

*Załącznik 3*

---

**AUTOREFERAT  
PRZEDSTAWIAJĄCY OPIS  
DOROBKU I OSIĄGNIĘĆ  
NAUKOWYCH  
(w języku polskim)**



## AUTOREFERAT

### 1. Imię i nazwisko

Przemysław Bogusław Kowalczyk

### 2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

#### a) dyplom ukończenia studiów magisterskich

2008, Politechnika Wroclawska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki

kierunek: inżynieria materiałowa

specjalność: metalurgia chemiczna i korozja metali

uzyskany stopień: magister inżynier

tytuł pracy: *Przemiany chemiczne i mineralogiczne w procesach nieutleniającego i atmosferycznego ługowania frakcji łupkowej rudy miedzi*

opiekun: dr inż. Tomasz Chmielewski

recenzent: prof. dr hab. inż. Władysław Walkowiak

#### b) stopień doktora nauk technicznych

2012, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii

kierunek: górnictwo i geologia inżynierska

specjalność: inżynieria mineralna, inżynieria materiałowa, fizykochemia granic fazowych

uzyskany tytuł naukowy: doktor nauk technicznych

tytuł pracy: *Teoretyczne i eksperymentalne wyznaczenie górnego limitu rozmiaru ziarn flotujących w różnych urządzeniach*

promotor: prof. dr hab. inż. Jan Drzymała

recenzenci: dr hab. inż. Andrzej Łuszczkiewicz, prof. dr hab. Marian Brożek

#### c) stopień górniczy

Dyrektor Górniczy III Stopnia – nadany przez Ministra Gospodarki 6 listopada 2014

### 3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych

#### a) zatrudnienie

06.2007 – 10.2007, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, laborant

02.2008 – 09.2008, Politechnika Wroclawska, Instytut Górnictwa, chemik

02.2012 – 09.2012, University of Exeter, Camborne School of Mines, research assistant



10.2012 – 09.2013, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Instytut Górnictwa, asystent

10.2013 – obecnie, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Zakład Przeróbki Kopalini i Odpadów, adiunkt

11.2015– obecnie, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Zakład Przeróbki Kopalini i Odpadów, zastępca Kierownika Zakładu

#### **b) staże naukowe**

- 1) University of Exeter, Camborne School of Mines, Wielka Brytania, Research Assistant 02-09.2012
- 2) Stanford University, Stanford Centre for Professional Development, Visitng Scholar, 10.2013 – 12.2013
- 3) Dumlupinar University, Faculty of Engineering, Turcja, Teaching staff mobility, wyjazdy badawcze, 2013 – obecnie
- 4) Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk im. Jerzego Habera w Krakowie, wyjazdy badawcze, 2015 – obecnie

**4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z artykułu 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)**

#### **a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego**

Podstawą ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego jest jednotematyczny zbiór dziesięciu publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports. Wspólną tematyką tego cyklu publikacji są:

*Fizykochemiczne aspekty flotacji substancji naturalnie hydrofobowych.*

#### **b) autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa**

Publikacje zestawiono według kolejności omawianie w autoreferacie.

[H1] **Kowalczyk P.B.** *Determination of critical coalescence concentration and bubble size for surfactants used as flotation frothers.* Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(33), 11752–11757 (IF 2,235, MNiSW 35 pkt)

*Praca jednoautorska.*

[H2] **Kowalczyk P.B.**, Drzymala J. *Physical meaning of the Sauter mean diameter of spherical particulate matter*. Part. Sci. Technol., 2016 (doi: 10.1080/02726351.2015.1099582) (IF 0,523, MNiSW 15 pkt)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w sformułowaniu problemu naukowego, wyprowadzeniu znaczenia fizycznego średnicy Sautera, analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu do druku oraz poprawy pracy po uwagach recenzentów. Mój udział procentowy wynosi 80%.*

[H3] **Kowalczyk P.B.**, Drzymala J. *Some remarks on attachment of a gas bubble to another phase both immersed in a water*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 2016, 52(1), 147-154 (IF 0,926, MNiSW 20 pkt)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w sformułowaniu problemu naukowego, analizie i dyskusji przedstawionych wyników, przygotowaniu manuskryptu do druku oraz poprawy pracy po uwagach recenzentów. Mój udział procentowy wynosi 75%.*

[H4] Janicki M., Drzymala J., **Kowalczyk P.B.** *Structure and surface energy of both fluorite halves after cleaving along selected crystallographic planes*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 2016, 52(1), 451-458 (IF 0,926, MNiSW 20 pkt)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu planu badań, analizie i dyskusji wyników, przeglądzie literatury, przygotowaniu manuskryptu do druku oraz poprawy pracy po uwagach recenzentów. Mój udział procentowy wynosi 40%.*

[H5] **Kowalczyk P.B.** *Flotation and hydrophobicity of quartz in the presence of hexylamine*. Int. J. Miner. Process., 2015, 140, 66–71 (IF 1,310, MNiSW 25 pkt)

*Praca jednoautorska.*

[H6] **Kowalczyk P.B.**, Zawala J., Drzymala J., Malysa K. *Influence of hexylamine on kinetics of flotation and bubble attachment to the quartz surface*. Sep. Sci. Techn. 2016 (doi: 10.1080/01496395.2016.1172640) (IF 1,171, MNiSW 25 pkt)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w sformułowaniu problemu badawczego, wykonaniu eksperymentów, analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu do druku oraz poprawy pracy po uwagach recenzentów. Mój udział procentowy wynosi 60%.*

[H7] **Kowalczyk P.B.**, Buluc B., Sahbaz O., Drzymala J. *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 2014, 50(2), 835–840 (IF 0,926, MNiSW 25 pkt)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w sformułowaniu problemu badawczego, wykonaniu eksperymentów, analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu do druku oraz poprawy pracy po uwagach recenzentów. Mój udział procentowy wynosi 55%.*

[H8] **Kowalczyk P.B.**, Zaleska E., Danczak O. *Flotation of carbonaceous copper shale-quartz mixture with poly(ethylene glycol) alkyl ethers*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2015, 25(1), 314-318 (IF 1,178, MNiSW 35 pkt)



*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu planu badań, analizie i dyskusji wyników, przeglądzie literaturowym, przygotowaniu manuskryptu do druku oraz poprawy pracy po uwagach recenzentów. Mój udział procentowy wynosi 60%.*

[H9] **Kowalczyk P.B.**, Mroczo D., Drzymala J. *Influence of frother type and dose on collectorless flotation of copper-bearing shale in a flotation column*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 2015, 51(2), 547-558 (IF 0,926, MNiSW 20 pkt)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu problemu badawczego, udziale w wykonaniu eksperymentów, analizie i dyskusji wyników, przeglądzie literaturowym, przygotowaniu manuskryptu do druku oraz poprawy pracy po uwagach recenzentów. Mój udział procentowy wynosi 65%.*

[H10] **Kowalczyk P.B.**, Zawala J., Kosior D., Drzymala J., Malysa K. *Three phase contact formation and flotation of highly hydrophobic polytetrafluoroethylene in the presence of increased dose of frothers*. Ind. Eng. Chem. Res., 2016. 55(3), 839–843 (IF 2,587, MNiSW 35 pkt)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w wykonaniu eksperymentów, analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu do druku oraz poprawy pracy po uwagach recenzentów. Mój udział procentowy wynosi 40%.*

**c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

Flotacja jest fizykochemicznym procesem separacji, w którym substancje hydrofobowe, ze względu na swoje właściwości powierzchniowe, przyczepiają się do pęcherzyków gazowych. Tak powstałe agregaty pęcherzyk gazowy–ziarno unoszą się do powierzchni piany flotacyjnej (flotacja pianowa) lub granicy faz ciecz/gaz (flotacja powierzchniowa), gdzie zostają zebrane jako koncentrat flotacyjny. Natomiast ziarna hydrofilne lub słabo hydrofobowe nie przyczepiają się do pęcherzyków gazowych i opadają na dno urządzenia stanowiąc odpad. Flotacja jest podstawową metodą pozyskiwania większości metali nieżelaznych i podstawowych z zasobów naturalnych (pierwotnych) we współczesnym świecie.

Flotacja jest niezwykle skomplikowanym procesem, na który wpływa ponad sto parametrów. Każdy z tych parametrów determinuje skuteczność procesu. Na flotację wpływają takie parametry jak: *i*) właściwości flotowanych substancji, w tym ich hydrofobowość, wielkość, gęstość i ładunek powierzchniowy; *ii*) typ, konstrukcja i hydrodynamika urządzenia, w którym prowadzony jest proces oraz *iii*) właściwości związane z otoczeniem ziarna, w tym rodzaj i dawka odczynników flotacyjnych, napięcie powierzchniowe, gęstość i lepkość cieczy, wielkość pęcherzyków gazowych, pH oraz potencjał elektrochemiczny roztworu. Każda zmiana parametrów powoduje zmiany w całym układzie, dlatego niezwykle istotnym jest ich odpowiedni dobór, tak aby proces flotacji był jak najbardziej efektywny zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i przemysłowych.

Celem jednotematycznego cyklu publikacji p.t. „*Fizykochemiczne aspekty flotacji substancji naturalnie hydrofobowych*” było wyjaśnienie wpływu wybranych parametrów na przebieg procesu. Realizacja poszczególnych etapów polegała na lepszym poznaniu roli surfaktantów w procesie flotacji, ich wpływu na wielkość pęcherzyków gazowych oraz wyznaczanie krytycznego stężenia koalescencji bazując wyłącznie na strukturze chemicznej badanego odczynnika. W kolejnym etapie omówiono zagadnienia dotyczące hydrofobowości i właściwości powierzchniowych nowo powstałych powierzchni minerałów po ich rozłupaniu wzdłuż płaszczyzny przekroju. Zasadniczym etapem badań było przedstawienie mechanizmu flotacji i powstawania kontaktu trójfazowego substancji o różnym stopniu hydrofobowości, w tym słabo hydrofobowego kwarcu, średnio hydrofobowego fluorytu i łupka miedzionośnego oraz silnie hydrofobowego telfonu (politetrafluoroetyleny). Poznanie tego mechanizmu było możliwe dzięki połączeniu podstawowych badań dotyczących kinetyki powstawania kontaktu trójfazowego, otrzymanej za pomocą metody zderzającego się pęcherzyka z powierzchnią ciała stałego, z kinetyką flotacji w laboratoryjnych urządzeniach flotacyjnych o różnej hydrodynamice.

