

Sławomir SOBIERAJ
Instytut Przeróbki Kopalin
Politechniki Śląskiej, Gliwice

FLOTACJA FLUORYTU Z RUDY BARYTOWO-FLUORYTOWEJ ZE STANISŁAWOWA

Wstęp

Racjonalne wykorzystanie minerałów użytecznych, tak podstawowych jak i towarzyszących, występujących w złożu, jest zagadnieniem niezmiernie wagi. Stały wzrost cen szeregu surowców mineralnych na rynkach światowych jest czynnikiem stymulującym poszukiwanie nowych technologii przerobczych, które pozwolą podnieść uzysk wzbogacanego minerału, bądź też umożliwią odzysk użytecznych minerałów towarzyszących. Można przytoczyć szereg przykładów wskazujących jak dużo w tej dziedzinie pozostało jeszcze do zrobienia. Przykładem ilustrującym tę sytuację może być zagadnienie przeróbki krajowych polimineralnych złóż barytowych, gdzie jedynym wzbogacanym minerałem jest baryt, natomiast szereg innych wartościowych minerałów jak galena czy też fluoryt traczone są w odpadach. W przypadku flotacyjnego wzbogacania rudy barytowej ze Stanisławowa, zawartość fluorytu w odpadach flotacyjnych, w zależności od składu rudy, wynosi od 20-45% [1]. Odpad taki zawiera więc często więcej fluorytu od eksploatowanych obecnie ubogich rud fluorytowych.

Planowany w najbliższym czasie znaczny rozwój kopalnictwa barytu w Polsce oraz budowa nowego zakładu przerobczego, stała się bodźcem do podjęcia prac badawczych nad opracowaniem nowej technologii flotacji rud barytowych, obejmującej odzysk minerałów towarzyszących. Praca niniejsza stanowi fragment tych badań.

Jak wykazano w szeregu pracach [2-6] otrzymanie z rud barytowo-fluorytowych czystych koncentratów barytowego i fluorytowego jest zagadnieniem niezmiernie trudnym. Dlatego też w większości przyjętych rozwiązań technologicznych otrzymuje się jeden z koncentratów o wysokiej czystości, natomiast drugi bywa zwykle znacznie gorszej jakości. W przypadku rudy o znacznej przewadze barytu nad fluorytem, flotuje się zasadniczo w pierwszej kolejności baryt, przy pomocy selektywnych, dla tego minerału, zbieraczy alkilosiarczanów bądź alkiloarylosulfonianów. W celu obniżenia do minimum zawartości fluorytu w koncentra-

cie barytowym, stosuje się dodatkowo depresory dla tego minerału - kwas cytrynowy [1,6], quebracho [7] i metakrzemiany w połączeniu z solami żelaza, chromu bądź glinu [8]. Badania techniczne wykonane na ciągu flotacyjnym Z.G.Chem. Złoty Stok [1] wykazały, że przez dobór odpowiednich warunków flotacji oraz zastosowanie jako zbieracza siarczanych nienasyconych alkoholi tłuszczowych z rudy stanisławowskiej o średnim składzie 69% BaSO_4 oraz 14% CaF_2 można otrzymać koncentraty barytowe zawierające powyżej 97% BaSO_4 oraz poniżej 0,2 % CaF_2 . Uzysk fluorytu w odpadach poflotacyjnych kształtuje się w granicach 95%.

