

**Fluor** (łac. *fluorum* – F) – pierwiastek reprezentatywny rozpoczynający główną rodzinę – fluorowce (F, Cl, Br, J). Fluor jest pierwiastkiem dość pospolitym. Jego zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 0,03% wag. Najważniejsze minerały fluoru zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Fluor – kopaliny użyteczne

Nazwa	Wzór chemiczny	Teot. zaw. F %	Ukł. kryst.	Twardość	Gęstość
Fluoryt	CaF	48,67	reg.	4	3,18
Kryolit	$\alpha - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; $\beta - \text{Na}_3\text{AlF}_6$	54,29	jedn.	2,5	2,97
Chiolit	$\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]$	17,52	tetr.	3,5–4,0	2,998
Apatyt fluorowy	$\text{CA}_5[\text{F}   (\text{PO}_4)_3]$	3,78	heks.	5	3,1
Topaz	$\text{Al}_2[(\text{F}, \text{OH})_2   \text{SiO}_4]$	do 21,16	romb.	8,0	3,5–3,6

## Przeróbka mechaniczna kopalin fluorytowych

Kopaliny zawierające fluoryt wzbogaca się różnymi sposobami w zależności od ich typu, a także od wielkości ziaren fluorytu. W przypadku wielu złóż można uzyskać gruboziarniste koncentraty, stosując rozdrabnianie i przemywanie. W większości zakładów stosuje się wybieranie ręczne i wzbogacanie grawitacyjne (stoły koncentracyjne, osadzarki, ciecze ciężkie) będące etapem wstępnym przed flotacją, pozwalającą na osiąganie koncentratów fluorytu wysokiej jakości, np. chemicznych z  $\geq 96\%$  CaF<sub>2</sub>.

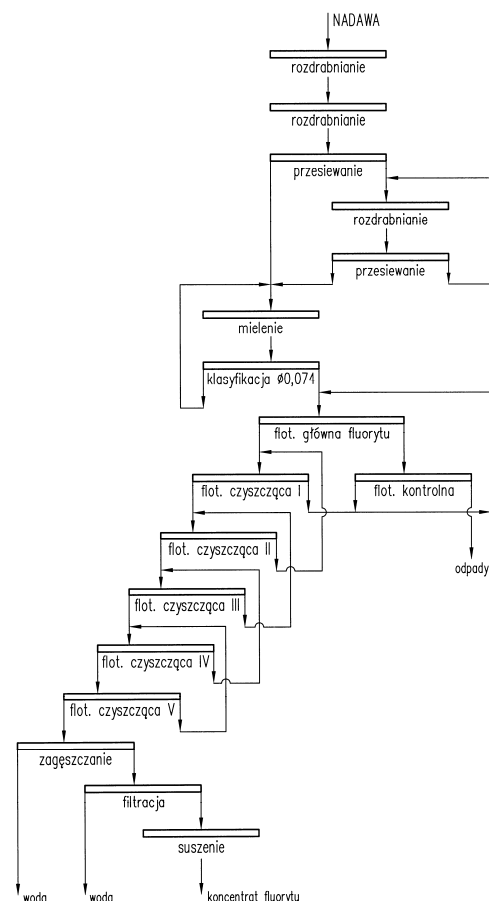
Fluoryt flotuje się kwasem oleinowym, oleinianem sodu i innymi zbieraczami anionowymi, a także alkilosulfatami i zbieraczami kationowymi. Do depresji skały płonnej stosuje się szkło wodne w ilości 0,2–1,0 kg/t, sodę 0,5–1,0 kg/t, NaOH do 0,6 kg/t, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> do 0,7 kg/t.

W zależności od rodzaju minerałów towarzyszących kopaliny fluorytu wzbogaca się, stosując różne układy technologiczne.

