



Title	塩類鉱物の石鹼浮選に関する基礎的研究
Author(s)	恒川, 昌美; 高森, 隆勝
Citation	北海道大學工學部研究報告, 100, 11-20
Issue Date	1980-10-31
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/41629">http://hdl.handle.net/2115/41629</a>
Type	bulletin (article)
File Information	100_11-20.pdf



[Instructions for use](#)

## 塩類鉱物の石鹼浮選に関する基礎的研究

恒川昌美\* 高森隆勝\*

(昭和55年6月30日受理)

### Studies on Soap Flotation of Salt-type Minerals

Masami TSUNEKAWA and Takakatsu TAKAMORI

(Received June 30, 1980)

#### Abstract

The characteristics of soap flotation of salt-type minerals were studied in the present paper. The minerals used in the experiments were fluorite, barite, calcite, rhodochrosite and scheelite.

On the basis of the flotation results in natural pH, it was considered that there was a good correlation between the minimum concentration of sodium oleate required for sufficient floatability of each mineral and the critical concentration of sodium oleate required for the formation of each metal oleate in aqueous phase equilibrated with the mineral. The former concentration, however, was much lower than the latter. In the case of calcite the former was much higher than the latter, hence, in the above mentioned consideration, calcite was rejected.

In soap flotation of fluorite, when  $H_2SO_4$  was used as a pH regulator, the floatability decreased at higher pH compared with that using HCl. And also when  $Na_2CO_3$  was used, the floatability decreased at lower pH compared with that using KOH. Both  $SO_4^{2-}$  ions and  $CO_3^{2-}$  ions affected the surface characteristics of fluorite, and adsorption of oleate on the surface was suppressed by them. Flotation characteristics of the other minerals under various pH conditions were clarified.

The action of starch as a depressant for calcite was studied. And it was confirmed that the separation of fluorite from calcite was possible by an addition of suitable amount of starch combined with that of sodium oleate.

#### 1. はじめに

螢石、方解石、重晶石のような塩類鉱物の浮選操業では、捕収剤として通常オレイン酸やオレイン酸ナトリウムのような脂肪酸あるいは脂肪酸塩が用いられている。これらの捕収剤の塩類鉱物に対する吸着機構については、現在までに種々の報告がなされているが、まだ一致した見解を得るに至っていない<sup>1-10)</sup>。捕収剤の吸着機構を解明することは、鉱物間における相互の浮選分離をより適切に行なううえできわめて重要であり、現在さらに多方面から研究が行なわれることが望まれている。

塩類鉱物の優先浮選の中で、螢石と方解石の分離は特に困難なもののひとつであり、方解石を

\* 資源開発工学科 鉱物処理工学講座

抑制するためにタンニンの使用や硅酸ナトリウムと硫酸アルミニウムのような多価金属塩の併用が効果的であると言われている<sup>11-14)</sup>。また、デンプンも方解石の抑制剤として有用であり、その抑制機構についても徐々に解明されつつあるが<sup>9,15)</sup>、実際に螢石・方解石混合試料について検討を行なった例はみあたらない。

そこで著者らは、このような観点から、塩類鉱物の石鹼浮選における基礎的な研究として、捕収剤濃度と pH が各塩類鉱物の浮遊性に及ぼす影響を検討するとともに、螢石・方解石の浮選分離におけるデンプンの効果について検討を行なった。

## 2. 試料および実験方法

試料として、平岩鉱山産螢石、勝山鉱山産重晶石、轟鉱山産方解石、大江鉱山産菱 マンガン鉱、鐘打鉱山産灰重石を用いた。いずれも結晶の純粋な部分を手選し、よく蒸留水で水洗、真空乾燥後、メノウ乳鉢で粉碎した。ハリモンド・チューブによる浮選実験には -100+150 mesh のものを、カラム型浮選セルによる浮選実験には -150+325 mesh のものをそれぞれ用いた。なお、重晶石試料については、手選の前に稀塩酸処理と十分な水洗により不純物の除去を行なった。また、赤外線吸収スペクトル測定用試料としては、-400 mesh の螢石をメノウ乳鉢でさらに6時間粉碎したものをを用いた。

捕収剤としてオレイン酸ナトリウム (NaOl)、抑制剤として可溶性デンプン、起泡剤として MIBC をそれぞれ用いた。

単独試料についての浮選実験は、ハリモンド・チューブ法により前報<sup>16,17)</sup>に準じた方法で行なった。すなわち、試料 1g あるいは 2g をあらかじめ所定 pH に調節した水溶液中で 10 分間、ついで所定 pH、所定捕収剤濃度に調節した水溶液中で 5 分間条件付与後、3 分間  $N_2$  ガスを送気して浮遊率を求めた。送気終了後、溶液の pH を測定し、それを浮選 pH とした。

螢石・方解石混合試料についての浮選実験は、カラム型浮選セル (内径 45 mm, 容量 260 ml)