Dla nadawy flotacyjnej zawierającej w przewodzie fluoryt nad barytem, stosuje się odwróconą kolejność flotacji. Jako zbieraczy dla fluorytu używa się głównie kwasów karboksylowych. Szczególnie polecane są do flotacji nienasycone kwasy tłuszczowe, takie jak kwas olejowy, linolowy i linoleinowy, bądź też produkty techniczne zawierające te kwasy - oleje talowe, rafinowane oleje z ryb, czy też hydrolizowane oleje rzepakowy i sojowy. W wielu pracach [9-11] wykazano, że kwasy karboksylowe adsorbują się w pierwszym etapie na powierzchni fluorytu w formie cząsteczkowej, po czym następuje reakcja chemiczna pomiędzy zaadsorbowaną cząsteczką a powierzchnią. W wyniku tego powierzchnia fluorytu pokrywa się trudno rozpuszczalną solą wapniową, rezultatem czego jest jej silna hydrofobizacja. Dla barytu [12] czynnikiem odpowiedzialnym za hydrofobizację powierzchni są jony karboksylowe. W związku z tym flotacja barytu będzie dobrze przebiegała przy wyższych wartościach pH jak dla fluorytu. Dlatego też w układzie flotacyjnym fluoryt-baryt w środowisku obojętnym, przy zastosowaniu kwasów tłuszczowych jako zbieraczy, można oczekiwać pewnej selekcji w rozdziale tych minerałów. Niemniej jednak szereg danych literaturowych wskazuje [3, 4, 13], że uzyskiwana przy tym selektywność rozdziału jest najczęściej niewystarczająca, dlatego też w procesie flotacji stosuje się dodatkowo depresory barytu (dekstryna, karboksyloceluloza, ligninosulfoniany, chromiany), jak również aktywatory fluorytu (NaF , Na_2SiF_6) [2, 3, 5, 14, 15]. Wskazuje się przy tym, że znacznie lepsze rezultaty osiąga się prowadząc flotację w zmiękczonej wodzie [16]. Zwiększenie kinetyki flotacji fluorytu oraz zmniejszenie ilości zużywanych odczynników można osiągnąć stosując podgrzewanie mętów flotacyjnych [10, 17, 19].

Badania własne

Materiały. Do badań flotacji w aparacie Hallimonda stosowano czyste minerały wydzielone z rudy stanisławowskiej. Minerały te mielono w młynku agatowym i następnie wydzielono klasę flotacyjną 0,075 do 0,2 mm.

Nadawę do flotacji w maszynie 1-litrowej pobrano z dużej partii odpadu poflotacyjnego (około 25 ton) z flotacji rudy stanisławowskiej, zgromadzonego w Zakł.G.Chem. POLIFARB Żłoty Stok do badań flotacji w skali półtechnicznej.

Jako zbieracze stosowano chemicznie czyste odczynniki: olejan sodu oraz kwas olejowy. Jako depresory barytu użyto produkty techniczne: dekstrynę oraz glikocel (karboksymetyloceluloza).

Sposoby wykonywania doświadczeń. Badania mikroflotacyjne wykonano w aparacie Hallimonda o pojemności 60 ml stosując naważkę minerału 1 g przy przepływie powietrza wynoszącym 1 l/godz. Zawiesinę mineralną mieszano przed flotacją z depresorem i zbieraczem odpowiednio po 5 minut, a następnie wprowadzano ją do aparatu Hallimonda i mierzono ilość minerału, który wyflutował w czasie 5 minut.

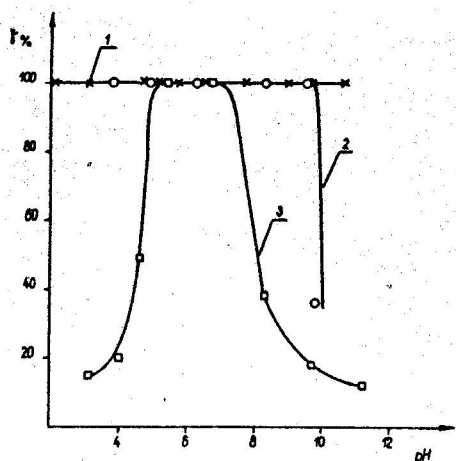
Flotację w 1-litrowej maszynie laboratoryjnej typu Mechanobr prowadzono przy zagęszczeniu mętów 300 g/l. Metodyka wykonywania flotacji oraz przyjęte metody analityczne były identyczne jak w pracy [20].

