



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI FÖLDTUDOMÁNYI KAR
Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet



Pátkai flotálás kiértékelésének néhány szegmense

OTDK dolgozat

Készítette:

Budavári Bettina

Környezetmérnök MSc szakos hallgató

Konzulensek:

Dr. Bokányi Ljudmilla *egyetemi docens*

Dr. Máдай Ferenc *egyetemi docens*

dr. Mádainé Üveges Valéria *tanársegéd*

Bruncszlik Anita *doktorantusz*

Miskolc, 2014.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. A kritikus nyersanyagok	2
2.1. A fluorit	3
3. A flotálás	5
3.1. A fluorit kinyerésére irányuló flotációs szakirodalom bemutatása	7
4. Fluorit gyors meghatározása optikai mikroszkópos módszerrel	10
4.1. Fluoreszcencia	10
4.2. Számítógépes képelemzés	11
5. A pátkai bányameddővel végzett flotációs kísérletek bemutatása	13
5.1. Az alapflotációs kísérletek bemutatása	13
5.2. A tisztító flotálásnál használt vízüveg nyomóreagens optimális adagolásának meghatározása	14
5.3. A tisztító flotálás eredményeinek kiértékelése optikai mikroszkópos módszerrel	18
6. A fluoritos termékek optikai mikroszkópos meghatározási módszerének továbbfejlesztése	24
6.1. A flotálási termékek röntgen diffrakciós elemzése	24
6.2. Diszkriminációs szintek beállítása szürke képen	26
6.3. A képelemzés eredményeinek bemutatása	30
7. Összefoglalás	42
8. Irodalomjegyzék	43

1. Bevezetés

Az Európai Unió az EU SECC (2008)2741 számú kommunikációjában mutatott irányt arra vonatkozóan, hogy az Európai Unió országaiban újra kell indítani a stratégiai fontosságú ásványi nyersanyag készletek felmérését, feltárását és értékelését. A stratégiai alapidokumentum megszületése után kezdődő munka egyik jelentős eredménye az a jelentés, amelyet az EU Bizottság mellett szerveződött Raw Materials Group adott ki 2010-ben. A jelentés a várható ipari igények és a lehetséges beszerzési források szerint rangsorolva 14 olyan nyersanyagfajtát nevez meg, amelyekből 2030-ra Európa jelentős mértékben behozatalra szorulhat majd a jelenlegi kitermelési ütem mellett, ezáltal az Unió számára komoly kockázatot jelentenek. Ezeket összefoglaló néven kritikus nyersanyagoknak nevezzük. Ezeknek a nyersanyagoknak a vizsgálatára összpontosít a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar CriticEl – TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0005 kutatási projektje.

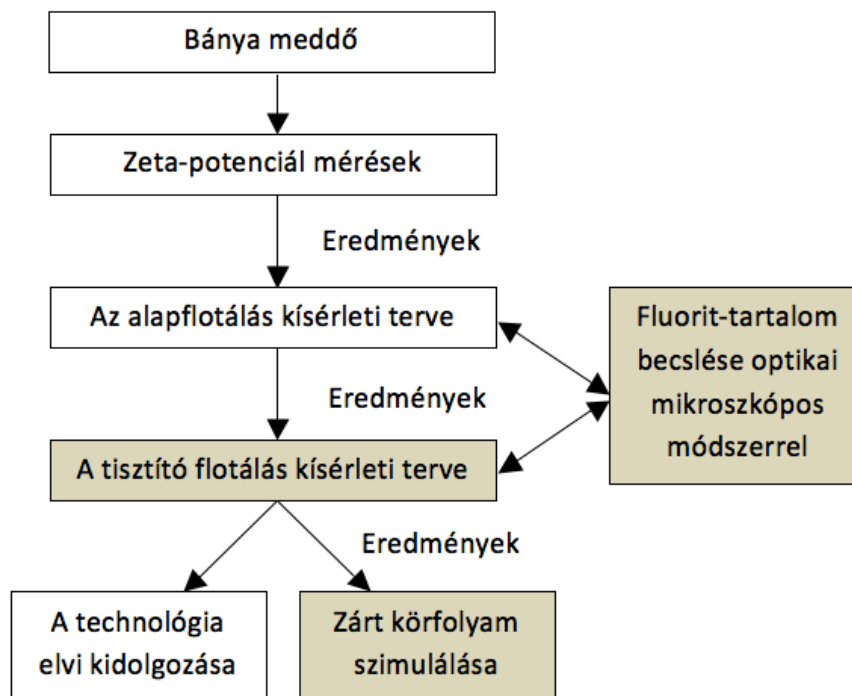
A CriticEl projekt keretein belül vizsgált egyik kritikus nyersanyag a fluor tartalmú fluorit, amelynek bányászata és feldolgozása hazánkban a Velencei Hegység területén korábban évtizedeken keresztül folyt. A kitermelés és feldolgozás során keletkezett számottevő mennyiségű bányászati, illetve flotációs meddő vizsgálata a hazai fluorit hasznosításának egyik fő lehetősége.

A fluorit kinyerésére Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetében a Reakciótechnika J kutatási modul munkájába bekapcsolódva, vizsgáltam, egy részt, atisztító flotálás körülményeit a Pátkáról származó bánya-meddőből. Másrészt, a fluorit-tartalom gyors meghatározására alkalmas optikai, UV-fényben történő mikroszkópos módszer továbbfejlesztésével is megpróbálkoztam. Azonban ezt a lépést sok egyéb kutatási fázis előzte meg. A feladataim elhelyezését a pátkai kutatásban az 1. ábra szemlélteti, amelyen a kutatási feladataimat szürke színnel emeltem ki.

A tisztító flotálás körülményeinek meghatározása kapcsán meghatároztam a vízüveg nyomóreagens optimális fajlagos adagolását. A kísérletek befejezése után a termékek fluorit tartalmát optikai mikroszkóp segítségével és ImageJ képelemző programmal állapítottam meg. Azonban a képfeldolgozás során abba a problémába ütköztem, hogy a bináris képpé alakítás előtt a diszkriminációs szintek különböző módon való beállításaival nagyon eltérő

eredményeket kaphatok. Ezért a dolgozatomban arra is szerettem volna választ találni, hogy ezeknek a diszkriminációs szinteknek a beállításainak változtatásával hogyan pontosíthatók a mérések eredményei.

1. ábra: A fluorit kutatásának folyamatábrája



2. A kritikus nyersanyagok

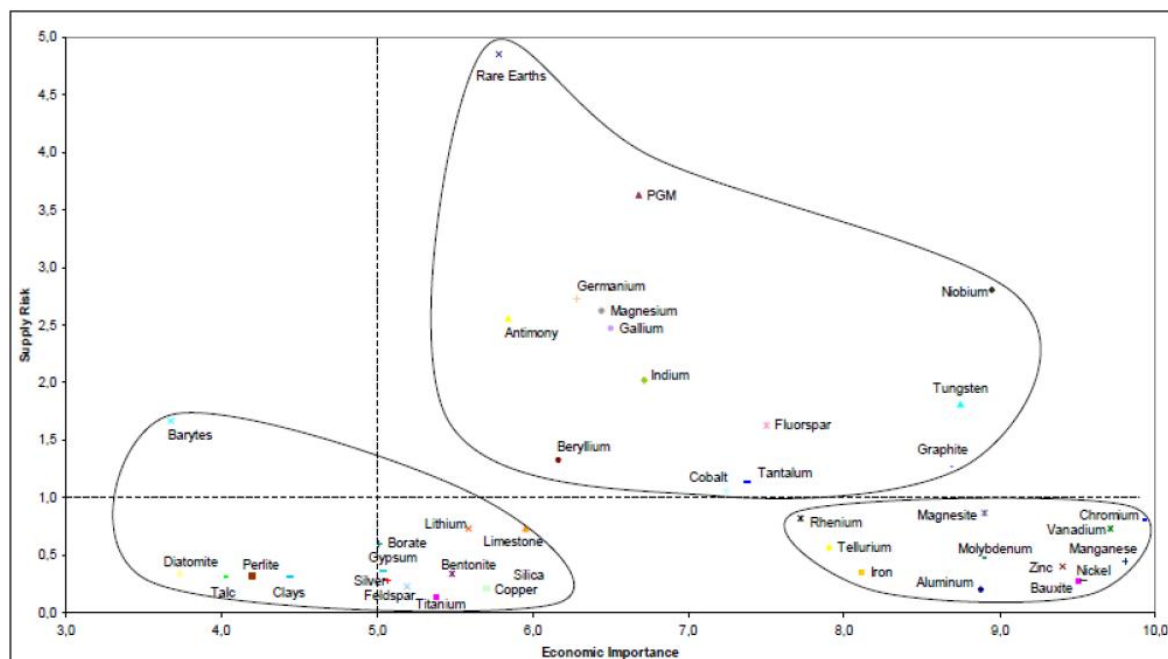
A gazdaság hatékony működéséhez nélkülözhetetlenek a nyersanyagok, hiszen alapvető fontosságúak a modern ipari tevékenységekben, infrastruktúrában, valamint a mindennapi életben használt termékekben. Ezekhez a nyersanyagokhoz való hozzáférés jelentős kihívássá vált az Európai Unió nagymértékben iparosodott országai számára, mivel több nyersanyagból is behozatalra szorulnak. Ennek okán az Unió 2008 novemberében elindította az „EU Raw Materials Initiative” stratégiát, hogy megfelelő lépéseket és intézkedéseket tudjanak hozni gazdaságuk zavartalan működéséhez. A stratégia az Európán kívüli keretfeltételek javítására és az Európán belüli újrahasznosítási lehetőségek kiépítésére, valamint erőforrások hatékonyságának javítására terjed ki.

A kezdeményezés célja egy kritikus – nem energetikai – nyersanyag lista létrehozása, mely a teljes Unió gazdaságának érdekeit képviseli. A folyamat segítése érdekében létrehoztak egy

Raw Materials Supply Group csoportot, amely egy módszert dolgozott ki arra vonatkozóan, melyek azok az elemek, amik földrajzi, geológiai és technológiai hozzáférhetőség, gazdasági jelentőség és környezeti kockázatok szempontjából kritikusak.

Az előbbieken említett kritikus módszertani számítások alapján kiválasztott 41 nyersanyagra vonatkozó eredményt az 1. ábrán láthatjuk. A vízszintes tengelyen a nyersanyagok gazdasági jelentősége, míg a függőleges tengelyen az ellátás kockázatának szempontjából vannak feltüntetve az elemek. A szaggatott vonalak jelölik azt a küszöbértéket, mely felett a nyersanyag kritikusnak számít. Ez az 2. ábra alapján a jobb felső tartományban szereplő 14 elem.

2. ábra Kritikus nyersanyagok (Forrás: [3])



2.1. A fluorit

Az korábban említett felmérések és elemzések eredményeképpen a kritikus elemek a következők: antimon, berillium, magnézium, kobalt, nióbbium, platina-csoport fémek, gallium, ritkaföldfémek, germánium, tantál, grafit, volfrám, fluorit (2. ábra). Ebben a fejezetben szeretném röviden bemutatni a dolgozatom központjában álló fluoritot.

A fluorit a halogenidek osztályába tartozó, köbös kristályrendszerű ásvány. Kristályai nagyon változatos termetűek, legtöbbször hexa- és oktaéderek. Hasadása kitűnő, törése egyenetlen, Mohs-féle keménysége 4-es, sűrűsége $3,18 \text{ kg/dm}^3$. Szinte minden színben megjelenik, de

általában halvány árnyalatban. Ezeket a változatos színeket a kristályrács hibái, kis mennyiségben jelenlévő radioaktív elemek, illetve más aktivátorok okozhatják. Nagy elterjedésű, változatos körülmények között megjelenik granitoidokban, pegmatitokban, magas hőmérsékletű pneumatolitos kiválásokban, hidrotermás-telérés ércesedésekben. Kisebb gyakorisággal megtalálható hévizes kiválásokban, karbonátos üledékes kőzetekben, sókőzetekben, illetve metamorfitekben. Legfontosabb kísérőásványai a kvarc, barit, kalcit, különböző foszfátok és szulfátok, szilikátok. Fontosabb Magyarországi lelőhelyei: Sukoró, Pákozd, Mórág, Nadap, Gyöngyösoroszi, Recsk, Pátka, Budapest, Budaörs, Keszeg(*Szakáll, 2011*).

A fluorit a fluor legfontosabb forrása. Manapság a nanotechnológia, az üvegipar, díszítőkö- és drágakőipar, a kohászat – mint folyósító, olvadáscsökkentő adalékanyag vas- és acélgyártásban, alumíniumkohászatban – valamint a vegyipar fluorsav és zománc előállítására használja fel. Hazánkban a fluorit kitermelése során keletkezett nagy mennyiségű bányászati- és flotációs meddő vizsgálata a fluorit hasznosításának egyik fő lehetősége.

3. A flotálás

Az ásványi nyersanyagok előkészítése alatt a jobban felhasználható, értékesebb terméket szolgáltatató mechanikai, fizikai és kémiai műveleteket értjük. Ahhoz, hogy minél jobb minőségű terméket kapjunk, el kell választani az ásványtól a kísérő ásványokat. A fluorit hasznosítás céljából a korábbi kutatások alapján a fluorit a legeredményesebb dúsítási eljárás, a folyamatot azonban célszerű, ha megelőzi egy fizikai sajátságokon alapuló szétválasztás, elődúsítás.

„A flotálás az ásványok felületi adhéziós sajátságainak eltérésén alapuló dúsítási eljárás, amely a különböző ásványok felületének a levegőhöz és vízhez való eltérő tapadásán alapul (*Dr. Bokányi, 2013*).” A szilárd szemcsék felületén való megtapadást a megfelelő reagensek hozzáadásával lehet módosítani – fokozni vagy mérsékelni – illetve az ellenkező irányba is tudjuk fordítani. A flotálás során a cellában lévő zagyot légbuborékokkal diszpergálják, aminek következtében a hidrofób ásványszemcsék a buborékokhoz tapadnak és a zagy felszínén kialakuló – habképző reagensekkel stabilizált – habba gyűlnek, míg a hidrofíl ásványszemcsék a zagyban diszpergálva maradnak (*Dr. Bokányi, 2013*).

A flotálás manapság a legáltalánosabban alkalmazott dúsítási eljárás. Egyik legnagyobb előnye a többi eljáráshoz képest az igen finomra őrölt ércekre való alkalmazhatósága. Emellett másik nagy előnye, hogy az ásványok felületi adhéziós tulajdonságai – amelyek alapján a flotálás az egyes ásványfajtákat egymástól elválasztja – kis mennyiségű organikus és/vagy anorganikus vegyszerekkel tetszés szerint megváltoztathatók.

A flotálás során használt reagensek lehetnek:

- **Habképző reagensek**

A leggyakoribb habképző reagensek a víz felületi feszültségét csökkentő, a víz-levegő fázishatáron irányítva adszorbeálódó, heteropoláros organikus anyagok, melyek az oldat felszínén lévő habot tartóssá teszik, valamint az oldat belsejében érintkező buborékok nem egyesülnek nagyobb buborékokká. A habképződés mértéke a reagens mennyiségének növelésével kezdetben nő, azonban egy kritikus koncentráció túllépése után csökken és zéró lesz, ha az oldat telítődik a felületaktív anyaggal.

Leggyakoribb habképző reagensek vízben gyengén oldódó heteropoláros szénhidrogének (pl.: fenol származékok, magasabb alkoholok) (Dr. Bokányi, 2013).

- **Gyűjtőreagensek**

A gyűjtőreagensek feladata a kiflotálandó anyagokat megfelelő nagyságú határszöggel ellátni. Ezek olyan szerves vegyületek, amelyek az úsztatandó ásványszemcséknek a légbuborékokhoz való tapadását intenzifikálja. A gyűjtőreagensek általában a vízben kellő mértékben oldódó organikus savak, bázisok vagy sók, tehát elektrolitok, amelyek ionjai irányítva, a poláros gyökükkel specifikusan kapcsolódnak egyes ásványok felületéhez. Legelterjedtebbek az anionos és kationos gyűjtők, de használhatnak még nem poláros vegyületeket (petróleum, Diesel-olaj, szén- és fakátrány stb.) is (Dr. Bokányi, 2013).

- **Módosító reagensek**

A módosító reagensek (nyomóreagensek, aktiváló reagensek) többnyire anorganikus vegyületek, amelyekkel a gyűjtőreagensek szelektivitását, a szétválasztandó anyagok szeparálásának élességét lehet fokozni. Mielőtt a gyűjtőreagenst beadagolnánk, a flotálást zavaró ionokat el kell távolítani az oldatból, közömbösíteni kell, vagy ki kell ejteni őket. Nyomó reagensként anionos gyűjtők mellett különböző idegen anionok, kationos gyűjtők mellett pedig különböző kationok szerepelhetnek, amelyekkel a gyűjtőionnak versenyeznie kell az ásványfelületen való adszorpcióért. Az aktiváló reagensek az ásványok felületét teszik alkalmassá a gyűjtőreagens adszorpciójára. A nyomás és aktiválás mellett egyéb feladata is lehet a módosító reagensnek. A pH szabályozására a gyakorlatban rendszerint meszet, szódát, esetlegesen marónátront, kénsavat, illetve kénessavat adagolnak. A pH szabályozásával a H^+ és OH^- ionok, vagy egyéb, a flotálást előnyösen vagy hátrányosan befolyásoló ionok meghatározott koncentrációja érhető el (Dr. Bokányi, 2013).

