

Janusz Laskowski

Zakład Przeróbki Kopalin
Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechnika Wrocławska

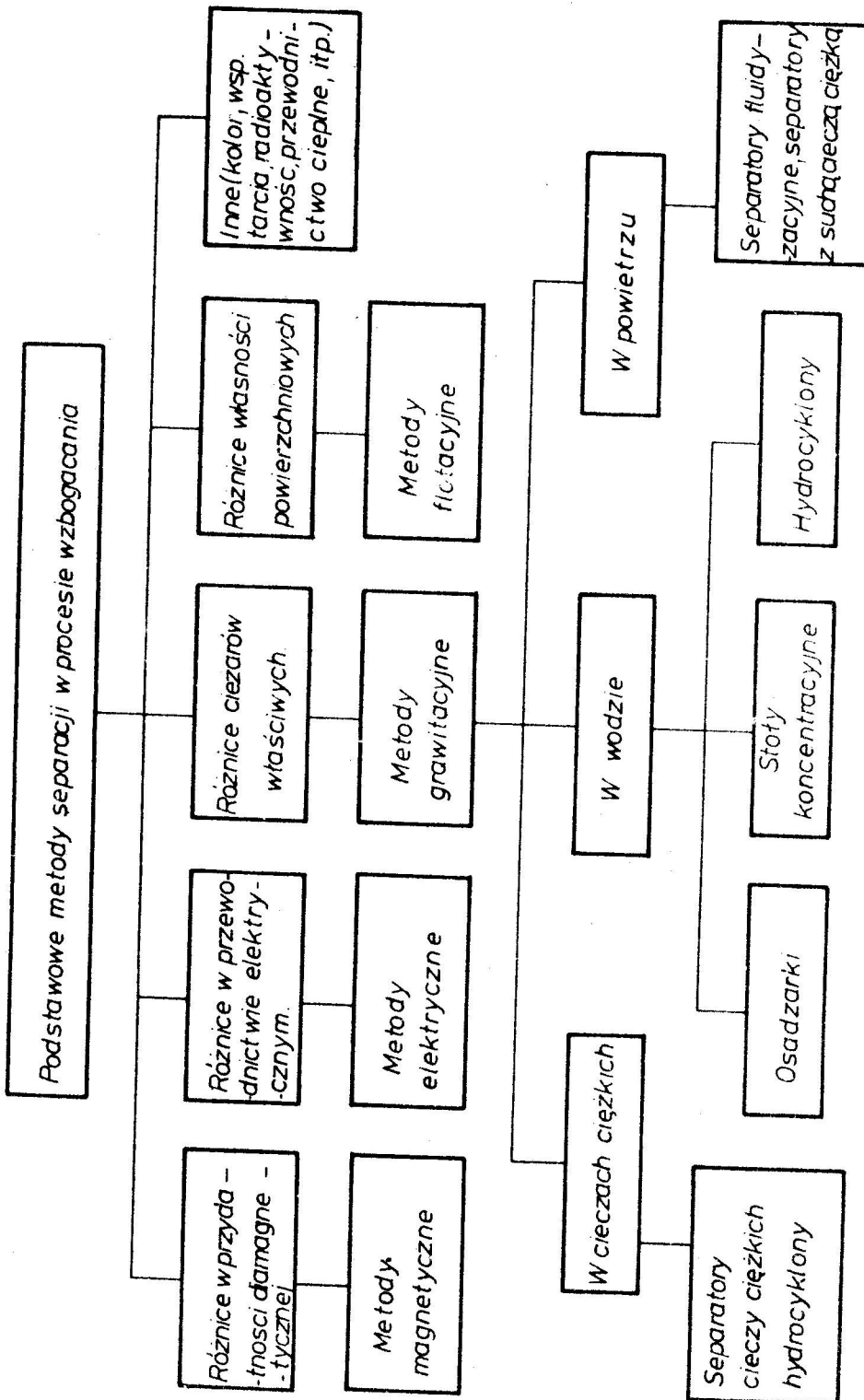
FIZYKOCHEMICZNE METODY WZBOGACANIA W PRZERÓBCE KOPALIN

Ruda po urobieniu metodami górniczymi i wydobyciu na powierzchnię jest poddawana procesom przeróbczym w zakładzie stanowiącym ogniwo łączące górnictwo z metalurgią. Najważniejsze z tych procesów to rozdrabianie i wzbogacanie, z tym, że operacją główną jest tu oczywiście wzbogacanie.

Tradycyjny podział metod wzbogacania w zależności od fizycznych podstaw tych metod przedstawiono na rys. 1. Tego rodzaju klasyfikacje są dobrze znane i były opisywane wielokrotnie /1/. Dokładniejsze zapoznanie się z nimi prowadzi do oczywistego wniosku, że chodziło w nich o szczególne wyeksponowanie metod czysto fizycznych, np. metod grawitacyjnych. Podejście takie było uzasadnione 30 lat temu, kiedy to przeróbka polegała głównie na przeróbce mechanicznej i stosowała w większości proste metody fizyczne. Metody te nie straciły na znaczeniu i dzisiaj w przypadku wzbogacania węgla kamiennych. Wzbogacanie rud, a w tym szczególnie rud metali nieżelaznych, czy też surowców pierwiastków rzadkich, odbywa się głównie z wykorzystaniem metod fizyko-chemicznych, względnie wręcz chemicznych.

Do metod fizyko-chemicznych wzbogacania można zaliczyć wszystkie te metody, w których zastosowano fizykochemiczne sposoby rozdziału, lub też takie, w których w operacjach tradycyjnych wprowadzono w pewnych etapach procesy fizykochemiczne. Na rys. 2 przedstawiono klasyfikację fizykochemicznych metod rozdziału. Umieszczone na tym rysunku metody flotacyjne będą omówione dokładnie w dalszej części /patrz rys. 6/.

