

## ◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

## 我国氟化氢的生产现状及发展趋势

刘帅杰

(1. 养分资源高效利用湖北省工程研究中心, 湖北 荆门 448000; 2. 新洋丰农业科技股份有限公司, 湖北 荆门 448000)

[摘要] 萤石-硫酸法作为我国氟化氢的主流生产工艺, 面临资源紧缺的难题。伴生氟资源开发为氟化氢生产提供了新的氟来源。介绍不同类型的氟化氢生产工艺, 比较各种技术路线的发展潜力, 说明我国氟化氢行业的发展现状, 并对未来的发展趋势进行展望。

[关键词] 氟化氢; 萤石-硫酸法; 伴生氟资源

[中图分类号] TQ124.3 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2024) 10-0044-05

## Current status and development trends of hydrogen fluoride production in China

LIU Shuaijie

(1. Hubei Provincial Engineering Research Center of Efficient Utilization of Nutrient Resources, Jingmen 448000, China;  
2. Xinyangfeng Agricultural Technology Co., Ltd., Jingmen 448000, China)

**Abstract:** The fluorite-sulfuric acid process, which is the predominant method for hydrogen fluoride production in China, is currently confronted with the challenge of resource scarcity. The utilization of associated fluorine resources presents a promising alternative source of fluorine for hydrogen fluoride production. The various production technologies of hydrogen fluoride are introduced, the developmental potential of different technological approaches are evaluated, and the current status of the hydrogen fluoride industry in China is explained. Furthermore, it offers insights into anticipated future trends in the sector.

**Key words:** hydrogen fluoride; fluorite-sulfuric acid method; associated fluorine resources

氟化氢是氟化工行业的基础原材料, 是生产各类无机氟化物、氟碳化学品、含氟高分子材料、含氟精细化学品等氟化工产品不可或缺的物料。长期以来, 氟化氢主要通过萤石-硫酸法进行生产, 但由于萤石资源的稀缺性, 其长期可持续性受到影响<sup>[1-2]</sup>。近年来随着伴生氟资源的开发进程加快, 新工艺、新技术逐步推广, 将推动我国氟化氢行业发展迈向新格局。

## 1 生产工艺

### 1.1 萤石-硫酸法

萤石-硫酸法是氟化氢传统的主流生产工艺, 主要原料是由单一型萤石矿生产的质量分数97%的湿萤石精粉与硫酸, 生产工艺如图1所示。湿萤石精粉经烘干后, 进入预反应器并与硫酸产生化学反应生成HF气体, 未反应完全的萤石精粉与硫酸进入回转窑继续反应。反应产生的粗HF气体经洗涤、冷凝等工序, 去除粉尘、水分及硫等杂质并生成粗HF液体; 粗HF液体再经精馏、脱气等工序, 进一步去除SO<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、水分和惰性气体等

组分, 净化得到纯度较高的HF液体。此外, 该反应会副产氟石膏, 其与石灰中和并经冷却后进入石膏渣仓贮存<sup>[2-3]</sup>。

随着共伴生萤石矿选矿回收技术水平提升, 采用低品位伴生萤石生产氟化氢成为一项新的氟化氢生产技术<sup>[4-5]</sup>。低品位伴生萤石生产氟化氢本质上仍属于萤石-硫酸法, 两者反应原理相同, 不同之处在于其采用的原料是回收共伴生萤石矿生产的低品位萤石精粉。根据内蒙古金鄂博氟化工有限责任公司(简称金鄂博)相关项目环境影响评价报告, 其生产工艺流程如下: 质量分数90%的湿萤石精粉经烘干后进入外混器与硫酸混合, 然后进入HF反应炉进行反应。反应产生的粗HF气体先进入净化工序洗涤除去粉尘、硫酸和水等, 再经冷凝形成粗酸; 粗酸经蒸馏、脱气等工序进一步净化后形成

[收稿日期] 2024-09-18

[作者简介] 刘帅杰(1994-), 男, 山西忻州人, 工程师, 从事精细化工及新能源材料研究。E-mail: 531611073@qq.com

[基金项目] 荆门市2023年度“JD”技术攻关工程项目

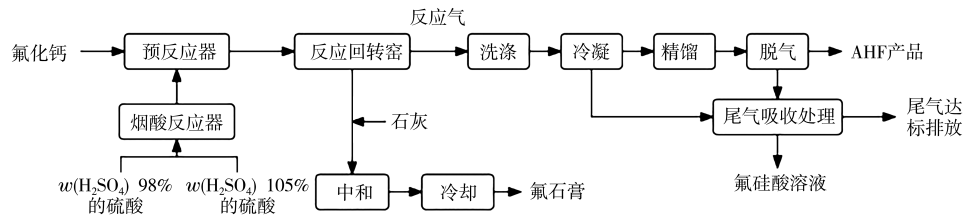


图1 萤石-硫酸法生产工艺<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Production process of hydrogen fluoride by fluorite-sulfuric method

