情况, 生产中采用铜硫混浮-白钨粗选-白钨精选的工艺流程. 白钨矿的浮选实验分为粗选分段和精选分段. 白钨矿浮选的粗选分段是白钨矿浮选的关键步骤, 其主要目的是在保证钨粗精矿品位的前提下, 最大限度地提高白钨矿的回收率^[13], 本试验粗选采用 Na₂CO₃ 作为调整剂、Na₂SiO₃ 作为抑制剂、捕收剂则采用实验室合成的癸酸羟肟酸钠, 试验流程如图 1 所示.

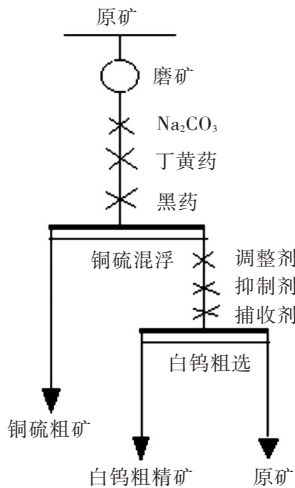


图 1 白钨矿粗选的试验流程

Fig. 1 Flowchart of scheelite rough flotation

白钨矿的精选段的目的是尽可能提高钨精矿品位, 本试验先采用传统的“彼得罗夫”法进行试验^[14]. 其工艺流程如图 2, 但是仅加入捕收剂和 Na₂SiO₃, 试验结果并不理想. 因此, 本试验增加了 NaOH 和 Na₂S, 以探索最佳的试验方案. 其具体试验步骤为称取粗选分段得到的白钨粗精矿 200 g, 装在 500 mL 的烧杯中并将矿浆质量浓度浓缩到

55%,再往烧杯中依次加入一定量捕收剂,Na₂S,NaOH后加热搅拌,当矿浆温度达到95℃时,加入一定量水玻璃,搅拌并保温1 h.将加温完成后的矿浆冷却至室温后,用浮选机充气进行精选.

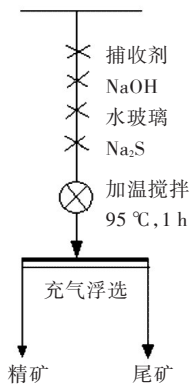


图2 精选试验流程

Fig. 2 Flowchart of scheelite concentrate flotation

2 结果与讨论

2.1 癸酸羟肟酸钠的红外表征及分析
癸酸羟肟酸钠的红外表征见图3.

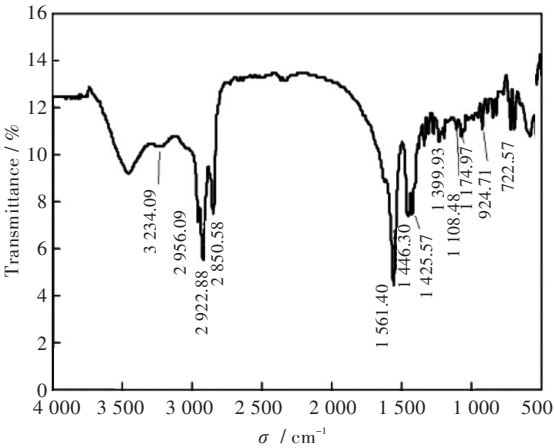


图3 癸酸羟肟酸钠的红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of hydroxamic acid sodium caprate

癸酸羟肟酸钠的红外光谱特征吸收峰的可能归属见表2.

由表2可知,在1074.97 cm⁻¹、2922.88 cm⁻¹和2956.09 cm⁻¹处出现了癸酸羟肟酸的直链C—C、CH₂、CH₃的特征吸收峰,以及在3234.09 cm⁻¹处出现的肟类C=N—OH的OH伸缩振动和1563.40 cm⁻¹处的肟类C=N—OH的C=N伸缩振动均非常明显,根据癸酸的长直链特征吸收峰C—C、CH₂、CH₃和羟肟酸特征吸收峰C=O和N—H证明合成产物为癸酸羟肟酸.