Pomiary potencjału dzeta wykonano przy użyciu standardowej metody mikroelektroforetycznej. Zawiesinę mineralną przygotowywano każdorazowo przed pomiarem w sposób następujący: 100 mg dokładnie utartego minerału mieszano z 50 ml wody podwójnie destylowanej o odpowiedniej wartości pH przez 10 minut. Zawiesinę tę sedymentowano następnie przez 2 minuty i górną jej część wprowadzano do celki elektroforetycznej; pH mierzono przed i po pomiarze szybkości elektroforetycznej przyjmując jako rezultat ostateczny wartość średnią.

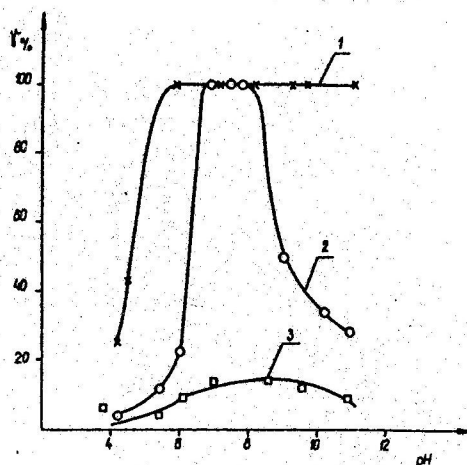
Do regulacji pH zawiesiny mineralnej, tak dla badań procesu mikroflotacji jak również przy pomiarach elektroforetycznych, stosowano roztwory 0,1 i 0,01 n HCl i NaOH.

Wyniki i omówienie badań

Flotowalność fluorytu i barytu w zależności od pH roztworu oleianu sodu przy trzech stężeniach tego zbieracza przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Wynika z nich, że oba minerały, przy stężeniu zbieracza 10^{-4} M/l wykazują dobrą flotowalność, fluoryt w całym badanym przedziale pH, natomiast baryt powyżej pH około 5.



Rys. 1. Zależność flotowalności fluorytu od pH roztworu; 1 - olejan sodu 10^{-4} M/l, 2 - olejan sodu $3 \cdot 10^{-5}$ M/l, 3 - olejan sodu 10^{-5} M/l

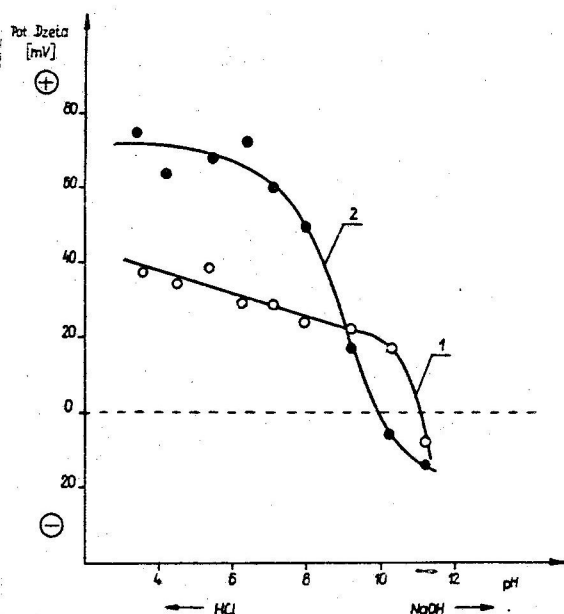


Rys. 2. Zależność flotowalności barytu od pH roztworu; 1 - olejan sodu 10^{-4} M/l, 2 - olejan sodu $3 \cdot 10^{-5}$ M/l, 3 - olejan sodu 10^{-5} M/l

Zmniejszenie stężenia zbieracza powoduje zawężenie zakresów dobrej flotowalności, przy czym efekt ten występuje znacznie wyraźniej dla barytu. Dla stężenia oleinianu $3 \cdot 10^{-5}$ M/l notuje się aż do pH 10 wysokie wyniesienie fluorytu, podczas gdy baryt flotuje w wąskim zakresie 7 do 8 pH. Przy stężeniu oleinianu sodu 10^{-5} M/l obserwuje się zanik flotowalności barytu, natomiast flotacja fluorytu biegnie dalej dobrze przy wartościach pH zawartych pomiędzy 5 i 7.