A flotáló készülék rendszerint több sorba kapcsolt cellából áll. Mindegyik cella túlfolyásán átömlik a kiflotált ásványt tartalmazó hab, és a cellában visszamaradó „meddő” zagy a következő cellába kerül, így érhető el nagy fémtartalmú, tiszta koncentrátum és hasznos ásványt alig tartalmazó meddőtermék.

Nagyon fontos lépcsője a flotálási műveletnek az őrlési folyamat, ahol a határszemcsenagyságnak rögzítési történik. A flotálási művelet szabályozása a flotációs idő, a hőmérséklet, a zagysűrűség, a cellatípus és kapcsolódás, az agitálás és átlegevőztetés erősségének módosítása által történhet. Mivel a legelterjedtebb eljárás a fluorit dúsítására a

flotálás, sokan vizsgálták azt, hogy melyek a legmegfelelőbb körülmények az ásvány kinyerésére. A következőekben ezeket a kísérleteket szeretném bemutatni.

3.1. A fluorit kinyerésére irányuló flotációs szakirodalom bemutatása

Már az előző fejezetben említettem, hogy a fluorit kinyerésére a legeredményesebb dúsítási eljárás a flotálás. Azonban a flotálás különböző paramétereinek beállításával, azaz más-más reagensok adagolásával, eltérő pH beállításokkal és hőmérsékletekkel különféle fluorit kihozatalokat tudunk elérni. Következőekben ezeknek a paramétereknek változtatásán alapulva szeretnék bemutatni néhány olyan szakirodalmi példát, melyek a fluorit flotálásával foglalkoznak.

Az Új-Mexikóban elvégzett kísérletek célja az volt, hogy gyenge minőségű alapanyagból kereskedelmi minőségű terméket tudjanak előállítani. A vizsgált ércnek kezdetben 6-8 %-os fluorit tartalma volt, mely mellett a fő meddőanyag kvarc volt, kisebb mennyiségben fordult benne elő kalcit, pirit, plagioklász és földpát. A kísérletekhez használt technológia 1 alapflotálásból és 2 tisztító flotálásból állt. A flotálás kimenetelét eltérő hőmérséklet, pH viszonyok, és reagenskombinációk mellett vizsgálták. Az alapflotációt FA-2 gyűjtőreagenssel, 9-es pH-án (nátrium-karbonát hozzáadásával) és 40 °C-on, quebracho adagolásával végezték el. Az alapflotálás eredményeit (fluorit tartalom 46,2 %, kihozatal 88,4 %) használták összehasonlításként a kísérletek során, melyekből kettőt szeretnék kiemelni. A 105. számú kísérletben a hőmérsékletet 70 °C-ra emelték. Az összes kísérlet közül ekkor érték el a legmagasabb kihozataalt, azonban ekkor mérték a legalacsonyabb fluorit tartalmat. Ennek az a valószínűsíthető oka, hogy a megnövekedett hőmérsékleten a meddő ásványok flotálódásra való hajlama is megnőtt. A legjobb eredményeket a 106. számú kísérlet során kaptak, mely során a tisztítóflotálásnál a keverőlapátot alacsonyabb sebességgel forgatták (1500 rpm helyett 800 rpm). Ebben az esetben érték el a legmagasabb fluorit tartalmat (55,7 %) és 85,7 %-os kihozataalt, mely az alapflotálás kihozatalához képest csak egy minimális csökkenés (*Harris, 1987*).

Quiang Zhou és Shouci Lu a különböző karbonit tartalmú ércek flotálhatóságával foglalkozott. A kísérletek során savas nátrium-szilikátot (ASS) használtak mint módosító- és olajsavat, mint gyűjtőreagenst. A többlépcsős flotálással – ami egy alap és 4 tisztító lépésből állt – magas tisztaságú fluorit koncentrátumot (99 % CaF_2) sikerült kinyerni. Továbbá

megfigyelték ASS és az ásvány felületének kölcsönhatásait is. Kimutatták, hogy az ASS adszorbeálódott a kalcit felületén, ezáltal jelentősen gyengítve az olajsav megkötődését, míg a fluorit esetében alig befolyásolta azt. Annak eredménye, hogy az olajsav az ásványok felületéhez eltérő mértékben kötődik, az eljárással a karbonát-fluorit ércek jó szelektív flotációját lehet megvalósítani (*Zhou és Lu, 1992*).

Ge Yingyong és Que Xuanlan a fluorit és a hematit flotációjának mechanizmusát vizsgálta. A kísérletek során nátrium-naftén-szulfonátot (SNS) használtak gyűjtőreagensként, valamint vízüveget nyomóreagensként. A kutatások során összehasonlították az SNS-t olyan gyűjtőreagensekkel, mint például a nátrium-naftenát, oxidált paraffin szappan és a szulfásított olajsav. Az eredményekből kiderült, hogy az SNS az előbb felsorolt reagensnél jobbnak bizonyult és már az SNS 1×10^{-5} mol/l koncentrációban való adagolásakor 80,0 %-os fluorit és 8,1 %-os hematit kihozatalt értek el. Megfigyelték továbbá azt is, hogy az SNS kemisorpciója és adszorpciója a fluorit és a hematit felületén egyszerre megy végbe, ezért szükséges nyomóreagens (vízüveg) használata. A vízüveg jelenlétében az SNS adagolásával 6-os és 9,5-es pH között megfelelő kihozatalt tudtak elérni (*Yiongyonng és Xuenlan, 1995*).

Továbbiakban szeretném bemutatni Y. Zhang és S. Song által vizsgált kínai ércesedés flotálásának eredményeit, mely során gyűjtőreagensként továbbfejlesztett nátrium-naftenátot (GY-2), és foszfátra nyomóreagensként sóoldatos réz-szulfátot használtak. A kiindulási anyag ebben az esetben 2 mm alá őrölt, 60 % CaF_2 tartalom mellett kvarcot, földpátot, baritot, apatitot, kalcitot, kaolint és egyéb ásványokat tartalmazott. A flotálás több lépcsőben zajlott: az alapflotálási lépcsőt 6 tisztító flotálás követte. Az eljárás során különböző lépcsőkben adagolták a gyűjtőreagenst (GY-2), a vízüveget (szilikát ásványra nyomóreagens), a nátrium-karbonátot a pH beállítására (pH=9,5) és a sóoldatos réz-szulfátot. A GY-2 reagensről a kísérletek során kiderült, hogy hatékony gyűjtőreagens a fluorit flotálásánál alacsony hőmérsékleten. Ez jelentős gazdasági előnyöket jelenthet, mivel energiamegtakarítást érhetnek el vele, valamint használatával lecsökkenthető a reagensek költsége és növekedés tapasztalható a flotáció hatásfoka tekintetében is (*Zhang és Song, 2003*).

S. Song és társai egy mexikói fluorit előkészítőmű kihozatalának növelése érdekében végeztek vizsgálatokat. A kiinduló érc 85 %-ban tartalmazott fluoritot, emellett kvarcot és kalcitot. A technológia egy durvább flotációból és két-lépcsős tisztító flotációból áll, mellyel 70 %-os kihozatalt sikerült elérni. A flotáláshoz olajsav gyűjtőreagenst és quebracho nyomóreagenst használtak fel, valamint szódát a 9-es pH beállítására. A kísérletben vízüveget

és karboximetil cellulózt (CMC) használtak diszpergálószerként a heterokoaguláció megszüntetésére. A heterokoaguláció mechanizmusát annak lehet tulajdonítani, hogy vizes oldatban lévő fluorit/kvarc és kalcit/kvarc részecskék között vonzó erő lép fel a kialakult elektromos kettős rétegen, valamint taszító erő lép fel a fluorit/kalcit részecskék között. A használt diszpergálószer hatékonyan megszünteti a heterokoagulációt, ezáltal javítva a dúsítás hatásfokát. Megfigyelték, hogy CMC diszpergálószer alkalmazásával a fluorit kinyerése 72 %-ról 78,5 %-ra nőtt, míg a koncentráció kihozatal állandó maradt (S. Song és társai, 2006).

A szakirodalomi példákön látható, hogy mennyire fontos a megfelelő flotálási paraméterek beállítása. A későbbiekben szeretném bemutatni a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézete által elvégzett vizsgálatokat a fluorit kinyerésére vonatkozóan, azonban először szeretném ismertetni a fluorit tartalom meghatározásának módszerét. A flotálási eredmények gyors kiértékelésének egyik lehetséges módszere az optikai mikroszkópos vizsgálat, melynek alapját a fluorit fluoreszcens tulajdonsága szolgáltatja. A vizsgálat során a mintáról UV fényben készítünk képeket, melyeket számítógép segítségével elemzünk ki. Ezért a következő fejezetben szeretném ismertetni a számítógépes képelemzés alapjait.

4. Fluorit gyors meghatározása optikai mikroszkópos módszerrel

A flotációs termékek kvalitatív elemzése általában analitikai kémiai módszerek egyikével történik. Azonban sokszor, különösképpen a nagy számú flotációs kísérletek esetén, szükség van a flotációs termékek gyors minősítésére, az idő megtakarítása érdekében. A fluorit tartalom gyors meghatározásának egyik lehetősége az optikai mikroszkópos módszer. Ilyenkor a mikroszkóp segítségével UV fény alatt egy ömlesztett szemcsealmazatról készítünk képeket. A képek képelemző vizsgálata során a fluorit fluoreszcenciájának jelenségét használjuk fel, ezért először ezt szeretném röviden összefoglalni, majd bemutatni a számítógépes képelemzés alapjait.

4.1. Fluoreszcencia

A fluoreszcencia a lumineszkálás egyik formája. „A lumineszcencia a szilárd, folyékony vagy gáznemű anyagoknak azt a tulajdonságát jelöli, hogy valamilyen energia-felvételt követően, a gerjesztett állapotból fénysugárzással tér vissza az alapállapotba”(Pápay, 2006).Az anyag gerjesztése történhet fény, nagy energiájú elektronok, kémiai folyamatok közben felszabaduló energia, illetve vörös izzás alatti hőmérséklet hatására.

Fluoreszkálásról akkor beszélünk, ha az ásvány rácsszerkezetében egyes atomok a besugárzás hatására magasabb energiaszintű állapotba kerülnek. Ezen a szinten a másodperc töredékéig maradnak ($10^{-9} - 10^{-6}$ s), majd visszatérnek alapállapotba, miközben a megkötött energiát fluoreszkáló fény formájában adják le. A fluoreszkáló ásványok azért hajlamosak erre jelenségre, mivel állapotuk instabil, ami vagy a kristály szerkezetében nem szereplő elemi részecskék beépülésével, vagy egy hiányzó atom, ion hatására alakul ki.

A fluoreszcencia intenzitása több tényezőtől is függ. Ezek a szilárd állapotban: az anyag tisztaság foka, a szemcsenagyság, a gerjesztő fény intenzitása és hullámhossza. A legutóbb felsorolt kétindok miatt célszerű az összehasonlító vizsgálatokban állandó fényforrással és ugyanazokkal a szűrőkkel dolgozni (Vendel, 1959).

A fluoreszcenciát több módon is hasznosítják az ásványtanban: több ásványnál alkalmazzák beazonosításra (ultraibolya fényben keresik a szóban forgó ásványokat), illetve annak bizonyítására, hogy az adott ásvány kinyerése eredményes volt-e. Kísérleteim kiértékelésének alapja is ezen a jelenségen alapszik. Az optikai mikroszkóppal UV fény alkalmazása mellett

készített képeket ImageJ képelemző program segítségével fogom vizsgálni, ezért a következőekben szeretném ismertetni a számítógépes képelemzés alapjait.

4.2. Számítógépes képelemzés

Ebben a fejezetben a számítógépes képfeldolgozás és képelemzés alapjait szeretném bemutatni, hiszen kísérleteim eredményeinek igazolására ezeket használtam fel. Képfeldolgozás alkalmával a képek olyan átalakítását végezzük el, amikor a lényeges információkat a lényegtelenektől különválasztjuk. Ezekkel a módosításokkal lehet kiszűrni például az elektronmikroszkópos képeken a háttérzajt, vagy a felvételek készítése közben keletkezett elektromos zavarokat. A képelemzés során pedig a képeket számszerű adatokkal jellemezzük. A képelemzés egy összetett folyamat, amely a következő lépésekből áll:

1. A képek érzékelése és rögzítése.
2. A képek digitális feldolgozása, a lényeges információk kiemelése.
3. A képeken található – vizsgálni kívánt – jellegzetességek, vagy objektumok megkülönböztetése, a háttértől való elválasztása.
4. Bináris kép előállítása megfelelő diszkriminációs szint kiválasztásával.
5. A bináris képek átalakítása, a mérés előkészítése.
6. A mérés végrehajtása.
7. Az eredmények értelmezése (Gács, 2001).

A képfeldolgozás első lépéseként a méretarány meghatározása után a színes képet szürke képpé alakítom át. Ez az elnevezés arra utal, hogy a fekete-fehér intervallumon belül különböző szürkeségi szintek alkotják a képeket. Ez a módosítás nagyban leegyszerűsíti az elvégzendő matematikai műveleteket. Azonban digitális képek gyakran nem olyan minőségűek (elektromos zaj, szennyeződés jelenléte), hogy azon további átalakítás nélkül méréseket végezzünk. Ezért szükséges az, hogy a kép bizonyos tartományait kijelöljük, amelyeket azután számszerűen jellemezhetünk. Ezt folyamatot nevezzük bináris képpé alakításnak, és többnyire egy szürkeségi szint alatti, illetve feletti képpontok elkülönítését értjük alatta. Ez az ún. detektálás, amely nem más mint a kép figyelembe venni kívánt és az elhanyagolandó tartományainak elkülönítése. A detektálás során az egyes képpontokhoz 0 vagy 1 értéket rendelünk. Ez az átalakítás képelemzési folyamat egyik legegyszerűbb, mindazonáltal a legkritikusabb pontja: mivel ekkor történik a mérendő objektumok körvonalainak, határainak a kijelölése, ami szubjektivitást is hordoz. Azaz attól függően, hogy

a bináris képpé alakítás előtt milyen szűrkeségi szintnél jelöljük ki az objektumok határait eltérő eredményeket kaphatunk (Gács, 2001). A dolgozatomban ezért szeretném a fluorit képelemzése során megfelelő szűrkeségi szintek beállításával a mérési eredményeket pontosítani. A vizsgálatok során a 750 g/t fajlagos adagolású vízüveg nyomóreagensű mérési sorozatot használtam, mivel ebből a sorozatból három darab mintáról röntgen diffrakciós elemzés is készült.

A bináris képen azonban még további transzformációkat kell végezni, hogy tovább javítsuk a detektálás után kapott képet, így pontosabb eredményhez jussunk. Ilyen műveletek a bináris erózió és dilatació, melyek a képpontok eltávolítását illetve hozzáadását jelenti az objektumok határai mentén. Erodálás során az apróbb részecskék (például a detektált zaj) eltűnhetnek, míg a dilatació alkalmazásával az objektumok konkáv tartományai (apró lyukak) eltűnnek. Miután a mérendő objektumokat elválasztottuk a háttértől és bináris képpé változtattuk, valamint elvégeztük a megfelelő bináris átalakításokat akkor a képet a leoptimálisabb alakra hoztuk, hogy elvégezzük a mérést, azaz a képeket számszerű adatokkal jellemezzük. A flotálás képelemzése során ezen módosításokat és mérést végrehajtva megkaptam, hogy az adott képeken mekkora a fluorit szemcsék területhányada, amelyből már megközelíthető pontossággal következtethetünk a fluorit tartalomra (Gács, 2001).

A nem megfelelően beállított szűrkekép-átalakítás, detektálás vagy bináris transzformáció megbízhatatlan, hibás eredményekhez vezethet. A hiteles eredmények létrehozásához nem lehet felállítani általános szabályt. Azonban a dolgozatomban a képfeldolgozás során különböző beállítások használatakor kapott értékek alapján szeretném pontosítani a flotálás mérési eredményeit.

5. A pátkai bánya-meddővel végzett flotációs kísérletek bemutatása

A dolgozatomban leírt kísérletek elvégzéséhez a Pátkán található bányából kaptunk mintákat, melyeket a CriticEl projekt H-modulja szolgáltatott. A projekt keretein belül két területről vettek mintát: a flotációs meddőből és a bánya-meddőből. Abánya-meddő mintázást 2 szelvény mentén végezték, mind a kettőn 3-3 helyen. Ezt az elrendezést a 3. ábra szemlélteti. Minden helyről ásó és csákány segítségével 1 hordónyi mintát vettek, azonban a mintavétel előtt a felszínt és az alatta lévő 30-40 cm-t eltávolították és az alatt lévő anyagot helyezték a hordókba [8]. Az alapflotációs, valamint a tisztító flotációs kísérletek során ezekből a hordókból készített átlagmintákat használtuk fel.