### ***Spiniacze flotacyjne. Wielkość pęcherzyków gazowych i krytyczne stężenie koalescencji***

Spiniacze odgrywają jedną z kluczowych ról w procesie flotacji. Typ i dawka spiniacza determinuje wielkość pęcherzyków gazowych, a tym samym w znaczącym stopniu efektywność samego procesu [1-3]. Spiniacze, inaczej zwane surfaktantami, zmniejszają rozmiar pęcherzyków gazowych, zapobiegają ich koalescencji, stabilizują pianę flotacyjną oraz skracają czas potrzebny na utworzenie kontaktu trójfazowego. Średni rozmiar pęcherzyków gazowych zarówno dla tworzonych mechanicznie jak i w kapilarach maleje wraz ze wzrostem stężenia spiniacza i koalescencja pęcherzyków jest hamowana w punkcie zwanym krytycznym stężeniem koalescencji CCC [1]. Trend ten obserwuje się dla wszystkich spiniaczy flotacyjnych. Wartość krytycznego stężenia koalescencji jest użyteczna do określenia przy jakim stężeniu spiniacza należy prowadzić proces flotacji. Mimo wielu definicji CCC istnieją trudności związane z jej prawidłowym wyznaczeniem. Ogólna definicja CCC wyrażona jest za pomocą równania [H1]:

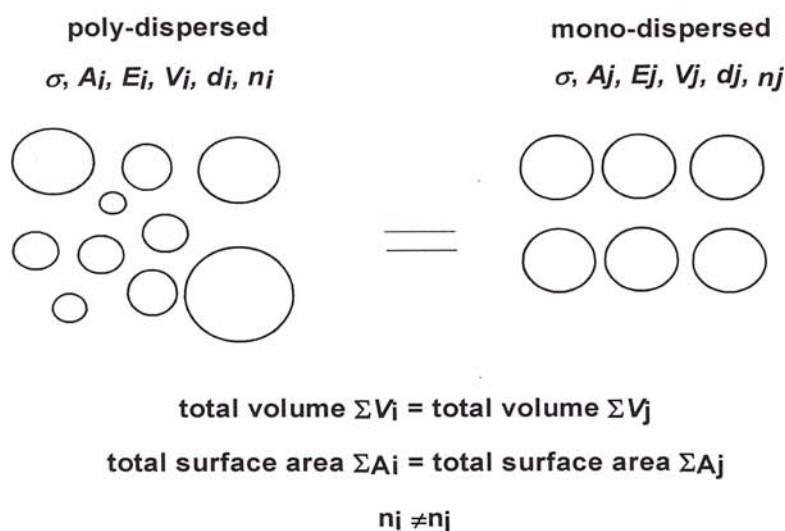
$$CCC_x = (d_{\max} - d_{\min}) \cdot (1 - x/100) + d_{\min} \quad (1)$$

gdzie  $x$  oznacza % redukcję wielkości pęcherzyków gazowych od wartości maksymalnej w wodzie  $d_{\max}$  do minimalnej  $d_{\min}$  w obecności spiniacza. Przykładowo  $CCC_0$  oznacza, że w układzie jest brak spiniacza i pęcherzyki osiągają maksymalną średnicę ( $d_{\max}$ );  $CCC_{50}$  oznacza, że średnia wielkość pęcherzyków gazowych została zmniejszona o 50%, natomiast  $CCC_{100}$  wskazuje, że pęcherzyki osiągnęły minimalną średnicę ( $d_{\min}$ ) i ich koalescencja została całkowicie zahamowana.

Średnia wielkość pęcherzyków gazowych może być definiowana na wiele sposobów, w tym jako średnica Sautera, czyli średnica objętościowo-powierzchniowa  $d_{32}$ . W swojej pracy naukowej

opisałem fizyczne znaczenie średnicy Sautera, które oparte jest na założeniu, że dla zbioru pęcherzyków można utworzyć zbiór równoważny o jednakowej średnicy [H2]. Wykazałem, że obiekty polidispersyjne, czyli obiekty sferyczne o różnych wielkościach, mają całkowitą energię powierzchniową równą całkowitej energii powierzchniowej sferycznych obiektów monodispersyjnych, czyli obiektów o tej samej średnicy (rys. 1). Dodatkowo całkowita objętość obiektów polidispersyjność jest równa całkowitej objętości obiektów monodispersyjnych. Znając odpowiednie wyrażenia na energie powierzchniowe i objętości sferycznych obiektów poli- i monodispersyjny wyprowadziłem fizyczne znaczenie średnicy Sautera, które sprowadza się do znanego równania:

$$d_{32} = \left( \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \right). \quad (2)$$



Rys. 1. Fizyczne znaczenie średnicy Sautera  $d_{32}$  [H2]

Spieniacze flotacyjne mogą być charakteryzowane na wiele sposobów, w tym za pomocą masy molowej (MW), równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB), krytycznego stężenia koalescencji (CCC), dynamicznego wskaźnik pienienia (DFI), dynamicznego wskaźnika stabilności (DSF), maksymalnego uzysku flotujących ziarn ( $\varepsilon_{\max}$ ) oraz wiele innych. W układzie dwufazowych ciecz/gaz spieniacze określane są jako selektywne lub mocne. Spieniacze mocne mają niskie wartości CCC oraz wysokie DFI, HLB i MW, natomiast spieniacze selektywne mają wysokie wartości CCC i HLB oraz niskie DFI i MW [4]. Według Laskowskiego [4] spieniacze mocne tworzą bardziej stabilną pianę flotacyjną i mogą być stosowane do flotacji ziarn grubych, podczas gdy spieniacze selektywne stosowane są do flotacji ziarn drobnych.

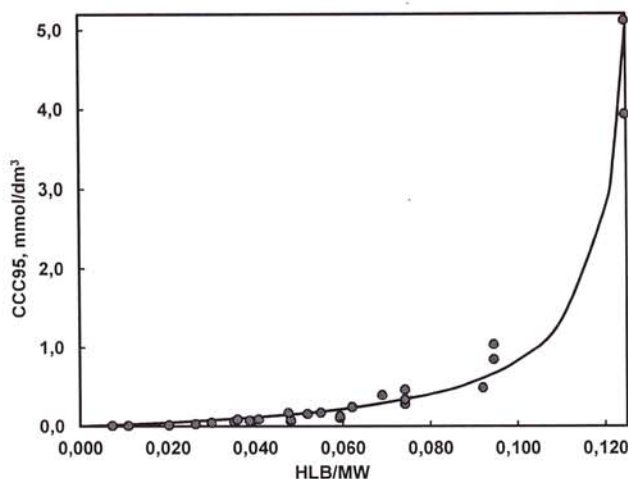
Istnieje wiele prac, w których próbowano, lecz bezskutecznie, powiązać ze sobą dwa lub więcej parametrów charakteryzujących spieniacze flotacyjne. W swojej pracy naukowej, opierając się na danych literaturowych [3, 5], wykazałem, że istnieje silna korelacja pomiędzy krytycznym



stężeniem koalescencji (CCC) a równowagą hydrofilowo-lipofilową (HLB) i masą molową (MW) dla wybranych grup spieniaczy flotacyjnych o znanej strukturze chemicznej (rys. 2) [H1]. Rozważania przeprowadziłem dla 29 różnych spieniaczy powszechnie stosowanych w praktyce laboratoryjnej i przemysłowej z takich grup jak alkohole alifatyczne ( $C_nH_{2n+1}OH$ ), eteroalkilowe glikoli polipropylenowych ( $C_nH_{2n+1}(OC_3H_6)_mOH$ ) i glikole polipropylenowe ( $H(OC_3H_6)_mOH$ ) oraz 9 spieniaczy przemysłowych. Zaproponowane przeze mnie równanie pozwala, z wysoką precyzją (współczynnik determinacji  $R^2=0,97$ ), na wyznaczanie wartości krytycznego stężenia koalescencji spieniaczy flotacyjnych opierając się jedynie na ich wzorach chemicznych, masie molowej (MW) i wyznaczonej za pomocą równania Daviesa [6] równowadze hydrofilowo-lipofilowej (HLB) [H1]:

$$CCC_{95} = \frac{209,71 \cdot (HLB/MW)}{105,14 - 800 \cdot (HLB/MW)} \quad (3)$$

Przedstawione przeze mnie równanie jest uniwersalne dla wszystkich badanych grup spieniaczy.



Rys. 2. Zależność pomiędzy CCC a HLB/MW dla alkoholi alifatycznych, eterów alkilowych glikoli polipropylenowych, glikoli polipropylenowych i wybranych spieniaczy przemysłowych [H2]

W tej samej pracy przedstawiłem równanie pozwalające na przewidywanie wielkości pęcherzyków gazowych, wyrażonych jako średnica Sautera  $d_{32}$ , dla dowolnego spieniacza flotacyjnego. Równanie to oparte jest na znormalizowanej wielkości pęcherzyków gazowych oraz znormalizowanym stężeniu spieniacza według równania [H1]:

$$d_{32} = (d_{\max} - d_{\min}) \frac{(1 - C/C_{\max}) \cdot (F - 100)}{(F - 100 \cdot C/C_{\max} - 100)} + d_{\min} \quad (4)$$

gdzie  $F$  oznacza stałą spieniacza niezależną od jego stężenia,  $C$  stężenie spieniacza,  $C_{\max}$  maksymalne stężenie spieniacza, dla którego wielkość pęcherzyków nie ulega zmianie i wynosi  $d_{\min}$ .

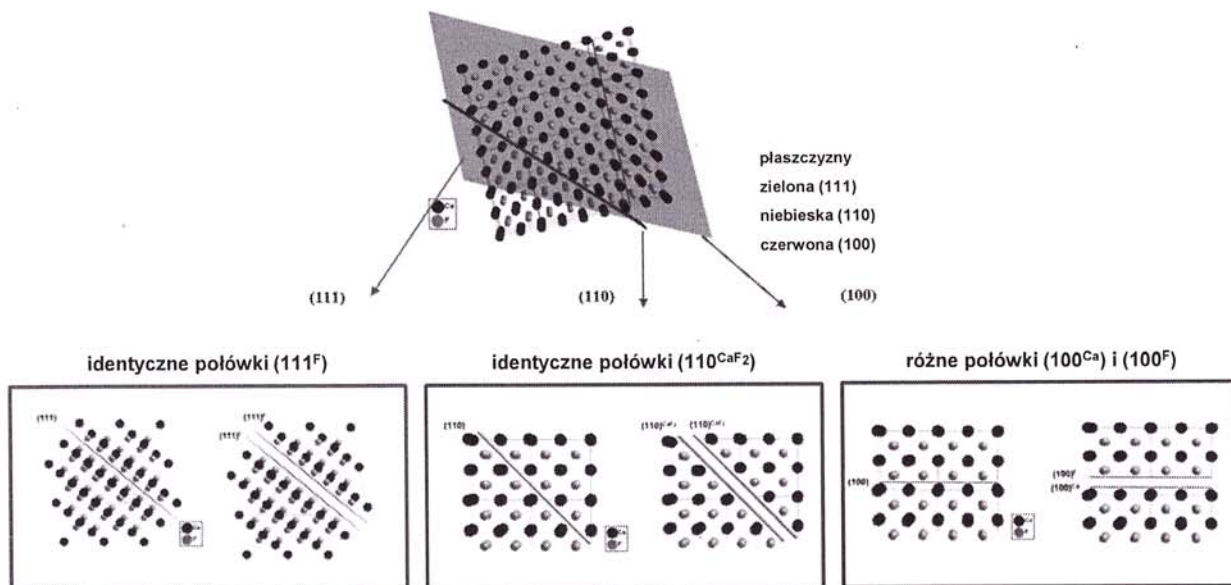


### *Hydrofobowość substancji*

Hydrofobowość substancji jest niezwykle istotnym parametrem wpływającym na czas powstawania kontaktu trójfazowego, a zatem i kinetykę flotacji. Hydrofobowe substancje posiadają kąt zwilżania, mierzony przez fazę wodną, większy od zera, podczas gdy substancje hydrofilne są całkowicie zwilżalne wodą i ich kąt zwilżania jest równy 0 [H3]. Hydrofobowość jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym do zajścia procesu flotacji. Aby ziarno lub kropla oleju poddane flotacji mogły przyłączyć się do pęcherzyka gazowego i utworzyć stabilny agregat, który zostanie wyniesiony do powierzchni piany i/lub granicy faz ciecz/gaz, musi zostać zerwany cienki film cieczy międzyfazowej pomiędzy pęcherzykiem a flotowaną substancją. W przypadku naturalnie hydrofobowych substancji ich przyczepienie do powierzchni pęcherzyka, a zatem utworzenie kontaktu trójfazowego, nie jest spontaniczne i wynika z oddziaływań pomiędzy pęcherzykiem a flotowaną substancją (ziarno, kropla oleju itd.) [H3]. Mechanizm tych oddziaływań zostanie przedstawiony w dalszej części mojego autoreferatu.