Wyniki pomiaru potencjału dzeta zamieszczono na rysunku 3. Wskazują one, że oba minerały w szerokim zakresie pH aż do wartości równej 10 dla fluorytu oraz 11 dla barytu posiadają dodatnio naładowane powierzchnie. Można przy tym zauważyć w zakresach kwaśnym oraz obojętnym prawie dwukrotnie większe wartości potencjału dzeta dla fluorytu.

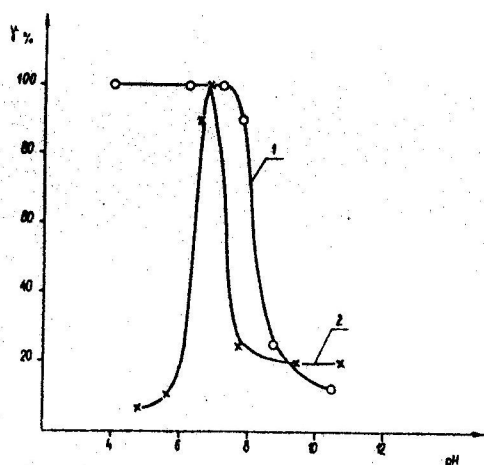
Rezultaty te w znacznym stopniu wyjaśniają flotacyjne zachowanie się badanych minerałów. Wydaje się bowiem, że znacznie lepsza flotowalność fluorytu może być wytłumaczona wyższym potencjałem adsorpcyjnym, wynikającym między innymi z elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy powierzchnią minerału a jonem zbieracza. Dlatego też w przypadku flotacji barytu, cząsteczki którego posiadają znacznie niższy ładunek elektryczny, wymagane jest większe stężenie olejanu sodu.



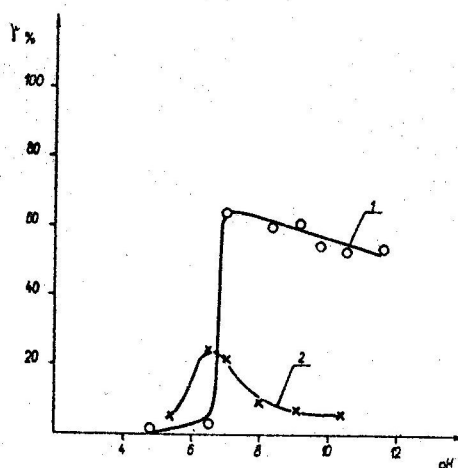
Rys. 3. Zależność potencjału dzeta od pH zawiesiny; 1 - baryt, 2 - fluoryt

Powyższe dane pozwalają sądzić, że w badanym układzie flotacyjnym można oczekiwać wyraźnej selekcji w rozdziale fluorytu i barytu przy stosowaniu umiarkowanych ilości zbieracza. Zgodnie z cytowanymi wcześniej danymi literaturowymi dla polepszenia selektywności można stosować różne depresory barytu. W pracy niniejszej zaprezentowano depresujące działanie dwóch szeroko polecanych odczynników dekstryny oraz karboksymetylocelulozy. Wpływ tych substancji na flotowalność fluorytu i barytu przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Depresujące działanie dekstryny objawia się szczególnie wyraźnie w alkalicznym środowisku mętów flotacyjnych. Przy pH powyżej 8 obserwuje się pełną depresję barytu, natomiast przy wartości pH około 9 silnie spada wyniesienie fluorytu. W środowisku obojętnym oraz kwaśnym nie występują istotne różnice w charakterystyce odpowiednich krzywych. Dlatego też polepszenia selektywności rozdziału można spodziewać się jedynie w bardzo wąskim przedziale pH, co w większej skali badawczej nie będzie łatwe do uzyskania.