Na rys. 5 przedstawiono klasyfikację fizyko-chemicznych metod wzbogacania zgodnie z wcześniej podaną definicją tych metod. Zaliczono do nich również pewne warianty metod separacji elektrodynamicznej i magnetycznej, w których stosuje się specyficzne odczynniki lub procesy fizyko-chemiczne po to aby zmienić własności danych



Rys. 1. Klasyfikacja metod separacji w procesach wzbogacania (1)

minerałów w stopniu wystarczającym dla selektywnego rozdzielenia w tradycyjnych separatorach.

Fizykochemiczne metody rozdzielenia

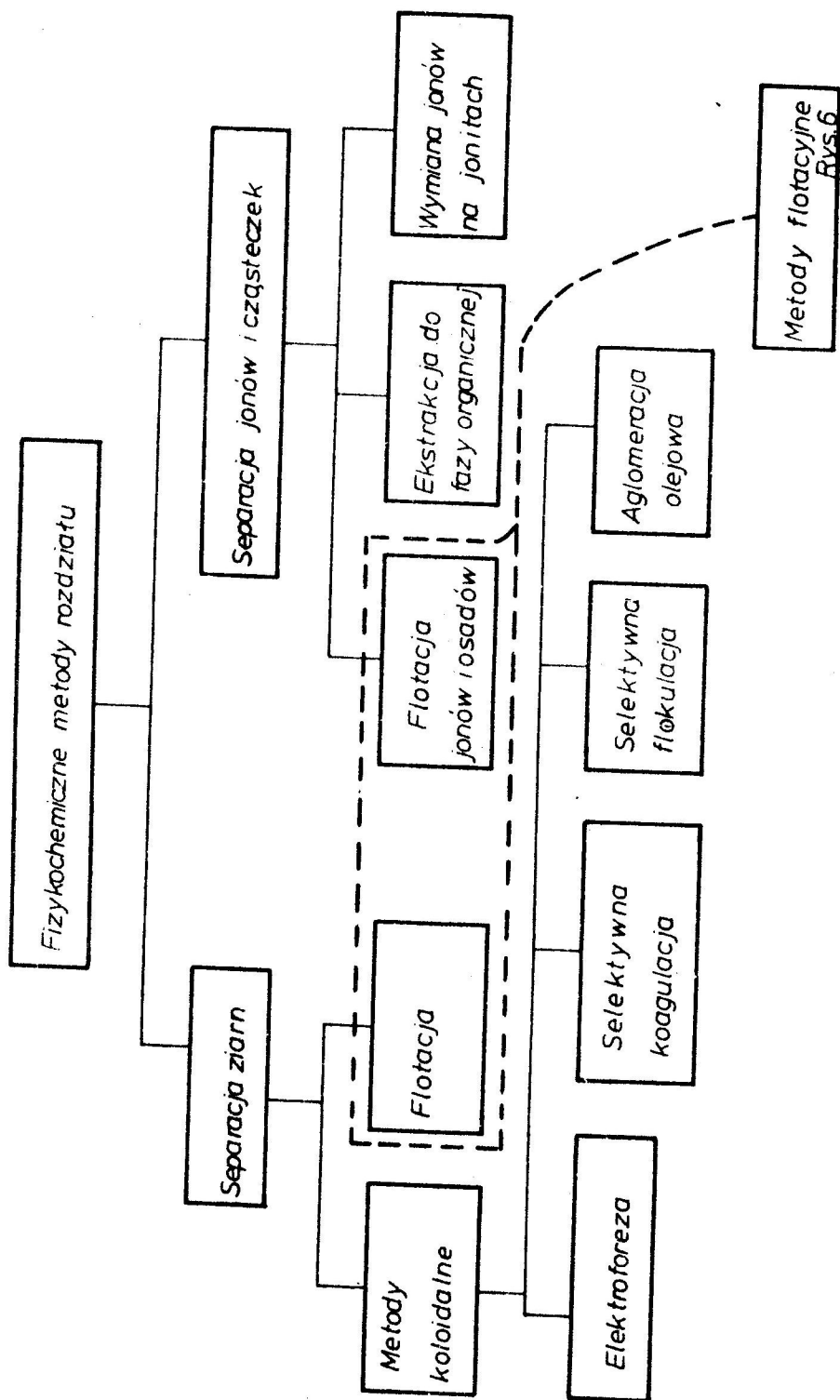
Propozycję klasyfikacji takich metod przedstawiono na rys. 2. W klasyfikacji tej znalazły się również metody rozdzielenia jonów i cząsteczek - typowe procesy fizykochemiczne stanowiące ostatnie stadium operacji hydrometalurgicznych.

Selektywna separacja ziarn w fizykochemicznych metodach rozdzielenia następuje na skutek różnic w fizyko-chemicznych właściwościach tych ziarn. Chodzi tu przede wszystkim o różnice we właściwościach powierzchniowych.

Zasadnicza różnica pomiędzy metodami nazywanymi koloidalnymi a metodami flotacyjnymi polega na tym, że we flotacji "czynnikiem roboczym" jest pęcherzyk powietrza. We flotacji u podstaw rozdzielenia leży możliwość przytwierdzenia się pęcherzyków tylko do ziarn wykazujących w ośrodku wodnym określone właściwości powierzchniowe. W metodach koloidalnych rozdzielenia następuje bez udziału zdyspergowanego powietrza.

Ruchliwość elektroforetyczna ziarn mineralnych zależy od potencjału elektrokinetycznego /dzeta/ ich powierzchni. Wartość tego potencjału zależy od składu jonowego roztworu, dla minerałów głównie od pH, jako że właśnie jony H^+ i OH^- są jonami potencjało-twórczymi dla większości minerałów. Przez dobranie odpowiedniego pH, lub stężenia innych jonów, można więc doprowadzić do sytuacji, w której wartości potencjałów dzeta poszczególnych minerałów będą równe ale jednoimienne. W takich warunkach można się spodziewać, że elektroforeza da możliwość rozdzielenia minerałów tworzących drobnopłynną zawiesinę. Drobne uziarnienie /średnica ziarn nie może być większa od kilku mikronów/ stanowi oczywiście jeden z warunków możliwości zastosowania elektroforezy.