3. ábra: A bányameddő mintavétele a két szelvény mentén [8]

5.1. Az alapflotációs kísérletek bemutatása

A folyamat kezdeteként bányameddő alap eljárástechnikai vizsgálata történt meg. Megállapítást nyert, hogy a fluorit durván 93%-a 125 μm alatt táródik fel. A megfelelő feltártsági viszonyok eléréséhez a mintát pofás és hengeres törőben aprították, majd golyós malomban nedvesen kíméletesen őrölték a feltárási szemcseméret eléréséhez. A minták fluorit-tartalma 1,5-4,2 % között volt. A fluoriton kívül legnagyobb mennyiségben kvarc, valamint különböző anyagásványok (kaolinit, illit), földpátok (albit, ortoklász), továbbá

ilmenit és galenit található a mintában. Ezt követően a könnyű ásványok nagy részét Knelson koncentrátor segítségével távolították el (Garai, 2013).

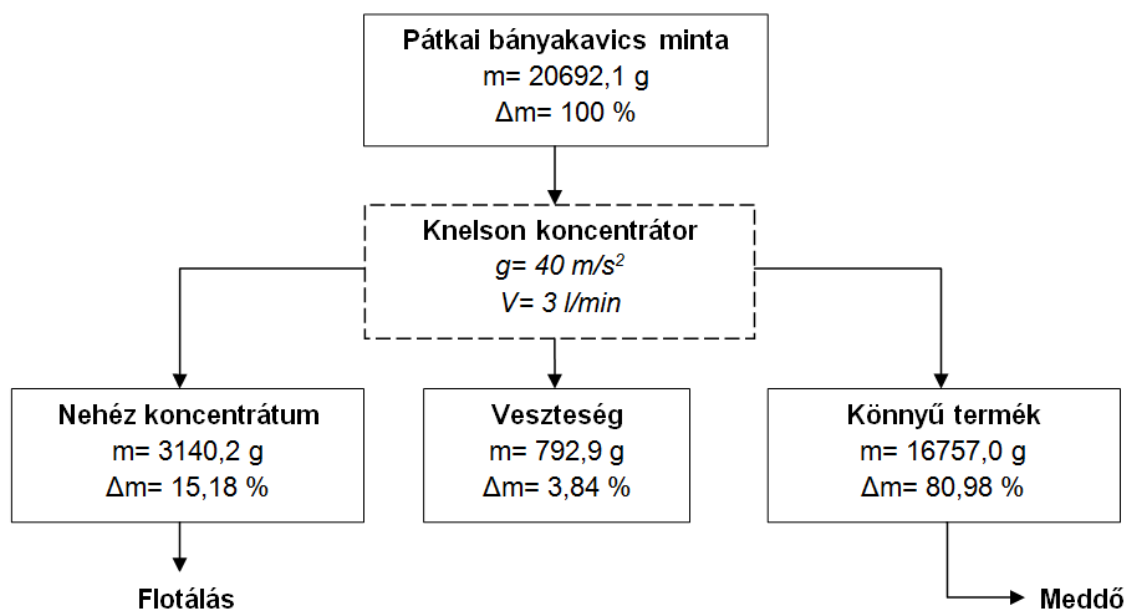
A fluorit és a legdominánsabb meddőásvány – a kvarc flotációs szétválasztásának megtervezéséhez meg kellett állapítani ezek felületi tulajdonságait eltérő pH-jú vizes közegben, gyűjtőreagensek, valamint nyomó- és gyűjtőreagensek jelenlétében. Ez a vizsgálat a zeta-potenciál mérések segítségével valósult meg. A vizsgálatok során megállapították a flotációs kísérletek elvégzéséhez szükséges megfelelő gyűjtő- és nyomóreagens, valamint a vizsgálandó pH tartományt. Az eredmények alapján a Flotinator SM 15 gyűjtő reagens bizonyult a legsikeresebbnek a 8 és 10-es pH közötti tartományban. Ezért az alapflotálási kísérleteket ezzel a reagenssel végezték el (Dr. Bokányi és társai, 2013). Az alapflotálást kétféle gyűjtőreagens fajlagos adagolással (200 g/t, 400 g/t) és három féle (8-9-9,5) pH érték mellett végezték el. A flotációs termékek fluorit-tartalmát optikai mikroszkóppal vizsgálták és ImageJ programmal elemezték ki. A kísérletek alapján a legmagasabb fluorit-kihozatalt – 99,4 %-ot – a 200 g/t gyűjtőreagens adagolásával, 9,5-es pH-n elvégzett kísérlet adta, ekkor a koncentrátum-habtermék fluorit- tartalma 12,8 %, a meddő-terméké pedig 0,02 % volt. Így az alapflotálás során ezekkel a beállításokkal dolgoztam (Garai, 2013). Az alapflotálás eljárás technikai célkitűzése a cél-alkotóban minél szegényebb meddő-termék előállítása, azaz a cél-alkotó minél nagyobb kihozatala a habtermékbe. Az alapflotálás koncentrátum-habtermék cél-alkotó tartalmának növeléséhez a tisztító flotálás, illetve flotálások szükségesek. A tisztító flotálások cellamaradékjai a közép-termékek, amelyeket visszavezetjük. Így szerveződik meg a flotációs zárt ciklus, amely segítségével a cél-termék jó minősége biztosítható, a mellett, hogy a cél-komponens meddő-termékbe való kihozatala minimális lesz.

5.2. A tisztító flotálásnál használt vízüveg nyomóreagens optimális adagolásának meghatározása

A tisztító flotálási kísérletek arra irányultak, hogy megvizsgáljam milyen nyomóreagens fajlagos adagolás mellett a legnagyobb fluorit-tartalmú és kihozatalú terméket. A tisztító flotálásnál zeta-potenciál mérések által megállapított nyomóreagensként vízüveget ($\rho=0,1339 \text{ kg/dm}^3$) használtam.

A laboratóriumi mérések során a 2.1. fejezetben bemutatott bányameddő átlag mintával („BK”) végeztem el. A Projekt korábbi fázisában megállapított megfelelő feltártsági fok eléréséhez az anyagot 125 μm alá aprítottam (Garai, 2013). Ez a szemcseméretet az agyag pofás és hengeres törővel történő aprításával, valamint golyós malomban való nedves

őrlésével értem el. Mindezek után elődúsítást végeztem Knelson koncentrátor (erőtér gyorsulása: 40 m/s^2 , folyadék térfogatárama 3 l/perc) alkalmazásával. Az elődúsítás anyagmérlegét a 4. ábra mutatja be. A flotálási kísérletek elvégzéséhez a Knelson koncentrátor nehéz termékét használtam fel, mivel a korábbi vizsgálatok alátámasztották, hogy a fluorit ebben a termékben dúsul fel kellő mértékben (Garai, 2013)



4. ábra: Az elődúsítás folyamatának anyagmérlege

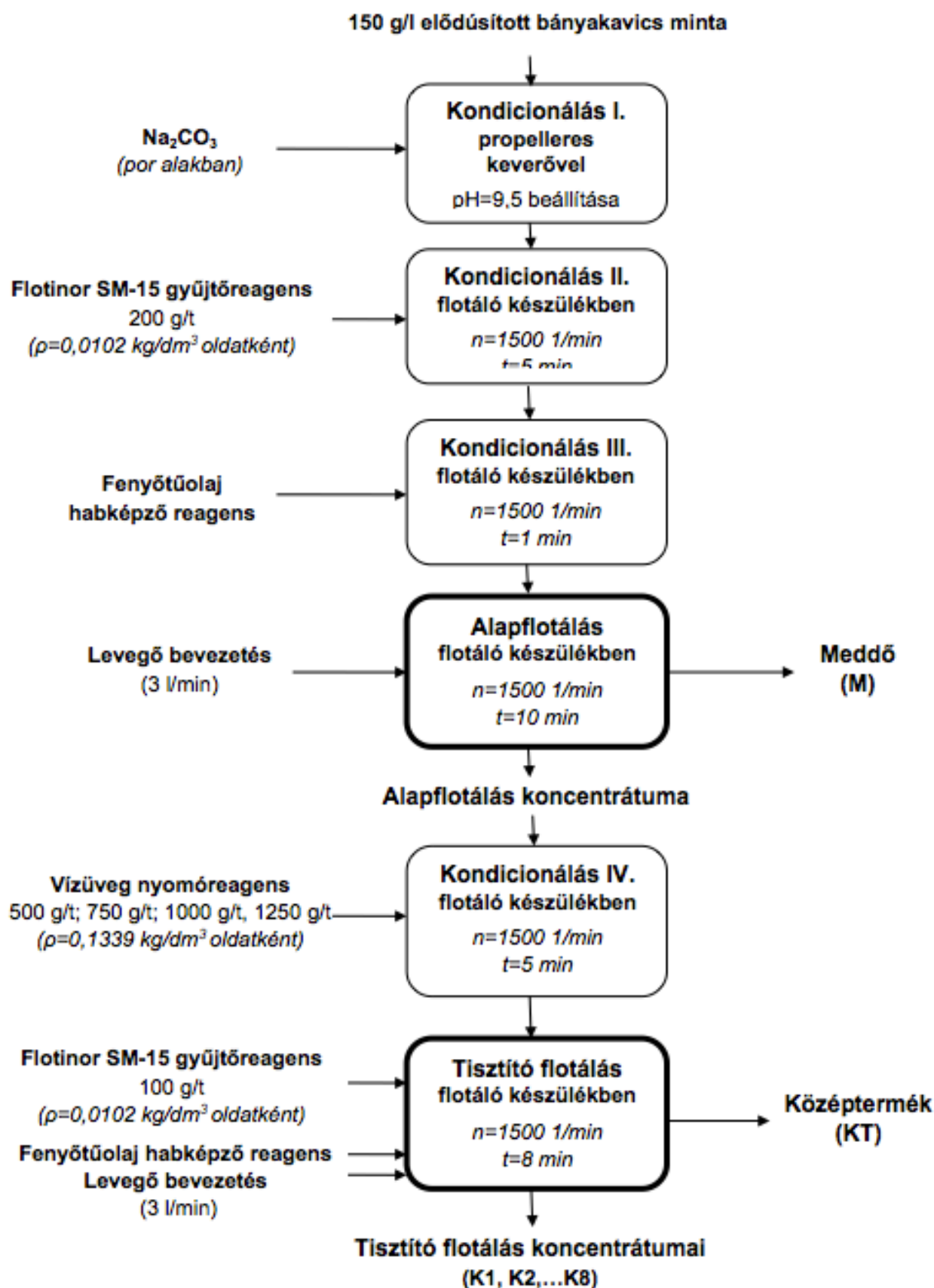
Az alapflotációs kísérleteket a korábbi vizsgálatok eredményei alapján végeztem el (Garai, 2013). Az alapflotálás során leválasztott habterméket vittem tovább a következő lépcsőben tisztító flotálásra, hogy a habtermékben lévő fluorit-tartalmat tovább növeljem. A vizsgálatokat különböző vízüveg fajlagos adagolási értékek (500 g/t , 750 g/t , 1000 g/t , 1250 g/t) mellett végeztem el. A flotálás teljes folyamata látható az 5. ábrán.

A laboratóriumban 150 g bányameddő mintát desztillált vízzel elegyítettem úgy, hogy a zagy térfogata pontosan 1 l legyen. Ezt követően propelleres keverővel 10 percig kondicionáltam a rendszert, miközben szóda (Na_2CO_3) adagolásával a pH értéket $9,5$ -ig emeltem fel. A fajlagos vegyszerszükséglet átlagosan $0,05 \text{ g/l}$ volt. A kondicionálást a KHD Humboldt Wedag AG flotáló berendezés 1 l űrtartalmú cellájában folytattam további 5 percig, 1500 fordulat/perc keverés mellett, 200 g/t Flotinor SM-15 gyűjtőreagenssel. Apontos adagolás érdekében a vegyszer vizes oldatát használtam ($0,0102 \text{ kg/dm}^3$).

Habképző reagensként néhány csepp ($0,02 \text{ ml}$) fenyőtúolajat alkalmaztam, majd a habképződést egy percnyi keverés után levegő (3 l/perc) adagolásával segítetttem elő. Az alapflotálás időtartama 10 perc volt, mely közben a keletkezett habot folyamatosan távolítottam el és a keletkezett vízhiányt desztillált vízzel pótoltam állandó, 1 l térfogatra. A

tisztító flotálásnál ezalatt a 10 perc alatt leválasztott koncentrátumot (átlagosan 0,6 l) adtam fel, melyet desztillált vízzel 1 l-ig feltöltöttem, majd vízüveg nyomóreagenssel kondicionáltam kísérletenként eltérő mennyiségen (500 g/t; 750 g/t; 1000 g/t, 1250 g/t) 5 percig.

A tisztító flotálás megkezdése előtt 100 g/t Flotisor SM-15 gyűjtőreagenst és pár csepp fenyőtűolaj habképzőt adtam a zagyhoz. A kondicionálást további egy percig folytattam. A tisztító flotálás 8 percig tartott. A habot folyamatosan távolítottam el és a mintatartó edényeket percenként cseréltem, így 8 darab habterméket kaptam. A termékeket kis tömegük miatt egyesítettem. A 2, 3, 4. percben levett habtermékeket, illetve az 5, 6, 7. és 8. percben kapott habtermékeket két terméké öntöttem össze, amiket ez után a cellamaradékokkal és középtermékekkel együtt – fehér és UV fényben - optikai mikroszkóppal és Image J program segítségével elemeztem ki, melynek eredményeit a következő fejezetben mutatom be.



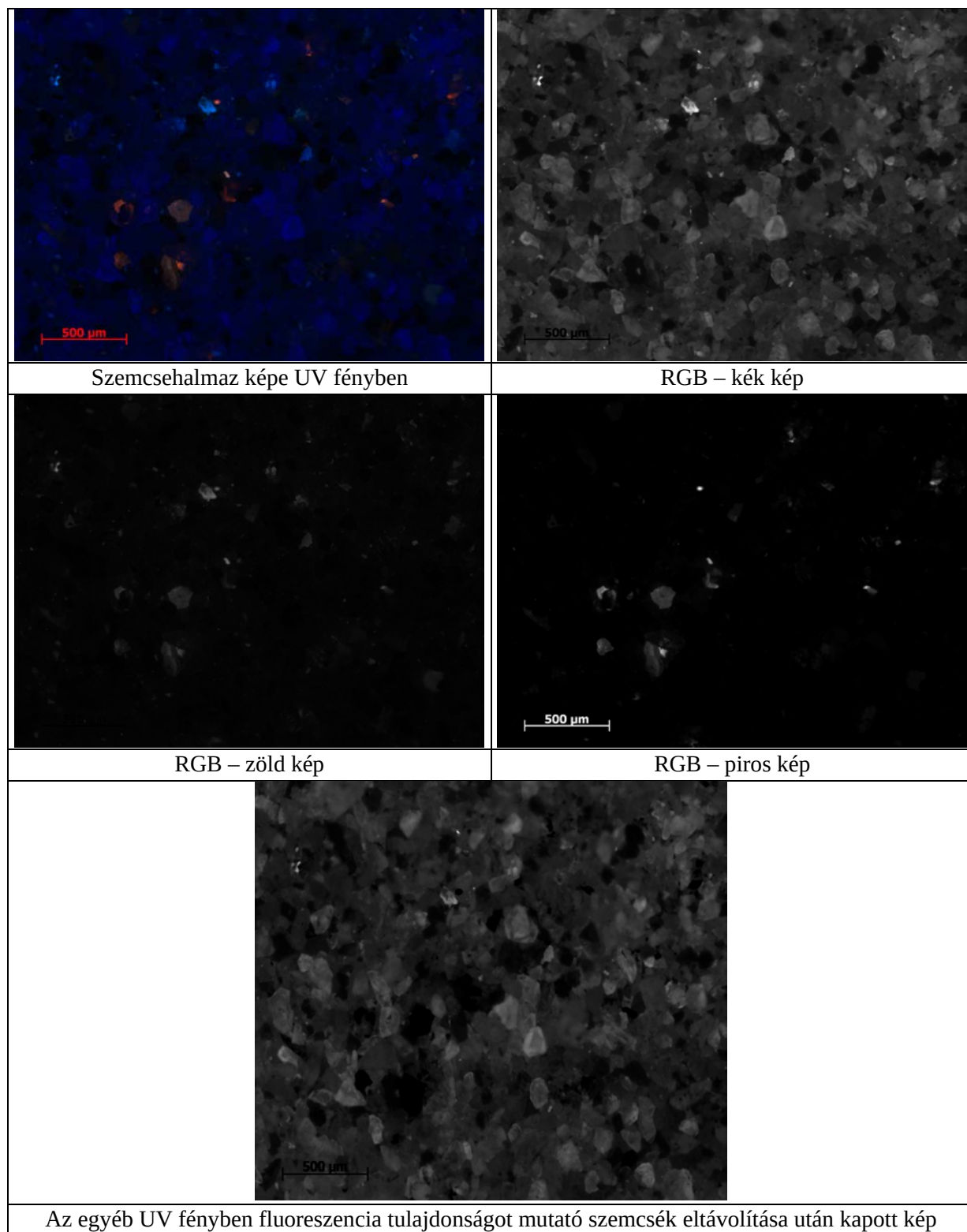
5. ábra: A flotálási kísérlet teljes folyamatábrája

5.3. A tisztító flotálás eredményeinek kiértékelése optikai mikroszkópos módszerrel

A fluorit fluoreszcenciájának jelensége fogja adni a flotálási eredmények kiértékelésének alapjait. Az optikai vizsgálatok UV fénynél történtek Zeiss Axio Imager A2 mikroszkóppal ráeső fényben. A mikroszkóp HBO50 jelzésű széles spektrumú higanygőzlámpával rendelkezett. A digitális felvételek AxioCamMRc5 színes hűtött kamerával készültek a következő fény- és színbeállításokkal: expozíciós idő 310 ms, szín szaturáció 1,0, Color offset -2,5. A képeket az ImageJ 1.47. képfeldolgozó program használatával elemeztem ki. A 4. fejezetben bemutatott képelemzési ismeretek alapján a fluorit meghatározásának lépései a következők:

1. Méretarány beállítása lépték koordinátáinak felhasználásával.
2. A fluoriton kívül egyéb, UV fényben fluoreszcencia tulajdonságokat mutató szemcsék eltávolítása
3. Diszkriminációs szintek beállítása a bináris képhez
4. Kétszeres erózió és dilatáció elvégzése
5. Mérési paraméterek beállítása
6. Mérés lefuttatása

A méretarány beállítását a lépték kezdeti és végső x-koordinátáinak különbségéből kaptam meg. Mivel az UV fény alatt a fluoriton kívül más szemcsék is mutathatják a fluoreszcencia jelenségét ezért ezeket el kell távolítani. Ez úgy történik, hogy a képet először három különböző fekete-fehér képpé (RGB kép) bontom szét. Ezek olyan képek, melyek minden színt a három színcsatorna: a vörös, a zöld vagy a kék színeiből állítanak elő. Ezzel a felbontással három eltérő képet kaptam, melyeken az egyes színcsatornák külön-külön jelennek meg. Így a kék színnel kódolt képből a program segítségével könnyen ki lehet vonni a piros és zöld színt tartalmazó képeket (ezek együttesen a sárga színt adják), eltávolítva ezzel azokat a szemcséket, amelyek nem kék színűen fluoreszkálnak. A képfeldolgozás eddigi pontjáig történt átalakításokat a 750 g/t-és mérési sorozat 1. mintájának az 1. számú UV fény alatt készített képén szeretném bemutatni, ami a 6. ábrán látható.