Przed procesem flotacji każde ciało stałe zostaje poddane rozdrobnieniu w celu otrzymania mniejszych rozmiarów ziarn i uwolnienia składników użytecznych. W wyniku rozdrabniania powstają całkowicie nowe powierzchnie, które mogą wykazywać takie same lub różne właściwości, w tym stopień hydrofobowości, rozmieszczenie jonów na powierzchni czy też ładunek powierzchniowy. W swojej pracy naukowej przeprowadziłem teoretyczne i eksperymentalne rozważania dotyczące poznania właściwości powierzchniowych minerałów po rozłupaniu wzdłuż płaszczyzny przekroju. Rozważania teoretyczne przeprowadzone zostały dla fluorytu [H4], który jest niezwykle ważnym minerałem o szerokim zastosowaniu w wielu gałęziach przemysłu. Natomiast rozważania eksperymentalne dotyczące pomiaru kątów zwilżania przeprowadzono dla fluorytu i dodatkowo dla kalcytu i miki (badania własne, dane niepublikowane).

Fluoryt, ze względu na swoje właściwości powierzchniowe, kolor i miejsce pochodzenia, może być zarówno minerałem hydrofobowym jak i hydrofilowym. Fluoryt posiada trzy płaszczyzny łupliwości (111), (110) i (100). W wyniku pęknięcia (rozłupania) fluorytu wzdłuż płaszczyzny łupliwości otrzymuje się powierzchnie, które mogą być identyczne lub różne (rys. 3). Na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych możliwe było wyznaczenie energii powierzchniowej fluorytu oraz relaksacji jonów po rozłupaniu wzdłuż wszystkich trzech płaszczyzn łupliwości (tabela 1).



Rys. 3. Powierzchnie fluorytu po rozłupaniu wzdłuż płaszczyzn (111), (110) i (100) (na podstawie [H4])

Tabela 1. Obliczone energie powierzchniowe i relaksacje jonów różnych płaszczyzn fluorytu [H4]

płaszczyzna	energia powierzchniowa, J/m <sup>2</sup> (obliczona)	energia powierzchniowa, J/m <sup>2</sup> literaturowa [7]	relaksacja, %
(111 <sup>F</sup> )	0.384	0.392	1,04
(110 <sup>CaF2</sup> )	0.723	0.613	1,78
(100 <sup>Ca</sup> )	0.866	0.840	2,82
(100 <sup>F</sup> )	0.458	<b>brak</b>	3,51

W swojej pracy naukowej wykazałem, że w wyniku rozłupania fluorytu wzdłuż płaszczyzny (111) otrzymuje się identyczne połówki, które na powierzchni mają jedynie jony fluorkowe (111<sup>F</sup>) (rys. 3), a relaksacja powierzchniowych jonów F<sup>-</sup> jest bardzo mała i wynosi 1% (Tabela 1). Obecność jonów fluorkowych sugeruje, że powierzchnie te są powierzchniami hydrofobowymi. Rozłupanie fluorytu wzdłuż płaszczyzny (110) powoduje, że otrzymuje się identyczne połówki, na powierzchniach których znajdują się zarówno jony wapniowe jak i fluorkowe (110<sup>CaF2</sup>), w takiej samej proporcji 2:1 jak w cząsteczce fluorytu. Oznacza to, że nowo powstałe powierzchnie, na których relaksacja jonów jest mniejsza niż 2%, mogą wykazywać zarówno właściwości hydrofilowe (obecność Ca<sup>2+</sup>) jak i hydrofobowe (obecność F<sup>-</sup>). W przypadku rozłupania fluorytu wzdłuż płaszczyzny (100) otrzymuje się różne połówki. Jedna z nich zawiera jedynie Ca<sup>2+</sup> (100<sup>Ca</sup>), podczas gdy druga wyłącznie F<sup>-</sup> (100<sup>F</sup>) (rys. 3). Posiadają one również różne energie powierzchniowe (tabela 1) wynoszące 0,866 dla (100<sup>Ca</sup>) i 0,458 J/m<sup>2</sup> dla (100<sup>F</sup>), w wyniku czego ich właściwości, w tym hydrofobowość mogą być różne. Być może dlatego różnica w kątach

zwilżania mierzonych na fluorycie (100) przez Zhanga i in. [8] ( $0^\circ$ ) i Gao i in. [9] ( $32^\circ$ ) była spowodowana pomiarami na różnych, a nie takich samych powierzchniach.

W celu weryfikacji teoretycznych obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonane zostały pomiary kątów zwilżania na nowo powstałych powierzchniach w wyniku rozłupania fluorytu kalcytu i miki. Pomiary kątów zwilżania wykonane zostały za pomocą metody siedzącej kropli. W tabeli 2. przedstawione zostały wartości postępujących i cofających kątów zwilżania na odpowiadających sobie powierzchniach minerałów po rozłupaniu. Otrzymane identyczne wartości kątów zwilżania na odpowiadających sobie powierzchniach fluorytu wskazują, że są one takie same, a zatem nastąpiło rozłupanie minerału względem płaszczyzny (111) lub (110) (rys. 3). Kąt zwilżania wskazuje, że fluoryt jest naturalnie hydrofobowym minerałem. Najbardziej uprzywilejowaną płaszczyzną jest (111), co potwierdzają otrzymane wysokie wartości kątów zwilżania.

Tabela 2. Pomiary kątów zwilżania na powierzchniach minerałów po rozłupaniu (dane niepublikowane)

	połówka 1		połówka 2	
	postępujący, °	cofający, °	postępujący, °	cofający, °
fluoryt	90±3	26±4	90±2	27±4
kalcyt	77±3	27±5	78±3	29±6
mika	46±3	17±2	50±3	18±2

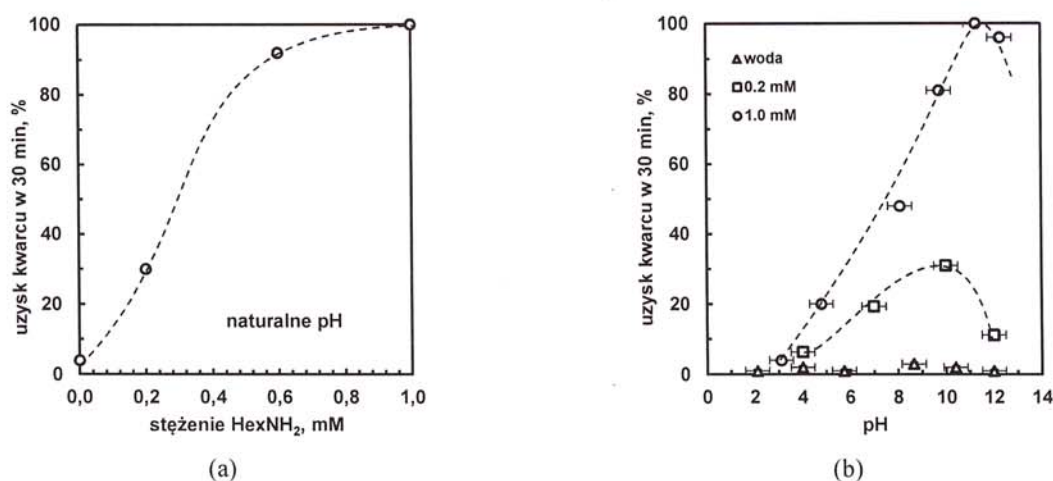
W przypadku kalcytu i miki otrzymano takie same wartości postępujących i cofających kątów zwilżania na odpowiadających sobie powierzchniach po rozłupaniu. Oznacza to, że podobnie jak w przypadku fluorytu, zarówno dla kalcytu jak i miki otrzymuje się identyczne powierzchnie. Rozłupanie kalcytu nastąpiło wzdłuż płaszczyzny (10T4), która na powierzchni zawiera zarówno jony  $\text{Ca}^{2+}$  jak i  $\text{CO}_3^{2-}$ , podczas gdy rozłupanie miki wzdłuż (100), które są płaszczyznami uprzywilejowanymi.