Znane są przykłady tego rodzaju zastosowań w badaniach laboratoryjnych [2,3]. Jednakże istnieją poważne ograniczenia, które nie pozwalają wprowadzić tej metody na szerszą skalę. Ograniczenia te wynikają przede wszystkim z niemożliwości stosowania wysokich napięć ponieważ na elektrodach zachodzi wtedy proces elektrolizy.



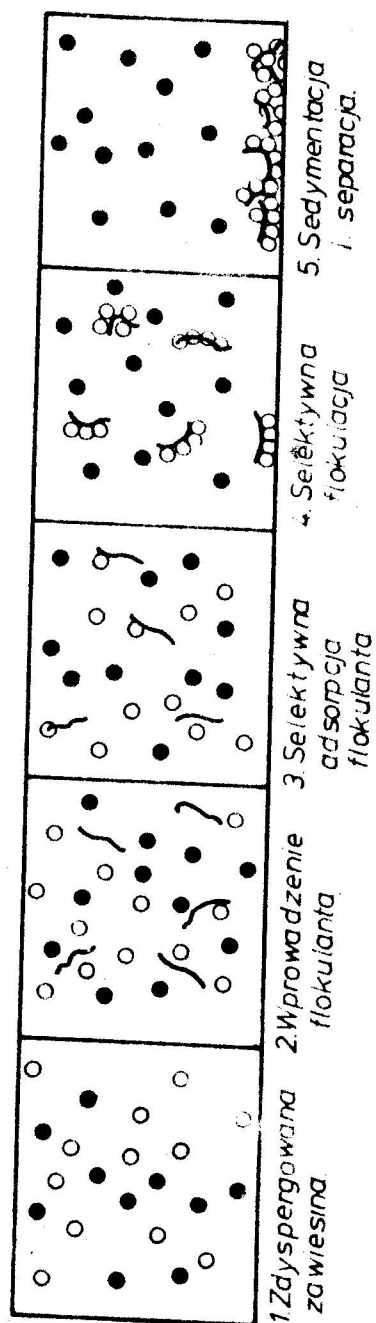
Rys. 2. Propozycja klasyfikacji fizykochemicznych metod rozdziatu

Te same zjawiska powierzchniowe - jak w elektroforezie - warunkują proces selektywnej koagulacji. Potencjalne możliwości tej metody jak również przykłady zastosowania zostały ostatnio podane w dwóch publikacjach Pugh'a i Kitchenera [4,5/.

Zgodnie z ogólnie przyjętą teorią DLVO [Dieriażyn - Landau - Verwey - Oberbeek/, stabilność koloidu jest determinowana przez siły oddziaływania pomiędzy cząstkami koloidalnymi, są to siły elektrostatyczne i siły dyspersyjne. Te pierwsze, zależnie od ładunku elektrycznego cząstek koloidalnych, mogą być siłami odpychania jeżeli rozpatrywane cząstki koloidalne są nośnikami ładunku elektrycznego o tym samym znaku. Jeżeli siły przyciągania przeważają nad siłami odpychania, względnie gdy powstała w wyniku ich nakładania się bariera energetyczna jest niewysoka, może zajść koagulacja. W przypadku stabilnej zawiesiny, składającej się z dwu lub kilku minerałów, możliwe jest wywołanie takiej zmiany potencjału powierzchni jednego z minerałów, że nastąpi jego koagulacja podczas gdy ziarna drugiego minerału będą jeszcze nadal tworzyły stabilną zawiesinę. Może więc wtedy dojść do rozdziału i proces ten został nazwany selektywną koagulacją. Metoda posiada ograniczenia podobnie jak elektroforeza - ziarna zawiesiny muszą być bardzo małe [około 1μ] aby mogły tworzyć układ stabilny, bowiem tylko wtedy możliwy jest rozdział przez wywołanie koagulacji jednego ze składników. W możliwym do zastosowania zakresie pH, minerały te nie mogą wykazywać ładunku elektrycznego o przeciwnych znakach ponieważ następowałaby wtedy natychmiastowa heterokoagulacja.

Od wielu już lat pod terminami koagulacji i flokulacji przyjęto rozumieć różne procesy [6/]. Flokulacją przyjęto nazywać proces destabilizacji zawiesiny wywołany dodatkiem polielektrolitów [flokulantów/. Dobór odpowiedniego flokulanta i odpowiednich warunków fizykochemicznych, pozwala na flokulację określonego minerału i wydzielenie go z zawiesiny metodami sedymentacyjnymi.

Szerokie opracowanie tego zagadnienia podali Yasar i Kitchener [7/ a ostatnio Friend i Kitchener [8/. Proces selektywnej flokulacji może być prosto przedstawiony graficznie tak jak to zrobił Read [9/.



Rys. 3. Schemat procesu selektywnej flokulacji (9)

Schematy technologiczne podające przykłady różnych wariantów możliwych zastosowań selektywnej flokulacji podano na rys.4 /10/.

W wariacie nr 1 i nr 2 selektywna flokulacja pozwala wydzielić w osadniku Dorra grube ziarna płonne oraz sflokulowane ziarna minerału użytecznego. Rozdział następuje we flotacji.