Znacznie mniejszą czułość na czynnik pH wykazuje glikocel (rys. 5). W przypadku zastosowania do flotacji tego odczynnika obserwuje się całkowity zanik flotacji obu minerałów w środowisku kwaśnym, natomiast w roztworach obojętnych oraz alkalicznych depresowany jest



Rys.4. Wpływ dekstryny na flotowalność fluorytu i barytu; olejan sodu - $0,5 \text{ kg/t} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$, dekstryna - $0,5 \text{ kg/t}$, krzywa 1 - fluoryt, krzywa 2 - baryt



Rys.5. Wpływ glikocelu na flotowalność fluorytu i barytu; olejan sodu - $0,5 \text{ kg/t} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$, glikocel - $0,5 \text{ kg/t}$, krzywa 1 - fluoryt, krzywa 2 - baryt

głównie baryt. Powyższe wyniki wskazują na znaczną przewagę glikocelu nad dekstryną jako depresora barytu w badanym układzie flotacyjnym.

Na podstawie opisanych wyżej wyników, wytypowano warunki do flotacji w maszynie 1-litrowej. Ustalono pH mętów flotacyjnych na poziomie wartości naturalnej tj. 7,5-8, a jako depresor zastosowano glikocel. Wstępne doświadczenia flotacyjne wykazały, że dla zapewnienia dobrej flotacji wymagane jest zużycie olejanu sodu w wysokości około 600 g/t. Ponieważ glikocel wykazał przy flotacji w maszynie 1-litrowej bardzo silne własności depresujące, zmniejszono jego ilość do 200 g/t.

Wyniki uzyskane przy zastosowaniu jako zbieracza olejanu sodu przedstawiono w tabeli 1. Wskazują one, że przy użyciu do flotacji jedynie zbieracza, selektywność rozdzielenia fluorytu od barytu jest niezadowalająca. Otrzymany koncentrat zawiera 88,7% CaF_2 oraz 11% BaSO_4 , co oznacza, że nie posiada on większej wartości handlowej. Godnym podkreślenia wydają się być małe wychody produktów oraz stosunkowo nieduży uzysk barytu w odpadzie (51,9%).

Flotacja przeprowadzona w obecności glikocelu wykazała dużą poprawę jakości koncentratu (96,6% CaF_2 i 3% BaSO_4), który spełnia wymagania stawiane gatunkowi pierwszemu o tzw. czystości kwasowej. Niemniej jednak uzysk fluorytu w koncentracie jest niezadowalający (56,7%), a straty tego minerału w odpadzie są nie do przyjęcia.

T a b e l a 1

Wyniki flotacji przy użyciu olejanu sodu

Lp.	Warunki flotacji	Pro- dukt	Wychód γ %	Zawar- tość CaF ₂ %	Zawar- tość BaSO ₄ %	Uzysk CaF ₂ ε % ²	Uzysk BaSO ₄ ε % ⁴
1	Olejan sodu - 600 g/t w 4 porcjach pH = 7,8	K	37,5	88,7	11,0	84,0	44,5
		P I	0,8	38,0	23,0	0,7	2,0
		P II					
		P III	0,5	29,8	29,7	0,4	1,6
		O	61,2	9,6	7,8	14,9	51,9
			100,0	39,6	9,3	100,0	100,0
2	Olejan sodu - 600 g/t w 4 porcjach Glikocel - 200 g/t pH = 7,9	K	23,2	96,6	3	56,7	7,4
		P I	1,2	76,0	18	2,3	2,3
		P II	10,3	67,8	27,2	17,7	29,7
		P III	3,9	33,9	30,3	3,3	12,5
		O	61,4	12,9	7,4	20,0	48,1
			100,0	39,5	9,4	100,0	100,0