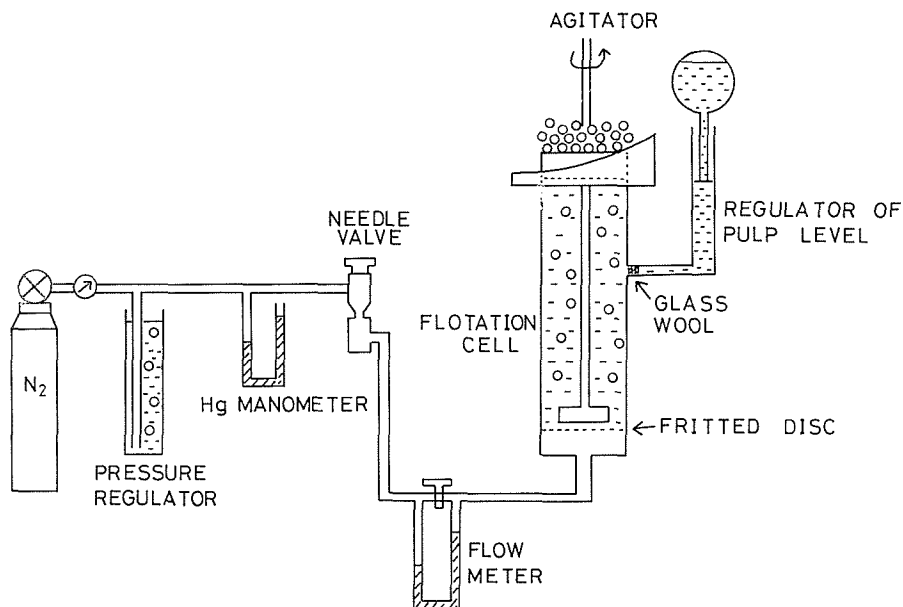


Fig. 1. Apparatus for flotation experiment.

を用いて行なった。装置の概要を Fig. 1 に示した。同装置では、チキンフィーダーの原理を応用した水位調節用液溜を浮選セルに取り付け、実験中パルプレベルを一定に保った。重量比 1:1 の混合試料 8 g をあらかじめ所定 pH に調節した水溶液 500 ml 中に懸濁し、10 分間攪拌後、浮選剤を抑制剤、捕収剤、起泡剤の順に添加し、それぞれ 5 分間ずつ条件付与を行なった。ついで、溶液の pH を測定した後（浮選 pH）、試料を溶液とともに浮選セルに移し、また同溶液にて水位調節用液溜を満した後、5 分間  $N_2$  ガスを送気して浮選を行なった。浮鉱および尾鉱は濾過し、乾燥、秤量の後、両産物を分析し、螢石と方解石の浮遊率を求めた。なお、起泡剤の添加量は  $20 \mu\text{l/l}$  である。

赤外線吸収スペクトル分析用試料の調製および測定は、次のようにして行なった。 $Na_2CO_3$  濃度  $0.01 \text{ mol/l}$  の水溶液 50 ml 中に螢石試料 1 g を懸濁し、2 時間攪拌後濾過する。このようにして条件付与された鉱物試料を洗浄するために、濾液と同じ pH に調節された蒸留水 50 ml 中にこれを懸濁し、10 分間攪拌後濾過する。その後、試料は無水  $CaCl_2$  を乾燥剤とした真空デシケータ中でよく乾燥させ、供試試料とした。赤外線吸収スペクトル測定は、KBr 錠剤法で行なった。

使用した試薬はすべて試薬特級である。ただし、NaOH は一級試薬を、MIBC は浮選用試薬を用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 自然 pH における塩類鉱物の浮遊性

捕収剤の添加量が各鉱物の浮遊率に及ぼす影響について検討を行なった。自然 pH において、NaOH 濃度を变化させた場合の各鉱物の浮遊率を Fig. 2 に示した。浮選 pH は図中に示されている。方解石の場合を除き、いずれも浮選 pH は中性領域であった。NaOH 濃度が増加することもない、各鉱物とも浮遊率が上昇する傾向がみられた。今、90% の浮遊率を得るのに必要な NaOH 濃度をみると、螢石は  $4.2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 、菱マンガン鉱は  $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 、重晶石は  $1.9 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 、灰重石は  $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 、方解石は  $7.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  であり、螢石 < 菱マンガン鉱 < 重晶石 < 灰重石 < 方解石の順序に高い NaOH 濃度を必要とする。