### ***Flotacja słabo hydrofobowego kwarcu w wodzie i w obecności heksyloaminy***

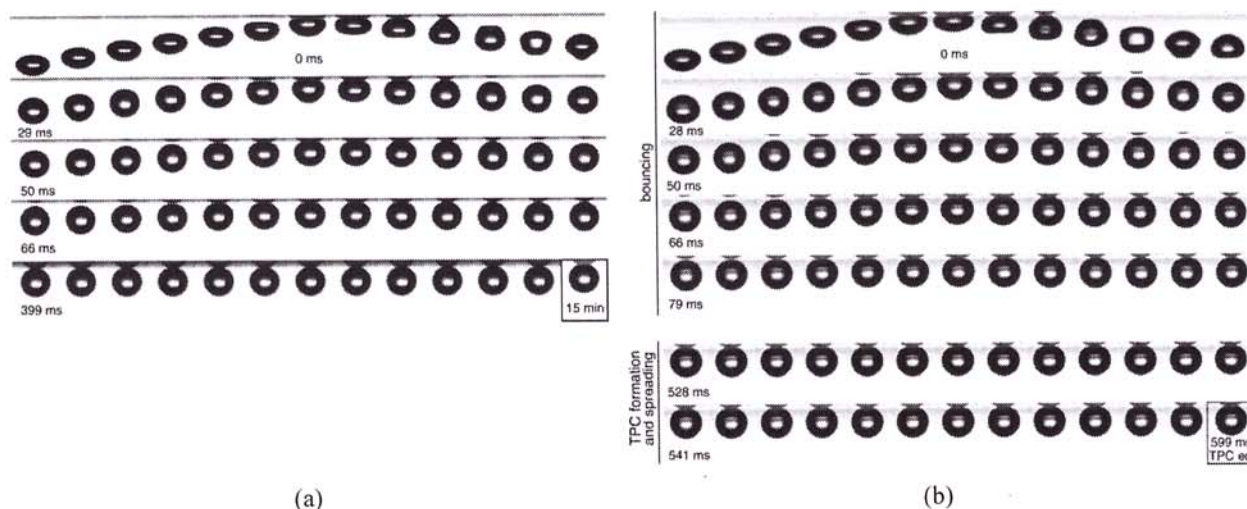
Znajomość właściwości powierzchniowych substancji pozwala na wyjaśnienie mechanizmu ich flotacji w wodzie i w obecności różnych surfaktantów. Występujące w naturze substancje mogą być hydrofobowe lub całkowicie zwilżalne wodą. Kwarc, podobnie jak fluoryt, ze względu na swoje właściwości powierzchniowe rozpatrywany jest zarówno jako minerał hydrofobowy jak i hydrofilowy. W trakcie swojej pracy naukowej potwierdziłem już istniejące dane w literaturze, że kwarc wykazuje właściwości hydrofobowe ponieważ spoczynkowy kąt zwilżania mierzony metodą siedzącej kropli w wodzie na powierzchni czystej i wypolerowanej próbki tego minerału jest większy od zera i wynosi około  $20^\circ$  [H5, H6]. Oznacza to, że kwarc jest naturalnie słabo

hydrofobowym minerałem. Mimo posiadania naturalnej hydrofobowości obserwuje się brak flotacji kwarcu w czystej wodzie w całym zakresie pH (rys. 4). Brak przyczepienia pęcherzyka do powierzchni kwarcu (rys. 5a), a tym samym brak flotacji w czystej wodzie wynika z obecności stabilnego filmu cieczy pomiędzy kwarcem a pęcherzykiem gazowym. Związane jest to odpychaniem elektrostatycznym pomiędzy ujemnie naładowanymi powierzchniami kwarcu i pęcherzyka gazowego. Oznacza to, że istnieje silna bariera energetyczna uniemożliwiająca zerwanie cienkiego filmu cieczy i przyłączenie negatywnie naładowanego pęcherzyka gazowego do ujemnie naładowanej powierzchni kwarcu, a zatem następuje brak utworzenia kontaktu trójfazowego, a tym samym stabilnego agregatu pęcherzyk-ziarno [H6].

Flotacja kwarcu możliwa jest w obecności kolektorów, których rolą jest hydrofobizacja powierzchni. Kąt zwilżania oraz flotacja kwarcu silnie zależą od typu i dawki kolektora oraz pH roztworu. Najczęściej stosowanymi kolektorami we flotacji kwarcu są pierwszorzędowe aminy długołańcuchowe [10,11]. Natomiast, istnieje tylko kilka prac, w których wykazano wpływ pierwszorzędowych amin krótkołańcuchowych na hydrofobowość i flotację kwarcu [10,12]. W swojej pracy naukowej wykazałem, że heksyloamina ( $\text{HexNH}_2$ ), jako przykład pierwszorzędowej aminy krótkołańcuchowej, w procesie flotacji kwarcu pełni rolę zarówno spieniacza jak i zbieracza [H5, H6]. Kinetyka flotacji oraz czas powstawania kontaktu trójfazowego silnie zależą od dawki i pH roztworu  $\text{HexNH}_2$  (rys. 4-6). Obecność aminy powoduje destabilizację (cienienie) filmu cieczy i powstanie kontaktu trójfazowego, a zatem utworzenie stabilnego agregatu ziarno-pęcherzyk gazowy. Mechanizm ten został przeze mnie dokładnie opisany i wyjaśniony [H6].

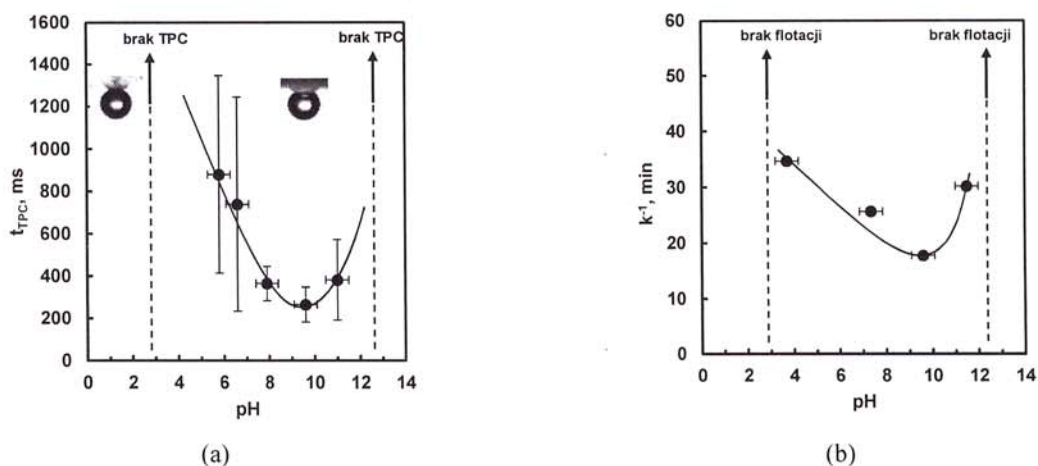


Rys. 4. Wpływ (a) stężenia i (b) pH wodnego roztworu heksyloaminy na uzysk kwarcu w 30 min flotacji [H5, H6]



Rys. 5. Sekwencja zdjęć pęcherzyka zderzającego się z powierzchnią kwarcu (a) w czystej wodzie (pH 5,8) i (b) w obecności HexNH<sub>2</sub> (pH 5,8) [H6]

Wykazałem, że istnieje silna korelacja pomiędzy czasem powstawania kontaktu trójfazowego  $t_{\text{TPC}}$ , wyznaczonego z metody zderzającego się pęcherzyka z powierzchnią ciała stałego, a kinetyką flotacji wyrażoną jako odwrotna stała kinetyki pierwszego rzędu  $1/k$ . Zarówno  $t_{\text{TPC}}$  jak i  $1/k$  silnie zależą od pH roztworu HexNH<sub>2</sub> (rys. 6).



Rys. 6. Wpływ HexNH<sub>2</sub> o stężeniu  $2 \cdot 10^{-4}$  M na (a) czas powstawania kontaktu trójfazowego (b) odwrotną stałą kinetyki pierwszego rzędu [H6]

Najkrótsze czasy powstawania kontaktu trójfazowego i flotacji obserwuje się w pH od 9 do 11, a zatem w pobliżu pH równym stałej dysocjacji  $pK_a$  HexNH<sub>2</sub>. Przy pH równym  $pK_a$  stężenie zdysocjowanych ( $\text{RNH}_3^+$ ) i niezdisocjowanych ( $\text{RNH}_3$ ) form amin jest takie samo. Aminy adsorbują się na powierzchni kwarcu i pęcherzyka gazowego w wyniku czego następuje destabilizacja filmu cieczy. Aminy adsorbując się na powierzchni kwarcu zwiększają jego hydrofobowość, podczas gdy na granicy faz ciecz/gaz tworzą stabilną warstwę molekularną i

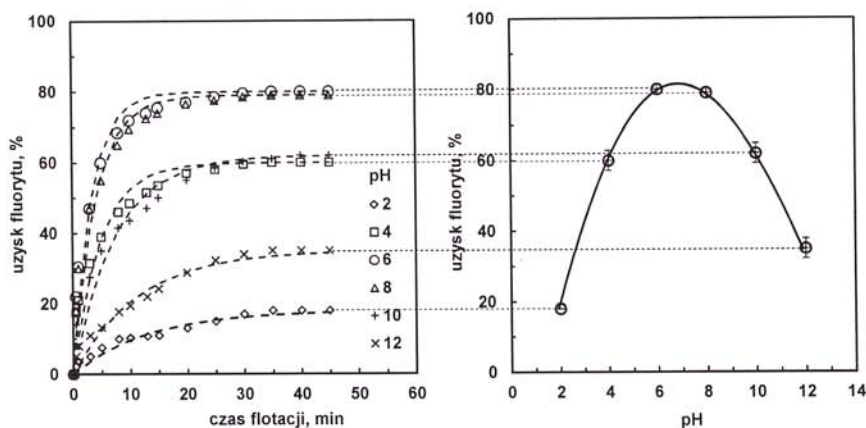
dm

zmieniają ładunek powierzchniowy pęcherzyka z ujemnego na dodatni, uruchamiając elektrostatyczne przyciąganie pęcherzyka do powierzchni kwarcu. Wzrost wartości  $t_{TPC}$  i  $1/k$  w pH powyżej  $pK_a$  związany jest z wytrącaniem się amin w formy niezdysocjowane, które są powierzchniowo czynne i pokrywają zarówno powierzchnię kwarcu jak i pęcherzyka uniemożliwiając powstanie kontaktu trójfazowego.

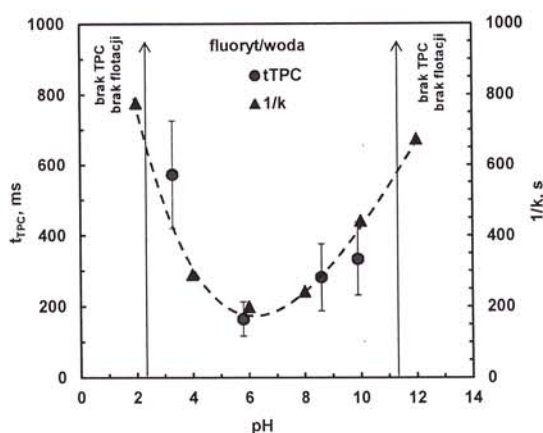
### ***Flotacja naturalnie hydrofobowego fluorytu i lupka miedzionośnego***

Dotychczas przedstawione rozważania teoretyczne i eksperymentalne wykazały, że fluoryt wykazuje właściwości hydrofobowe. Kąt zwilżania mierzony metodą uwięzionego pęcherzyka badanej przeze mnie próbki kryształu fluorytu wynosił około  $40^\circ$ , co oznacza, że wykazuje on naturalną flotowalność w czystej wodzie w urządzeniach flotacyjnych o słabej hydrodynamice [13, 14]. Kinetyka flotacji i tworzenia kontaktu trójfazowego silnie zależą od pH wody co zostało przeze mnie wykazane i przedstawione na rys. 7 (badania własne, dane niepublikowane). Podobnie jak w przypadku słabo hydrofobowego kwarcu, również dla fluorytu istnieje silna korelacja pomiędzy czasem powstawania kontaktu trójfazowego  $t_{TPC}$  a odwrotną stałą kinetyki pierwszego rzędu  $1/k$ . Wartości  $t_{TPC}$  i  $1/k$  zmieniają się w tym samym zakresie pH (rys. 8) (badania własne, dane niepublikowane). Najniższe uzyski i najwyższe wartości  $t_{TPC}$  i  $1/k$  zaobserwowano przy pH silnie kwaśnym i zasadowym, podczas gdy najlepsze wyniki flotacji i najkrótsze czasy powstawania kontaktu trójfazowego otrzymano przy pH 6-8. Odpowiada to wartościom punktu zerowego ładunku i punktu izoelektrycznego fluorytu w wodzie. Przy pH 2,6 zarówno powierzchnia pęcherzyka jak i kwarcu naładowane są dodatnio, podczas gdy przy pH 11 ujemnie [15,16]. Przy pH 5.8 dodatnio naładowany fluoryt może zostać elektrostatycznie przyczepiony do elektroujemnej powierzchni pęcherzyka gazowego. Brak flotacji i utworzenia kontaktu trójfazowego przy kwaśnym i zasadowym pH wskazuje na odpychanie elektrostatyczne, które uniemożliwia zerwanie cienkiego filmu pomiędzy ujemnie naładowanymi powierzchniami fluorytu i pęcherzyka gazowego.