T a b e l a 2

Wyniki flotacji przy użyciu kwasu olejowego

Lp.	Warunki flotacji	Pro- dukt	Wychód γ %	Zawar- tość CaF ₂ α % ²	Zawar- tość BaSO ₄ α % ⁴	Uzysk CaF ₂ ε % ²	Uzysk BaSO ₄ ε % ⁴
1	Kwas olejowy - 500 g/t w 4 porcjach Terpineol - 30 g/t pH = 7,7	K	36,2	93,1	6,0	86,9	22,4
		P I	4,0	69,9	21,2	7,2	8,7
		P II	2,9	33,9	31,3	2,5	9,4
		P III	4,4	15,4	22,5	1,8	10,2
		O	52,5	1,2	9,1	1,6	49,3
			100,0	38,8	9,7	100,0	100,0
2	Kwas olejowy - 750 g/t w 6 porcjach Terpineol - 30 g/t Glikocel - 200 g/t pH = 7,6	K	39,3	94,4	5,0	93,9	21,5
		P I	1,6	36,0	25,1	1,5	4,4
		P II	2,3	2,1	28,0	1,5	7,0
		P III	2,7	10,2	24,5	0,7	7,2
		O	54,1	1,7	10,1	2,4	59,9
			100,0	39,5	9,1	100,0	100,0

W tabeli 2 zamieszczono wyniki otrzymane przy zastosowaniu jako zbieracza kwasu olejowego. W porównaniu do wyników zamieszczonych w tab. 1 można zauważyć wyraźną poprawę prawie wszystkich wskaźników flotacji, a w szczególności uzysku fluorytu w koncentracie. Zawartość fluorytu w produkcie końcowym odbiega jeszcze nieco od normy (wymagane jest 96-97% CaF_2), lecz analizując skład i wychody półproduktów wydaje się, że zastosowanie jeszcze jednego czyszczenia poprawi tę sytuację w sposób zadowalający. Zastosowanie glikocelu znacznie mniej wyraźnie wpływa na wyniki flotacji jak w przypadku z tab. 1 i powoduje konieczność zwiększenia zużycia zbieracza dla zachowania podobnego wychodu koncentratu. Obserwuje się przy tym niewielką poprawę zawartości fluorytu w produkcie (z 93,1 do 94,4%) oraz uzysku tego minerału (z 86,9 do 93,9%).

Analizując wyniki czterech flotacji laboratoryjnych można zauważyć jedno niepokojące zjawisko. We wszystkich tych przypadkach następuje znaczne wzbogacenie półproduktów w baryt, tak że zawierają one znacznie więcej tego minerału od odpadów końcowych. Może to doprowadzić, w przypadku prób na instalacji o ruchu ciągłym, do znacznych zaburzeń w przebiegu flotacji polegających na nadmiernej cyrkulacji zawrotów. Dlatego też zagadnienie doboru odpowiednich warunków flotacji oraz depresorów barytu należy traktować dla tego przypadku dalej jako otwarte. Odpowiednie badania są kontynuowane, a wynikające z nich optymalne warunki zostaną sprawdzone w skali półtechnicznej.

Podsumowanie

Porównanie badań flotowalności barytu i fluorytu pochodzącego z rudy stanisławowskiej z wynikami literaturowymi prowadzi do wniosku, że minerały te zachowują się w sposób podobny do materiałów badanych w tych pracach. Zasadnicze różnice występują w wynikach pomiarów elektroforetycznych.

Większość autorów jest zdania, że punkt ZPC dla barytu zawarty jest w granicach 3,2-6,0 pH. Jedynie w pracy [21] wartość ta wynosi 11,5 pH. Tak duże różnice między danymi literaturowymi z badaniami własnymi muszą posiadać jakąś uzasadnioną przyczynę. Można obecnie podać dwa przypuszczalne powody.