著者らは前にイオン平衡論の立場より、鉱物と平衡にある水溶液中での各化学種活動度と pH

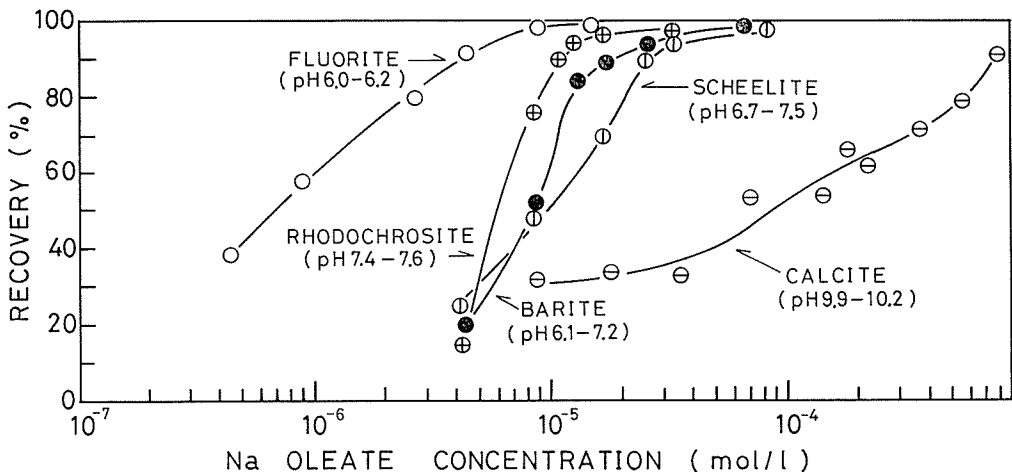


Fig. 2. Flotation recovery of salt-type minerals as a function of sodium oleate concentration.

との関係を求めて報告したが<sup>16,17,18)</sup>、その結果によれば、鉱物と平衡にある水溶液中での各鉱物構成陽イオンの活動度は次のようになる。

$$\text{螢石: } [\text{Ca}^{++}] = 10^{-3.46} \quad (\text{pH } 6.0 \sim 6.2)$$

$$\text{菱マンガン鉱: } [\text{Mn}^{++}] = 10^{-3.43} \quad (\text{pH } 7.5)$$

$$\text{重晶石: } [\text{Ba}^{++}] = 10^{-4.41} \quad (\text{pH } 6.1 \sim 7.2)$$

$$\text{灰重石}^{\text{註1)}: } [\text{Ca}^{++}] = 10^{-6.05} \quad (\text{pH } 6.7 \sim 7.5)$$

$$\text{方解石: } [\text{Ca}^{++}] = 10^{-3.90} \quad (\text{pH } 9.95)$$

$\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  のような金属イオンは、水溶液中でオレイン酸イオンと反応してオレイン酸金属塩を容易に生成することが知られており、その溶解度積は<sup>19)</sup>、オレイン酸カルシウム  $10^{-12.4}$ 、オレイン酸マンガン  $10^{-12.3}$ 、オレイン酸バリウム  $10^{-11.9}$  である。この溶解度積と、鉱物と平衡にある水溶液中での鉱物構成陽イオンの活動度を用いることにより、液相においてオレイン酸金属塩が生成され始める時の NaOl 活動度を求めることができる。その NaOl 活動度は、螢石  $10^{-4.47}$ 、菱マンガン鉱  $10^{-4.44}$ 、重晶石  $10^{-3.75}$ 、灰重石  $10^{-3.18}$ 、方解石  $10^{-4.25}$  である。前述のように、90%の浮遊率を得るのに必要とした NaOl 濃度は、方解石の場合を除き、これらの値よりも遙かに低い値を示している。一方、方解石のそれは、遙かに高い値を示しているため、この場合、液相反応によるオレイン酸カルシウムの生成に基づく NaOl の消費が考えられる。それ故、方解石の場合、他の鉱物との単純な比較は困難と考えられる。そこで方解石を除いて考えると、液相中でオレイン酸金属塩が生成され始める時の NaOl 濃度は、螢石 < 菱マンガン鉱 < 重晶石 < 灰重石の順に増大し、この順序は90%の浮遊率を得るのに必要とした NaOl 濃度の順序とよく一致しており、両者の間により相関が認められる。

### 3.2 螢石の浮遊性に及ぼす pH の影響

NaOl の添加量を 20 mg/l ( $6.57 \times 10^{-5}$  mol/l) と一定にして、HCl および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  をそれぞれ用いて pH 調節した場合の螢石の浮遊率を Fig. 3 に示した。いずれの場合も螢石は低い pH 領域で浮遊しなくなるが、螢石がよく浮遊する pH 領域は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  より HCl を用いた場合の方が広がるのが認められた。NaOl は水溶液中でイオン化し、 $\text{H}^+$  と反応して次のような平衡を保つと考えられる<sup>19)註2)</sup>。

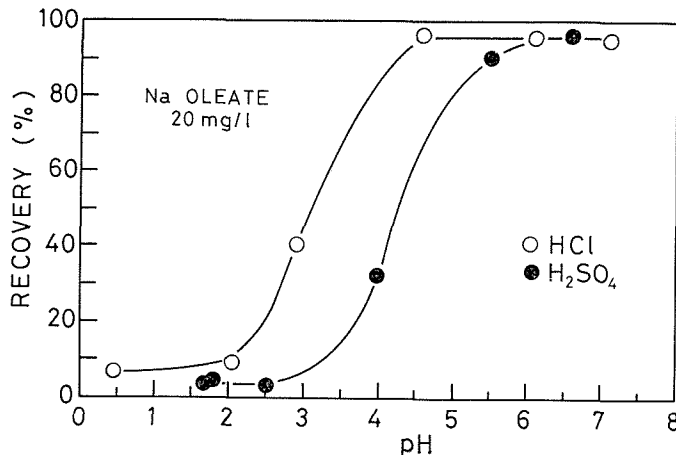


Fig. 3. Effect of HCl and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on flotation of fluorite.