**Kopaliny fluorytowo-kwarcowe** są łatwo wzbogacalne. Do flotacji używa się kwasu oleinowego w ilości 0,2–0,3 kg/t lub innych zbieraczy anionowych typu kwasów tłuszczowych. Jako odczynnik regulujący stosuje się szkło wodne. W przypadku fluorytu grubo- i średnioziarnistego wzbogacanie prowadzi się według schematu grawitacyjno-flotacyjnego. Uzyskuje się grawitacyjny koncentrat metalurgiczny i flotacyjny koncentrat dla przemysłu chemicznego.

Układ technologiczny wzbogacania kopaliny fluorytowo-kwarcowych obejmuje trzystopniowe kruszenie oraz jednostopniowe mielenie z klasyfikacją (rys. 1). Urobek mieli się do uziarnienia 70% ziaren poniżej 0,074 mm. Zmielony materiał kieruje się do flotacji głównej. Koncentrat poddaje się pięciokrotnemu czyszczeniu z zawrotem produktów przejściowych.

wych. Produkt końcowy zagęszcza się, a następnie odwadnia w próżniowych filtrach tarczowych i suszy do wilgotności poniżej 1%. Produkt odpadowy flotacji kontrolnej transportuje się do stawów osadowych.



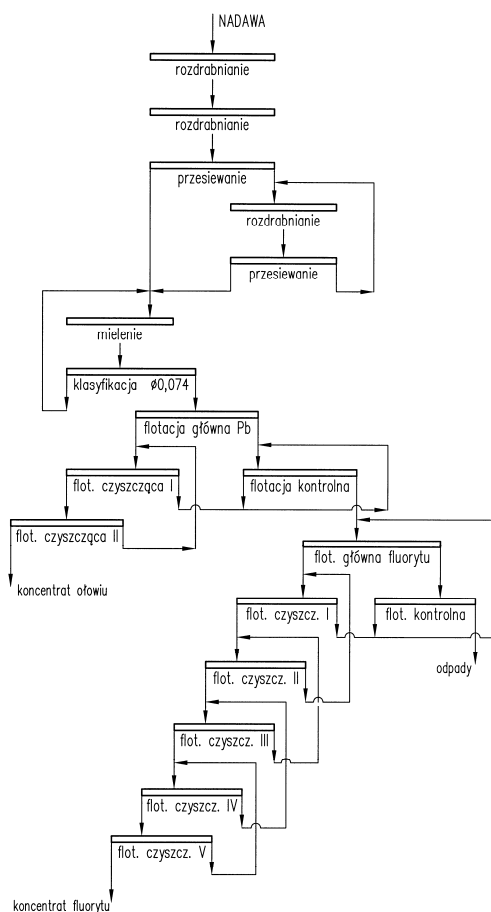
Rys. 1. Układ technologiczny przeróbki kwarcowych rud fluorytowych

Niektóre kopaliny fluorytowo-kwarcowe zawierają galenę w ilości umożliwiającej jej ekonomiczny uzysk.

Tabela 2. Parametry jakościowe koncentratów uzyskanych przy flotacyjnym wzbogacaniu kopaliny fluorytowo-kwarcowej

Typ rudy	Nadawa, zawartość, %		Koncentrat			
	Pb	CaF <sub>2</sub>	galeny		fluorytu	
			Zawartość, Pb, %	Uzysk Pb, %	Zawartość CaF <sub>2</sub> , %	Uzysk CaF <sub>2</sub> , %
Fluorytowo-kwarcowy	–	24,3	–	–	94,4	84,2
Fluorytowo-galenowo-kwarcowy	0,62	26,5	52,0	74,6	96,4	86,6

W tym przypadku do układu technologicznego przedstawionego na rys. 1 wprowadza się węzeł flotacji galeny przed flotacją fluorytu. Węzeł ten obejmuje selektywną flotację galeny, dwustopniową flotację czyszczącą koncentrat galeny i flotację kontrolną. Odpady flotacji kontrolnej kierowane są do flotacji fluorytu (rys. 2). Według tych schematów poddaje się wzbogacaniu kopalinę fluorytowo-kwarcową złożoną np. z 25% fluorytu, 65–70% kwarcu, 1,5–5,8% barytu i 2% kalcytu oraz kopalinę fluorytowo-kwarcowo-galenową zawierającą np. 60% kwarcu, 30% fluorytu, 1,5% barytu, 1,5% kalcytu, 1,5% galeny oraz 0,5% sfalerytu. Z nadawy takiej uzyskuje się koncentraty o parametrach podanych w tabeli 2 przy użyciu odczynników podanych w tabeli 3. W tabeli 4 zestawiono wyniki wzbogacania innego zakładu flotacyjnego kopaliny fluorytowo-kwarcowych.