Pierwszy warunkowany jest obecnością w barycie pewnych niewielkich ilości fluorytu (0,8%). Rozpuszczalność tego minerału w wodzie jest stosunkowo niewielka, niemniej jednak równowagowe stężenie jonów Ca^{2+} wynosi $2 \cdot 10^{-4}$ M. Obecność w układzie jonów wapnia może pro-

wadzić do wbudowywania się ich w warstwę adsorpcyjną i tym samym powodować będzie dodatnie wartości potencjału dzeta.

Jako drugi powód można podać fakt, że baryt Stanisławowski zawiera niewielką ilość tlenków żelaza silnie rozproszonych w mineralie nadających mu charakterystyczne czerwone zabarwienie. Obecność ich na powierzchni barytu odbija się oczywiście na jego własnościach elektrokinetycznych. W przypadku fluorytu podaje się wartość ZPC w granicach 6,4-10,6. Uzyskane wyniki mieszczą się więc w tym zakresie.

Przedstawiony materiał doświadczalny jest zbyt szczupły by mógł stanowić podstawę do rozważań mechanizmów adsorpcji olejanu sodu na badanych powierzchniach mineralnych.

Model adsorpcji przyjęty przez Hejla [9,10,12] wyprowadzony w oparciu o identyczne metody pomiarowe jest niezupełnie przekonujący. Zakłada bowiem, w przypadku fluorytu, chemisorpcję niezdisocjowanej cząsteczki kwasu tłuszczowego, czemu towarzyszy wydzielenie się ekwiwalentnych ilości HF roztworu. W niepublikowanej pracy autora wykonano pomiary równowagowe stężenia jonu F^- w układzie fluoryt - roztwór oleinianu sodu. Stosując metodę pomiaru potencjału elektrody jono-selektywnej F^- nie stwierdzono wydzielenia się fluorowodoru w następstwie adsorpcji zbieracza z roztworu. Również porównanie wyników flotowalności fluorytu z potencjałem elektrokinetycznym prowadzi do wniosku, że w przypadku adsorpcji cząsteczkowej zbieracza proces ten powinien zachodzić raczej w pobliżu punktu ZPC niż przy maksymalnych wartościach potencjału dzeta.

Dużo światła do rozważań jaka forma adsorpcji, jonowa czy też cząsteczkowa odpowiedzialna jest za hydrofobizację barytu i fluorytu mogło by wnieść wyliczenie stężeń formy zdysocjowanej i cząsteczkowej kwasu olejowego w przedziałach pH odpowiadających dobrej flotowalności. Niemniej jednak dane literaturowe, dotyczące stałej dysocjacji kwasu olejowego podawane są w bardzo szerokim przedziale od $pK=5$ [22] do $pK = 10,9$ [23], a więc różni się o 6 rzędów wielkości.

Wyniki flotacji laboratoryjnych wykazały, że z badanej nadawy, którą stanowił bezużyteczny dotąd odpad z flotacji barytu, można w stosunkowo prosty sposób odzyskać fluoryt w postaci koncentratów najwyższego gatunku handlowego. Najlepsze wskaźniki flotacji otrzymano stosując jako zbieracz kwas olejowy w połączeniu z depresorem barytu glikocalem. Uzyskano koncentrat fluorytowy o zawartości 94,4% CaF_2 przy wysokim uzysku tego minerału, wynoszącym 93,9%. Warunki w jakich otrzymano ten koncentrat nie mogą być jednak uznane za optymalne, przede wszystkim z uwagi na niekorzystny skład półproduktów.