HF产品。但由于伴生萤石中杂质含量高，反应过程更为复杂，副反应多，影响产品质量的稳定性，因此对反应条件控制要求严格，技术难度更高<sup>[6]</sup>。

### 1.2 氟硅酸法

氟硅酸法利用磷矿中伴生的氟资源来生产氟化氢，并在长期研究过程中形成了多种工艺路线。包括：氟硅酸直接热分解制备氢氟酸；氟硅酸与浓硫酸反应制备氢氟酸；氟硅酸转化为氟化钙后生产氢氟酸；氟硅酸制备氟硅酸镁/氟硅酸钠后热分解为氟化盐，氟化盐与硫酸反应生产氟化氢；氟硅酸与氨水反应生成氟化铵或氟化氢铵，再用硫酸分解生产氟化氢<sup>[2, 7-8]</sup>。其中，以瓮福（集团）有限责任公司（简称瓮福集团）为代表的氟硅酸与浓硫酸反应制备氢氟酸工艺是目前最成熟且实现工业化最早的技术，其采用磷酸生产过程中副产的氟硅酸与硫酸为主要原料，生产工艺如图2所示。来自磷酸生产系统的稀氟硅酸经脱砷、浓缩、过滤后，与浓硫酸反应生产氟化氢与四氟化硅。四氟化硅返回到氟硅酸浓缩工序中再次利用；氟化氢被浓硫酸吸收后，进入蒸馏工序实现氟化氢与硫酸的分离。分离出的粗氟化氢再经净化、精馏去除高、低沸点杂质后得到无水氟化氢产品；蒸馏后的硫酸经汽提得到稀硫酸回用到磷酸生产系统中<sup>[8-10]</sup>。

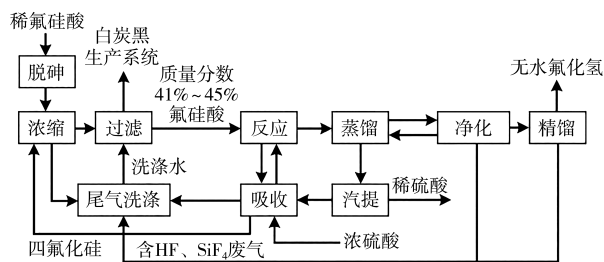


图2 瓮福集团氟硅酸法生产工艺<sup>[8]</sup>

Fig. 2 Production process of hydrogen fluoride by fluorsilicic acid method in Wengfu Group

此外，多氟多新材料股份有限公司（简称多氟多）还自主研发了一种与瓮福集团不同的氟硅酸法工艺路线，即氟硅酸先与氨水反应经除杂后生成氟

硅酸铵，氟硅酸铵再与氨水进行氨解反应得到氟化铵和白炭黑，氟化铵经蒸发浓缩和热分解后得到氟化氢铵，氟化氢铵继续与氟化钠反应并经降温结晶得到氟化氢钠，氟化氢钠经干燥和热分解得到粗氟化氢，最后将粗氟化氢提纯后得到氟化氢产品<sup>[11]</sup>。多氟多与云南云天化股份有限公司合作建设的磷肥副产氟硅资源综合利用三期氟硅酸制无水氢氟酸联产白炭黑项目已处于试生产阶段<sup>[10]</sup>。

## 2 技术潜力

### 2.1 政策因素

政策鼓励伴生氟资源的开发利用。工业和信息化部等六部门印发《关于“十四五”推动石化化工行业高质量发展的指导意见》，提出“保护性开采萤石资源，鼓励开发利用伴生氟资源”；国家发展和改革委员会发布的《产业结构调整指导目录（2024年本）》，明确将“磷矿和萤石矿的中低品位矿、选矿尾矿、伴生资源综合利用”纳入鼓励类目录、“氟化氢（企业下游深加工产品配套自用、电子级及湿法磷酸配套除外）生产装置”纳入限制类目录；工业和信息化部等八部门印发的《推进磷资源高效高值利用实施方案》，进一步提出“推进中低品位磷矿及尾矿综合利用，加大钙、氟、硅、碘、镁等伴生资源利用”。低品位伴生萤石生产氟化氢法、氟硅酸法均属于伴生氟资源开发利用技术，受政策鼓励；而传统的萤石-硫酸法则受到政策约束。