表2 癸酸羟肟酸钠的红外光谱特征吸收峰的可能归属
Tab. 2 Possible attribution of IR spectrophotometer of hydroxamic acid sodium caprate

吸收峰 σ / cm^{-1}	峰型 type	归属 attribution
3 234.09	中强峰	肟类 C=N—OH 的 OH 伸缩振动
2 956.09	强峰	CH ₃ 反对称伸缩振动
2 922.88	强峰	CH ₂ 反对称伸缩振动
2 850.58	强峰	CH ₂ 对称伸缩振动
1 561.40	强峰	肟类 C=N—OH 的 C=N 伸缩振动
1 448.30	中强峰	C=O 的伸缩振动
1 425.57	中强峰	N—H 面内弯曲振动
1 399.93	中峰	烷烃 CH ₂ 变角振动和 CH ₂ 不对称变角振动
1 108.48	中峰	C—N 的伸缩振动
1 074.97	中峰	C—C 伸缩振动
924.71	中峰	C—O 伸缩振动
722.57	中峰	CH ₂ 面内摇摆振动

2.2 白钨矿粗选试验

2.2.1 铜硫混浮 根据矿石的性质和现场工艺,采用了先选铜硫,后选白钨工艺,因此首先对硫化物进行浮选试验,铜硫混浮中Na₂CO₃作为调整剂,丁黄药为捕收剂,黑药作为起泡剂.该步骤主要目的是充分回收硫化物,并尽量减少白钨矿在混浮过程中的损失.丁黄药在铜硫混浮中使用比较成熟.在Na₂CO₃用量为1 800 g/t,丁黄药用量为60 g/t和黑药用量为30 g/t时,铜硫浮选效果好,且钨的损失较少.

2.2.2 磨矿细度试验 磨矿细度是影响浮选指标的重要因素,要取得良好的回收率和精矿品位,必须确定合理的磨矿细度,可以说磨矿细度是白钨矿浮选分离的重要条件^[13].磨矿细度的试验流程如图1所示,固定Na₂CO₃用量为600 g/t、Na₂SiO₃用量为4 800 g/t、KQ用量为600 g/t,改变磨矿细度.试验结果如图4所示.

由图4可看出随着磨矿细度的增大,白钨矿的回收率逐渐增大,但是品位逐渐降低.在磨矿细度为-0.075 mm 70%~75%时回收率有显著上升.而品位减低的幅度相对较小.所以选用-0.075 mm为75%时为最佳磨矿细度.

2.2.3 Na₂CO₃的用量试验 Na₂CO₃即可调节矿浆的pH、改变白钨矿表面活性,又可调整矿浆黏度和分散矿泥.Na₂CO₃用量试验为:在固定条件为磨矿细度75%、Na₂SiO₃用量为4 800 g/t、KQ用量为600 g/t时,改变Na₂CO₃的用量来进行试验.试验结果如图5所示.

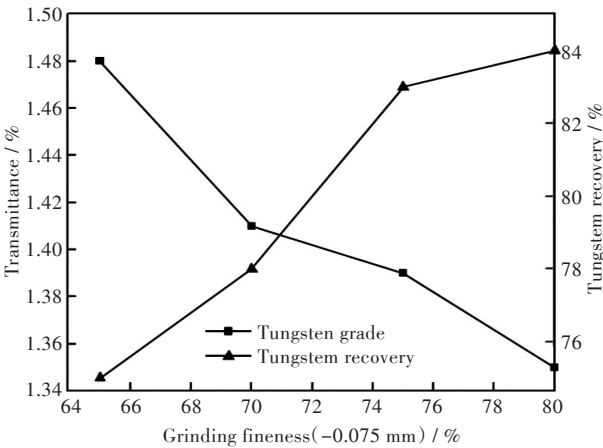


图 4 钨粗选磨矿细度试验结果

Fig. 4 Test results of grinding fineness of scheelite rough flotation

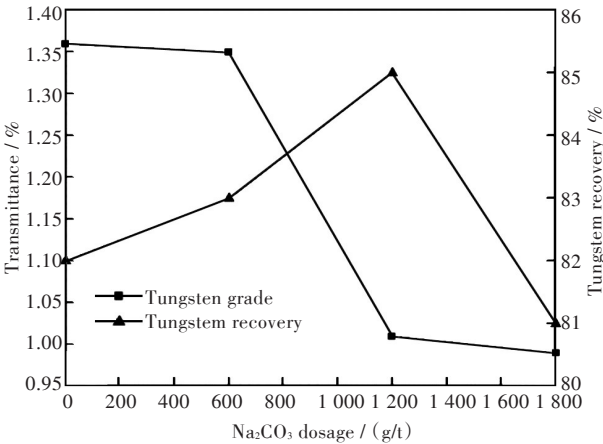


图 5 钨粗选的 Na₂CO₃ 用量的试验结果

Fig. 5 Test results of Na₂CO₃ dosage in scheelite rough flotation

随着 Na₂CO₃ 用量的增加,钨的品位逐渐减少,回收率逐渐增加.而 600 g/t~1 200 g/t 时品位减低较为明显,回收率的增加幅度相对较少,而超过 1 200 g/t 后可能碱性过高,影响了药剂分选性,回收率反而下降,故 Na₂CO₃ 位 600 g/t 时较好.