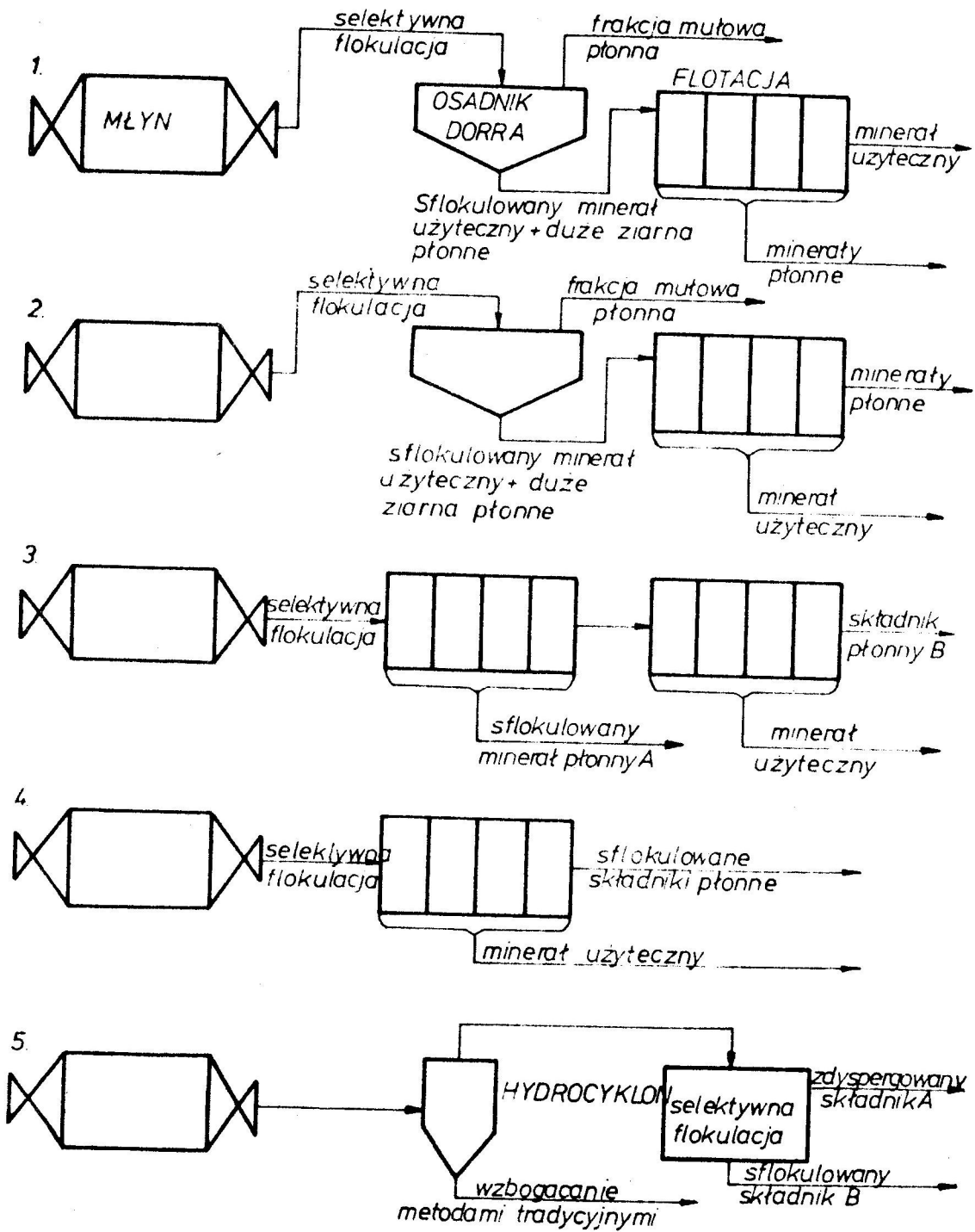
Wariant nr 3 przewiduje odrzucenie we flotacji selektywnie sflokulowanego składnika płonnego A, z dalszym rozdziałem składnika użytecznego i płonnego B w drugim stadium flotacji.

Wariant 4 polega na flotacyjnym rozdzieleniu sflokulowanych minerałów płonnych od minerału użytecznego. Wreszcie w wariacie 5 przewiduje się wstępną klasyfikację w hydrocyklonie, grubsze klasy składników A i B są rozdzielane metodami klasycznymi, podczas gdy frakcja drobnoziarnista poddawana jest selektywnej flokulacji, która pozwala na rozdział minerału A i B. Jak widać we większości przedstawionych tu wariantów przewiduje się łączne stosowanie selektywnej flokulacji i flotacji. Wiadomo, że zastosowanie flokulacji w procesie flotacji daje szerokie możliwości wpływania na ten proces /11/.

Schematy te możnaby oczywiście uzupełnić jeszcze wariantem bez mielenia, w którym frakcja mułowa wydzielana w jednym z węzłów technologicznych obiegu wodno-mułowego zakładu przerobczego, jest następnie wzbogacana metodą flokulacji selektywnej.

Stosunkowo nowy proces w koloidalnych metodach separacji stanowi aglomeracja olejowa znana w literaturze zagranicznej jako "spherical agglomeration" lub jako "proces Puddingtona" /12, 13, 14/. W procesie tym do drobno ziarnistej zawiesiny wprowadza się odczynnik typu kolektorów, które hydrofobizują jeden z minerałów. Następnie, przy wysokim zagęszczeniu części stałych i przy intensywnym mieszaniu, dodaje się odczynnik apolarny, nierozpuszczalny w wodzie. Zachodząca aglomeracja ziarn hydrofobowych poprzez kropelki emulsji odczynnika apolarnego umożliwia oddzielenie tych ziarn od pozostałych składników mineralnych.

W literaturze opisano już różne zastosowania tego procesu. W charakterze przykładów można wymienić wzbogacanie tą metodą kasyte-rytowych rud cyny, zastosowanie tego procesu do obniżenia zawartości fosforu w koncentratkach żelaza /przez wydzielenie apatytu/, otrzymywanie koncentratów germanu ze wzbogacania rudy zawierają-



Rys. 4. Przykłady procesów wzbogacania z zastosowaniem selektywnej flokulacji (10)

cej 10% łupka węglowego bogatego w german itp. We wszystkich opisywanych tu przykładach rozproszenie składnika użytecznego było tego rodzaju, że wymagane było bardzo głębokie mielenie, uniemożliwiające zastosowanie znanych, tradycyjnych metod wzbogacania. Proces aglomeracji olejowej nie ma tykich ograniczeń. Może być on stosowany nawet dla ziarn koloidalnych.