LITERATURA

- [1] SOBIERAJ S., ŚLĄCZKA A. i inni: Poprawa jakości koncentratu flotacyjnego barytu przez obniżenie zawartości fluorytu na bazie istniejącej instalacji przerobczej w Złotym Stoku. Sprawozdanie OBR GSChem., Kraków, Etap I, II, III., 1975.
- [2] EDDY W.H., BROWNING J.S., Selective flotation of a barite-fluorspar ore from Tennessee, U.S. Bureau of Mines. Report of investigation 6491, 1964.
- [3] BLOOM P.A., MCKINNEY W.A., EVANS L.G., Flotation concentration of a complex barite-fluorspar ore, U.S. Bureau of Mines. Report of investigation 6213, 1963.
- [4] BROWNING J.S., EDDY W.H., McVAY T.L., Selective flotation of barite-fluorspar ores from Kentucky, U.S. Bureau of Mines. Report of investigation 6187, 1963.
- [5] BROWNING J.S., RAMPACEK C., Flotation of Complex barite-fluorspar ores, Ibid., p. 221-226.
- [6] DOBIAS B., Flotierbarkeit und elektrokinetische Eigenschaften von Fluorspat und Schwerspat, Erzmetall 21, 275-281, 1968.
- [7] SOBIERAJ S., ISKRA J., Otrzymywanie czystych koncentratów barytowych z jednoczesnym odzyskiem minerałów towarzyszących, Prace Instytutu Przeróbki Kopalni Politechniki Śląskiej, Gliwice 1974.
- [8] MITROFANOW S.J., Selektivnaja flotacja, Nedra - Moskwa 1967.
- [9] HEJL V., Mechanismus jonogennich sberaci pri flotaci. Sbornik Wysoke Skoly Chemicko-Technologicke v Praze, G 11/1969/ s.135-152.
- [10] HEJL V., SKRIVAN P., Mechanismus uchyceni sberace na mineralnich zrnach v systemu fluorit-oleat nebo kyselina olejova, Rudy 13 nr 11, s. 365-368.
- [11] DOBIAS B., Beitrag zur Theorie der Flotation von nichtsulfidischen Mineralen, Freiburger Forschungshefte A-335, s. 7-20, 1965.
- [12] HEJL V., SKRIVAN P., Mechanismus uchyceni sberace na mineralnich zrnach v systemu baryt-oleat nebo kyselina olejova, Rudy 14, nr 10, s. 358-363, 1966.
- [13] CLEMENT M., BREWNECKE K., BONJER J., Untersuchungen über das Flotationsverhalten nichtsulfidischer schwerlöslicher Minerale wie Schwerspat, Coelestin und Flussspat, Erzmetall 26, s.225-229, 1973.
- [14] ORIEL M.A. i inni, Ispolzowanie lignosulfonatów pri flotacji fluoritowych rud. Cwietnyje Metally 4, s. 78-80, 1973.

- [15] ONONA M.I. i inni, Flotacja fluoritowych rud s heksaftorsilika-
tom natria, Cwietnyje Mietakły 3, s. 77-78, 1972.
- [16] GUSAKOW E.G. i inni, Promysziennie oswojenie flotacji fluori-
towych rud na umjagcziennoj wodie, Cwietnyje Mietakły 2, s. 84,
1973.
- [17] BLAZY P., HONOT R., CASES J., Recovery and selectivity in treat-
ment of fluorite. VII International Mineral Processing Congress
Gordon and Breach Science Publ., New York 1965, p. 209-220.
- [18] MUSKETT G.H., TASKER E., COLLISTER I.D., Flotation tests on flu-
orite ore from Cooke's Greck, Nullagine, W.A., Ore - Dressing
Investigations - Commonwealth Scientific and Industrial Research
Organization. Report 749, Melbourne 1968.
- [19] SUTHERLAND K.L., WARK I.W., Principles of Flotation, Austr.Inst.
Min.Met., Melbourne 1955.
- [20] SOBIERAJ S., Badania procesu flotacji rudy barytowo-fluorytowej
ze Stanisławowa, Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, Ze-
szyt nr 9, 1975.
- [21] NEY P., Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen. Sprin-
ger Verlag., Wien 1973, s. 106-108.
- [22] LASKOWSKI J., Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki
kopalin, Wyd. Śląsk, 1969, s. 77.
- [23] Du RIETZ, Fatty acid in flotation. IV International Mineral Pro-
cessing Congress, Sztokholm 1957.