Rys. 2. Układ technologiczny przeróbki kwarcowych rud fluorytu zawierających galenę

Tabela 3. Zużycie odczynników przy wzbogacaniu kopaliny fluorytowo-kwarcowych

Odczynnik	Zużycie g/t kopaliny	
	Fluorytowo-kwarcowej	Fluorytowo-galenowo-kwarcowej
Ksantogenian butylowy	–	50
Kwas oleinowy	350	300
Olej flotacyjny	–	60
Soda kalcynowana	1620	1140
Siarczek sodu	540	540
Szkło wodne	510	800
Dekstryna	690	350
Dwuchromian potasu	460	260
Siarczan glinu	590	450

Tabela 4. Parametry jakościowe produktów uzyskanych przy flotacyjnym wzbogacaniu urobku fluorytowo-kwarcowego

Produkt	Zawartość, %				Wychód, %
	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Nadawa	69,8	25,2	2,6	2,5	100
Koncentrat	98,0	1,2	0,6	0,3	60
Odpady	24,4	63,3	6,1	6,0	40
Uzysk	86,2	2,9	13,4	7,2	–

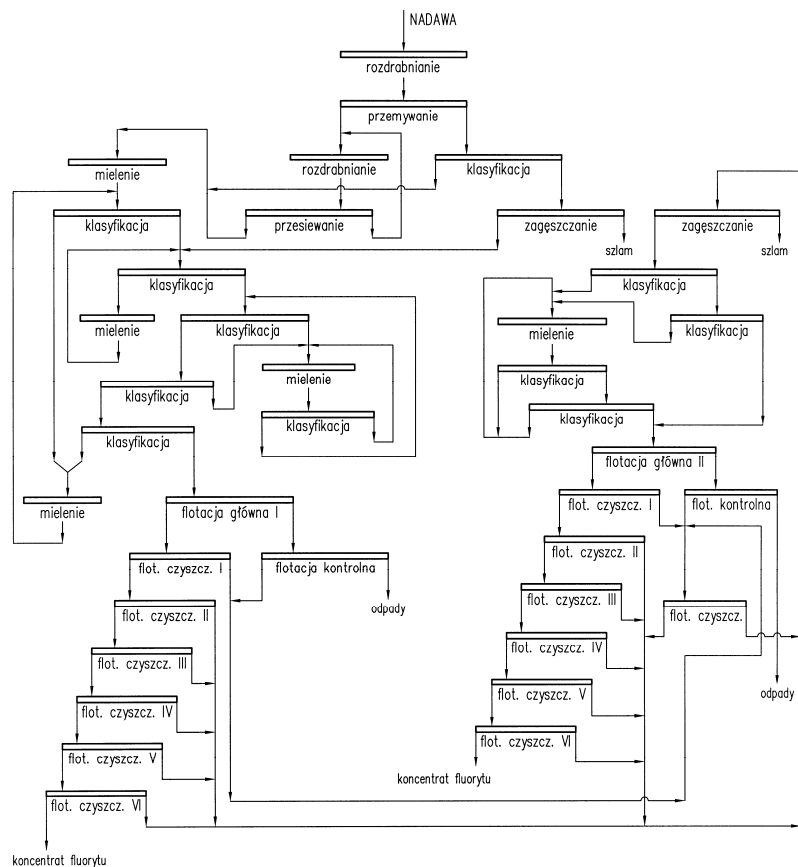
**Kopaliny fluorytowo-węglanowe** są trudno wzbogacalne ze względu na zbliżone właściwości flotacyjne fluorytu i kalcytu. Trudność wzbogacania rośnie wraz ze zmniejszeniem się modułu węglanowego, tzn. stosunku CaF<sub>2</sub> do CaCO<sub>3</sub>. Kopaliny o module węglanowym 15–10 wymagają dodatku większych ilości szkła wodnego. Jego zużycie wynosi powyżej 1 kg/t.