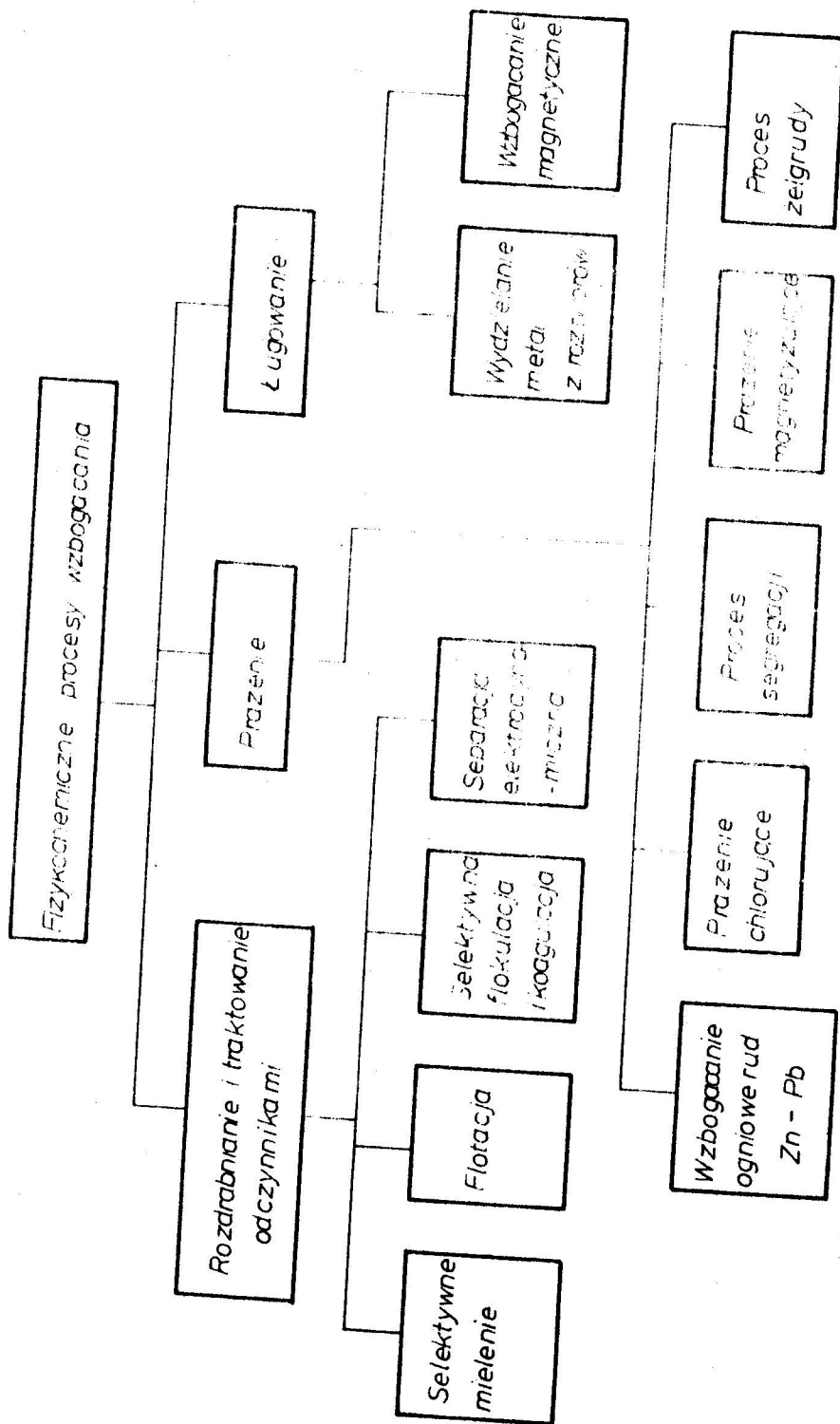
W literaturze można również znaleźć doniesienia na temat aglomeracji nośnikowej, stanowiącej jedną z odmian procesu aglomeracji olejowej. W procesie tym nośnikiem jest magnetyt, na którego powierzchni zachodzi aglomeracja innych minerałów żelaza /martyt, hematyt/. Aglomerację wywołuje się dodatkiem emulsji zawierającej kolektor i węglowodory stanowiące jeden z produktów destylacji ropy naftowej. Następnie wykorzystuje się ferromagnetyczne własności magnetu i wydziela się go w separatorach magnetycznych o niskim natężeniu pola razem z ziarnami innych niemagnetycznych minerałów żelaza osadzonych na powierzchni ziarn magnetytu. Magnetyt jest więc w tym procesie nośnikiem. Zastosowanie tej techniki pozwoliło otrzymać z rudy zawierającej 42% Fe i przy 250 kg magnetytu na tonę rudy, koncentraty zawierające 64-65% Fe przy uzysku wynoszącym 88% Fe /15/.

Fizykochemiczne procesy wzbogacania

Propozycję klasyfikacji fizykochemicznych procesów wzbogacania przedstawiono na rys. 5. Procesy te podzielono na trzy główne grupy:

- w pierwszej rudę mieli się i następnie po rozdrobnieniu lub jeszcze w czasie mielenia, traktuje odpowiednimi związkami chemicznymi;
- w drugiej zmielona ruda jest poddawana prażeniu w temperaturach rzędu 1000°C;
- w trzeciej grupie zmielona ruda jest ługowana w celu przeprowadzenia składnika użytecznego do roztworu, lub w celu odpowiedniego przeobrażenia danego minerału w stopniu umożliwiającym zastosowanie tradycyjnych metod separacji.

W pierwszej grupie wydzielono cztery różne rodzaje procesów wzbogacania. Umieszczono wśród nich selektywne mielenie, które może być traktowane jako proces wzbogacający.