註 1) タングステン酸塩がイソポリ陰イオンを生成する反応を無視して計算した値である。

註 2) (1) 式に示した平衡以外に、2量体、酸性石鹼などが生成される平衡があるが<sup>20)</sup>、ここでは無視した。



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OI}^-]}{[\text{HOI}]} = 10^{-4.7}$$

ここで HOI, OI<sup>-</sup> はそれぞれオレイン酸, オレイン酸イオンを表わす。(1) 式より明らかなように, 強酸性領域においてオレイン酸化学種はオレイン酸として存在する。このように強酸性領域においては, 添加した NaOI が大部分オレイン酸の形で存在するため, 螢石が浮遊しなくなるものと考えられる。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いて pH 調節を行なった場合には, この作用に加えて SO<sub>4</sub><sup>-</sup> が螢石表面に吸着し, オレイン酸イオンの吸着を妨害するため, HCl を用いた場合より高い pH 領域から螢石の浮遊率が低下するものと考えられる。このことは, 次のような実験結果からも明らかであろう。Bahr らは<sup>2)</sup>, 酸性水溶液中での螢石に対する NaOI の吸着量について検討し, 化学吸着に基づく吸着量は, 同一 pH において H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中より HCl 水溶液中の方が多いことを確かめている。Peck らは<sup>1)</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> が螢石に対するオレイン酸イオンの吸着に及ぼす影響について検討し, これらのイオンの添加によりオレイン酸イオンの化学吸着は抑制されること, およびその影響の強さは F<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> の順序であることを報告している。また Dobiás は<sup>21)</sup>, ゼータ電位測定結果に基づき, 螢石表面に SO<sub>4</sub><sup>-</sup> が特異吸着することを報告している。

NaOI の添加量を 20 mg/l と一定にして, NaOH および Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> をそれぞれ用いて pH 調節した場合の螢石の浮遊率を Fig. 4 に示した。いずれの場合も高い pH 領域で螢石は抑制されるが, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いて pH 調節した場合の方が NaOH を用いた場合より低い pH で浮遊率が低下し始めた。

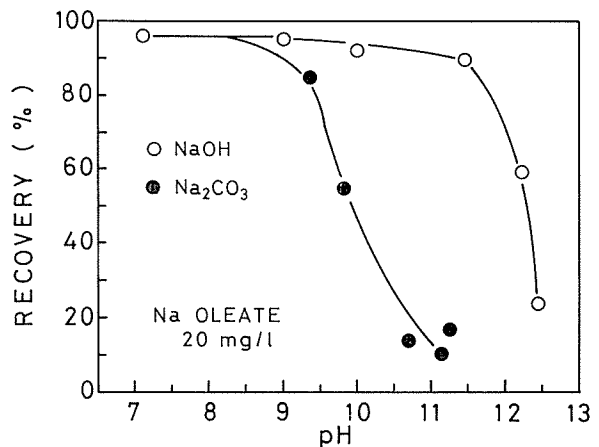


Fig. 4. Effect of NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on flotation of fluorite.

Bahr らは<sup>2)</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液中で螢石から溶解してくる全 Ca 濃度と全 F 濃度を CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の関数として求めている。しかし, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加した場合には, その添加量に応じて液相の pH が上昇するから, CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の影響とともに OH<sup>-</sup> 濃度の影響も考慮する必要がある。そこで螢石を Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液に懸濁し, pH と CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の関係を求め, その値とともに Bahr らの結果を Fig. 5 に示した。前に著者らは<sup>19)</sup>, KOH 水溶液中で螢石から溶解してくる全 Ca 濃度と全 F 濃度を pH の関数として求め, アルカリ性領域中では螢石表面の F<sup>-</sup> と液相中の OH<sup>-</sup> との間でイオン交換反応が起きていることを示唆したが, 比較のためにその結果も Fig. 5 に示した。同図より CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の変化にともなう全 F 溶出量の変化は, OH<sup>-</sup> 濃度の変化によるものよりも遙かに大きいものであることが理解される。

1 × 10<sup>-3</sup> mol/l の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液中で 2 時間条件付与した螢石, および単独の螢石と CaCO<sub>3</sub> の赤外線吸収スペクトルを Fig. 6 に示した。CaCO<sub>3</sub> には, 波数 1420 cm<sup>-1</sup> に最大のピークをもつ大きな吸収がある。一方, 螢石はこの波数領域において顕著な吸収を示さないが, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液中で条件付与された試料については波数 1420~1400 cm<sup>-1</sup> に最大のピークをもつ吸収が認められる。この吸収は, 螢石表面に生成した CaCO<sub>3</sub> の吸収と考えられる。Bahr ら<sup>2)</sup>も, Na<sub>2</sub>