Ładunek powierzchniowy fluorytu pochodzi z rozpuszczania jonów  $F^-$  i  $Ca^{2+}$ . Naładowanie powierzchni jest bardzo duże przy niskim zakresie pH i spada wraz ze wzrostem pH. Jest to związane z adsorpcją jonów  $OH^-$  i możliwym nieuporządkowanym rozmieszczeniem cząsteczek wody na powierzchni fluorytu w pobliżu jego punktu zerowego ładunku [17]. Dla wyższych zakresów pH istnieje silna adsorpcja jonów  $OH^-$  i formowanie wiązań Ca-OH. Adsorpcja jonów  $OH^-$  na fluorycie i pęcherzyku gazowym powoduje wzrost ładunku ujemnego i spadek naładowania powierzchni. Prowadzi to do dysocjacyjnej adsorpcji cząsteczek wody na uwodnionej powierzchni fluorytu, a zatem jej hydrofilizację.



Rys. 7. Wpływ pH na kinetykę flotacji fluorytu w wodzie (badania własne, dane niepublikowane)



Rys. 8. Wpływ pH na kinetykę flotacji i kontaktu trójfazowego fluorytu w wodzie (dane niepublikowane)

Kolejną naturalnie hydrofobową substancją, dla której przedstawiłem i omówiłem mechanizm powstawania kontaktu trójfazowego i flotację w różnych urządzeniach jest łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, eksploatowany przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupek miedzionośny, jest jedną z trzech, obok piaskowcowej i dolomitycznej, odmian litologicznych siarczkowych rud miedzi. Zainteresowanie łupkiem wynika z jego niezmiernie ważnych i ciekawych geochemiczno-petrograficznych właściwości, które powodują, że jest on ważnym technologicznie składnikiem rudy z bogatą zawartością miedzi i metali towarzyszących (tabela 3). Z drugiej jednak strony wysoka zawartość węgla organicznego w łupku stwarza szereg trudności na wszystkich etapach przerobu rud miedzi, w tym podczas wzbogacania flotacyjnego oraz przerobu hutniczego [18]. Dlatego podejmowane są różne działania zmierzające do zmniejszenia zawartości węgla organicznego występującego w strukturze łupka postaci hydrofobowych związków organicznych jak kerogen, bitumin i grafit. Jedną z metod jest flotacja bezkolektorowa za pomocą wyłącznie spieniaczy. W swojej pracy naukowej przeprowadziłem szereg badań dotyczących poznania zachowania się naturalnie hydrofobowego łupka miedzionośnego w wodzie i w obecności spieniaczy flotacyjnych. Opisałem wpływ typu i dawki

spieniaczy na efektywność bezkolektorowej flotacji oraz ich rolę we flotacji naturalnie hydrofobowych substancji [H7, H8, H9].

Tabela 3. Średni skład chemiczny łupków miedzionośnych (na podstawie [19, 20])

Składniki chemiczne	Zawartość, % wag
Cu	10,48
Ag	0,01
Pb	0,41
Ni	0,37
Mo	0,18
Co	0,04
Zn	0,078
Corg	8,04
SiO <sub>2</sub>	30,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,01
CO <sub>2</sub>	9,90
CaO	7,94
MgO	4,05
Na <sub>2</sub> O	0,32
K <sub>2</sub> O	2,18
FeS <sub>2</sub>	0,66
FeO	0,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,01
S <sub>s</sub>	2,64

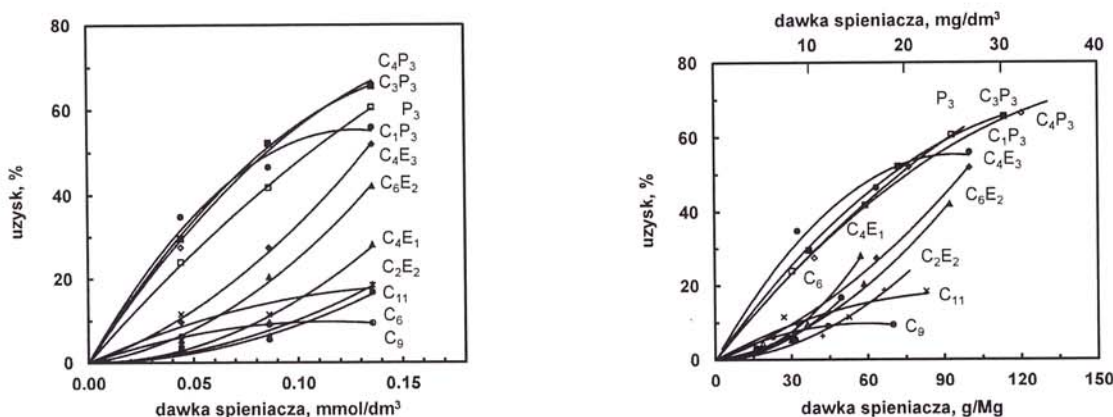
Łupek miedzionośny pochodzący z LGOM-u jest naturalnie hydrofobową polimineralną i polimetaliczną substancją ponieważ jego cofający i postępujący kąt zwilżania, mierzony metodą siedzącej kropli, jest większy od zera i wynosi odpowiednio około 30 i 40° [21]. Pomiaru spoczynkowych kątów zwilżania wykazały, że hydrofobowość łupka w niewielkim stopniu zależy od pH roztworu [22]. Dodatek spieniaczy nie wpływa na naturalną hydrofobowość łupka miedzionośnego [21].

Niezerowe wartości kątów zwilżania łupka wskazują, że powinien on podlegać flotacji bezkolektorowej. Na rysunku 9. przedstawiono wyniki flotacji w czystej wodzie (stężenie 0) i w obecności spieniaczy niejonowych. Przedstawione dane wskazują, że łupek miedzionośny nie flotuje w samej wodzie. Dodatek spieniacza niejonowego „uruchamia” flotowalność łupka, a efektywność procesu zależy od typu i dawki stosowanego odczynnika. Otrzymane wyniki wskazują, że badane przez mnie spieniacze mogą zostać scharakteryzowane jako mocne, dla których flotacja zachodzi przy stosunkowo niskiej dawce (stężeniu) oraz słabe, użycie których wymaga większej dawki. Na rysunku 10. przedstawiono wpływ krytycznego stężenia koalescencji (CCC<sub>95</sub>) i liczbę atomów węgla w grupie alkilowej (C<sub>n</sub>) na uzysk łupka miedzionośnego. Rozrzut danych spowodowany jest błędem oznaczenia CCC<sub>95</sub>. Można zauważyć, że gdy dawkę spieniacza

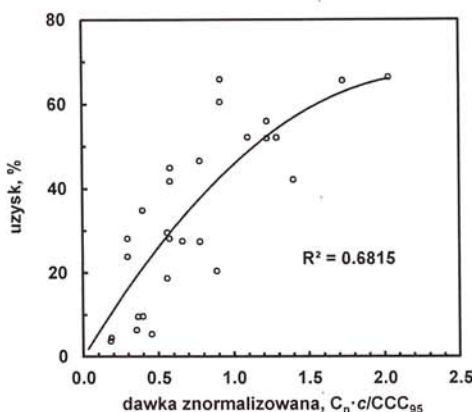
gk



wyrazi się w postaci znormalizowanego stężenia ( $c \cdot C_n / CCC_{95}$ ) wówczas badane spieniacze tworzą jedną rozproszoną grupę, wskazując, że działają one podobnie, ale przy różnych dawkach.



Rys. 9. Wpływ typu i dawki speniacza na uzysk flotacji łupka miedzionośnego [H7]



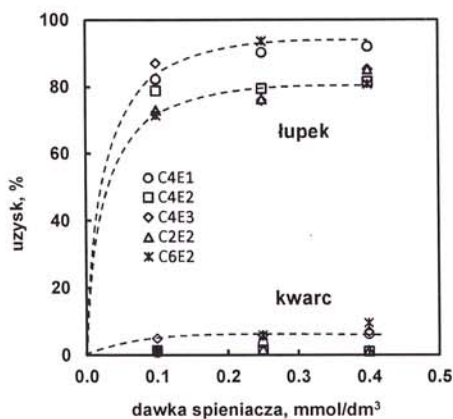
Rys. 10. Wpływ znormalizowanej dawki speniacza na uzysk łupka miedzionośnego [na podstawie H7]

Mimo posiadania niezerowego kąta zwilżania nie obserwuje się naturalnej flotowalności łupka miedzionośnego w wodzie. Brak flotacji łupka, a zatem brak utworzenia kontaktu trójfazowego wynika z obecności stabilnego filmu cieczy pomiędzy łupkiem a pęcherzykiem. Związane jest to z odpychaniem elektrostatycznym pomiędzy ujemnie naładowanymi powierzchniami łupka ( $pH_{iep} = 3$  [23]) i pęcherzyka ( $pH_{iep} = 3$  [24]) w wodzie niemal w całym badanym zakresie pH.