### 2.2 资源因素

单一型萤石矿面临紧缺，伴生氟资源开发潜力巨大。根据中国矿业联合会萤石产业发展工作委员会发布的《2023年中国萤石行业报告》统计，我国萤石保有资源量约3.86亿t。其中，共伴生萤石矿保有资源矿物量约2.40亿t，占比约62.13%；单一型萤石矿保有资源量约1.46亿t，占比仅37.87%，可转换为生产能力的保有资源量约8 645万t。同时，2023年我国萤石产量约633万t，其中单一型萤石产量约522万t，伴生型萤石产量约111

万t。目前，单一型萤石矿作为我国主要开发利用的萤石资源，也是萤石-硫酸法工艺的主要生产原料，整体供给面临紧缺，资源保障能力严重不足，短期内难以缓解；而伴生型萤石矿储量大，但因品质差而开发程度极低<sup>[12-13]</sup>。随着低品位伴生萤石生产氟化氢技术的突破，共伴生萤石资源开发潜力有望进一步释放。同时，磷矿中亦伴生有巨量的氟资源。根据美国地质勘探局（USGS）统计数据，2023年我国磷矿资源基础储量约36.9亿t，而磷矿中伴生有质量分数2.8%~3.4%的氟。以磷矿石伴生有质量分数3.2%的氟粗略计算，我国磷矿中氟资源约1.1亿t。磷矿伴生氟资源总量巨大但开发有限，是当前开拓新的氟来源的重要目标。

### 2.3 技术因素

萤石-硫酸法是目前应用最广泛的氟化氢生产工艺，技术成熟性毋庸置疑<sup>[3]</sup>；低品位伴生萤石生产氟化氢法涉及共伴生萤石矿选矿、低品位萤石精粉制备氟化氢等工艺，不仅选矿难度大，而且生产氟化氢环节亦具有一定技术难度<sup>[5-6]</sup>。根据公开信息，目前湖南有色郴州氟化学有限公司（简称郴州氟化学）、金鄂博等已掌握相关技术并实现了工业化应用；氟硅酸法以瓮福集团为代表，已在国内建成多套装置，同时还有多家磷化工企业正在建设或规划有氟硅酸法氟化氢项目<sup>[8]</sup>。整体来看，上述3种工艺路线均已实现工业化应用，但相较于萤石-硫酸法，低品位伴生萤石生产氟化氢法及氟硅酸法正处于加快推广应用的发展阶段。

### 2.4 成本因素

低品位伴生萤石生产氟化氢法、氟硅酸法的生产成本均低于萤石-硫酸法。97%萤石精粉的价格是影响萤石-硫酸法生产成本的主要因素。因萤石资源紧缺及下游需求增加，近几年97%萤石精粉价格呈上涨趋势。根据百川盈孚信息，97%萤石精粉价格由2021年的2 500元/t左右最高上涨到3 800元/t，目前仍居于约3 500元/t的高位。在这种情况下，外购萤石精粉的萤石-硫酸法吨生产成本达到了万元左右；低品位伴生萤石生产氟化氢的生产成本方面，据金石资源集团股份有限公司公开信息，从选化一体的角度，即只考虑氟化氢作为最终产品的话，预计达产后最终成本可控制在5 000~6 000元/t；氟硅酸法方面，根据文献资料显示，瓮福集团采用的氟硅酸法工艺生产成本较萤石-硫酸法降低约50%<sup>[10]</sup>。整体看，低品位伴生萤石生产氟化氢法与氟硅酸法的生产成本大致相当，但均低于萤

石-硫酸法。

### 2.5 小结

低品位伴生萤石生产氟化氢法、氟硅酸法均属于伴生氟资源的综合利用技术，在政策端、资源端、成本端较传统的萤石-硫酸法均具备一定优势，且相关技术已实现工业化应用，具有较大的发展潜力。