Rys. 5. Propozycja klasyfikacji fizykochemicznych procesów wzbogacania

Szeroko jest znany wpływ związków powierzchniowo-czynnych na twardość minerałów - w literaturze wpływ ten znany jest pod terminem efektu Rebintera /16/. Gwałtownie rośnie ilość publikacji poświęconych temu zagadnieniu /17/. W odpowiednio przeprowadzonym eksperymencie wpływ ten uwidacznia się również w procesie mielenia /18/. Efekt jest bardzo wyraźny przy mieleniu na sucho, np. w środowisku par danego związku, jest trudniejszy do uchwycenia i interpretacji w przypadku mielenia na mokro w środowisku wodnym.

W pierwszej grupie fizykochemicznych procesów wzbogacania umieszczono również separację elektrodynamiczną. Wiadomo, że w procesie tym możliwe jest zastosowanie specyficznych odczynników, które adsorbując się na powierzchni minerałów mogą mieć istotny wpływ na proces separacji elektrodynamicznej /19/. Rozdział w tej metodzie jest uzależniony m.in. od różnic w przewodnictwie powierzchniowym minerałów. Adsorpcja par wody na powierzchni minerałów wpływa na przewodnictwo powierzchniowe, zmniejszając naturalne różnice w przewodnictwie pomiędzy minerałami.

Dlatego zawartość pary wodnej wpływa niekorzystnie na proces /20/. Zastosowanie odczynników typu kolektorów flotacyjnych, zmniejszających adsorpcję par wody musi więc wykazywać znaczny wpływ na proces separacji elektrodynamicznej /21/. W tej postaci proces ten jest więc dalszym przykładem zastosowań fizykochemii powierzchni i jako taki powinien być sklasyfikowany wśród fizykochemicznych procesów wzbogacania.

Procesy wzbogacania, w których pierwszym etapem jest prażenie w wysokich temperaturach, zwane są często ogniowymi metodami wzbogacania. Ich opis można znaleźć w wielu ogólnie dostępnych opracowaniach /22/.

Wśród różnych odmian tych metod zupełnie nowym procesem jest proces segregacji /23/. W procesie tym ruda /np. niklu/ jest ogrzewana z dodatkiem chlorków CaCl_2 lub NaCl oraz koksu. W pierwszym etapie zachodzi proces chlorowania, powstające chlorki niklu w tej temperaturze sublimują, a następnie redukują się do metalicznego niklu na powierzchni reduktora, którym jest koks lub węgiel. W ostatniej fazie, po skruszeniu, wydziela się metodami separacji magnetycznej lub metodą flotacji ziarna koksu impregnowane metalem.

Większość procesów umieszczonych w tej grupie metod wzbogacania wymaga w drugim etapie zastosowania tradycyjnych metod wzbogacania /najczęściej flotacji lub separacji magnetycznej/ dla otrzymania właściwego koncentratu.

W trzeciej grupie fizykochemicznych procesów wzbogacania tak selektywne ługowanie jak i rozdział jonów w roztworze po ługowaniu stanowi przedmiot hydrometalurgii i nie będzie tu szerzej omawiane. Trzecia z wymienionych metod polega na ługowaniu, którego celem jest tylko przeobrażenie minerału, a następnie wzbogacanie magnetyczne. Przykładem takiego procesu może być opracowana ostatnio metoda wzbogacania rud syderytu [24]. Polega ona na traktowaniu rudy roztworem NaOH. W tych warunkach ziarna syderytu ulegają na powierzchni przeobrażeniu w wodorotlenek żelazawy. Odpowiednie utlenianie takiej zawiesiny prowadzi do dalszego przeobrażenia wodorotlenku żelazawego w magnetyczne tlenki żelaza. Tak więc po takiej prostej operacji syderyt może być wydzielany z rudy w separatorach magnetycznych o niskim natężeniu pola - podobnie jak to się dzieje w przypadku wzbogacania rudy magnetytowej.

W klasyfikacji tej nie wnikano w różnice pomiędzy poszczególnymi rodzajami procesów ługowania /kwaśne, amoniakalne, bakteryjne itp/.

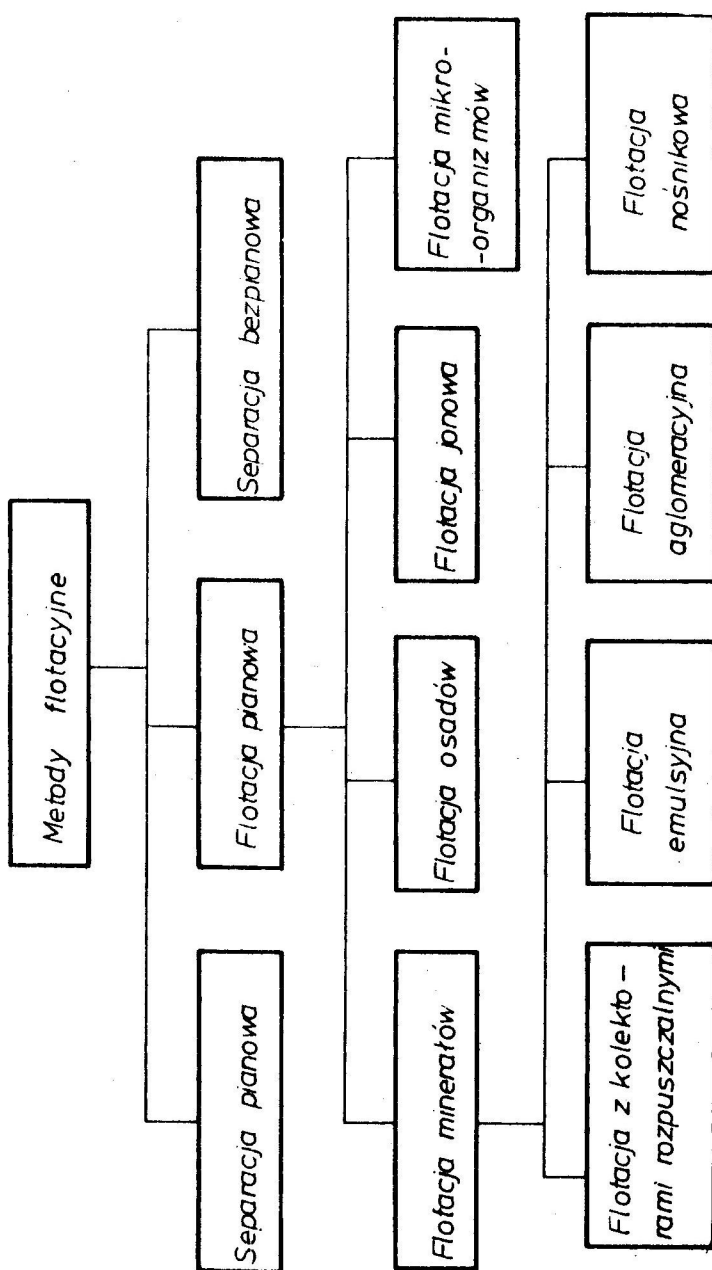
Nie było celem tego opracowania wyszczególnianie w klasyfikacji wszystkich możliwych wariantów, a jedynie stworzenie podstaw dla jednolitej klasyfikacji przez ujęcie w niej pewnych ogólnych grup.