Kopaliny ze średnią zawartością węglanów dla selektywnej depresji kalcytu, prowadzonej w środowisku zasadowym przy zużyciu 0,4–0,6 kg/t wodorotlenku sodu, wymagają wprowadzenia kolejno szkła wodnego w ilości 0,45–0,60 kg/t, a następnie siarczanu glinu w ilości 0,7 kg/t. Czas kontaktu każdego depresora (2–3 minuty) musi być ściśle przestrzegany. Dodatek dekstryny w ilości 0,6 kg/t aktywuje flotację fluorytu. Korzystne rezultaty osiąga się również przy użyciu takich depresorów, jak ługu siarczynu, celulozy, tanin, ekstraktów garbarskich.

Przy wzbogacaniu średniowęglanowych kopalin nie można do flotacji głównej zawracać produktów przejściowych operacji czyszczących, aby nie naruszyć stałych warunków procesu. Produkty te należy wzbogacać w oddzielnych węzłach.

Kopaliny wysokowęglanowe, o module węglanowym  $<1$ , mogą być brane pod uwagę tylko w przypadkach wydzielania fluorytu w małych zresztą ilościach (5–15%) z wieloskładnikowych rud metali rzadkich. Układy technologiczne są podobne jak dla kopalin średniowęglanowych z dodaniem operacji czyszczących koncentrat. Stosuje się też podgrzewanie pulpy ze szkłem wodnym, a następnie działanie kwasami, które sprzyja rozdzieleniu kalcytu od fluorytu.

Układ technologiczny wzbogacania kopalin fluorytowo-węglanowych obejmuje operacje przemycania w celu usunięcia gliniastych szlamów, dwa stopnie rozdrabniania i trzy stopnie mielenia, domielanie produktów, a następnie flotację. Schemat operacji przedstawiono na rys. 3. Charakterystyczną właściwością tego typu kopalin jest ich drobnoziarnista struktura, stąd też w operacji mielenia zachodzi konieczność rozdrobnienia kopaliny w 80% poniżej 0,02 mm. Układ flotacji obejmuje dwie nitki, główną i produktów pośrednich. Każda nitka posiada flotację główną, kontrolną i sześć flotacji czyszczących. Zużycie odczynników podano w tabeli 5.



Rys. 3. Układ technologiczny przeróbki węglanowych rud fluorytu

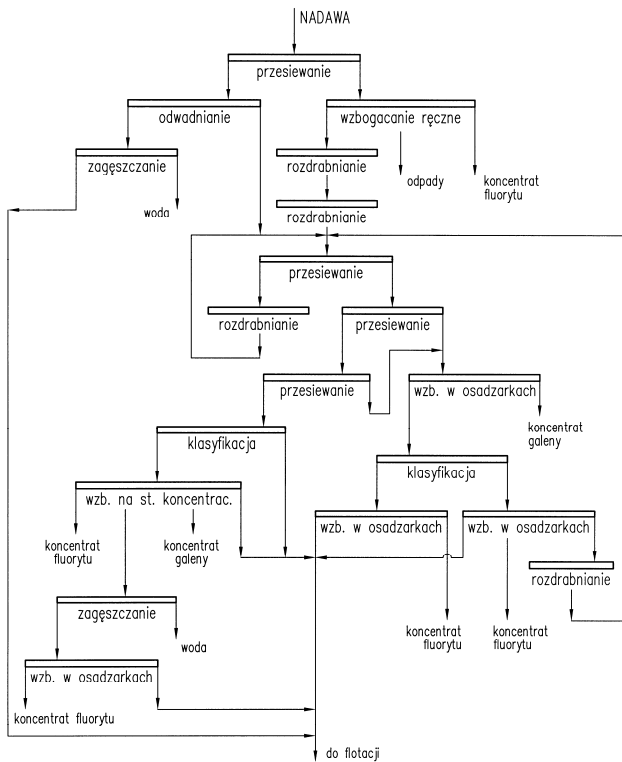
Ten skomplikowany układ pozwala na uzyskiwanie koncentratów o zawartości 92,5%  $\text{CaF}_2$ , przy uzysku 76% z urobku zawierającego 40,5%  $\text{CaF}_2$ . Końcowe koncentraty zagęszcza się, odwadnia na filtrach tarczowych, a następnie suszy. Aby uniknąć strat fluorytu w gazach, stosuje się ich oczyszczanie w cyklonach, elektrofiltrach i filtrach workowych.