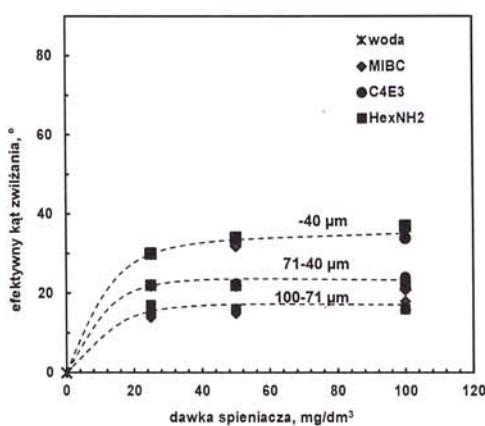
Wykonane przeze mnie eksperymenty dotyczące przyklejenia pęcherzyka do powierzchni łupka miedzionośnego o różnym stopniu chropowatości w obecności speniaczy niejonowych i kationowych (dane niepublikowane) wykazały, że mimo powszechnie panującej opinii, że spieniacze wpływają na destabilizację filmu cieczy i  $t_{TPC}$ , nie nastąpiło utworzenie kontaktu trójfazowego na granicy faz łupka/pęcherzyk/roztwór speniacza. Dodatek speniacza niejonowego nie wpływa na punkt izoelektryczny łupka i pęcherzyka [23,24], a zatem nie zmienia ładunku na powierzchni. Zachodzi zatem pytanie czy otrzymane wysokie uzyski łupka we flotacji pianowej w dowolnym urządzeniu flotacyjnym zarówno w skali laboratoryjnej [H7, H8, H9] jak

gk

i przemysłowej [25] związane są z flotacją, czy też wyniesieniem mechanicznym. W tym celu przeprowadziłem flotacje modelowej mieszaniny łupka miedzionośnego i kwarcu [H8]. Kwarc ze względu na swoje właściwości powierzchniowe nie podlega flotacji w obecności krótkołańcuchowych speniaczy niejonowych. Otrzymane wyniki jasno wskazują, że dodatek speniacza niejonowego pozwala na wyflotowanie łupka, podczas gdy niewielkie uzyski kwarcu związane są z jego wyniesieniem mechanicznym (rys. 11). Wykazałem, że obecność speniacza nie zmienia a „odslania” tak zwaną efektywną hydrofobowość łupka miedzionośnego od zera w czystej wodzie do hydrofobowości naturalnej, umożliwiając jego flotację [H9]. Wpływ dawki speniacza na efektywny kąt zwilżania łupka miedzionośnego pokazano na rys. 12. Kąt zwilżania został obliczony z uproszczonego modelu kinetycznego flotacji pierwszego rzędu zaproponowanego przez Varbanova i in. [26].



Rys. 11. Wpływ dawki speniacza na uzysk łupka miedzionośnego i kwarcu [H8]



Rys. 12. Wpływ dawki niejonowych i kationowych speniaczy na efektywny kąt zwilżania łupka miedzionośnego [H9]

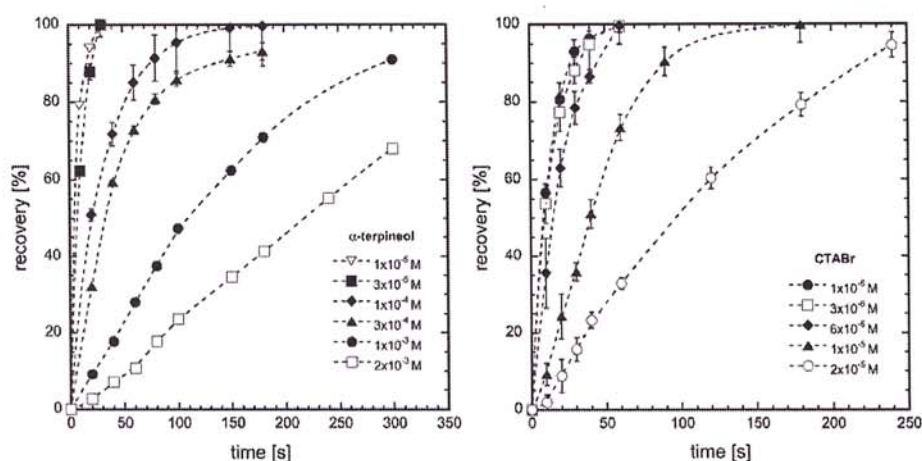
Dodatkowo można przypuszczać, że flotacja łupka miedzionośnego w obecności speniaczy nie jest związana z zerwaniem filmu cieczy i utworzeniem kontaktu trójfazowego, a z tak zwaną flotacją bezkontaktową, która została teoretycznie opisana przez Derjaguina i in. [27]. We flotacji

bezkontaktowej utworzenie agregatu ziarno-pęcherzyk związane jest silnymi oddziaływaniami w drugim minimum teorii DLVO bez tworzenia wzajemnego kontaktu. Ziarenka hydrofobowe zostają „unieruchomione” na granicy faz ciecz/gaz i wyflotowane. Zagadnienie to wymaga przeprowadzenia dalszych badań.

### *Flotacja silnie hydrofobowego teflonu w wodzie i w obecności speniaczy*

Dotychczas przedstawiony został opis flotacji słabo hydrofobowego kwarcu w wodzie i w obecności odczynnika kationowego ( $\text{HexNH}_2$ ) oraz średnio hydrofobowego fluorytu w zależności od pH i łupka miedzionośnego w obecności speniaczy. W tej części autoreferatu opisany zostanie proces flotacji teflonu (politetrafluoroetylen), jako przykładu substancji silnie hydrofobowej, w wodzie i w obecności speniaczy.

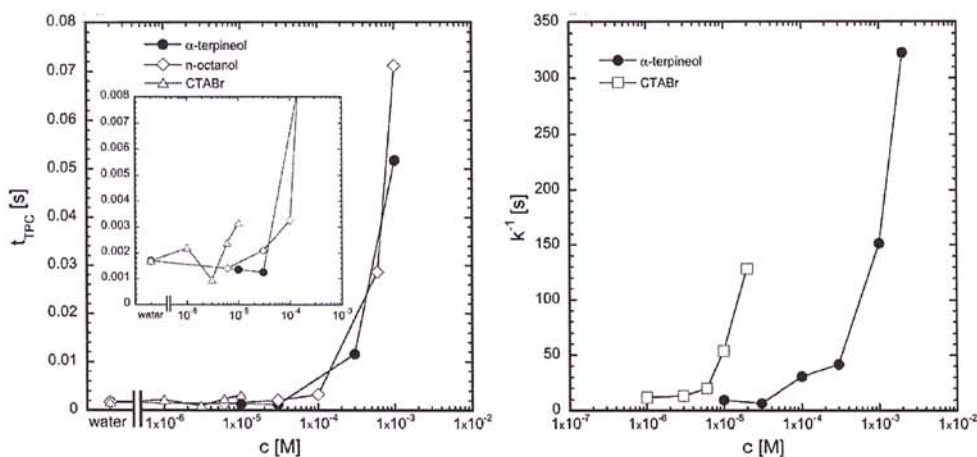
Przeprowadzone testy flotacyjne teflonu w wodzie w laboratoryjnej maszynie wykazały, że już po 5 sekundach cały materiał został wyflotowany. Oznacza to, że teflon jest substancją silnie hydrofobową z kątem zwilżania  $\geq 90^\circ$  i łatwo ulega bezkolektorowej i bezpianowej flotacji powierzchniowej (filmowej). O ile w przypadku flotacji słabo i średnio hydrofobowych ziarn speniacze polepszają efektywność procesu, to w przypadku teflonu efektywność flotacji maleje wraz ze zwiększeniem dawki speniacza (rys. 13, 14). Podobny trend zaobserwowano dla kinetyki tworzenia kontaktu trójfazowego (rys. 14, 15). Czas powstawania kontaktu trójfazowego  $t_{\text{TPC}}$  w wodzie i przy niskich stężeniach speniacza był bardzo szybki i wyniósł 3,8 ms, podczas gdy dla wysokich stężeń został znacznie wydłużony, nawet do 72 ms dla  $1 \cdot 10^{-3}$  M n-oktanolu.



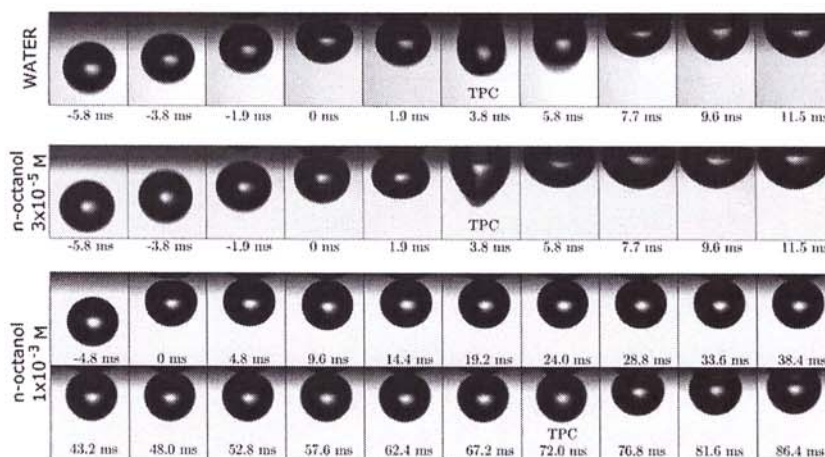
Rys. 13. Wpływ dawki speniacza na efektywność flotacji silnie hydrofobowego teflonu [H10]

Rysunek 14 pokazuje, że istnieje silna korelacja pomiędzy czasem powstawania kontaktu trójfazowego ( $t_{\text{TPC}}$ ) a kinetyką flotacji wyrażoną jako odwrotna stała kinetyki pierwszego rzędu ( $1/k$ ). Niezależnie od typu surfaktantu  $t_{\text{TPC}}$  i  $1/k$  zależą od dawki speniacza [H10]. Dla bardzo

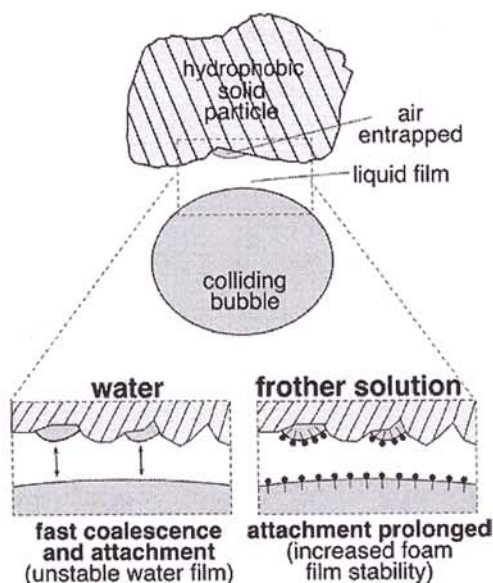
niskich stężeń spieniacza obserwuje się niewielki spadek w  $t_{\text{TPC}}$  i  $1/k$  w stosunku do badań w czystej wodzie. Związane jest to z tworzeniem warstwy adsorpcyjnej na powierzchni zderzającego się pęcherzyka, dla którego pokrycie surfaktantem jest wystarczająco duże do wytlumienia odbić pęcherzyka [28], ale niewystarczające do stabilizacji cienkiego filmu pomiędzy zderzającym się pęcherzykiem a mikropęcherzykami uwięzionymi na powierzchni teflonu (rys. 16). Następuje zatem zerwanie cienkiego filmu wodnego w wyniku koalescencji mikropęcherzyków ze zderzającym się pęcherzykiem. Dla wyższych stężeń stopień adsorpcji spieniacza na granicy faz cieciz/gaz jest większy w wyniku czego tworzą się lokalne filmy pianowe. Czas wyciekania filmów pianowych maleje, a zatem ich stabilność wzrasta wraz ze wzrostem stężenie spieniacza. Skutkuje to dłuższym czasem tworzenia kontaktu trójfazowego i pogorszeniem kinetyki flotacji.