### 3 发展现状

我国是全球最大的氟化氢生产国，近5年来氟化氢产能、产量均实现平稳增长。据百川盈孚统计，2019—2023年我国氟化氢有效产能由232.4万t/a增加到327.4万t/a，年均复合增长率达8.9%；产量由162.5万t/a增加到213.8万t/a，年均复合增长率达7.1%。产能、产量实现增长的同时，我国氟化氢行业的平均产能利用率一直处于70%以下，一定程度上反映出行业存在产能过剩，具体见图3。同时，我国氟化工行业产能仍呈现“小而散”的特点，存在较多产能规模较小的企业。据百川盈孚统计，2023年我国氟化氢行业CR8（行业排名前8企业市场占有率）约为29.21%，行业集中度仍处于较低水平。

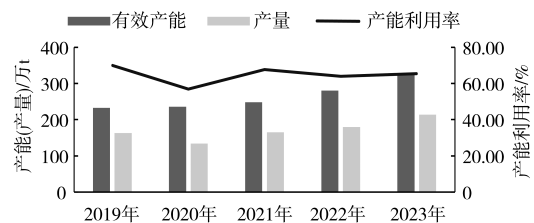


图3 2019—2023年我国氟化氢产能、产量及产能利用率变化趋势

Fig. 3 Variation trend of hydrogen fluoride production capacity, output, capacity utilization rate in China in 2019—2023

萤石-硫酸法仍占据主要份额，伴生氟资源生产氟化氢法的份额仍待提升。萤石-硫酸法仍是绝大多数氟化氢企业采用的生产工艺，截至目前其产能仍占我国氟化氢行业有效产能的85%左右。低品位伴生萤石生产氟化氢法产能主要由郴州氟化学、金鄂博两家企业贡献。其中，郴州氟化学拥有约4万t/a的伴生型萤石制氟化氢产能<sup>[6]</sup>。金鄂博分两期建设8条氟化氢生产线，利用内蒙古白云鄂博矿共伴生萤石资源生产的低品位萤石粉生产正常品质的氟化氢，合计产能约30万t/a，产能规模处于全球领先水平。根据金石资源集团股份有限公司2024年半年报披露，目前其8条生产线已轮流投入试生产，2024年上半年其生产氟化氢约5.26万t，

销售氟化氢约4.9万t。氟硅酸法产能目前主要由贵州磷化(集团)有限责任公司(简称“贵州磷化”)贡献。根据公开信息统计,截至目前贵州磷化拥有氟硅酸法氟化氢产能约21万t/a,其中云南瓮福祥丰氟硅新材料有限公司建设的3万t/a氟硅酸法氟化氢项目已实现机械竣工,即将投产。除此之

外,包括贵州磷化、贵州川恒化工股份有限公司(简称川恒化工)、湖北宜化化工股份有限公司(简称湖北宜化)、新洋丰农业科技股份有限公司(简称新洋丰)在内的多个企业在建或规划的氟硅酸法氟化氢产能达33.5万t/a以上<sup>[8, 12]</sup>。氟硅酸法氟化氢产能规划情况见表1。

表1 氟硅酸法氟化氢产能规划情况

Table 1 Planning of hydrogen fluoride production capacity by fluorsilicic acid method

公司名称	规划产能/ (万t·a <sup>-1</sup> )	规划产能说明
贵州磷化(集团)有限责任公司	> 3.0	甘肃瓮福化工有限责任公司硫磷氟氮资源综合循环利用项目,拟新建3万t/a氟化氢产能;瓮福集团与湖北大峪口有限责任公司签署合作意向书,建设万吨级氟硅酸制氟化氢/电子级氢氟酸项目
新洋丰农业科技股份有限公司	5.0	贵州恒昌新能源材料有限公司瓮安县“矿化一体”新能源材料循环产业项目,建设2万t/a无水氟化氢产能;广西鹏越生态科技有限公司半水湿法磷酸副产氟硅资源生产3万t/a氟化氢工业示范项目
贵州川恒化工股份有限公司	3.0	荆门建设磷矿伴生资源综合利用项目,包括3万t/a无水氟化氢产能
云南氟磷电子科技有限公司	2.5	云南氟磷电子科技有限公司建设磷肥副产氟硅资源综合利用项目,三期氟硅酸制氟化氢联产白炭黑项目
成都云图控股股份有限公司	2.0	云图控股新能源材料(荆州)有限公司规划氟资源综合利用项目,拟建设2万t/a无水氟化氢装置
四川发展龙磷股份有限公司	1.0	四川龙磷磷化工有限公司磷酸盐节能环保改造项目,建设1万t/a无水氟化氢装置
湖北三宁化工股份有限公司	3.0	在宜昌市建设3万t/a无水氟化氢项目
湖北海格斯新能源股份有限公司	2.0	湖北海格斯新能源股份有限公司配套原料及磷酸铁、磷酸铁锂新能源材料项目,包含2万t/a无水氟化氢项目
湖北祥云(集团)化工股份有限公司	6.0	中化学五环祥云磷氟新材料(湖北)有限公司项目,分两期建设2×3万t/a无水氟化氢项目
湖北宜化化工股份有限公司	6.0	湖北宜化氟化工有限公司湿法磷酸配套2×3万t/a无水氟化氢项目