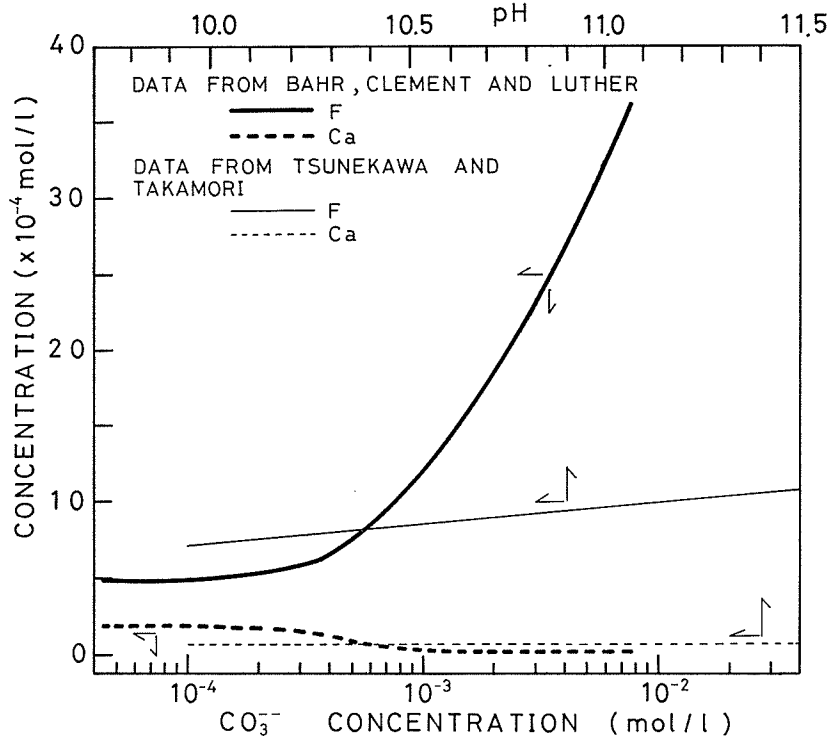


Fig. 5. Influence of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and KOH on fluorite in water.  
 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Data from Bahr et al.  
 KOH: Data from Tsunekawa et al.

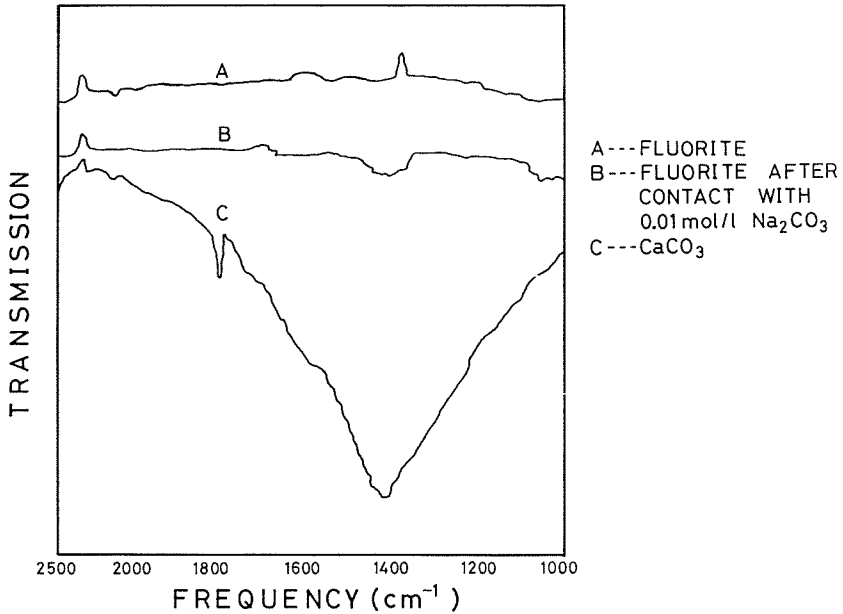


Fig. 6. Infrared spectra.

CO<sub>2</sub> 水溶液中で処理された螢石試料について赤外線吸収スペクトル法と X 線回折法により検討を行ない、螢石表面に CaCO<sub>3</sub> が生成されることを報告している。

NaOH を用いた場合、Fig. 4 にみられるように、強アルカリ性領域で螢石が浮遊しなくなるのは、螢石表面において、表面の  $F^-$  と液相中の  $OH^-$  とのイオン交換反応により  $OH^-$  の吸着が起こり<sup>2,10)</sup>、そのためオレイン酸イオンの吸着が妨げられることによるものと考えられる。NaOH より  $Na_2CO_3$  を用いて pH 調節した場合の方が、より低い pH で螢石の浮遊率が低下し始めるのは、上述のように  $CO_3^{2-}$  が螢石の表面性状に大きな影響を及ぼすことによるものと考えられる。

### 3.3 灰重石、重晶石、菱マンガン鉱および方解石の浮遊性に及ぼす pH の影響

前節において、pH が螢石の浮遊性に及ぼす影響について検討したところ、螢石の浮遊性は、pH によって影響されるばかりでなく、pH 調節剤の種類によっても影響を受けることが明らかになった。そこで以下の実験では、pH 調節はすべて  $HClO_4$  と  $KOH$  を用いて行なった。