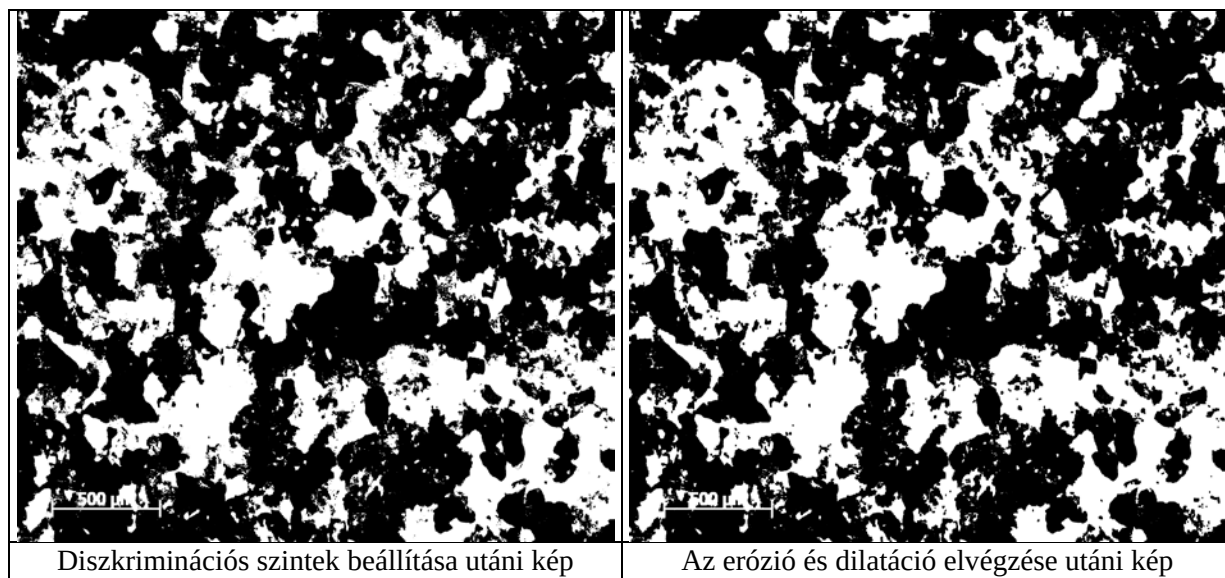


Az egyéb UV fényben fluoreszencia tulajdonságot mutató szemcsék eltávolítása után kapott kép

6. ábra: A képfeldolgozás lépései I.

Ezután a lépés után megkaptam azt a szürkeképet, amelyen már könnyebben ki tudtam jelölni a szemcsehatárokat. A képfeldolgozás során ekkor követhetjük el a legnagyobb hibákat, hiszen a szemcsehatárok nem megfelelő módon való meghatározásával pontatlan mérési eredményeket kaphatunk. A dolgozatomban ennek a lépésnek az optimális beállításaira

keresem a választ. A későbbiekben bemutatom majd, hogy a diszkriminációs szint változtatásával mennyire eltérő eredményeket kaphatunk. Ha sikerült a diszkriminációs szintet megfelelően kijelölni, akkor megkapjuk a bináris képet. Ezen a képen a még további transzformációkat kell végezni – erózió és dilatació – mielőtt lefuttatnánk a mérést. A képfeldolgozás ezen lépéseit az 7. ábra mutatja be.



7. ábra: A képfeldolgozás lépései II.

A képfeldolgozás során az optikai mikroszkóppal UV fényben készített képek alapján meghatározásra került a fluorit szemcsék területe ($\square\square^2$) és az összterülethez viszonyított hányada (a_i [%]). A fluorit tartalom – a fluorit ($\rho_{CaF_2}=3,18\text{kg/dm}^3$) és kvarc ($\rho_{SiO_2}=2,66\text{kg/dm}^3$)– szemcsék sűrűségét figyelembe véve meghatározható az alábbi összefüggéssel:

$$C_i = \frac{\rho_{CaF_2} \cdot a_i}{\rho_{CaF_2} \cdot a_i + \rho_{SiO_2} \cdot (1 - a_i)} \cdot 100 \quad [\%],$$

ahol:

C_i – Fluorit tartalom [%]

a_i – Fluorit területhányada [%]

ρ_{CaF_2} – Fluorit sűrűsége [kg/dm^3]

ρ_{SiO_2} – Kvarc sűrűsége [kg/dm^3]

A számítási eredmények a 1-4. táblázatokban láthatóak.

1. táblázat: Az 500g/t vízüveg nyomóreagenssel végzett flotálási kísérlet adatai

I. mérés (500g/t vízüveg nyomóreagens)					
Habtermék	Flotálási idő t (min)	Tömeg m (g)	Tömeghányad Δm (%)	Fluorit tartalom C_i (%)	Fluorit kihozatal k(%)
1	0-1	6,5897	4,45	72,12	86,89
2	1-4	1,2312	0,83	32,92	94,30
3	4-8	0,9619	0,65	5,05	95,19
Középtermék	-	10,7672	7,26	0,53	1,04
Meddő	-	128,6800	86,81	0,16	3,76
Összesített	-	148,2300	100,00	3,69	100,00

2. táblázat: Az 750g/t vízüveg nyomóreagenssel végzett flotálási kísérlet adatai

II. mérés (750g/t vízüveg nyomóreagens)					
Habtermék	Flotálási idő t (min)	Tömeg m (g)	Tömeghányad Δm (%)	Fluorit tartalom C_i (%)	Fluorit kihozatal k(%)
1	0-1	7,0758	4,73	76,73	85,50
2	1-4	2,1400	1,43	25,65	94,14
3	4-8	1,7775	1,19	2,13	94,74
Középtermék	-	11,0473	7,39	0,37	0,64
Meddő	-	127,47	85,26	0,23	4,62
Összesített	-	149,5106	100,00	4,25	100,00

3. táblázat: Az 1000g/t vízüveg nyomóreagenssel végzett flotálási kísérlet adatai

III. mérés (1000g/t vízüveg nyomóreagens)						
Habtermék	Flotálási idő t (min)	Tömeg m (g)	Tömeghányad Δm (%)	Területhányad a_i (%)	Fluorit tartalom C_i (%)	Fluorit kihozatal k(%)
1	0-1	6,8751	4,64	36,98	41,23	81,47
2	1-4	1,7111	1,15	10,86	12,71	87,72
3	4-8	1,9963	1,35	3,14	3,73	89,86
Középtermék	-	8,5265	5,75	0,16	0,20	0,49
Meddő	-	129,09	87,11	0,21	0,26	9,65
Összesített	-	148,1990	100,00	-	2,35	100,00

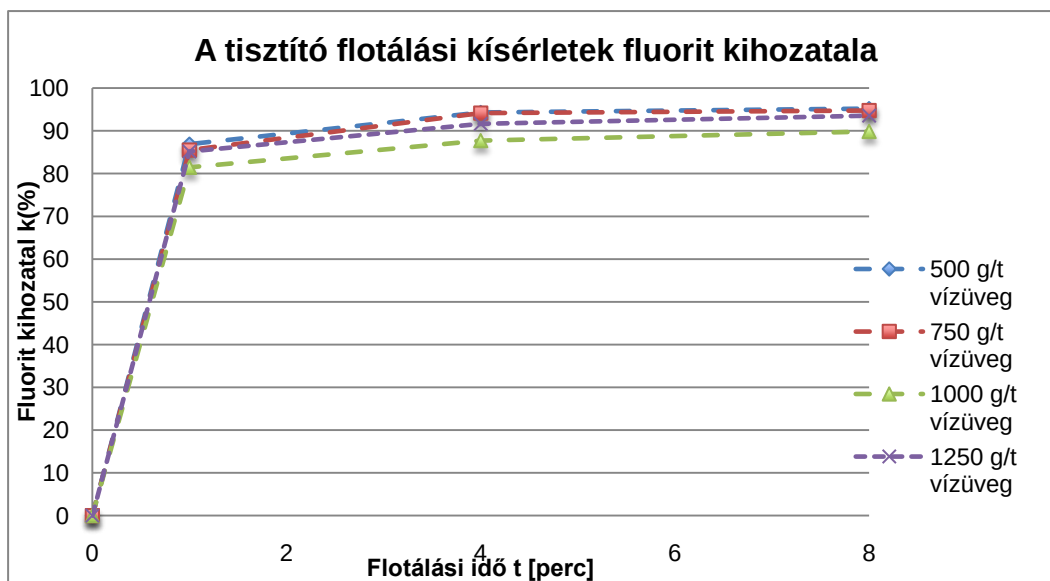
4. táblázat: Az 1250 g/t vízüveg nyomóreagenssel végzett flotálási kísérlet adatai

IV. mérés (1250g/t vízüveg nyomóreagens)						
Habtermék	Flotálási idő t (min)	Tömeg m (g)	Tömeghányad Δm (%)	Területhányad a_i (%)	Fluorit tartalom C_i (%)	Fluorit kihozatal k (%)
1	0-1	6,8134	4,58	39,53	43,87	85,17
2	1-4	1,2869	0,86	15,19	17,63	91,64
3	4-8	1,7439	1,17	3,25	3,86	93,56
Középtermék	-	11,6733	7,84	0,34	0,41	1,36
Meddő	-	127,3525	85,55	0,11	0,14	5,08
Összesített	-	148,8700	100,00	-	2,36	100,00

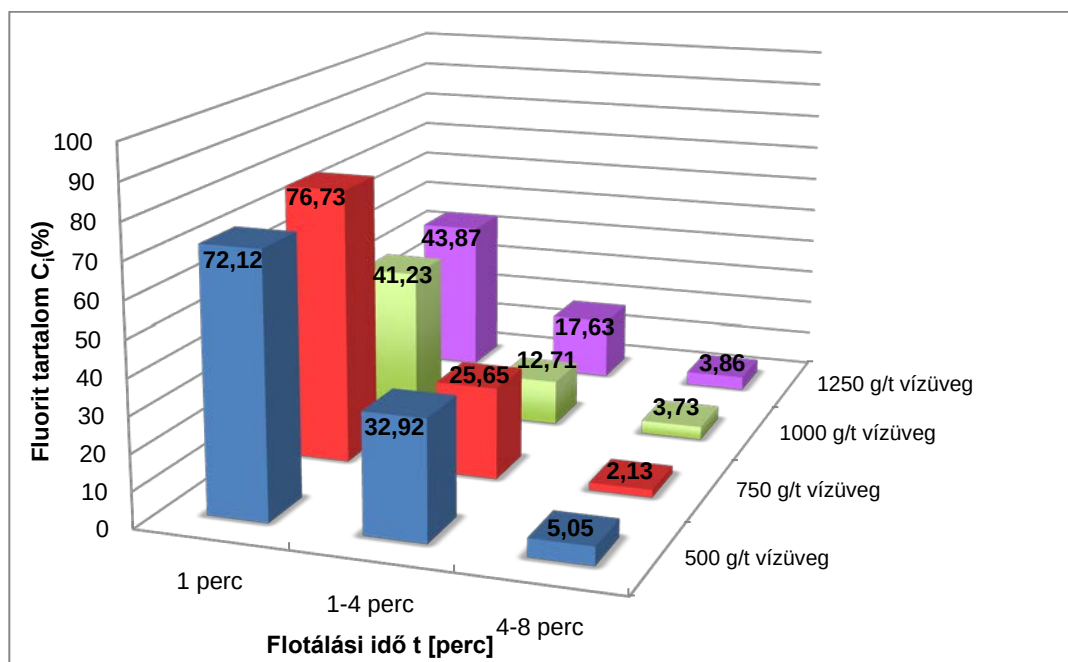
A kiszámolt eredmények alapján a fluorit kihozatal és a fluorit tartalom görbéit a 8. és a 9. ábrán mutatom be. A 8. ábrán láthatjuk a fluorit kihozatalok alakulását. Megfigyelhető, hogy a legnagyobb mértékű változás az első percben történik, utána már csak csekély mértékben emelkedik.

A kiszámított adatok alapján megállapítható tehát, hogy a tisztító flotálás szükséges tartózkodási ideje 1 perc. A középterméke a 2. és 3. habtermékből, valamint a cellamaradékból tevődik össze.

A legjobb eredményeket az 500 g/t és 750 g/t fajlagos vízüveg adagolása mellett értem el, az első perc után már 86,7 %-os és 85,5 %-os értékekkel. Az 1000 g/t és 1250 g/t esetében is magas kihozatali értékeket kaptunk (81,47 % és 85,7 %), azonban a 9. ábra alapján látható, hogy ezekben az esetekben az első termékei mindössze csak 41,23 % és 43,87 %-ban tartalmaztak fluoritot. Ezek az értékek elmaradnak az 500 g/t és 750 g/t-ás mérések eredményeitől, hiszen ezeknél 72,12 % és 76,73 %-os fluorit tartalmat értem el.



8. ábra A tisztítóflotálási termékek fluorit kihozatala különböző vízűveg adagolásánál



9. ábra A tisztító flotálás termékeinek fluorit tartalma

A fent említett adatok alapján a kihozatal és a fluorit tartalom értékeit összevetve a legmagasabb fluorit tartalmú terméket (76,73 %) és az egyik legjobb kihozataalt (85,5 %) a 750 g/t fajlagos vízűveg adagolás mellett értem el. A fluorit tartalom további növeléséhez legalább még egy tisztító flotálási lépcső szükséges.

6. A fluoritos termékek optikai mikroszkópos meghatározási módszerének továbbfejlesztése

A tisztító flotálás termékeinek ImageJ program használatával történő képelemzése során, arra lettem figyelmes, hogy a diszkriminációs szintek beállítása szubjektivitást hordoz. Ezért, hogy pontosabb képek kapjak a termékek fluorit tartalmáról három darab habterméket röntgen diffrakciós elemzésre küldtünk. Ennek eredményei alapján próbáltam tovább fejleszteni az optikai mikroszkópos meghatározási módszert.

6.1. A flotálási termékek röntgen diffrakciós elemzése

A kísérletek elvégzése után a 750 g/t-ás fajlagos adagolású vízüveg nyomóreagens sorozatból az első, negyedik és hetedik számú habterméket röntgen diffrakciós módszerrel is megvizsgáltunk, hogy pontosabb információt kapjunk a termékek összetételéről. Az 1. habtermék a tisztító flotálás első percében levett habterméket, a 4. számú habtermék 3. és 4. perce között vett habterméket, a 7. számú habtermék pedig a 6. és 7. perc között kapott terméket tartalmazza. Ezeknek a termékeknek a röntgen diffrakciós eredményeit az 5-7. táblázat foglalja össze.