2.2.4 Na₂SiO₃ 的用量试验 水玻璃对白钨矿浮选影响很大,因为它对萤石、方解石、白钨矿等含钙矿物有抑制作用.用量小,脉石矿物不能得到有效的抑制,使得粗选矿的品位过低;用量大,则白钨矿受到抑制,降低白钨矿的回收率^[15]. Na₂SiO₃ 的用量试验流程见图 1,在固定条件为磨矿细度 75%、Na₂CO₃ 用量为 600 g/t、KQ 用量为 600 g/t 时的实验结果见图 6.

由图 6 可知,随着 Na₂SiO₃ 用量的增加,钨的品位逐渐升高,但是钨的回收率一直降低.在水玻璃用量从 6 000 g/t 提升至 7 200 g/t 时,钨的品位提高十分明显,相对地,钨的回收率降低并不明显.因此,在保证回收率的情况下,为了得到最高品位的钨粗精矿,将 Na₂SiO₃ 的用量确定为 7 200 g/t.

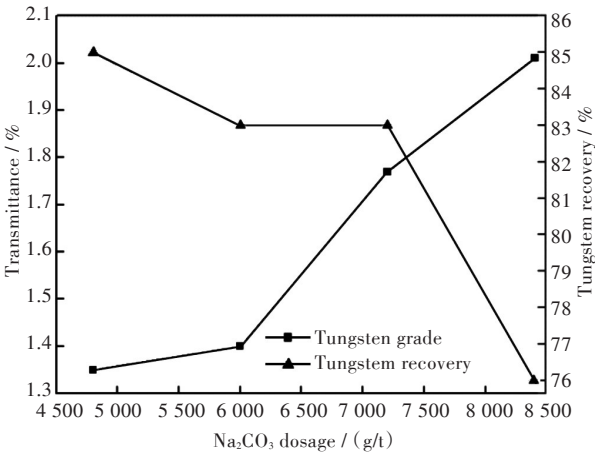


图 6 钨粗选的水玻璃的用量试验结果

Fig. 6 Test results of Na₂SiO₃ dosage in scheelite rough flotation

2.2.5 癸酸羟肟酸钠用量试验 捕收剂采用合成的羟肟酸类捕收剂,捕收剂用量对浮选指标的影响见图 7,控制变量为磨矿细度 75%、Na₂CO₃ 用量为 600 g/t、Na₂SiO₃ 用量为 7 200 g/t 时,通过改变捕收剂用量得出的实验结果.

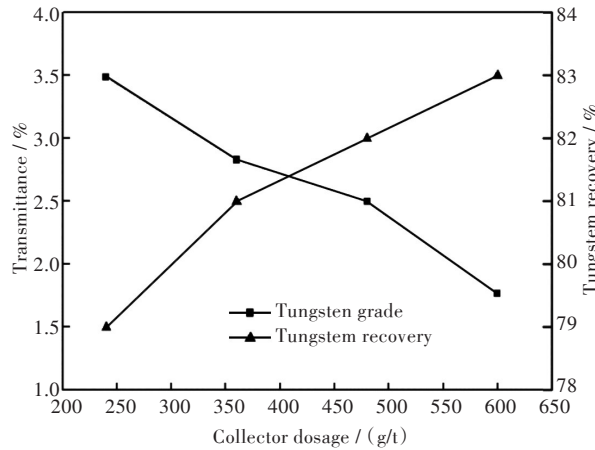


图 7 钨粗选的捕收剂的用量试验结果

Fig. 7 Test results of collector dosage in scheelite rough flotation

由图 7 可知,随着捕收剂用量由 240 g/t 增加到 600 g/t,钨的品位逐渐降低,由 3.75% 降低至 1.75%.钨的回收率逐渐增加,由 77% 提高至 84%.经综合考虑,捕收剂的用量定为 360 (240+120) g/t 时,可以得出钨的品位为 3.16%,钨回收率为 80% 的技术指标.该指标能够较好的达到在保证钨粗精矿品位的前提下,尽可能提高钨回收率的目的.

2.3 白钨矿精矿试验

2.3.1 捕收剂用量试验 捕收剂用量试验流程见图 2,固定其他药剂用量为 Na₂S 2 kg/t、NaOH 1 kg/t、Na₂SiO₃ 70 kg/t. 试验结果如表 3 所示.