Rys. 14. Wpływ dawki spieniaczy na kinetykę powstawania kontaktu trójfazowego (lewy) i kinetykę flotacji (prawy) [H10]



Rys. 15. Czas powstawania kontaktu trójfazowego TPC w wodzie i w obecności spieniacza [H10]



Rys. 16. Mechanizm przyczepienia pęcherzyka do powierzchni teflonu w wodzie i obecności spieniacza [H10]

### Podsumowanie

W autoreferacie przedstawiłem opis badań dotyczących *Fizykochemicznych aspektów flotacji substancji naturalnie hydrofobowych*. Do najważniejszych osiągnięć z zakresu dziedziny górnictwo i geologia inżynierska należy:

- (i) wykazanie fizycznego znaczenia średnicy Sautera  $d_{32}$  stosowanej jako średnia reprezentująca zbiór pęcherzyków gazowych. Średnica Sautera jest to rozmiar identycznych obiektów sferycznych, których całkowita energia powierzchniowa oraz objętość są równe całkowitej energii powierzchniowej i objętości sferycznych obiektów o różnych rozmiarach,
- (ii) wykazanie silnej korelacji pomiędzy krytycznym stężeniem koalescencji a masą molową i równowagą hydrofilowo-lipofilową spieniaczy oraz przedstawienie modelu pozwalającego na wyznaczenie krytycznego stężenia koalescencji wybranych grup spieniaczy znając jedynie ich budowę chemiczną,
- (iii) wyznaczenia zależności pozwalającej na przewidywanie wielkości pęcherzyków gazowych dla dowolnego spieniacza flotacyjnego,
- (iv) obliczenie energii powierzchniowej fluorytu oraz relaksacji jonów po rozłupaniu wzdłuż płaszczyzn łupliwości,
- (v) wyjaśnienie mechanizmu flotacji słabo hydrofobowego kwarcu w wodzie i w obecności heksyloaminy jako przykładu krótkołańcuchowej aminy pierwszorzędowej,
- (vi) wyjaśnienie mechanizmu flotacji naturalnie hydrofobowego fluorytu w wodzie w zależności od pH,
- (vii) przedstawienie mechanizmu oraz wyjaśnienie roli spieniaczy we flotacji naturalnie hydrofobowego łupka miedzionośnego,

- (viii) wyjaśnienie mechanizmu pogarszającej się flotacji silnie hydrofobowego teflonu w obecności speniaczy,
- (ix) wykazanie, że istnieje silna korelacja pomiędzy czasem tworzenia kontaktu trójfazowego  $t_{TPC}$  a szybkością flotacji wyrażoną jako odwrotna stała kinetyki pierwszego rzędu ( $1/k$ ),
- (x) wykazanie, że kinetyka flotacji zależy głównie od czasu tworzenia kontaktu trójfazowego. Pomimo złożoności procesu flotacji, który zawiera znaczną liczbę podprocesów, kinetyka cienienia filmu cieczy pomiędzy pęcherzykiem a ciałem stałym wydaje się być czynnikiem kluczowym do przewidywania procesu flotacji.

### **Literatura cytowana**

- [1] Cho Y., Laskowski J.S., 2002. *Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability*. Int. J. Miner. Process., 64, 69-80.
- [2] Gupta A.K., Banerjee P.K., Mishra A., Satish P., Pradip, 2007. *Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation*. Int. J. Miner. Process., 82, 126-137.
- [3] Finch J.A., Nisset J., Acuna C., 2008. *Role of frother on bubble production and behaviour in flotation*. Min. Eng., 21, 949-957.
- [4] Laskowski J., 2004. *Testing flotation frothers*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 38, 13-22.
- [5] Zhang W., Nisset J.E., Rao R., Finch J.A., 2012. *Characterizing frothers through critical coalescence concentration (CCC)95-hydrophile-lipophile balance (HLB) relationship*. Minerals, 2, 208-227.
- [6] Davies J.T., 1957. *A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface*. Proceedings of the International Congress of Surface Activity, 426-438.
- [7] Maldonado P., Godinho J.R.A., Evins L.Z., Oppeneer P.M., 2013. *Ab Initio Prediction of surface stability of fluorite materials and experimental verification*. J.Phys.Chem.C, 117, 6639-6650.
- [8] Zhang X., Wang X., Miller J.D., 2014. *Wetting of selected fluorite surfaces by water*. Surface Innovations, 3, 39-48.
- [9] Gao Z., Sun W., Hu Y., Liu X., 2012. *Anisotropic surface broken bond properties and wettability of calcite and fluorite crystals*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 22, 1203-1208.
- [10] Fuerstenau D.W., Healy, T.W., Somasundaran P., 1964. *The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation*. Trans. AIME, 229, 321-323.
- [11] Yoon R-H., Yordan J.L., 1991. *Induction time measurements for the quartz-amine flotation system*. J. Colloid Interface Sci., 141(2), 374-383.
- [12] Takeda S., Matsuoka, I., 1990. *The effect of the structure of n-hexylamine on the flotation of quartz from an artificial mixture with hematite*. Colloids and Surfaces, 47, 105-115.
- [13] Drzymala J. 1994. *Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials*. Adv. Colloid Interface Sci., 50, 143

- [14] Kowalczyk P.B., Sahbaz O., Drzymala J., 2011. *Maximum size of floating particles in different flotation cells*. Miner. Eng., 24(8), 766-771.
- [15] Miller J.D., Fa K., Clara J.V., Paruchuri V.K., 2004. *The surface charge of fluorite in the absence of surface carbonation*. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 238, 91-97.
- [16] Yang Ch., Dobros T., Czarnecki J., Masliyah J.H., 2001. *Measurements of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by macroelectrophoresis method*. J. Colloid Interface Sci., 243, 128-135.
- [17] Becraft K.A., Richmond G.L., 2001. *In situ vibrational spectroscopic studies of the CaF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O interface*. Langmuir, 17, 7721-7724.
- [18] Łuszczkiewicz A., Wieniewski A., 2006. *Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedziowym*. Górnictwo i Geoinżynieria, 3/1, 181-196.
- [19] Konstantynowicz-Zielińska J., 1990. *Petrografia i geneza łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej*. Rudy. Met. Nieżel., 35, 128-137
- [20] Kucha H., 2007. *Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 423, 77-94.
- [21] Bednarek P., Kowalczyk P.B., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. W: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 51-55.
- [22] Swobodzińska A., Kowalczyk P.B., 2016. *Naturalna flotacja i hydrofobowość łupka miedzionośnego w zależności od pH*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk P.B., Drzymala J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 113-117.
- [23] Peng M., Ratajczak T., Drzymala J., 2014. *Zeta potential of Polish copper-barring shale in the absence and presence of flotation frothers*. Mining Science, 21, 57-63.
- [24] Elmahdy A.M., Mirnezami M., Finch J.A., 2008. *Zeta potential of air bubbles in presence of frothers*. Int. J. Miner. Process., 89(1-4), 40-43.
- [25] Konieczny A., Pawlos W., Krzeminska M., Kaleta R., Kurzydło P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 49(1), 189-201.
- [26] Varbanov R., Forssberg E., Hallin M., 1993. *On the modelling of the flotation process*. Int. J. Miner. Process., 37, 27-43.
- [27] Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rudev N.N., 1984, Surf. Colloid Sci., 13, 71.
- [28] Kosior D., Zawala J., Niecikowska A., Malysa K., 2015. *Influence of non-ionic and ionic surfactants on kinetics of the bubble attachment to hydrophilic and hydrophobic solids*. Colloids Surf. A, 470, 333-341.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

### a) osiągnięcia przed uzyskaniem stopnia doktora

Studia wyższe odbyłem na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej na kierunku *inżynieria materiałowa*. W maju 2008 roku ukończyłem studia

o specjalności *metalurgia chemiczna i korozja metali*, a następnie obroniłem pracę magisterską pod tytułem „*Przemiany chemiczne i mineralogiczne w procesach ługowania nieutleniającego i atmosferycznego frakcji łupkowej rudy miedzi*” pod kierunkiem Pana dr. inż. Tomasza Chmielewskiego. W trakcie odbywania studiów podjąłem prace w Politechnice Wrocławskiej, najpierw na Wydziale Chemicznym w Grupie Hydrometalurgii Zakładu Metalurgii Chemicznej, a następnie w Zakładzie Przeróbki Kopalini i Odpadów na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii. W październiku 2008 roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii realizując pracę doktorską w Zakładzie Przeróbki Kopalini i Odpadów. Pracę doktorską pod tytułem „*Teoretyczne i eksperymentalne wyznaczanie górnego limitu rozmiaru ziarn flotujących w różnych urządzeniach*” obroniłem z wyróżnieniem 30 maja 2012 roku. Promotorem pracy był prof. dr hab. inż. Jan Drzymała.

W trakcie realizacji pracy naukowej w latach 2008-2012 opublikowałem 14 prac naukowych, w tym 7 w tak zwanych czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports.

Na podstawie przedstawionych w pracy doktorskiej badaniach i rozważaniach opartych o wybrane modele flotacji, po ich krytycznej weryfikacji i zastosowaniu własnych nowatorskich rozwiązań wykazałem, że wynikające z dynamiki i hydrodynamiki procesu oddziaływania między flotującym obiektem a pęcherzykiem mogą być charakteryzowane za pomocą stałych empirycznych przypisanych poszczególnym urządzeniom flotacyjnym. Wynikiem pracy był model procesu flotacji, za pomocą którego można dokładnie przewidywać maksymalny rozmiar flotującego ziarna w oparciu o podstawowe parametry układu takie jak stała dynamiczna urządzenia, hydrofobowość i gęstość ziarna, napięcie powierzchniowe roztworu i inne. Wyniki zostały opublikowane w pracy Kowalczuk, P.B., Sahbaz, O., Drzymała, J., *Maximum size of floating particles in different flotation cells*, Miner. Eng. 24(8), 2001, 766–771 (IF 1,352).

Znajomość górnej granicy rozmiaru ziarn flotujących i stałych empirycznych charakteryzujących dynamikę urządzeń flotacyjnych dało możliwość wyznaczenie naturalnej hydrofobowości różnych materiałów wyrażonej jako eksperymentalny (flotometryczny) kąt odrywu, który można przeliczyć na tak zwany kąt spoczynkowy. Wyniki tych badań opublikowałem w pracy Kowalczuk, P.B., Drzymała, J., 2011, *Contact angle of bubble with an immersed-in-water particle of different materials*, Ind. Eng. Chem. Res. 50(7), 4207–4211 (IF 2,237).