5.táblázat: Az első habtermék röntgen diffrakciós eredménye

Ásvány	Tömegszázalék
fluorit	77,18 %
galenit	5,79 %
piromorfit	3,96 %
kvarc	4,73 %
szfalerit	4,19 %
kalcit	3,66 %
cerusszit	0,34 %
cirkon	0,15 %

6. táblázat: A negyedik habtermék röntgen diffrakciós eredménye

Ásvány	Tömegszázalék
fluorit	23,61 %
galenit	3,76 %
piromorfit	6,30 %
kvarc	39,90 %
szfalerit	5,11 %
kalcit	1,49 %
cerusszit	0,49 %
albit	9,27 %
mikroclin	5,16 %
plumbogummit	1,00 %
sziderit	3,91 %

7. táblázat: A hetedik habtermék röntgen diffrakciós eredménye

Ásvány	Tömegszázalék
fluorit	6,96 %
galenit	1,44 %
piromorfit	3,32 %
kvarc	55,08 %
szfalerit	0,45 %
kalcit	1,06 %
cerusszit	0,26 %
albit	0,19 %
mikroclin	7,41 %
plumbogummit	0,50 %
sziderit	1,72 %
illit	10,96 %
ortoklász	7,01 %
kaolinit	0,23 %
szmektit	3,41 %

Ezekre a mérésekre azért volt szükség, hogy a számítógépes képelemzés során kapott adatokat hozzá tudjam viszonyítani, valamint ezen értékek a segítségével számoltam át az ImageJ program által kapott területhányadot, hogy pontosítsam a minta fluorit tartalmát. Az átszámolás során – hasonlóan a bináris képhez – két részre bontottam fel a képet. Az egyik a fluorit területe, a másik pedig az összes többi ásvány együttes területét jelentette. A röntgen-diffrakciós eredmények alapján vettem a fluorittól különböző ásványok sűrűségének súlyozott átlagát. Így három habtermék fluorit tartalmát három különböző sűrűséggel számoltam a következő képlet alapján:

$$C_i = \frac{\rho_{CaF_2} \cdot a_i}{\rho_{CaF_2} \cdot a_i + \rho_{egyéb} \cdot (1 - a_i)} \cdot 100$$

ahol:

C_i – Fluorit tartalom [%]

a_i – Fluorit területhányada [%]

ρ_{CaF_2} – Fluorit sűrűsége [3,18 kg/dm³]

$\rho_{Egyéb}$ – Egyéb ásványok átlagsűrűsége [1. habterméknél: 4,93 kg/dm³,

2. habterméknél: 3,39 kg/dm³,

3. habterméknél: 2,94 kg/dm³]

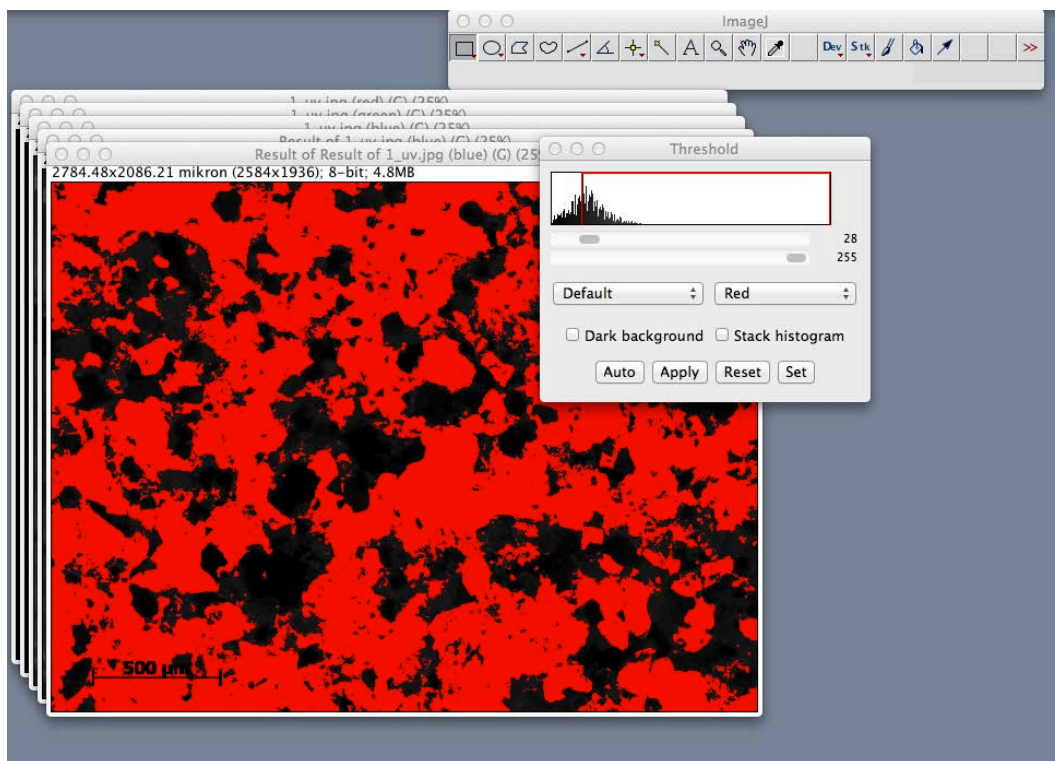
A meddő és a középtermék esetében az egyéb ásványok sűrűségének a kvarc sűrűségét 2,66 kg/dm³-ert választottam, mivel ezekben a termékekben valószínűsíthetően ennek az ásványnak a mennyisége dominál.

Ezt a képletet felhasználtam a diszkriminációs szintek változtatásával kapcsolatos mérések elvégzés során, ezzel is pontosítva a termékek fluorit tartalmát.

6.2. A diszkriminációs szintek beállítása szürke képen

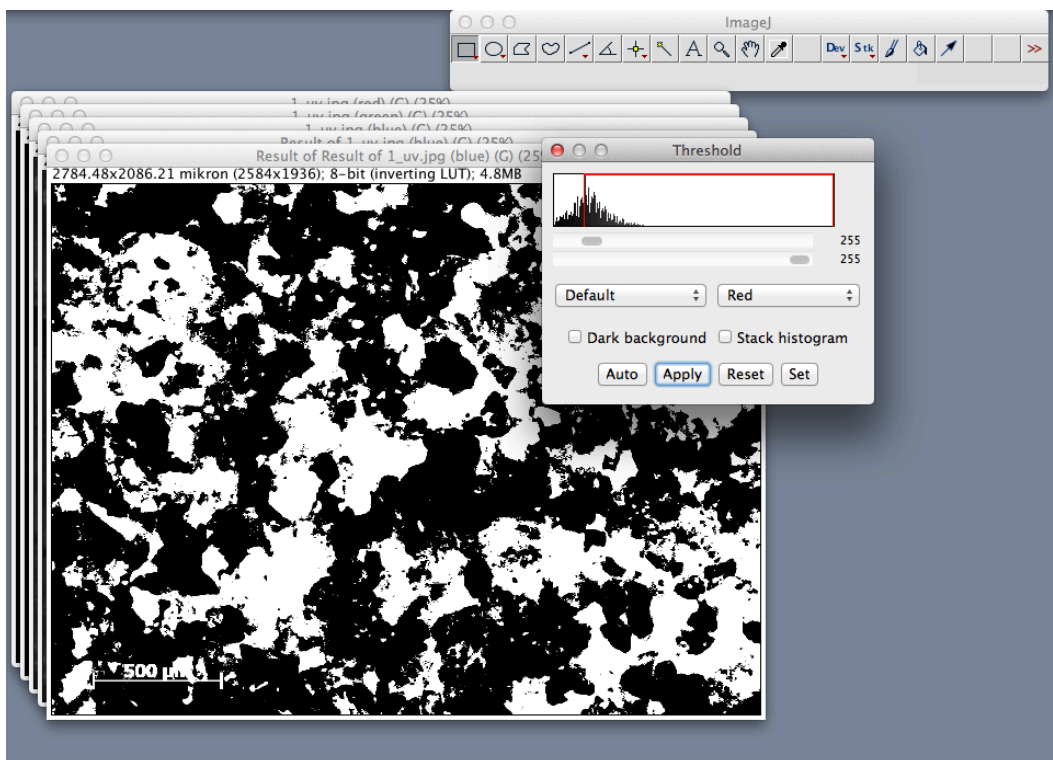
A képfeldolgozás legbizonytalanabb pontja az, amikor a mérendő objektumoknak, a szemcsék határait – azaz a diszkriminációs szinteket – kell kijelölni a bináris képpé alakítás előtt. Ez a lépés meglehetősen nagy szubjektivitást hordoz, mivel a diszkriminációs szintek változtatásával szélsőségesen eltérő eredményeket kaphatunk. Ez a lépés a 10. ábrán látható. Ekkor a diszkriminátor felső értékével beállítjuk a minimum küszöbértéket, az alsó értékével pedig a maximális értéket (tekintettel arra, hogy a 0 a fekete, a 255 pedig a fehér színt jelöli, azaz a minimum érték az a legsötétebb szint, amit figyelembe veszünk, a maximum érték pedig a legvilágosabb). A diszkriminátor alsó értékénél mindig a maximális, azaz 255 szintet

állítom be, hiszen a fehér szín még fluoritot jelenthet. A diszkriminátor felső értékénél a minimális küszöbértéket úgy állítom be, hogy a szemcséket minél pontosabban sikerüljön körbehatárolni. A 10. ábrán a piros színű térrész fogja jelenteni a fluoritot, a fekete színű pedig azt a területet, amit a későbbi mérés szempontjából el fogunk hanyagolni.



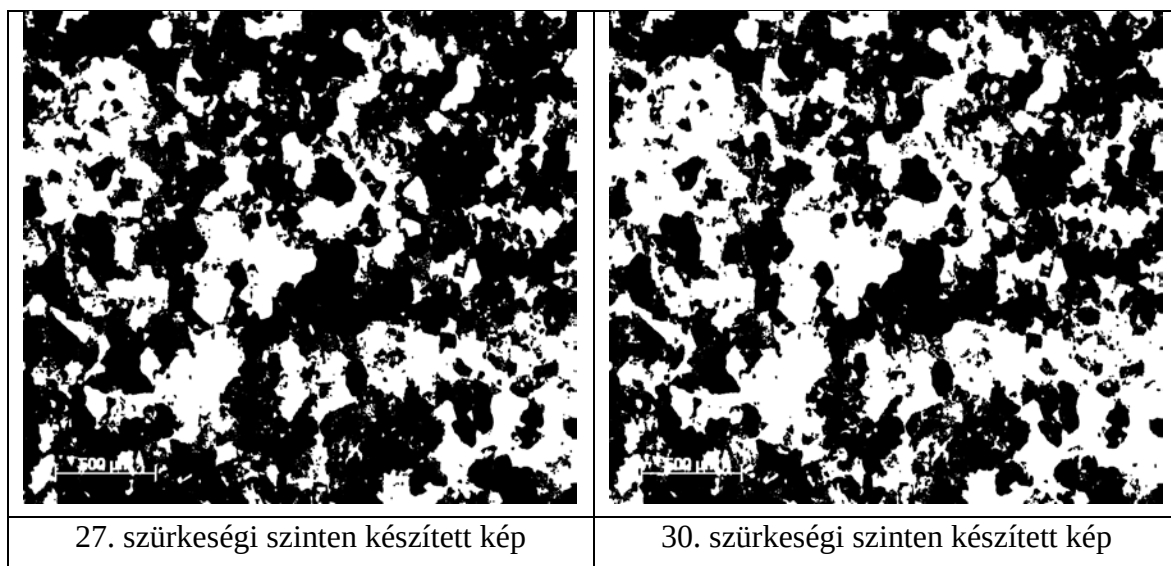
10. ábra A szűrkeségi szint beállításának folyamata I.

Ha kiválasztottuk a megfelelő küszöbértékeket (ezáltal a mérendő területet), akkor megkapjuk azt a bináris képet (11. ábra), amelyen már elvégezhető az erodálás és dilatació művelete. Ezután lefuttatjuk a mérést, megkapva a fluorit szemcsés területét, melyből a fluorit tartalom az 6.1. fejezetben leírtak szerint kiszámítható.



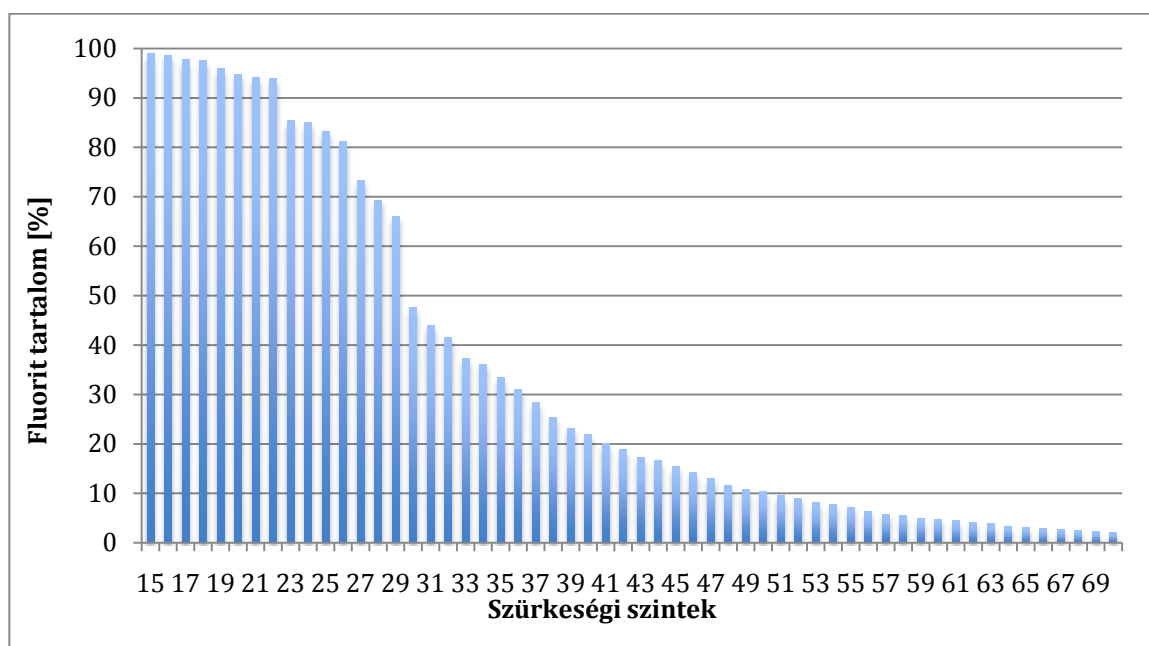
11. ábra A szűrkeségi szint beállításának folyamata II.

Arra, hogy mennyivel változik a fluorit tartalom az eltérően beállított szűrkeségi szintek mellett az előző fejezetekben is példaként látott képen szeretném bemutatni (750 g/t sorozat 1. mintájának 1. számú UV fény alatt készített képe). A 10. ábrán megfigyelhető lépésnél a szűrkeségi szinteket egyesével változtatva végeztem el a méréseket. A 12. ábrán látható, hogy két különböző szűrkeségi szint beállítás bináris képe között mekkora a különbség. Az első kép a 27. szintnél készült a második pedig a 30-nál. Ezen a kis diszkriminációs szint változtatással is észrevehető változás történik a két bináris kép között. Ha még nagyobb intervallumon végezzük el a mérést, akkor a 14. ábrához hasonló diagramot kapunk, amely megmutatja h a különböző beállítások mellett milyen fluorit tartalmat kapunk. A diagram vízszintes tengelye a szűrkeségi szinteket, a függőleges tengely pedig az adott diszkriminációs szinthez meghatározott fluorit tartalmat jelöli. Az elemzéseket az alsó diszkriminációs szinthez nézve a 15-ös szürkeértéktől (sötétszürke) a 70-esértéig (középszürke) végeztem el. A 15. alatti szinteket azért nem vettem figyelembe, mivel akkor már 100 %-os vagy ahhoz közeli eredményeket kaptam volna, melyek a röntgen diffrakciós vizsgálatok alapján nem fedik le a valóságos helyzetet. A 70. szint felettiekkel is hasonló okokból nem foglalkoztam, mivel ezekkel a szintekkel már túlságosan is alacsony értékeket kaptam volna, melyek szintén nem valósághűek. A diagramon látható, hogy a 15. szűrkeségi szintnél 98,94 %-os fluorit tartalmat mutat, azonban a 70. szintnél már nem kaptam csak 2,09 %-os fluorit tartalmat.



12. ábra: A különböző szürkeségi szinteken készített képek összehasonlítása

Ez a különbség azért fordulhat elő, mert a 15. szürkeségi szintnél a képen beállítás során olyan szemcséket is figyelembe vettem, amelyek a valóságban nem fluoritot jelentenek. Az ilyen szemcsék a kék fénye nem önálló, hanem a fluorit által kibocsátott fluoreszcens fény tükrözik vissza más ásványokról.