表3 钨精选的捕收剂用量试验结果

Tab. 3 Test results of collector dosage in scheelite concentrate flotation

用量 dosage / (g/t)	产品 product	产率 yield / %	钨品位 tungsten grade / %	钨回收率 tungsten recovery / %
100	钨精矿	10.35	24.17	78.18
	尾矿	89.65	0.89	22.82
150	钨精矿	13.28	19.52	81.11
	尾矿	86.72	0.73	18.89
200	钨精矿	15.56	17.17	83.41
	尾矿	84.44	0.65	14.59

由表3可见,随着癸酸羟肟酸钠用量由100 g/t增加到200 g/t,钨精矿的回收率逐渐增加,从78.18%增加到83.41%,但是品位逐渐降低.综合考虑精矿的品位和回收率可以得出癸酸羟肟酸钠最佳用量为150 g/t.

2.3.2 Na₂SiO₃的用量试验 Na₂SiO₃的用量试验流程如图2,固定其他药剂用量为Na₂S 2 kg/t、NaOH 1 kg/t、捕收剂用量为150 g/t.试验结果如表4所示.

表4 钨精选的Na₂SiO₃用量试验结果

Tab. 4 Test results of Na₂SiO₃ dosage in scheelite concentrate flotation

用量 dosage / (kg/t)	产品 product	产率 yield / %	钨品位 tungsten grade / %	钨回收率 tungsten recovery / %
70	钨精矿	13.28	19.52	81.11
	尾矿	86.72	0.73	18.89
80	钨精矿	6.83	35.78	76.31
	尾矿	93.17	0.91	23.69
90	钨精矿	5.24	40.78	66.18
	尾矿	94.76	1.20	33.82

由表4可知,随着水玻璃的用量由70 kg/t至90 kg/t.钨精矿的品位大幅上升,由19.5%上升到40.7%,但是回收率却由81.11%下降到66.18%,经综合考虑,确定水玻璃的用量为80 kg/t.

2.3.3 NaOH用量试验 白钨矿加温精选试验中加入适量NaOH,不但可以调节矿浆的pH,加强对含硫矿物的抑制,还可以促进水玻璃的水解,增加其抑制作用的选择性,改善白钨矿的浮选效果^[16].固定其他药剂用量为:Na₂SiO₃ 80 g/t、Na₂S 2 kg/t、捕收剂150 g/t.试验的步骤如图2所示,其试验结果如表5所示.

表5 钨精选的NaOH用量试验结果

Tab. 5 Test results of NaOH dosage in scheelite concentrate flotation

用量 dosage / (g/t)	产品 product	产率 yield / %	钨品位 tungsten grade / %	钨回收率 tungsten recovery / %
500	钨精矿	7.54	34.63	81.57
	尾矿	92.45	0.61	18.43
1 000	钨精矿	6.83	35.78	76.31
	尾矿	93.17	0.91	23.69
2 000	钨精矿	6.23	38.89	75.71
	尾矿	93.77	0.83	24.29

由表5可知,随着NaOH用量的增加钨品位逐渐增加,回收率逐渐减少.在NaOH用量从1 kg/t提高到2 kg/t时,钨的品位由35.78%提高到38.89%,钨回收率由76.31%降低到75.71%.因此,可以得出NaOH的最佳用量为2 kg/t.

2.3.4 Na₂S用量试验 固定其他药剂用量为:捕收剂150 g/t、Na₂SiO₃用量为80 kg/t、NaOH用量为2 kg/t.改变Na₂S的用量进行试验.其试验流程见图2,其试验结果如表6所示.

表6 钨精选的Na₂S的用量试验结果

Tab. 6 Test results of Na₂S dosage in scheelite concentrate flotation

用量 dosage / (kg/t)	产品 product	产率 yield / %	钨品位 tungsten grade / %	钨回收率 tungsten recovery / %
2	钨精矿	6.23	38.89	75.71
	尾矿	93.77	0.83	24.29
5	钨精矿	5.54	45.63	79.09
	尾矿	94.46	0.79	20.91
8	钨精矿	4.86	51.29	77.28
	尾矿	95.74	0.81	22.72

由表6可见,随着Na₂S的用量增加,钨的品位逐渐增加,而钨回收率随着Na₂S的用量增加,钨的回收率先增加后减少.可见Na₂S的用量对钨的浮选十分重要,经综合考虑,Na₂S的用量确定为8 kg/t,可得到钨品位为51.29%,回收率为77.28%的精选指标.

3 结 语

1)用癸酸羟肟酸钠作为白钨矿浮选的捕收剂,Na₂CO₃作为调整剂,Na₂SiO₃作为抑制剂,选别含WO₃ 0.40%的低品位钨原矿,能得到钨品位为3.16%,钨回收率为80%的钨粗精矿.