## 4 发展趋势

### 4.1 伴生氟资源开发加速

萤石属于世界级的稀缺资源,其战略意义至关重要。伴生氟资源开发可对我国的萤石资源形成有力补充,且利用伴生氟资源生产氟化氢在资源、成本等方面更具优势。随着系列技术的成熟与推广,势必加速伴生氟资源的开发。目前,中国磷复肥工业协会统计的2023年我国磷肥产量前10名企业中,已有9家建设或规划了氟硅酸法氟化氢产能,伴生氟资源的开发已成为行业热点。金石资源集团股份有限公司与内蒙古包钢钢联股份有限公司合作的“选化一体化”项目,包括以内蒙古包钢金石选矿有限公司为主体实施的白云鄂博矿伴生萤石资源选矿项目、以金鄂博为主体实施的低品位萤石粉生产氟化氢项目均已投产,且产生较大的经济效益。未来,将吸引更多拥有伴生氟资源的企业通过自建或与拥有技术优势的企业合作来推动伴生氟资源的开发。

### 4.2 行业竞争格局有望重构

随着更多的伴生氟资源生产氟化氢项目投产,低成本的氟化氢将对萤石-硫酸法企业造成影响,特别是单纯外购萤石精粉生产氟化氢的企业可能直接面临价格冲击。而一体化发展的大型氟化氢生产企业,其氟化氢主要用于生产下游高附加值的深加工氟产品,经营利润更多体现在深加工业务中,因此受影响程度更小。基于此,未来产能规模较小的萤石-硫酸法企业可能面临淘汰,而伴生氟资源生产氟化氢的企业、一体化发展的氟化氢企业将占据更大市场份额。

### 4.3 氟资源高效利用技术研发更受重视

伴生氟资源的开发虽已实现工业化,但仍存在一些关键技术尚待提升。譬如,针对氟硅酸法,提升磷矿中氟的回收率是关键<sup>[14]</sup>。目前,磷矿中氟的回收率仍较低,未来仍需进一步开发低成本高效氟回收技术,并重点针对湿法磷酸浓缩及磷石膏中氟的回收等方面开展攻关<sup>[1, 10]</sup>。针对低品位伴生萤

石生产氟化氢法,一方面不同的伴生萤石矿成分各有差异,具体选矿技术方案仍需进行针对性开发,另一方面针对伴生型萤石生产氟化氢机制研究也待深入<sup>[6, 15]</sup>。上述关键技术对于释放伴生氟资源生产氟化氢的潜在产能,进一步降低生产成本至关重要。基于伴生氟资源开发的广泛推广与良好市场前景,与之相关的技术研发将受重视。

## 5 结论

我国已成为全球最大的氟化工生产国与消费国。但氟化氢作为氟化工的基础原材料,长期以来传统的萤石-硫酸法为主进行生产,并采用稀缺的单一型萤石矿作为主要原料,不利于我国氟化工产业的长期稳定发展。而以伴生氟资源为原料的低品位伴生萤石生产氟化氢法、氟硅酸法已实现工业化生产,且在政策、资源、成本等方面相比传统的萤石-硫酸法具有显著优势,发展潜力巨大,成为行业热点。随着更多企业投资到伴生氟资源利用项目中,推动伴生氟资源的开发加速发展,将改变我国氟化氢行业的生产格局,从而为我国氟化工行业的长期稳定发展提供坚实保障。