13. ábra: Látszólagos fluorit tartalom változása a szürkeségi szintek függvényében (1. habtermék, 1. számú UV kép)

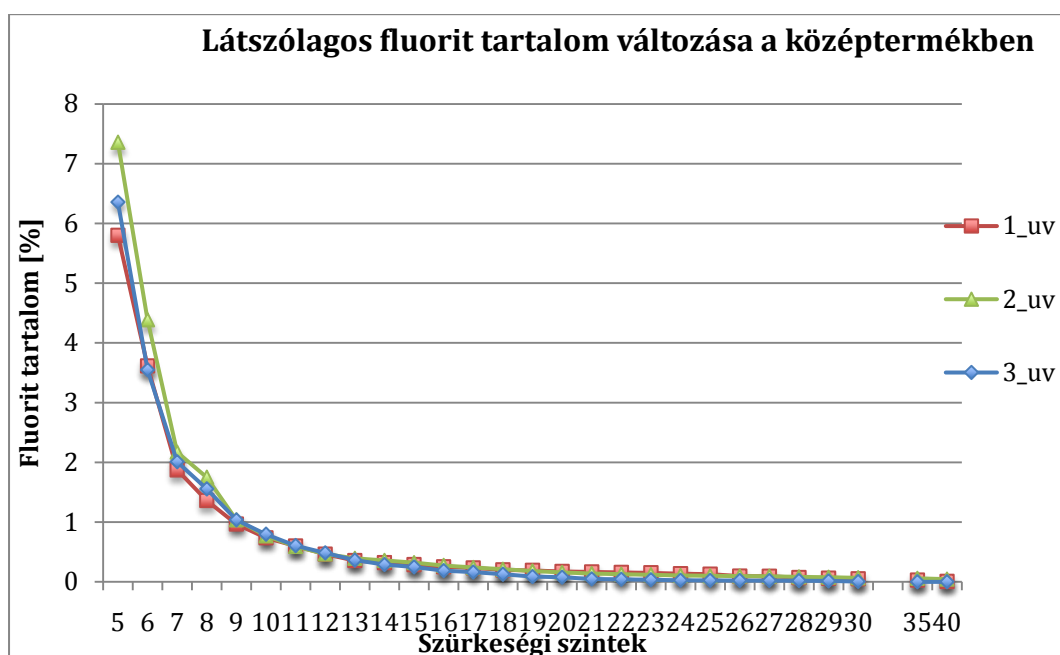
Ez a probléma elsősorban azon képek kiértékelésében okoz problémát, melyeknek magas a fluorit tartalma. Hiszen az ömlesztett szemcsehalmból nagyon nehéz kiválasztani azokat,

melyek valójában fluoreszkálnak (azaz a fluoritot) és azokat amelyek ezt a fényt csak reflektálják. A 70. szint beállításánál pont az ellenkezője fordult elő. Itt már csak olyan szemcséket vettem figyelembe, melyek a szürke képen fehérhez közelebb álló színeket vettek fel, vagyis csak az erősebben fluoreszkáló szemcsékre, vagy egyes fluorit szemcsék erősen fluoreszkáló részeire voltam tekintettel.

Ezeket a szürkességi szint beállításával kapcsolatos vizsgálatokat mind a négy mérési sorozat összes habtermékére, valamint a meddőkre és a középtermékekre is elvégeztem, mind a három UV fény alatt készült képpel. Minderre a mérési eredmények pontosítása miatt volt szükség, mivel láthattuk, hogy a különböző szürkességi szintek beállításával mennyire eltérő eredményeket kaphatunk (13. ábra). A következőekben a 750 g/t-ás mérési sorozat eredményeit szeretném ismertetni.

6.3. A képelemzés eredményeinek bemutatása

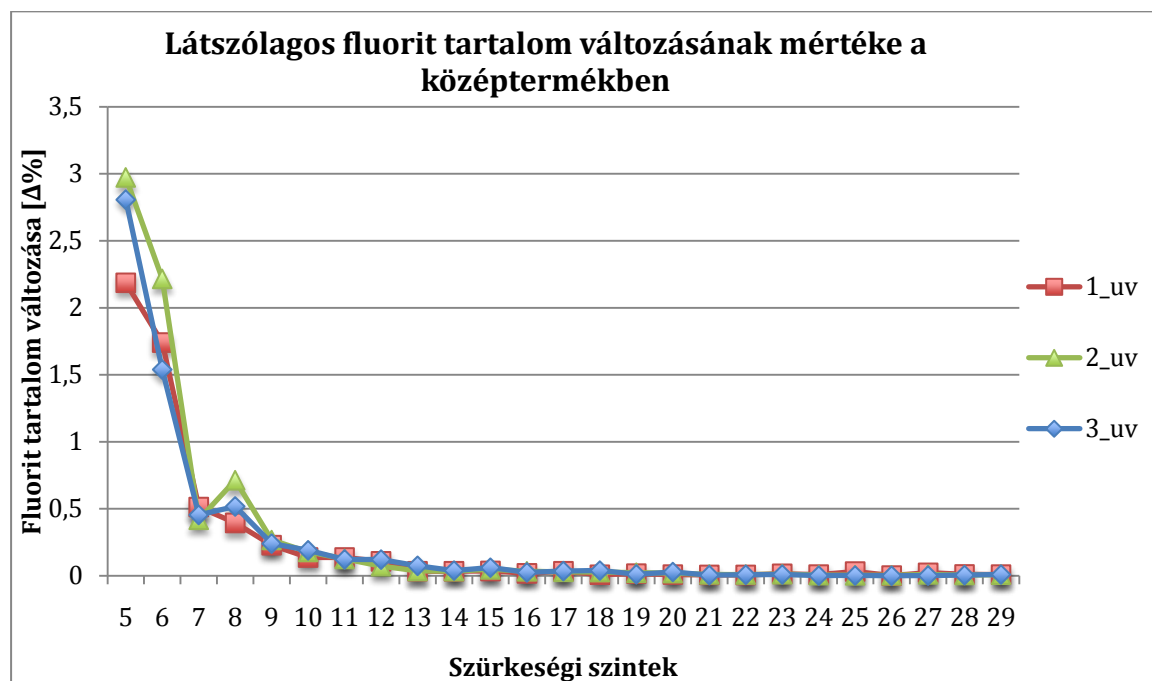
Minden mintáról UV fény alatt 3 db képet készítettünk azért, hogy az eredményeket átlagolva minél kisebb hibával közelítsük meg a valóságos fluorit tartalom értékét. Így a három képről kapott szürkességi szintek beállításaira vonatkozó eredményeket össze tudtam hasonlítani. Először a meddőről (16-17. ábra) és a középtermékről (14-15. ábra) készült vizsgálatokat szeretném bemutatni, majd a 2. (20-21. ábra) és 3. (18-19. ábra) habtermékét, befejezésül pedig az első habtermékét (22-23. ábra).



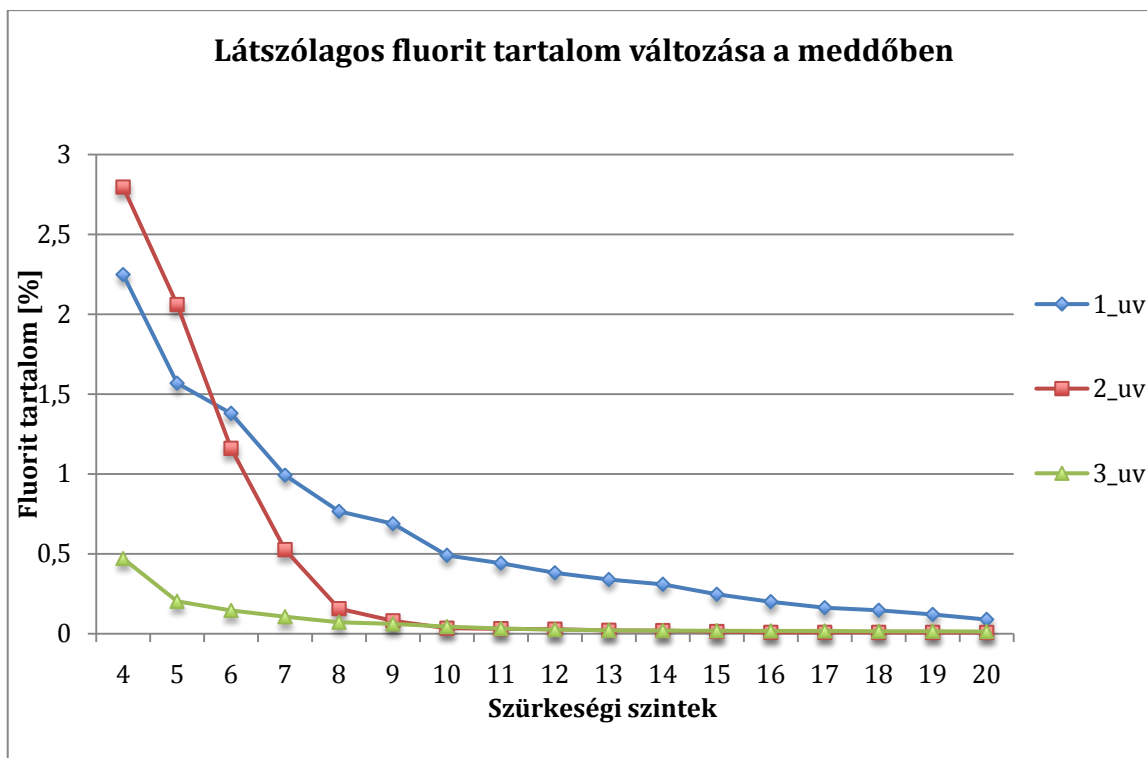
14. ábra: Látszólagos fluorit tartalom változásának összehasonlítása a középtermékben a szürkességi szintek függvényében

A középtermék képfeldolgozásának eredményeinek összehasonlítása a 14. ábrán látható. A diagramon megfigyelhető, hogy a három UV fényben készült kép alapján kapott értékek a szűrkeségi szintek beállításának függvényében hasonlóképpen változnak. Azonban hogy a változás mértéke is láthatóbb legyen készítettem egy olyan diagramot, amelyen a fluorit tartalom változásának különbségeit ábrázolom. Ezt a 15. ábra mutatja be. Az ábrán látható, hogy a fluorit tartalom változásának mértéke a sötétszürke diszkriminációs szinteknél erőteljesebb, a világosszürke felé haladva azonban a különbség egyre kisebb mértékűvé válik. Hasonló változásbeli sajátosságot a középterméken kívül a meddőnél és a 2. és 3. habterméknél is meg lehet figyelni.

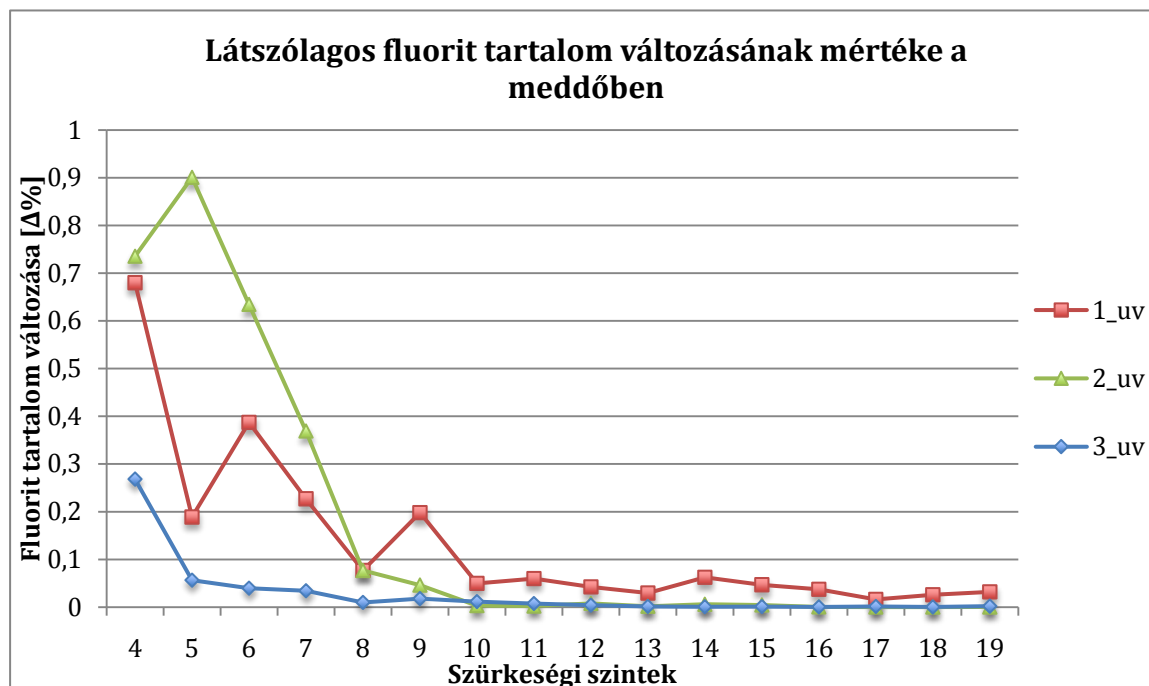
A következő diagramokon (15-23. ábra) ezeknek a termékeknek a vizsgálati eredményei láthatóak. A diagramok vízszintes tengelye a szűrkeségi szinteket, a függőleges pedig a valószínűsíthető fluorit tartalmat jelöli és a három különböző UV fény alatt készült kép kiértékelésének eredményeit hasonlítja össze. Kivételt képez a 2. habtermékről készült diagram, mivel ott csak két UV kép összehasonlítása történik. Itt az egyik kép olyan mértékben volt szennyezett, hogy nem használhattam fel a képelemzés során



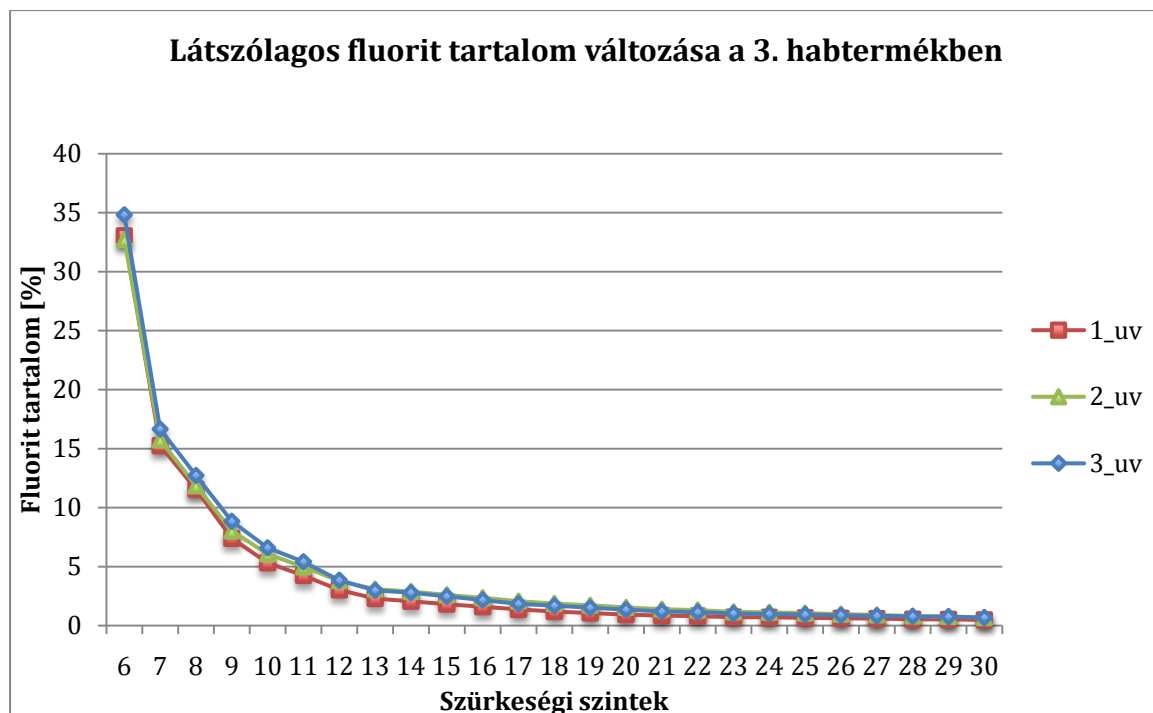
15. ábra: Látzólagosfluorit tartalom változásának mértéke a középtermékben a szűrkeségi szintek függvényében



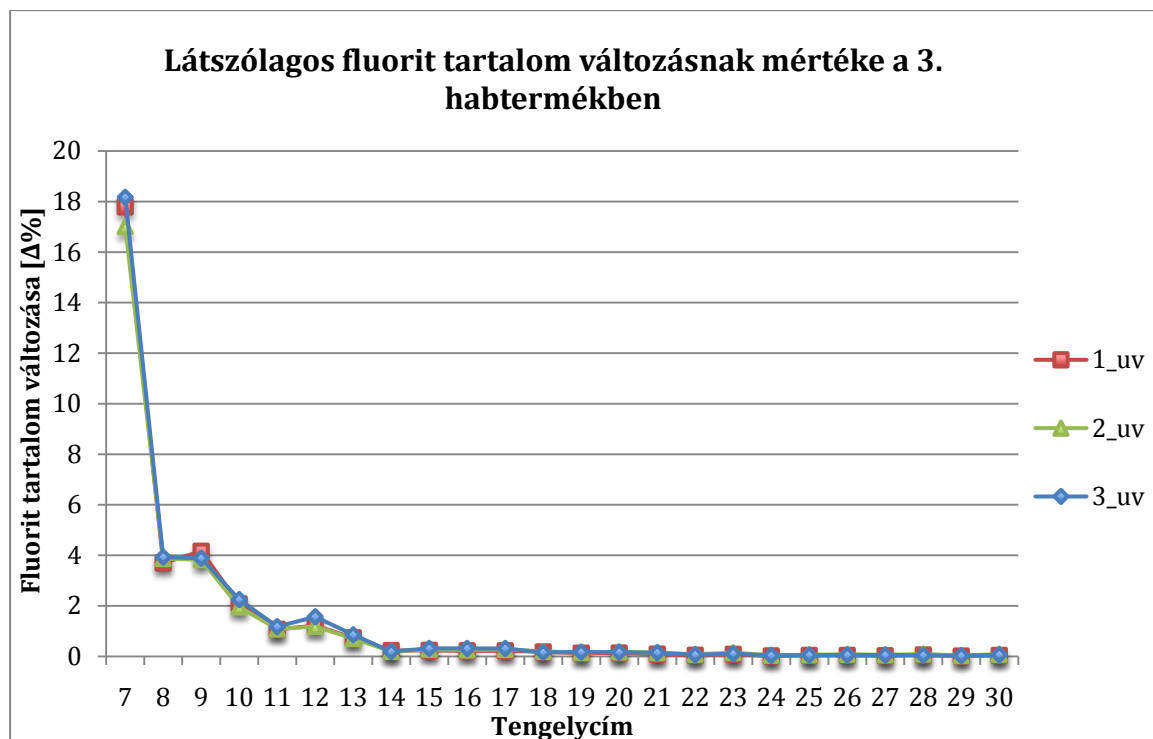
16. ábra: Látszólagos fluorit tartalom változásának összehasonlítása a meddőben a szűrkeségi szintek függvényében