Wzorując się na notacji krystalograficznej stosowanej do opisu struktury kryształów, za pomocą odpowiednio uporządkowanych symboli literowych i cyfrowych przedstawiłem propozycje zapisu sześciu sposobów analizy procesu separacji rzeczywistej oraz oceny efektywności tego procesu przez separacje idealne wykonane w warunkach laboratoryjnych. Praca pod tytułem Kowalczuk P.B., Drzymała J., *A proposition of symbolism of non-ideal separations followed by analytical*



*procedures for description of separation processes* została w 2011 roku opublikowana w *Miner. Process Extr. Metall. Rev.* 32(4), 278–288 (IF 0,667).

W roku 2012 opublikowałem *Letter to the Editor* w czasopiśmie *International Journal of Mineral Processing* (104-105, 80-81) gdy odkryłem, że inna grupa badawcza pod kierunkiem S.R. Grano, realizuje podobny do mojej pracy doktorskiej temat, ale robi to niewłaściwie, ponieważ do wyznaczenia maksymalnej siły adhezji używają błędnych założeń i wyrażeń opisujących poszczególne siły.

W latach 2008-2012 uczestniczyłem w 7 projektach badawczo-rozwojowych realizowanych w Politechnice Wrocławskiej. Najważniejsze z nich to projekt BIOSHALE (*Search for a sustainable way of exploiting, black shale ores using biotechnologies*) realizowany w ramach 6. Programu Ramowego w zakresie badań i rozwoju technologicznego oraz przedsięwzięcie IniTech (projekt *Hydro Technologia hydrometalurgicznego przetwarzania półproduktów i koncentratów miedzi*) finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

W okresie od 2008 do 2012 roku czynnie uczestniczyłem w 11 konferencjach naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym oraz trzykrotnie w szkole letniej dla doktorantów organizowanej przez Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej. Współorganizowałem dwie Konferencje Naukowe Doktorantów i Młodych Uczonych (2010 i 2011), na której w 2011 roku otrzymałem wyróżnienie za wygłoszony referat. W latach 2009-2012 byłem laureatem stypendium naukowego Rektora dla najlepszych doktorantów. Byłem również laureatem dwóch edycji stypendialnych (październik 2010-marzec 2011, kwiecień 2011-wrzesień 2011) w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki finansowanego przez Unię Europejską Rozwój Potencjału Dydaktyczno-Naukowego Młodej kadry Akademickiej. Współrealizowałem jeden Grant Promotorski (maj 2011-maj 2012). W roku 2011 otrzymałem nagrodę Rektora za osiągnięcia naukowe.

W okresie od lutego do kwietnia 2012 roku odbyłem staż w University of Exeter Camborne School of Mines w Wielkiej Brytanii. W trakcie stażu zajmowałem się badaniami dotyczącymi analizy mineralogicznej (QEMSCAN<sup>®</sup>) i bliskiej podczerwieni (NIR).

Wykaz wszystkich publikacji naukowych przed uzyskaniem stopnia doktora znajduje się w załączniku 5.

#### **b) osiągnięcia po uzyskaniu stopnia doktora**

Działalność naukowa jaką prowadziłem po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych, czyli po 2012 roku, obejmowała kilka ważnych obszarów badań mających znaczny wpływ na rozwój dziedziny górnictwo i geologia inżynierska. Praca badawcza związana była z czterema głównymi aspektami:



1) analiza wyników wzbogacania rudy miedzi w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych:

- i. przedstawienie metodyki monitorowania procesu flotacji rudy miedzi w warunkach przemysłowych. Metoda ta oparta jest na statystycznej kontroli jakości procesu i wykrywania wszelkich jego zmian, które mogą powodować podejmowanie błędnych decyzji operatora sterującego procesem flotacji. Wyniki badań opublikowałem w pracy Tasdemir A., Kowalczuk P.B., 2014. *Application of statistical process control for proper processing of the Fore-Sudetic Monocline copper ore*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 2014, 50(1), 247–262 (IF 0,926, MNiSW 25)
- ii. dokonanie wielowymiarowej analizy statystycznej podstawowych wskaźników wzbogacania w srebro, miedź i węgiel organiczny polkowickiej rudy miedzi w oparciu o wyniki przemysłowe wzbogacania za lata 2011-2015 w ZWR Polkowice. Wyznaczono równania pozwalają przewidywanie wyników wzbogacania w węgiel organiczny na podstawie analiz miedzi i srebra (Duchnowska M., Kasińska-Pilut E., Bakalarz A., Konieczny A., Kowalczuk P.B., Łuszczkiewicz A., 2015. *Wielowymiarowa analiza statystyczna wyników wzbogacania rudy miedzi w ZWR Polkowice*. CUPRUM–Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud, 2(75), 97–108)
- iii. dokonanie porównania i oceny laboratoryjnych oraz przemysłowych wyników preflotacji rudy miedzi z LGOM poddanej wzbogacaniu wyłącznie w obecności speniaczy (flotacja bezkolektorowa). Stwierdzono, że najlepsze wyniki separacji osiąga się w skali laboratoryjnej ponieważ stosunek węgla organicznego do miedzi wynosi jak 2:1, podczas gdy w warunkach przemysłowych jak 1:1. Otrzymane wyniki wskazują, że koncentratu preflotacyjne powinny być poddane dalszej obróbce w celu obniżenia w nich zawartości miedzi i podwyższenia węgla organicznego (Konieczny A., Duchnowska M., Kaleta R., Pawlos W., Kowalczuk P.B., et al., 2015. *Analiza wyników usuwania węgla organicznego z rudy miedzi za pomocą flotacji spieniaczami*. XIth International Conference on Non-Ferrous Ore Processing ICNOP'2015, Trzebieiszowice, 27-29.05.2015)
- iv. dokonanie analizy kinetyki flotacji polkowickiej rudy miedzi mielonej w warunkach laboratoryjnych w obecności mielników o różnym składzie chemicznym (stalowe, żeliwno-chromowe i nierdzewne) w obecności przemysłowego odczynnika zbierającego. Otrzymane wyniki pozwoliły na określenie charakteru kinetyki wzbogacania w miedź, srebro i węgiel organiczny po procesie mielenia w różnych warunkach (Bakalarz A., Duchnowska M., Konieczny A., Kasińska-Pilut E., Pawlos W., Kaleta R., Kowalczuk P.B., Drzymała J., Łuszczkiewicz A., 2015. *Kinetyka laboratoryjnej flotacji rudy miedzi z ZWR Polkowice po mieleniu w obecności mielników o różnym składzie chemicznym*. CUPRUM–Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud, 2(75), 55–70)

## 2) zastosowanie spektroskopii bliskiej podczerwieni (NIR) do badań rudy miedzi:

we współpracy Camborne School of Mines, University of Exeter opublikowałem dwie prace

- i) Iyakwari S., Glass H., Kowalczuk P.B., 2013. *Potential for near infrared sensor-based sorting of hydrothermally-formed minerals*. J. Near Infrared Spectrosc., 21(3), 223–229 (IF 1,480, MNiSW 25);
- ii) Iyakwari S., Glass H.J., Rollinson G.K., Kowalczuk P.B., 2016. *Application of near infrared sensors to preconcentration of hydrothermally-formed copper ore*. Miner. Eng., 2016, 85, 148-167 (IF 1,597, MNiSW 35), w których przedstawiona została nowa metoda separacji minerałów użytecznych od skały płonnej na wstępnych etapach procesów przerobczych. Metoda ta oparta na spektroskopii bliskiej podczerwieni pozwala na obniżenie kosztów energii potrzebnej na kruszenie i domielanie materiału przed zasadniczym procesem separacji.

## 3) badanie właściwości substancji węglowych

- i. w ramach dwóch serii monografii naukowych pod tytułem *Łupek miedzionośny I* (rok wydania 2014) i *Łupek miedzionośny II* (2016) pod redakcją moją i prof. Jana Drzymały opisane zostały wyniki badań dotyczące wpływu wybranych parametrów, takich jak typ i dawka surfaktantów oraz pH, na punkt zerowego ładunku, hydrofobowość, prędkość opadania, flotację, flokulację, koagulację łupka miedzionośnego pochodzącego ze złoża rudy miedzi Monokliny Przesudeckiej, zwanej w literaturze jako Kupferschiefer. Przedstawiono również analizę termiczną łupka miedzionośnego,
- ii. przedstawienie i omówienie wpływ typu i dawki (mocy) spieniaczy na bezkolektorową flotację naturalnie hydrofobowego węgla kamiennego. Wykazano, że moc spieniacza wpływa na maksymalny wychód koncentratu i maksymalny rozmiar flotujących ziarn. Wykazano, że niezależnie od typu i mocy spieniacza selektywność procesu, przedstawiona za pomocą krzywej wzbogacania Fuerstenaue obrazującej zależności uzysku substancji palnej w koncentracie od uzysku popiołu w odpadzie, maleje wraz ze wzrostem wielkości flotujących ziarn. Największą selektywność zaobserwowano dla ziarn drobnych, podczas gdy ziarna grube nie ulegają wzbogacaniu w bezkolektorowej flotacji węgla kamiennego;

## 4) hydrometalurgiczne przetwarzanie rud miedzi i półproduktów jej wzbogacania:

w ramach swojej pracy naukowej brałem udział w projekcie badawczym pt. *Technologia hydrometalurgicznego przetwarzania koncentratów i półproduktów miedzi* kierowanym przez dra inż. Tomasza Chmielewskiego z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Wyniki badań nad opracowaniem hydrometalurgicznej metody przetwarzania koncentratów flotacyjnych pozwoliły na opracowanie patentu pt. *Sposób hydrometalurgicznego przerobu surowców polimetalicznych*. Zgłosz. pat. nr P 405901 z 05.11.2013.

Wykaz wszystkich publikacji naukowych po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych znajduje się w załączniku 5.

## 6. Sumaryczne zestawienie dorobku naukowego

Sumaryczne zestawienie dorobku naukowego przed i po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych, wraz z liczbą cytowań i indeksem  $h$  przedstawione jest w tabelach 4 i 5.

Tabela 4. Sumaryczna liczba cytowań i indeks  $h$

	Web of Science	Scopus	Google Scholar
liczba cytowań	61	60	123
Indeks $h$ (Hirscha)	5	4	6

Tabela 5. Sumaryczne zestawienie dorobku naukowego

	przed doktoratem	po doktoracie	ogółem
publikacje naukowe w czasopismach z bazy JCR	7	14	21
monografie i publikacje w czasopismach spoza bazy JCR	2	19	21
referaty konferencyjne	5	8	13
zgłoszenia patentowe	0	1	1
opracowania zbiorowe, dokumentacja prac badawczych	8	4	12
wygłoszenie referatów na konferencjach	9	19	28
udział w projektach badawczych	6	10	16
międzynarodowe i krajowe nagrody za działalność naukową	9	11	17
redaktorstwo	0	4	4
sumaryczny współczynnik Impact Factor	8,648	18,425	27,073
sumaryczna liczba punktów ministerialnych (MNiSW)	188	373	561