Tabela 5. Zużycia odczynników przy wzbogacaniu flotacyjnym urobku fluorytowo-węglanowego

Odczynnik	Zużycie, g/t
Soda kalcynowana	1410
Kwas oleinowy	1490
Siarczek sodu	2010
Szkło wodne	1300
Siarczan glinu	1160
Poliakryloamid	32

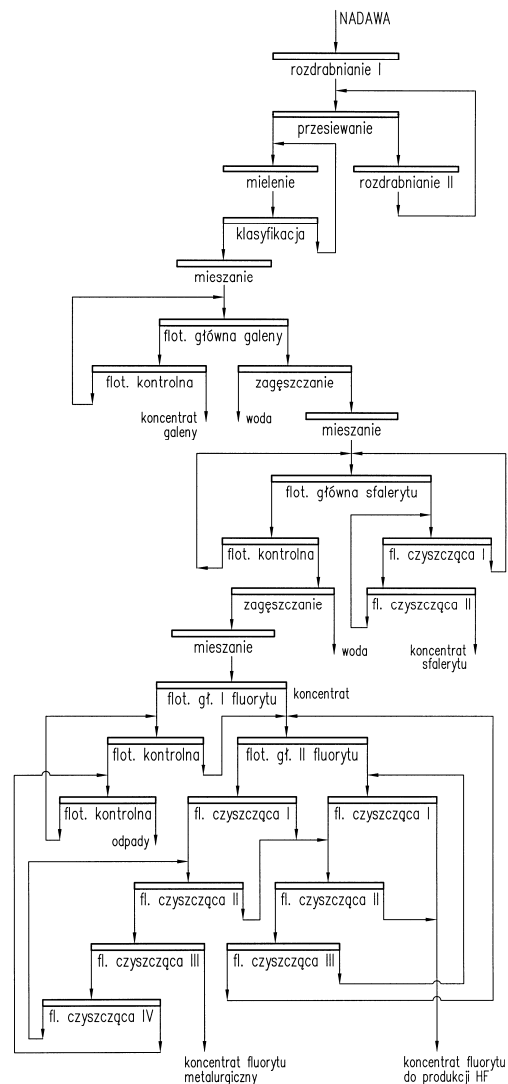
Niektóre kopaliny fluorytowo-węglanowe zawierają galenę i sfaleryt. Rozróżnia się ich odmiany o strukturach grubo- i drobnokrystalicznych. Dla kopalin grubo wprysniętych stosuje się ręczne przebieganie fluorytu z równoczesnym usunięciem części skały płonnej. Pozostała nadawa, po rozdrobnieniu, kierowana jest w zależności od uziarnienia do wzbogacania grawitacyjnego w osadzarkach i na stołach koncentracyjnych (rys. 4). Umożliwia on grawitacyjne uzyskanie koncentratów fluorytu i ołowiu. Drobne ziarna będące odpadami ze wzbogacania grawitacyjnego kierowane są do flotacji (rys. 5). Parametry uzyskiwanych produktów zestawiono w tabeli 6. Kopaliny drobno wprysnięte rozdrabnia się, a następnie kieruje do flotacji galeny, obejmującej flotację główną i czyszczącą. Odpady flotacji galeny po zagęszczeniu kierowane są do flotacji sfalerytu, składającej się z flotacji głównej, kontrolnej i dwóch czyszczących. Odpady z flotacji kontrolnej kierowane są do flotacji fluorytu. Składa się ona z flotacji głównej, dwóch flotacji kontrolnych oraz dwustopniowego układu ośmiu flotacji czyszczących (rys. 5). W wyniku wzbogacania otrzymuje się koncentraty galeny, sfalerytu, fluorytu metalurgicznego 82–95%  $\text{CaF}_2$  i chemicznego z  $\geq 96\%$   $\text{CaF}_2$  (tabela 7).