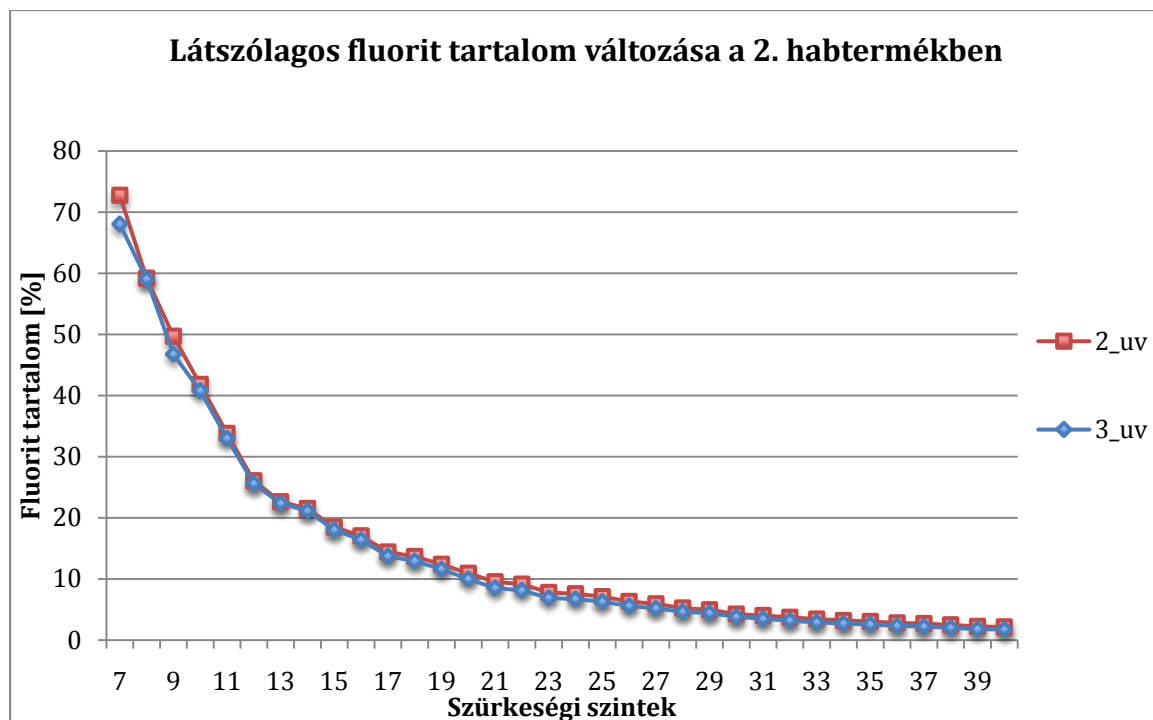
17. ábra: Látszólagos fluorit tartalom változásának mértéke a meddőben a szűrkeségi szintek függvényében



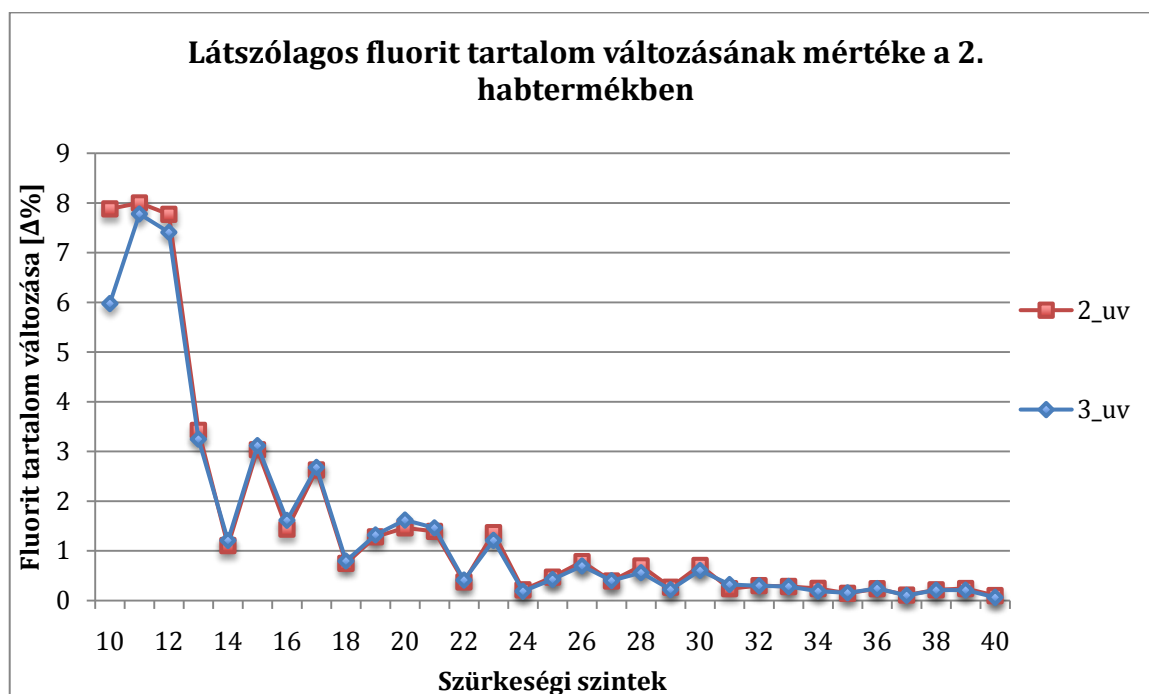
18. ábra: Látszólagos fluorit tartalom változásának összehasonlítása a 3. habtermékben a szürkeségi szintek függvényében



19. ábra: Látszólagos fluorit tartalom változásának mértéke a 3. habtermékben a szürkeségi szintek függvényében

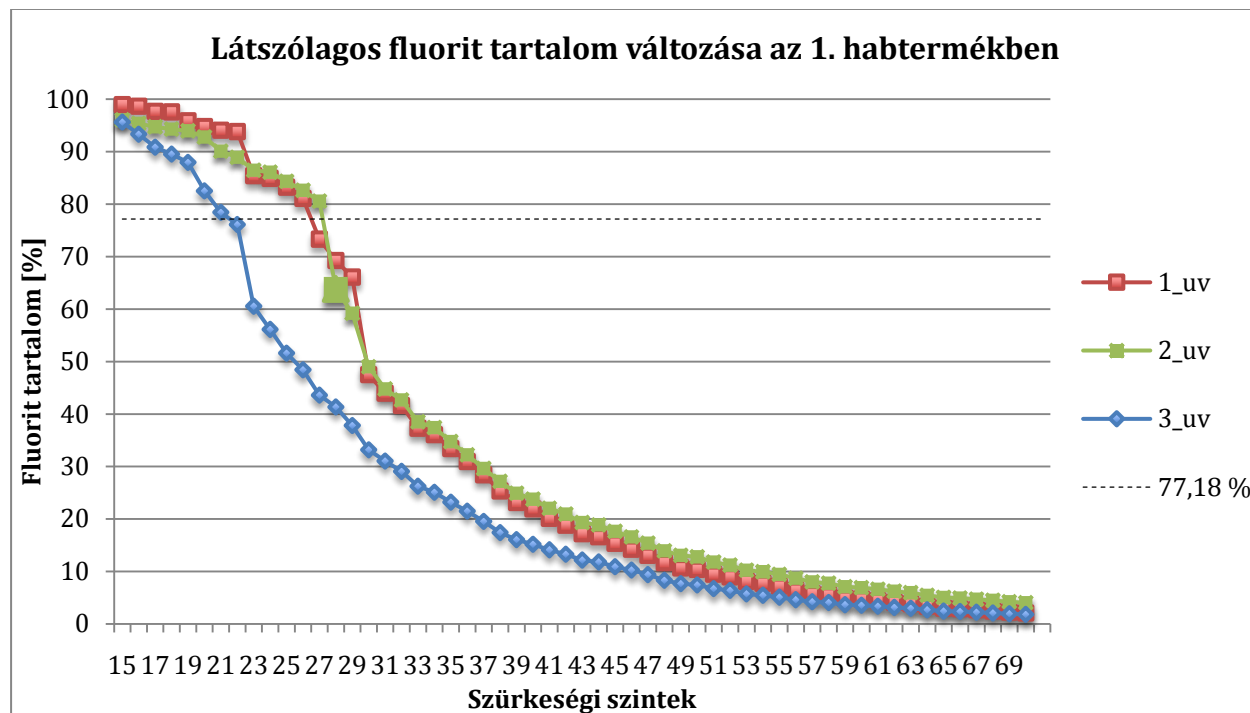


20. ábra: Látszólagosfluorit tartalom változásának összehasonlítása a 2. habtermékben a szűrkeségi szintek függvényében



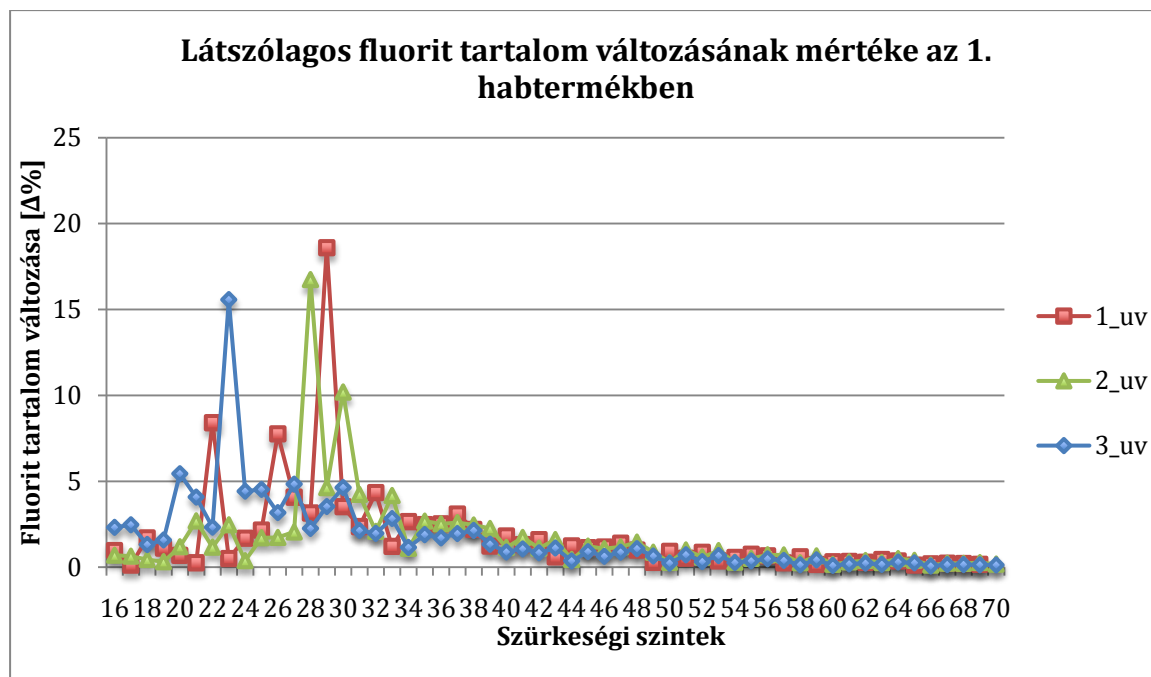
21. ábra: Látszólagosfluorit tartalom változásának mértéke a 2. habtermékben a szűrkeségi szintek függvényében

Az 1. habtermék fluorit tartalmának és a fluorit tartalom változásának mértékét 22. és 23. ábra mutatja be. Az 1. habtermék fluorit tartalmáról is elmondható az ami a többi termékről, hogy a fluorit tartalom változása a szűrkeségi szintek függvényében mind a három kép esetén hasonló lefutású.



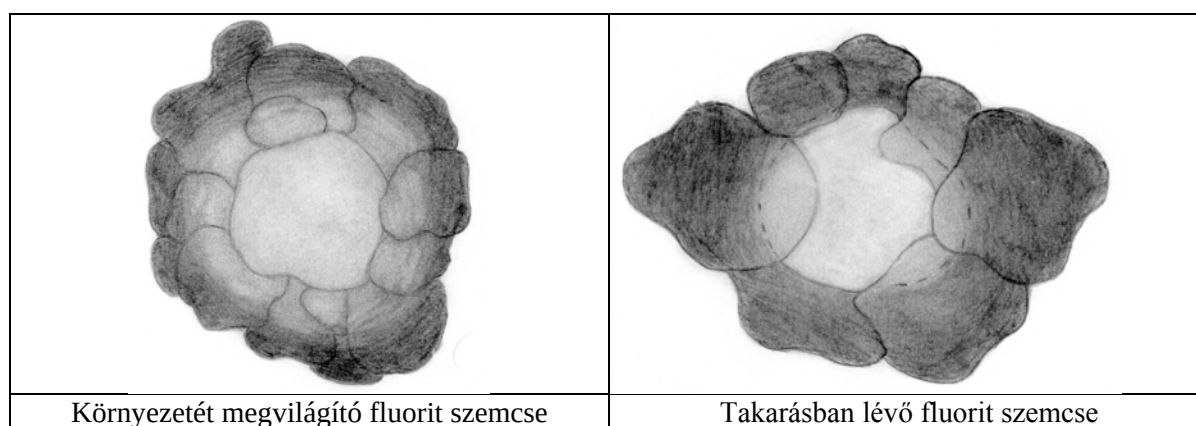
22. ábra: Látszólagos fluorit tartalom változásának összehasonlítása az 1. habtermékben

Azonban ha megnézzük az hogy a fluorit tartalom milyen mértékben változik (23. ábra), akkor láthatjuk, hogy a három függvény a korábbiakkal ellentétben nem hasonlít egymásra. Ennek oka abban keresendő, hogy mivel ezeknek a terméknek van a legmagasabb fluorit tartalma (ezek a képek fluoreszkálnak a legjobban), azaz ebben az esetben az intenzitás változásbeli különbségek sokkal nagyobb mértékűek lehetnek.



23. ábra: Látszólagos fluorit tartalom változásának mértéke a 1. habtermékben

A fluorit változásának mértékét bemutató diagramokon megfigyelhető egy törés, egy nagyobb mértékű változás a valószínűsíthető fluorit tartalomban. Ennek a hirtelen változásnak két lehetséges oka lehet. Az egyik az, hogy a fluoreszkáló fluorit szemcsék megvilágítják a környezetükben lévő szemcséket és a szűrkeségi szintek beállításánál ezt a reflektált fényt is mérjük. Azaz a valós fluorit tartalomnál nagyobb mennyiséget fogunk kapni, hiszen a tükröződő fényt is beleszámítjuk a fluorit tartalomba. A másik lehetséges ok magyarázata a szemcsék egymáshoz viszonyított helyzetével magyarázható. Mivel az UV kép egy ömlesztett szemcsehalmazról készült a szemcsék egymás mögött, teljes vagy részleges takarásban vannak. Ennélfogva a mélyebb rétegekben lévő fluorit szemcsék fluoreszcens fényének intenzitását csökkenteni fogják a felette lévő szemcsék. Ezt a két fajta elhelyezkedést a 24. ábra szemlélteti.



Környezetét megvilágító fluorit szemcse

Takarásban lévő fluorit szemcse

24. ábra: A fluorit más ásványi szemcsékhez viszonyított helyzete

Tehát ha a diszkriminációs szintek beállításakor a minimális szűrkeségi szintnek sötétebb színű értéket választok, akkor ezt a háttérfényt is úgy veszem, mint fluoritot, azaz ebben az esetben is nagyobb értéket fogok kapni, mint a valóságos fluorit tartalom. Azoknál a termékeknel, melyeknek magas a fluorit tartalma a háttérfényt és a reflektált fényt meglehetősen nehéz elkülöníteni a fluorit szemcsék fluoreszcens fényétől. Ezért végeztem el ezeket a diszkriminációs szintekkel kapcsolatos méréseket, hogy megtudjam hogyan változik a valószínűsíthető fluorit tartalom a flotálás termékeiben. A diagramok és az előbbieken felsorolt magyarázatok alapján azt a diszkriminációs szintet tekintem optimálisnak, ahol ez a törés bekövetkezik a fluorit tartalom változásában. Tehát feltételezhető, hogy ennél a pontnál már kiszűrtünk minden olyan fényt – reflektált, vagy háttérfényt – melyek megmászhatják a mérések eredményeit.