Klasyfikacja metod flotacyjnych

Na rys. 6 pokazano w nieco zmodyfikowanej formie [25, 26] klasyfikację metod flotacyjnych wg Kargera-Lemlicha [27, 28, 29].

W klasyfikacji tej obok metod pianowych wydzielono również metody bezpianowe. Należy do nich zaliczyć ekstrakcję do fazy organicznej, flotację powierzchniową itp. Bliska tym metodom jest flotacja z cieczą organiczną opracowana przez Shergolda i Mellgrena [30, 31]. Metody te znajdują już zastosowanie przy wzbogacaniu rud kasyterytu.

Metoda separacji pianowej różni się od konwencjonalnej flotacji pianowej doprowadzeniem nadawy z góry na warstwę piany [32, 33]. Jej zaletą jest możliwość stosowania wysokich zagęszczeń nadawy, jak również wzbogacania ziarn o znacznych rozmiarach.



Rys. 6. Zmodyfikowana klasyfikacja Kargera - Lemlicha metod flotacyjnych

Metody flotacji jonowej i strąceniowej zostały zainicjowane książką Sebby /34/. We flotacji jonowej możliwe są dwa warianty: albo zbieracz z jonami metalu wytrąca się w postaci hydrofobowego osadu, który następnie floatuje, bądź też jony metalu znajdując się w warstwie podwójnej przy powierzchni pęcherzyka są wynoszone do warstwy piany razem z tymi pęcherzykami. We flotacji strąceniowej, zwanej także flotacją osadów, flotowane są cząstki osadu po wytrąceniu metalu. Wytrącenie może następować np. przez zmianę pH w formie wodorotlenków.

Proces flotacji był również wprowadzony do rozdziału mikroorganizmów /35/ i w tej postaci został także umieszczony w klasyfikacji na rys. 6.

Flotacja pianowa minerałów jest procesem znanym i opisanym w wielu monografiach. Flotacja emulsyjna przebiega z zastosowaniem emulsji odczynników niejonowych, praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie. Jej mechanizm jest inny niż mechanizm flotacji z kolektorami rozpuszczalnymi w wodzie. Przykładem takiego procesu może być flotacja węgla lub siarki. Flotacja aglomeracyjna jest podobna do procesu flotacji emulsyjnej. Opracowano ją z myślą o wzbogacaniu ziarn bardzo drobnych ilmenitu, kasyterytu itp. /36, 37/. Proces ten polega na wprowadzeniu odczynników jonowych odpowiednich dla danych minerałów, a następnie przy wysokim zagęszczeniu ciała stałego emulsji odczynnika niejonowego. Prowadzi to do powstawania flokuł składających się z małych ziarn minerału użytecznego i kropelek emulsji. Flokuły te są następnie odzyskiwane wraz z pianą.

Flotacja nośnikowa jest procesem, w którym bardzo drobne ziarna minerału użytecznego są wynoszone do piany na powierzchni większych ziarn nośnika. Znany jest np. proces, w którym ziarna anatazu TiO_2 stanowiące zanieczyszczenie kaolinu o niekorzystnej barwie są usuwane z zawiesiny kaolinu przez flotację nośnikową z zastosowaniem kalcytu /38/. W charakterze odczynników stosuje się w tym przypadku olej talowy wraz z mieszaniną ciekłych węglowodorów.

Nie tak dawno temu w przeróbce stosowano wyłącznie procesy fizyczne: kruszenie, przesiewanie i wzbogacanie grawitacyjne. Dlatego też przeróbkę kopalin w tych czasach przyjęto nazywać przeróbką mechaniczną kopalin.

Wprowadzenie 60 lat temu do praktyki przemysłowej flotacji spowodowało rozwój fizykochemicznych metod wzbogacania. Brak surowców i konieczność sięgania po coraz uboższe rudy spowodował szczególnie gwałtowny rozwój tych metod w ostatnim 20-leciu. Zacierające się różnice pomiędzy procesami przeróbczymi a procesami traktowanymi dotychczas jako typowo chemiczne oraz niejednorodna terminologia, doprowadziły do znacznego zamieszania. W tej sytuacji potrzeba stworzenia jednolitej klasyfikacji tych procesów wydaje się być bezsporna.