NaOl 添加量を 20 mg/l と一定にして、pH を変化させた場合の灰重石の浮遊率を Fig. 7 に示した。灰重石は pH 6 以下の酸性領域ではほとんど浮遊しないが、pH 6 から 7 にかけて浮遊率が急激に上昇し、pH 7~10 の範囲ではよく浮遊した。pH 10 以上になると pH の上昇とともに浮遊率は低下した。酸性領域で灰重石が浮遊しないのは、前述のように NaOl が pH の低い領域では大部分オレイン酸として存在し、捕収剤として有効に作用しないためと考えられる。Atademir らは<sup>22)</sup>、アルカリ性領域において灰重石表面の  $WO_4^{2-}$  と液相中の  $OH^-$  とのイオン交換反応により灰重石表面への  $OH^-$  の吸着が起こること、さらにこのイオン交換反応によらない  $OH^-$  の吸着も起こることを報告している。これら灰重石表面への  $OH^-$  の吸着のために、アルカリ性領域におけるオレイン酸イオンの吸着は妨げられるようになり、その結果、pH 10 以上の領域では、pH の上昇とともに灰重石の浮遊率が低下するものと考えられる。

NaOl 添加量を 20 mg/l と一定にして、pH を変化させた場合の重晶石の浮遊率を Fig. 8 に示した。重晶石は pH 5 以下の酸性領域ではあまり浮遊しないが、

pH が上昇するにつれ浮遊率も上昇し、pH 7 以上の領域では 90% 以上の浮遊率が得られた。酸性領域であまり重晶石が浮遊しないのは、螢石や灰重石の場合と同様に、NaOl がこの領域では大部分オレイン酸として存在し、捕収剤として有効に作用をしないためと考えられる。螢石や灰

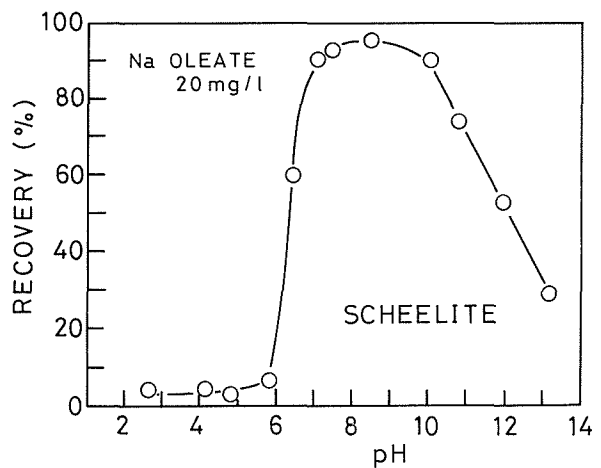


Fig. 7. Flotation recovery of scheelite as a function of pH.

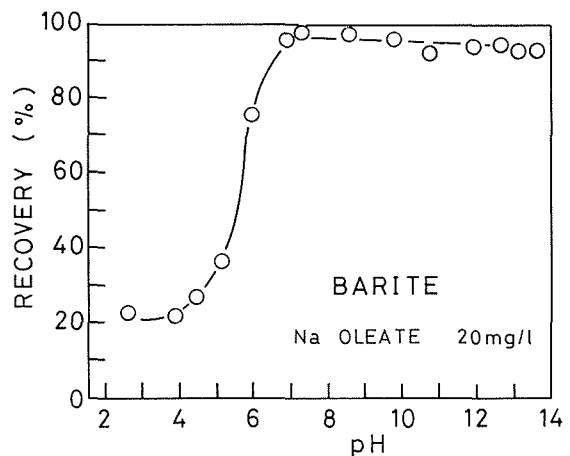


Fig. 8. Flotation recovery of barite as a function of pH.



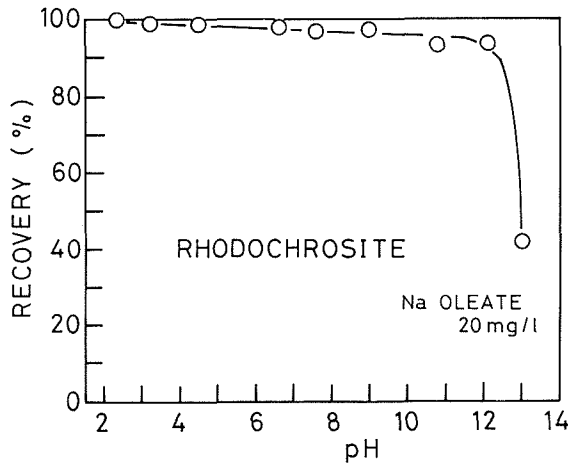


Fig. 9. Flotation recovery of rhodochrosite as a function of pH.

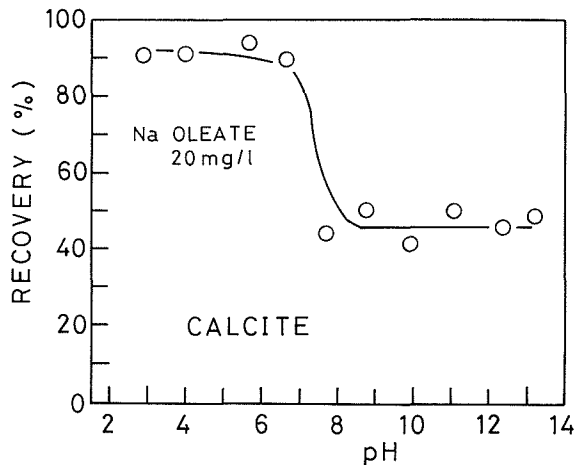


Fig. 10. Flotation recovery of calcite as a function of pH.