Ezeket a megállapításokat figyelembe véve, valamint a röntgen diffrakciós elemzés eredményei alapján átalakított képlet segítségével a tisztító flotálás mind a négy mérési sorozatára újból kiszámoltam a fluorit-tartalmat és a kihozatalokat. Az eredményeket a 8-11. táblázat foglalja össze.

8. táblázat: Az 500 g/t vízüveg nyomóreagensű mérési sorozat eredményei a korrekció után

I. mérés (500g/t vízüveg nyomóreagens)					
Habtermék	Flotálási idő t (sec)	Tömeg m (g)	Tömeghányad Δm (%)	Fluorit tartalom A_i(%)	Fluorit kihozatal Δk(%)
1	0-60	6,5897	4,45	59,69	73,17
2	60-240	1,2312	0,83	30,23	6,92
3	240-480	0,9619	0,65	19,00	3,4
Cellamaradék	-	10,7672	7,26	1,96	3,92
Meddő	-	128,6800	86,81	0,53	12,58
Összesített	-	148,2300	100,00	3,63	100,00

9. táblázat: A 750 g/t vízűveg nyomóreagensű mérési sorozat eredményei a korrekció után

II. mérés (750g/t vízűveg nyomóreagens)					
Habtermék	Flotálási idő t (sec)	Tömeg m (g)	Tömeghányad Δm (%)	Fluorit tartalom A_i (%)	Fluorit kihozatal Δk (%)
1	0-60	7,0758	4,73	63,49	73,16
2	60-240	2,1400	1,43	25,82	9,00
3	240-480	1,7775	1,19	12,04	3,49
Cellamaradék	-	11,0473	7,39	1,29	2,33
Meddő	-	127,47	85,26	0,58	12,03
Összesített	-	149,5106	100,00	4,11	100,00

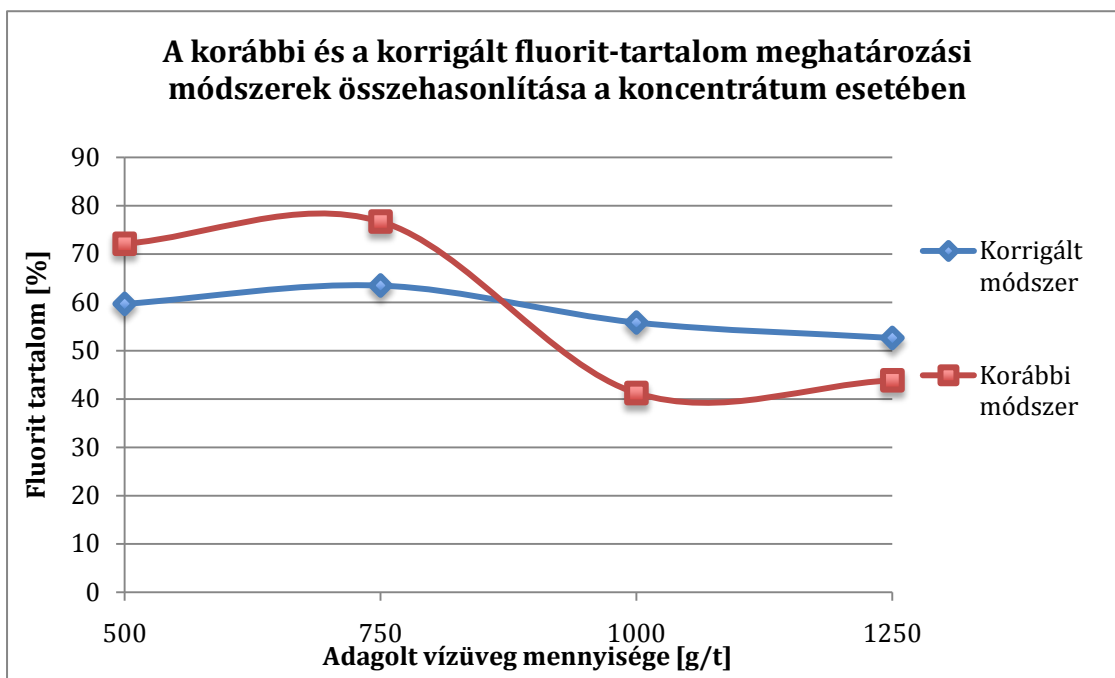
10. táblázat: Az 1000 g/t vízűveg nyomóreagensű mérési sorozat eredményei a korrekció után

III. mérés (1000g/t vízűveg nyomóreagens)					
Habtermék	Flotálási idő t (sec)	Tömeg m (g)	Tömeghányad Δm (%)	Fluorit tartalom A_i (%)	Fluorit kihozatal Δk (%)
1	0-60	6,8751	4,64	55,83	69,08
2	60-240	1,7111	1,15	34,21	10,53
3	240-480	1,9963	1,35	13,79	4,95
Cellamaradék	-	8,5265	5,75	1,81	2,78
Meddő	-	129,09	87,11	0,54	12,65
Összesített	-	148,1990	100,00	3,75	100,00

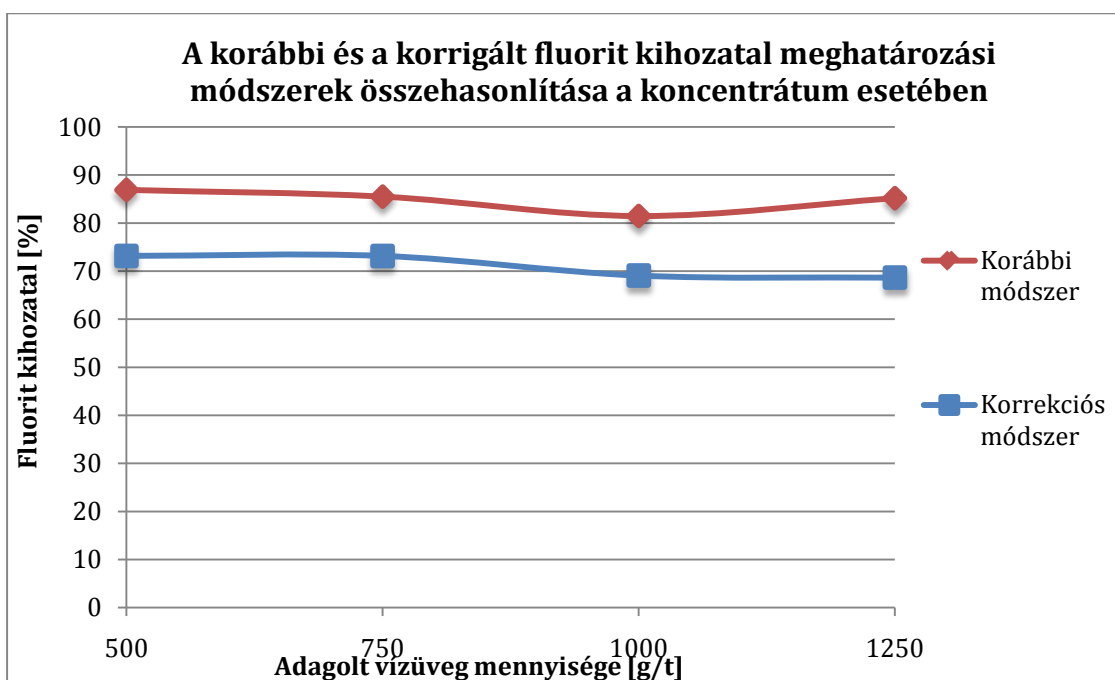
11. táblázat: Az 1250 g/t vízűveg nyomóreagensű mérési sorozat eredményei a korrekció után

IV. mérés (1250g/t vízűveg nyomóreagens)					
Habtermék	Flotálási idő t (sec)	Tömeg m (g)	Tömeghányad Δm (%)	Fluorit tartalom A_i (%)	Fluorit kihozatal Δk (%)
1	0-60	6,8134	4,58	52,63	68,66
2	60-240	1,2869	0,86	30,62	7,54
3	240-480	1,7439	1,17	19,51	6,51
Cellamaradék	-	11,6733	7,84	1,50	3,36
Meddő	-	127,3525	85,55	0,57	13,93
Összesített	-	148,8700	100,00	3,51	100,00

Ahhoz, hogy megtudjam, hogy milyen különbség van az új módszer alapján számított eredmények és a korábban meghatározott értékek között, olyan diagramokat készítettem, amely összehasonlítja a koncentrátum fluorit-tartalma, valaminr a fluorit kihozatala közötti eltérést. Mind két meghatározási módszer szerinti c és k értékeket a 25-26. ábra mutatja be.



25. ábra: A korábban használt és a korrigált fluorit-tartalom meghatározási módszerek összehasonlítása a koncentrátum esetében



26. ábra: A korábban használt és a korrigált fluorit kihozatal meghatározási módszerek összehasonlítása a koncentrátum esetében

A 25. ábrán az első habtermék fluorit-tartalmának összehasonlítását láthatjuk. Látható, hogy a korábbi meghatározási módszerhez képest, az új korrigált értékek megközelítőleg azonos mértékben térnek el. Azonban az 500 és 750 g/t-ás esetekben a korrigált módszerrel alacsonyabb, az 1000 és 1250 g/t-ás esetekben pedig magasabbat értéket kaptam, mint a korábban megállapított. A két görbe 60 %-nál keresztezi egymást, amiből arra lehet következtetni, hogy ezzel a módszerrel 60 % feletti fluorit-tartalom esetén alulbecsült, az alatt pedig túlbecsült értékeket ad. A korrigált és a korábbi mérési eredmények között az eltérés 8-14 % közötti intervallumban mozgott. A 25. ábrán azonban egyértelműen látható, hogy a trend mind a két módszer használata mellett ugyanaz. A 750 g/t fajlagos vízűveg adagolás mellett értem el a legmagasabb fluorit-tartalmat, a nagyobb mennyiségű nyomóreagens adagolás mellett pedig a korrigált módszerrel is alacsonyabb értékeket kaptam.

A dolgozatom 6.1. fejezetében részleteztem, hogy a 750 g/t vízűveg nyomóreagensű mérési sorozat első habtermékét az optikai mikroszkópos felvételek mellett röntgen diffrakciós módszerrel is megvizsgáltuk. Ezeket az eredményeket viszonyítva a korrigált értékekhez, pontosabb képet kaptam arról, hogy ezt a módszert milyen biztonsággal lehet használni fluorit tartalom meghatározására. A 6.1. fejezetben lévő táblázatokból kiderül, hogy az 1. habtermék 77,18 %-ban tartalmazott fluoritot, a korrigált módszer alapján pedig 63,49 % jött ki, ami 14 %-os eltérést jelent a valóságos fluorit-tartalomhoz képest. A korábbi meghatározási módszerhez viszonyítva azért nem tapasztalható ekkora eltérés, mivel akkor a röntgen diffrakciós eredmények alapján állítottam be a diszkriminációs szinteket.

A koncentrátum kihozatalának összehasonlítását a 24. ábra mutatja be. Ha megnézzük a diagramot, láthatjuk, hogy a két módszer által kapott értékek közötti különbség közel azonos intervallumon változik, a görbék közel párhuzamosan futnak. Ez a eltérés 12-13 % közötti intervallumban mozgott. A kihozataloknál valószínűleg azért nem látható a 23. ábrához hasonló eltérés, mivel a tömegekkel való súlyozás finomítja az eredményeket. Ebben az esetben is jól látható a trend, azaz mindkét módszerrel a legmagasabb kihozatalokat a 750 g/t fajlagos nyomóreagens adagolás mellett sikerült elérni.

Habár a korrigált módszerrel az eredményeket sikerült finomítani, a trend mind a két módszer esetében ugyan az. Ebből következően a legjobb eredményeket 750 g/t-ás fajlagos vízűveg adagolás estében kaptam, ahol a fluorit-tartalom 63,49 % és a fluorit kihozatal 73,16 % volt a

korrekciós módszer alapján. Ekkor a meddő fluorit-tartalma: 0,58 %-os, a középtermék – amely a 2. és 3. habtermékből, valamint a cellamaradékból tevődik össze – pedig 6,07 %-os.

Megállapítható tehát, hogy ez a meghatározási módszer a kísérleti gyakorlatban megbízhatóan használható a gyors elemzés céljára azzal a kikötéssel, hogy a korrekciós módszer nagyobb mint 60%-os fluorit-tartalmú termékek esetén alulértékelt, a 60 %-nál kevesebb fluoridot tartalmazó termékek esetében pedig túlértékelt eredményeket ad.

7. Összefoglalás

A dolgozatomban egyrészt megvizsgáltam a tisztító flotálás körülményeit a Pátkáról származó bánya-meddőből, másrészt foglalkoztam a fluorit-tartalom gyors meghatározására alkalmas optikai mikroszkópos módszer pontosításával.

A tisztító flotálás során célom volt az alapflotálás során kapott habtermék fluorit-tartalmának növelése. A vizsgálatokat a vízüveg nyomóreagens négy különböző fajlagos adagolása mellett végeztem el. A kapott termékek fluorit tartalmát optikai mikroszkóp és ImageJ képelemző program segítségével határoztam meg. Meghatároztam a tisztító flotálás optimális tartózkodási idejét, ami 1 percesre adódott, valamint a vízüveg optimális adagolási mennyiségét, ami 750 g/t lett.

A kiértékelés során azonban abba a problémába ütköztem, hogy a magas fluorit tartalmú termékek esetében a diszkriminációs szintek beállítását nem lehetett egyértelműen meghatározni. Ezért megvizsgáltam a különböző diszkriminációs szintek mellett kapott fluorit tartalmak változását. Az eredményeket összehasonlítva felfigyeltem egy töréspontra a fluorit tartalom változásában. Ennek valószínűsíthető oka az, hogy ennél a pontnál már elhanyagoljuk azokat a szürkeségi szinteket amelyek a háttér- és reflektált fényt jelentik. A további számításaim során ezt a pontot választottam optimális értéknek a diszkriminációs szintek beállításakor.

Összehasonlítva a korábbi eredményeket a diszkriminációs szintek korrigálása utáni értékekkel, egyértelműen látszik hogy a trend mind a két módszer esetében megmarad. Ebből következően a legjobb eredményeket 750 g/t-ás fajlagos vízüveg adagolás estében kaptam, ahol a fluorit-tartalom 63,49 % és az egy perc utáni fluorit kihozatal 73,16 % volt a korrekciós módszer alapján. Ekkor a meddő fluorit-tartalma: 0,58 %-os, a középterméké – amely a 2. és 3. habtermékből, valamint a cellamaradékból tevődik össze – pedig 6,07 %-os.

Megállapítható tehát, hogy az optikai mikroszkópos módszer megbízhatóan használható gyors elemzés céljára azzal a feltétellel, hogy a korrekciós módszer nagyobb mint 60%-os fluorit-tartalmú termékek esetén alulértékelt, a 60 %-nál kevesebb fluoritot tartalmazó termékek esetében pedig túlértékelt eredményeket ad.

8. Irodalomjegyzék

- 1 – Szakáll Sándor: Ásvány és kőzettan alapjai, (Miskolci Egyetemi Kiadó, 2011)
- 2 – Dr. Bokányi Lj.: A flotálás, <http://hulladekonline.hu/files/176/> , letöltés időpontja: 2013.04.20.
- 3 – Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials, version of 30 July 2010, http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b_en.pdf, letöltés időpontja: 2013.04.20 *(dolgozatomban [3] módon jelöltem)*
- 4 – Gácsi Zoltán: Sztereológia és képelemzés (Egyetemi Tankönyv, 2001)
- 5 – Garai Karolina (2013): Pátkai fluorit-tartalmú meddő flotációs kinyerésének kísérleti vizsgálata /Szakdolgozat/
- 6 – Pápay László: Kristálytan, Ásvány-, Kőzettan (JATEPress kiadó, Szeged, 2006)
- 7 – Vendel Miklós: A kőzetmeghatározás módszertana (Akadémia kiadó, Budapest, 1959)
- 8 –CriticEl Projekt TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0005 I. negyedéves szakmai beszámoló – H-modul (2013) *(dolgozatomban [8] módon jelöltem)*
- 9 – Michael J. Harris (1987): Flotation Concentration of a Low Grade Fluorite Ore from Southwestern New Mexico: A Preliminary Study
- 10 – Qiang Zhou és Shouci Lu (1992): Acidized sodium silicate – an effective modifier in fluorite flotation
- 11 – Ge Yingyong, Que Xuanlan (1995): Flotation mechanism of fluorite and hematite with sodium naphtene sulfonate
- 12 – Y. Zhang, S. Song (2003): Beneficiation of fluorite by flotation in a new chemical scheme

13 – Dr. Bokányi L., Varga T., dr. Mádainé Üveges V., Bruncszlik A. (2013): A pátkai bányameddő fluorit-tartalmának kinyerésére irányuló eljárás technikai vizsgálatok a Miskolci Egyetemen (*Bányászati és Kohászati Lapok, megjelenés alatt*)

14 – S. Song és társai (2006): Improving fluorite flotation from ores by dispersion processing

15 – CriticEl TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0005 számú Projekt 2. alapkutatási program – Kutatási zárójelentés (2013): A pátkai-szűzvári fluoritos meddő eljárás technikai vizsgálata és előkészítésének technológiai koncepciója, (Alprogramvezető: Prof. Dr. Csőke Barnabás, Modulvezetők: Dr. Faitli József, Dr. Böhm József, Dr. Bokányi Ljudmilla)