### 【参考文献】

- [1] 何宾宾,傅英,张儒学,等.湿法磷酸中伴生氟的赋存形态与回收现状及展望[J].磷肥与复肥,2023,38(12):30-36.  
HE B B, FU Y, ZHANG R X, et al. Present situation and prospect of occurrence and recovery of associated fluorine in WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(12): 30-36.
- [2] 夏飞龙,刘光木,冯胜波,等.磷矿伴生氟资源制备无水氟化氢工艺研究进展[J].浙江化工, 2023, 54(6): 1-4.  
XIA F L, LIU G M, FENG S B, et al. Research Progress on Preparation of Anhydrous Hydrogen Fluoride from Phosphate Ore-Associated Fluorine Resources [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2023, 54(6): 1-4.
- [3] 李婉红.萤石-硫酸法生产氟化氢工艺安全的优化研究[J].浙江化工, 2023, 54(5): 34-37.  
LI W H. Optimization Study on Safety of Hydrogen Fluoride Production by Fluorite Sulfuric Acid Method [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2023, 54(5): 34-37.
- [4] 李晶,李信.低品位超细萤石粉制氟化氢安全技术要点[J].浙江化工, 2022, 53(8): 6-8.  
LI J, LI X. Key Points of Security Technology for Hydrogen Fluoride Production from Low-grade Ultrafine Fluorite Powder [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2022, 53(8): 6-8.
- [5] 阳华玲,王长福.复杂低品位伴生萤石高效回收技术与应用[J].矿冶工程, 2022, 42(4): 67-70.  
YANG H L, WANG C F. Research and Application of Efficient Recovery Technology for Complex Low-Grade Associated Fluorite [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(4): 67-70.
- [6] 杨旭,李育彪,张媛,等.低品位伴生萤石制备氢氟酸机理研究[J/OL]. 矿产综合利用. <https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20240827.1158.002>.  
YANG X, LI Y B, ZHANG Y, et al. Study on the Mechanisms of Hydrofluoric Acid Production through Sulfuric Acid Process Using Low-grade Associated Fluorite [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources. <https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20240827.1158.002>.
- [7] 王建萍.低品位氟资源制备无水氟化氢工艺研究进展[J].浙江化工, 2022, 39(7): 15-18.  
WANG J P. Research progress in preparation of anhydrous hydrogen fluoride from low-grade fluorine resources [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2022, 39(7): 15-18.
- [8] 刘帅杰.磷矿伴生氟资源生产氟化氢的前景分析[J].磷肥与复肥, 2023, 38(6): 31-36.  
LIU S J. Prospect analysis of hydrogen fluoride production from fluorine resources associated with phosphate rock [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(6): 31-36.
- [9] 刘松林,李子燕.利用氟硅酸生产氟化氢的技术进展[J].硫磷设计与粉体工程, 2012(4): 42-45.  
LIU S L, LI Z Y. Progress of Technology for Production of Hydrogen Fluoride Using Fluorosilicic Acid [J]. S P & BMH Related Engineering, 2012(4): 42-45.
- [10] 张楠,王永怀,陈铅,等.磷矿石伴生氟资源高效利用技术研究进展[J].生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(8): 52-55.  
ZHANG N, WANG Y H, CHEN Q, et al. Research progress on efficient utilization technology of fluorine resources associated with phosphate rock [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(8): 52-55.
- [11] 李世江,杨华春,周小平,等.一种无水氟化氢的制备方法及其装置:CN202210471104.5[P]. 2022-07-29.  
LI S J, YANG H C, ZHOU X P, et al. A method and device for preparing anhydrous hydrogen fluoride: CN202210471104.5[P]. 2022-07-29.
- [12] 刘秋颖.中国萤石资源供需形势分析及对策建议[J].矿产勘查, 2023, 14(10): 1798-1804.  
LIU Q Y. Analysis of supply-demand situation of fluorite resources in China and suggestions [J]. Mineral Exploration, 2023, 14(10): 1798-1804.
- [13] 张丹仙,亢建华,黄红军.萤石资源开发利用现状与战略意义[J].过程工程学报, 2023, 23(1): 1-4.  
ZHANG D X, KANG J H, HUANG H J. Exploitation and utilization of fluorite and its strategic significance [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(1): 1-4.
- [14] 刘海霞,杨华春,杨明霞.磷氟协同发展未来思考[J].生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(6): 49-52.  
LIU H X, YANG H C, YANG M X. Future considerations for the synergetic development of phosphorus and fluorine [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(6): 49-52.
- [15] 曾小波,印万忠.共伴生型萤石矿浮选研究进展与展望[J].矿产综合利用, 2021(1): 1-7.  
ZENG X B, YIN W Z. Research progress and prospect of fluorite of associated minerals [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1): 1-7.