**Kopaliny fluorytowo-barytowe** wzbogaca się flotacyjnie w dwóch wariantach flotacji selektywnej lub kolektywnej, uzyskując dwa koncentraty. Przy flotacji selektywnej w zasadzie w pierwszej kolejności wydziela się fluoryt, a następnie baryt. W takim



Rys. 4. Układ technologiczny przeróbki grubo wprysniętych węglanowych rud fluorytu zawierających galenę i sfaleryt

przypadku stosuje się wodorotlenek sodu 0,5–1,0 kg/t, szkło wodne 1–4 kg/t, dekstrynę 1,2 kg/t, kwas oleinowy 0,2–1,0 kg/t, olej sosnowy 0,04 kg/t. Przy wzbogacaniu kopaliny o stosunkowo małej zawartości barytu, np. 22% BaSO<sub>4</sub> i 57% CaF<sub>2</sub>, stosuje się flotację odwrotną, wydzielając w pierwszej kolejności baryt małymi ilościami siarczanu alkilu (do 100 g/t), a następnie flotuje się fluoryt kwasem oleinowym 0,2 kg/t z dodatkiem szkła wodnego w ilości około 1 kg/t. Jako depresora barytu można używać takich odczynników, jak sulfoligniny (do 1,3 kg/t) wraz z fluorkiem sodu (do 1,3 kg/t), a także organicznych depresorów otrzymywanych przy przeróbce wodorostów (0,2–0,3 kg/t). Przy wzbogacaniu kopaliny o małej zawartości barytu (3,5% BaSO<sub>4</sub>, 74% CaF<sub>2</sub>) można go depresować dekstryną (0,6–1,5 kg/t), szkłem wodnym (1,0 kg/t) i dwuchromianem potasowym (0,15–0,75 kg/t).



Rys. 5. Układ technologiczny przeróbki drobno wprysniętych węglanowych rud fluorytów zawierających galenę i sfaleryt

Przy flotacji kolektywnej flotują łącznie baryt i fluoryt, a następnie z takiego koncentratu flotuje się fluoryt.

Układ technologiczny wzbogacania urobku fluorytowo-barytowego obejmuje wielostopniowe rozdrabnianie i klasyfikację do uzyskania ziaren poniżej 20–40 μm, a następnie kieruje się ją do operacji mieszania z odczynnikami, która jest jedną z ważniejszych czynności procesu. Największe uzyski osią-

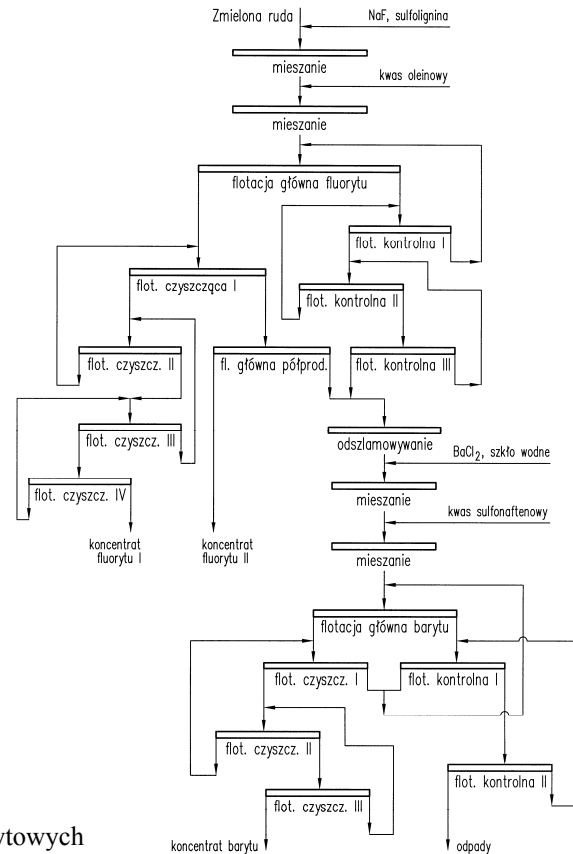
Tabela 6. Parametry jakościowe produktów uzyskanych przy grawitacyjnym wzbogacaniu urobku fluorytowo-galenowo-węglanowego