Literatura

1. A. Jowett, The unit operation approach to minerals separation. Coal Preparation, 5, 1969, No 2, 46.
2. G. Todd and G.A. Wild, Fractionation of mixed solids by high voltage electrophoresis. Analyt. Chem., 36, 1964, 1025.
3. D.N. Collins and A.D. Read, The treatment of slimes. Minerals Science and Engineering, 3, 1971, No 2, 19.
4. R.J. Pugh and J.A. Kitchener, Theory of selective coagulation in mixed colloidal suspensions. J. Coll. Interf. Sci., 35, 1971, 656.
5. R.J. Pugh and J.A. Kitchener, Experimental confirmation of selective coagulation in mixed colloidal suspensions. J. Coll. Interf. Sci., 38, 1972, 656.
6. V.K. La Mer, Coagulation Symposium. J. Coll. Interf. Sci., 19, 1964 291.
7. B. Yarar and J.A. Kitchener, Selective flocculation of minerals. Trans. IMM, Section C, 79, 1970, C 23.
8. J.P. Friend and J.A. Kitchener, Some physico-chemical aspects of the separation of finely-divided minerals by selective flocculation. Chem. Engineering Sci., 28, 1973, 1071.
9. A.D. Read, Selective flocculation separations involving hematite. Trans. IMM, Section C, 80, 1971, C 24.
10. A.D. Read and A. Whitehead, Treatment of mineral combinations by selective flocculation. Xth International Mineral Processing Congress, London 1973.

11. L. Usoni, G. Rinelli and A. Marabini, Selective properties of flocculants and possibilities of their use in flotation of fine minerals. 3th Intern. Mineral Processing Congress, Leningrad 1968.
12. J.R. Farnand, H.M. Smith and I.E. Puddington, Spherical agglomeration of solids in liquid suspension. Can. J. Chem. Engineering, 39, 1961, 94.
13. A.F. Sirianni, C.E. Capes and I.E. Puddington, Recent experience with the spherical agglomeration process. Can. J. Chem. Engng., 47, 1969, 166.
14. A.L. Mular and I.E. Puddington, A Technically feasible agglomeration - separation process. Bull. Can. Min. Metall., 51, 1968, No 674, 726.
15. S.F. Szinkorienko i L.G. Bodnaraszek, Magnitizirujuszczaja flokulacija tonkoizmielczЕННОj okislennoj železnoj rudy i separacija w słabom magnitnom pole. Gornyj Zurna, No 7, 1968, 58.
16. P.A. Rebinder, Zür physikalisch-chemischen Mechanik disperser Systeme in der Aufbereitung und in anderen technischen Gebieten. Freiburger Forschungshefte, Leipzig 1966, A 392, s. 61-80.
17. P. Somusandaran and I.J. Lin, Effect of the nature of environment on comminution processes. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, 1972, 321.
18. A. Ryncarz i J. Laskowski, Efekt Rebindera a wpływ odczynników flotacyjnych na proces mielenia. XII Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin", Gliwice 1973.
19. A. Balint and M.G. Fleming, Selective conditioning of minerals in gaseous suspensions with the aid of electrostatic forces. 7th Intern. Mineral Processing Congress, Gordon and Breach Sci. Publ. Inc., New York 1965, vol. 1, s. 279.
20. G.A. Parks, B.K. Jindal and J.H. Andersen, Temperature and humidity in electrical separation of oxide minerals. Trans. AIME, 235, 1966, 451.
21. T.M. Howe and M.I. Pope, The effect of conditioning agents on the surface conductivity of powders in relation to electrostatic separation. IXth Intern. Mineral Processing Congress, Praha 1970, s. 59.

22. Poradnik Górnika. Wyd. Górniczo-Hutnicze, Katowice 1960, t. IV, s. 540 - 600.
23. I. Hudyma, Proces segregacji rud miedzi. XIII Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin", Wrocław 1974.
24. R. Krukiewicz and J. Laskowski, Development of a magnetizing alkali leaching process for concentration of siderite ores. Xth Intern. Mineral Processing Congress, London 1973.
25. J. Laskowski, Fundamentos Fisicoquímicos de Mineralurgia. Universidad de Concepción, Concepción 1973.
26. J. Laskowski, Wzbogacanie flotacyjne. Poradnik Górnika - tom V, Wyd. Śląsk, Katowice 1974 /w druku/.
27. B. L. Karger and D. G. DeVivo, General survey of adsorptive bubble separation processes. Separation Science, 3, 1958, 393.
28. R. Lemlich, Adsorptive bubble separation methods. Ind. Engng. Chem., 60, 1968, No 10, 16.
29. R. Lemlich /edit./, Adsorptive bubble separation techniques. Academic Press, New York - London, 1972.
30. O. Mellgren and H. L. Shergold, Method for recovering ultrafine mineral particles by extraction with an organic phase. Trans. IMM, Section C, 75, 1966, C 267.
31. H. L. Shergold and O. Mellgren, Concentration of minerals at the oil-water interface: hematite - iso octane - water system in the presence of sodium dodecyl sulphate. Trans. IMM, Section C, 78, 1969, C 121.
32. O. M. Knaus, R. I. Gurewicz i I. P. Uwarow, Separacija pianowa. Cwietnyje metally, No 8, 1968, 21.
33. V. A. Malinowski i inni, Technology of froth separation and its industrial application. Xth Intern. Mineral Processing Congress, London 1973.
34. F. Sebba, Ionic flotation. Elsevier, 1972.
35. A. M. Gaudin, Flotation of microorganisms. Froth Flotation - 50th Anniversary Volume, AIME, New York 1962, 658.
36. U. Rounuolima, R. Rinne and S. Kurronen. Agglomeration flotation of ilmenite ore at Otanmäki. International Mineral Processing Congress 1960. Inst. Min. Metall., London 1960, s. 447.

37. H. Schubert, J. Schmit and G. Schubert, La flotacion con aglomeracion de casiterita. Primer **Simposio Internacional de Concentracion del Estaño**. Oruro /Bolivia/, 1966, 483.
38. E.W. Greene and J.B. Duke, Selective froth flotation of ultrafine minerals or slimes. Trans. AIME, 223, 1962, 389.