2)精选在“彼得罗夫”法的基础上增加了Na₂S和NaOH作为调整剂,能得到钨品位51.29%,回收率为77.28%的钨精矿.与731相比,癸酸羟肟酸钠对白钨矿的回收率更高,且用量更少,是一种很有研究价值的白钨矿捕收剂.

3)由于本试验为探索性试验,仅针对黄石某低品位白钨矿能否得到高品位钨精矿为目的,因此,在钨粗选后只采用了一次精选作业,如果增加闭路精选试验,还能提高钨精矿品位和回收率.

参考文献:

[1] 李俊萌.中国钨矿资源浅析[J].中国钨业,2009,24(6):9-13.
LI J M. Analysis of China's tungsten resources [J]. China Tungsten Industry,2009,24(6):9-13.

[2] 中国钨业协会秘书处.我国钨产业现状与发展前景[J].中国钨业,2004,19(5):23-32.
China Tungsten Industry Association Secretariat. The present situation and development prospects of chinese tungsten industry[J]. China Tungsten Industry,2004,19(5):23-32.

[3] 曹雪峰,韩海生,陈臣.江西某地白钨矿浮选试剂研究[J].有色金属,2012(5):24-27.
CAO X F, HAN H S, CHEN C. Experimental study on flotation test of scheelite in Jiangxi [J]. Nonferrous Metals,2012(5):24-27.

[4] 赵磊,邓海波,李仕亮.白钨矿浮选研究进展[J].现代矿业,2009(9):15-17,26.
ZHAO L, DENG H B, LI S L. Research development of scheelite flotation [J]. Modern Mining, 2009 (9) : 15-17,26.

[5] 周菁,朱一民.钨常温浮选脉石矿物抑制剂研究[J].有色金属,2008(5):44-46.
ZHOU J, ZHU Y M. Study of wolfram normal atmospheric temperature flotation inhibitor in containing mang calcium ore [J]. Nonferrous Metals, 2008 (5) : 44-46.

[6] NI X, MARC P, CAO M L, et al. Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores[J]. Minerals Engineering, 2012, 36(1):111-118.

[7] JIANG Y, YIN Z, YI Y, et al. Synthesis and collecting properties of novel carboxyl hydroxamic acids for

diaspore and aluminosilicate minerals [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(2): 830-832.

[8] SREENIVAS T, PADMANABHAN N P H. Surface chemistry and flotation of cassiterite with alkyl hydroxamates [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 205(2): 47-59.

[9] PAVEZ O, BRANDAO P R G, PERES A E C. Adsorption of oleate and octyl-hydroxamate on to rare-earths minerals[J]. Minerals Engineering, 1996, 9(3): 357-366.

[10] LEE K, ARCHIBALD D, MCLEAN J, et al. Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors [J]. Minerals Engineering, 2009, 22(4):395-401.

[11] 邱显扬,高玉德.苯甲羟肟酸与钼钽锰矿作用机理的研究[J].有色金属,2005(6): 37-40.
QIU X Y, GAO Y D. Investigation of action mechanism between benzyldroximic acid and columbite-tantalite [J].Nonferrous Metals,2005(6) : 37-40.

[12] 黄发兰,马英强,印万忠,等.组合捕收剂浮选回收云南某白钨矿的选矿试验研究[J].有色金属,2016(1):83-87.
HUANG F L, MA Y Q, YIN W Z, et al. Experimental study on scheelite flotation with combined collectors [J]. Nonferrous Metals,2016(1):83-87.

[13] 高玉德,邹霓,韩兆元.湖南某白钨矿选矿工艺研究[J].中国钨业,2009,24(4):20-22.
GAO Y D, ZOU N, HAN Z Y. Scheelite processing technology of a tungsten mine in Huhan [J]. China Tungsten Industry,2009,24(4):20-22.

[14] 刘红尾.难处理白钨矿常温浮选新工艺研究[D].长沙:中南大学,2010.

[15] 张忠汉,张先华.难选白钨矿选矿新工艺的研究[J].广东有色金属学报,2000(2):84-87.
ZHANG Z H, ZHANG X H. Study on new technology of processing refractory scheelite [J]. Journal of Guangdong Nonferrous Metals,2000(2):84-87.

[16] 林日孝,张发明,曾庆军,等.云南某白钨矿选矿试验研究[J].金属矿山,2011(3):74-77.
LIN R X, ZHANG F M, ZENG Q J, et al. Experimental research on beneficiation of a yunnan scheelite mine [J]. Metal Mine,2011(3):74-77.

本文编辑:张 瑞