重石の場合と異なり、アルカリ性領域での浮遊率の低下はみられなかった。このことから、アルカリ性領域における重晶石表面へのオレイン酸イオンの吸着は、螢石、灰重石などと比べて、 $\text{OH}^-$  による影響を受けにくいことが理解される。

NaOl 添加量を 20 mg/l と一定にして、pH を変化させた場合の菱マンガン鉱の浮遊率を Fig. 9 に、方解石の浮遊率を Fig. 10 にそれぞれ示した。菱マンガン鉱は、pH 12 以上の強アルカリ性領域を除いて広い pH 範囲にわたりよく浮遊した。方解石は pH 7 以下の酸性領域ではよく浮遊するが、液相中に  $\text{CO}_3^{2-}$  濃度が増加し始める pH 8 以上のアルカリ性領域ではあまり浮遊しなかった。菱マンガン鉱、方解石はともに酸性領域でよく浮遊しているが、この原因については不明な点が多く、今後さらに検討を行なう必要がある。ただ、Predali は<sup>23)</sup>、酸性領域においてオレイン酸化学種が大部分オレイン酸として存在しているにもかかわらず、方解石表面の陽イオンと捕収剤陰イオンとからなる錯体化合物が生成され、存在することができることを報告している。

#### 3.4 螢石—方解石の浮選分離に及ぼすデンプンの影響

前節までに、各塩類鉱物が単独で存在する場合の浮遊性について述べてきたが、実操業におい

ではこれらの鉱物間の相互分離が重要な問題になってくる。特に、螢石と方解石の浮選分離は困難なものひとつとされている。そこで、方解石の抑制剤としてデンプンを用い、石鹼浮選による螢石と方解石の分離についてその可能性を検討した。

NaOl の添加量を 40 mg/l と一定にして、デンプンの添加量を種々変化させて浮選を行なった。その結果を Fig. 11 に示した。浮選実験はカラム型浮選セルを用いて、自然 pH で行なった。デンプンを添加しない時、螢石、方解石ともによく浮遊するが、デンプンの添加量が増加するにともない、方解石の方が優先的に抑制され、デンプンの添加量が 1.5 mg/l の時、方解石はほとんど浮遊しなくなった。さらにデンプンの添加量を増すと、螢石も抑制され、デンプン添加量 2.0 mg/l では螢石、方解石ともにほとんど浮遊しなくなった。Fig. 11 より、デンプン添加量は 1.5 mg/l が最適であると考えられる。

次に、デンプン添加量を 1.5 mg/l と一定にして、NaOl 添加量を種々変化させて浮選を行なった場合の結果を Fig. 12 に示した。NaOl 添加量が 20 mg/l の時、螢石、方解石ともにほとんど浮遊しなかったが、NaOl 添加量の増加にともない、螢石の方が優先的に浮遊してきた。NaOl 添加量が過剰になると、方解石のフロースへの迷い込み量がやや増える傾向が認められるが、Fig. 11, 12 より、適当なデンプンおよび NaOl 添加量で浮選を行なうことにより、螢石と方解石の浮選分離が可能であると考えられる。

#### 4. ま と め

捕収剤として NaOl を用いて、螢石、重晶石、方解石、菱マンガン鉱、灰重石を対象に塩類鉱物の石鹼浮選に関する基礎的な研究を行なった。

自然 pH において方解石を除く各鉱物の浮遊性について検討を行なったところ、十分な浮遊率を得るのに必要な最小 NaOl 濃度と、イオン平衡論の立場から推測される液相中でオレイン酸金属塩を生成するのに必要な限界 NaOl 濃度との間により相関関係が認められた。この場合、前者は後者より遙かに低い値であった。

酸性領域における螢石の浮遊性は、HCl より H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いて pH 調節した場合の方がその

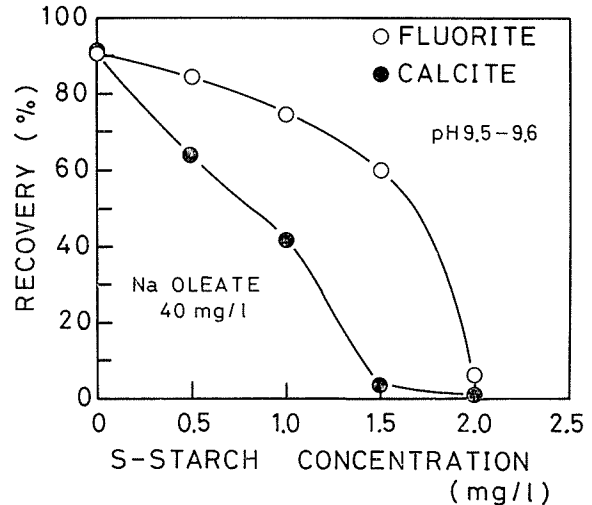


Fig. 11. Effect of soluble starch concentration on flotation of fluorite-calcite mixture.