Produkt	Zawartość, %				g/t
	CaF <sub>2</sub>	Pb	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ag
Nadawa	50		42	6,00	
Koncentrat fluorytu	86		13	0,92	
Koncentrat galeny		64,5			162
Odpady grawitacyjne	20–25		70		

ga się przy krótkotrwałym intensywnym mieszaniu nadawy o gęstości 40–50% części stałych. Zdarzają się też przypadki dobrej flotacji niektórych kopalnin niezależnie od sposobu mieszania. Tak przygotowaną nadawę kieruje się do flotacji głównej fluorytu, a następnie do flotacji kontrolnych i czyszczących. W następnej kolejności prowadzi się flotację barytu (rys. 6). Przemysłowe rezultaty wzbogacania rud o charakterystyce podanej w tabeli 8 zestawiono w tabeli 9.

Tabela 7. Parametry jakościowe koncentratów uzyskanych przy flotacyjnym wzbogacaniu urobku fluorytowo-galenowo-węglanowego

Koncentrat	Zawartość, %		
	CaF <sub>2</sub>	Pb	Zn
Galenowy	1–2	82,0	7,0
Cynkowy	0,6	0,6	63,3
Fluorytowy (chem.)	98,5		
Fluorytowy (metal.)	90,0		



Rys. 6. Układ technologiczny przeróbki rud barytowo-fluorytowych

Tabela 8. Skład chemiczny urobku fluorytowo-barytowego

Rodzaj kopaliny	Zawartość, %								
	CaF <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Pb	Zn	SrSO <sub>4</sub>
I	25,6	71,0	2,3	0,1			0,10	ślady	0,7
II	22,7	18,9	23,7	32,8			0,10	1,2	0,6
III	49,3	36,9	5,3	0,7	7,3	0,4	0,02	ślady	ślady

Tabela 9. Parametry jakościowe produktów wzbogacania urobku fluorytowo-barytowego

Rodzaj kopaliny	Produkt	Wychód, %	Zawartość, %		Uzysk, %	
			CaF <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>
I	Nadawa	100,0	25,8	68,3	100,0	100,0
	Koncentrat fluorytu	21,6	97,2	0,5	81,5	0,1
	Koncentrat barytu	64,7	4,3	94,5	10,8	89,4
	Odpady	7,6	14,3	38,3	4,2	4,3
	Szlamy	6,1	15,0	68,9	3,5	6,2
II	Nadawa	100,0	22,4	19,4	100,0	100,0
	Koncentrat fluorytu	18,6	94,2	0,8	78,4	0,8
	Koncentrat barytu	15,2	1,2	93,4	0,8	73,2
	Szlamy	57,8	7,5	4,4	19,4	13,1
	Odpady	8,4	3,8	29,7	1,4	12,9
III	Nadawa	100,0	50,3	39,7	100,0	100,0
	Koncentrat fluorytu I	28,7	98,4	1,2	56,1	0,9
	Koncentrat fluorytu II	18,0	98,1	0,6	35,1	0,3
	Koncentrat fluorytu łącznie	46,7	98,3	1,0	91,2	1,2
	Koncentrat barytu	36,5	6,8	91,2	4,9	85,2
	Szlamy	7,8	7,6	28,7	1,2	5,6
	Odpady	9,0	15,2	35,4	2,7	8,0