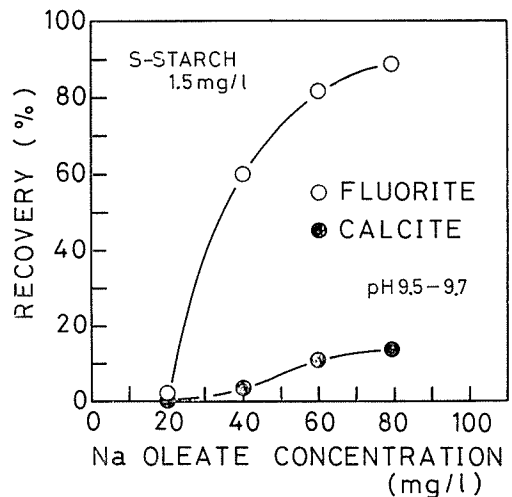


Fig. 12. Effect of sodium oleate concentration on flotation of fluorite-calcite mixture.

浮遊領域が狭くなった。また、アルカリ性領域における螢石の浮遊性は、NaOH より  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いて pH 調節した場合の方が、より低い pH で螢石の浮遊率が低下し始めた。このことは、酸性領域においては  $\text{SO}_4^{2-}$  が、またアルカリ性領域においては  $\text{CO}_3^{2-}$  が螢石の表面性状に大きな影響を及ぼすことに基づくものである。また、pH がその他の塩類鉱物の浮遊率に及ぼす影響について検討し、各鉱物の浮選特性を明らかにした。

螢石一方解石の優先浮選におけるデンプンの効果について検討を行なった。その結果、適当なデンプンおよび NaOl 添加量で浮選を行なうことにより、螢石を優先的に浮遊させることができ、螢石一方解石の浮選分離が可能であることを示した。

### 参 考 文 献

- 1) A. S. Peck and M. E. Wadsworth: 7th Int. Mineral Process. Congr., New York, (1964), Gordon and Breach, Vol. 1, 259-267.
- 2) A. Bahr, M. Clement and H. Luther: *Erzmetall*, 21 (1968), 1-8, 63-67.
- 3) M. C. Fuerstenau and J. D. Miller: *Trans. AIME*, 238 (1967), 153-160.
- 4) J. Szczypa, St. Chibowski and K. Kuspit: *Trans. IMM*, 88 (1979), C 11-13.
- 5) 水庭哲夫・堀田祐邦・下飯坂潤三: *日本鉱業会誌*, 95 (1979), 149-153.
- 6) 水庭哲夫・堀田祐邦・松岡 功: *日本鉱業会誌*, 95 (1979), 405-410.
- 7) T. Takamori, T. Hirajima and M. Tsunekawa: "Fine Particles Processing", P. Somasundaran, ed., (1980), Chap. 76, 1506-1523, AIME, New York.
- 8) A. A. Yousef and T. A. Bibawy: *Tenside Detergents*, 13 (1976), 316-321.
- 9) P. Somasundaran: *J. Colloid and Interface Sci.*, 31 (1969), 557-565.
- 10) V. M. Lovell, L. A. Goold and N. P. Finkelstein: *Int. J. Miner. Process.*, 1 (1974), 183-192.
- 11) K. L. Sutherland and I. W. Wark: "Principles of Flotation", (1955), 387, Aust. Inst. Min. Met., Melbourne.
- 12) A. M. Gaudin: "Flotation", 2nd ed., (1957), 509-511, McGraw-Hill Book Co., New York.
- 13) H. S. Hanna and P. Somasundaran: "Flotation", M. C. Fuerstenau, ed., (1976), 197-272, AIME, New York.
- 14) M. Chiani and P. Massacci: *Ind. Mineraria*, 18 (1967), 431-438.
- 15) H. S. Hanna: "Recent Advances in Science and Technology", A. Bishay, ed., Vol. 1, (1974), 365-374, Plenum, New York.
- 16) 恒川昌美・高森隆勝: *日本鉱業会誌*, 94 (1978), 163-168.
- 17) 恒川昌美・高森隆勝: *日本鉱業会誌*, 投稿中.
- 18) 恒川昌美・高森隆勝・針原良治: *日本鉱業会誌*, 93 (1977), 495-499.
- 19) C. Du Rietz: "Progress in Mineral Dressing", (1957), 417-433, Almquist and Wiksell, Stockholm.
- 20) P. Somasundaran and K. P. Ananthapadmanabhan: "Solution Chemistry of Surfactants", K. L. Mittal, ed., (1979), Vol. 2, 777-800, Plenum, New York.
- 21) B. Dobiás: *Erzmetall*, 21 (1968), 275-281.
- 22) M. R. Atademir, J. A. Kitchener and H. L. Shergold: *J. Colloid and Interface Sci.*, 71 (1979), 466-476.
- 23) M. S. Smani, P. Blazy and J. M. Cases: *Trans. AIME*, 258 (1975), 176-180.