

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności speniaczy

Kamil Piszczalka, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy wyznaczono punkt zerowego ładunku (pzc) łupka miedzionośnego w obecności trzech speniaczy (MIBC, heksyloamina, C_4E_3) i jednego zbieracza (O-etylo-ksantogenian potasu). Pomiarów wykonano przy użyciu metody miareczkowania potencjometrycznego. Wykazano, że użyte w pracy speniacze flotacyjne nie wpływają na punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego. Wartość pzc łupka, zarówno w wodzie jak i w obecności speniaczy wynosi 8, natomiast w obecności zbieracza 9. Otrzymane wyniki wskazują, że użyte speniacze nie zmieniają właściwości powierzchniowych badanego łupka miedzionośnego.

WSTĘP

Praca poświęcona jest tematyce dotyczącej wyznaczenia punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Eksploatowana przez KGHM Polska Miedź S.A. ruda z LGOM-u charakteryzuje się różnorodnym składem litologicznym oraz dużą zawartością miedzi i innych metali, dzięki temu ma duże znaczenie w przemyśle górnictwem. Łupek miedzionośny jako jedna z trzech, obok piaskowcowej i dolomitycznej, frakcji litologicznych wpływa na wiele procesów przerobczych, w tym flotacji. Aby proces flotacji mógł zaistnieć, muszą być spełnione pewne warunki, w tym: ziarno mineralne musi być hydrofobowe, pęcherzyk gazowy i ciało stałe muszą mieć przeciwny ładunek elektryczny oraz musi zostać zlikwidowana cienka warstewka wody, która tworzy się na powierzchni ciała stałego i pęcherzyka przed ich połączeniem. Każde z tych uwarunkowań ma związek z właściwościami powierzchniowymi flotowanej substancji, w tym mechanizm formowania się elektrycznej warstwy podwójnej, potencjał dzeta, punkt izoelektryczny oraz punkt zerowego ładunku. Znajomość właściwości powierzchniowych flotowanych substancji oraz pęcherzyków gazowych w wodzie oraz wodnych roztworach speniaczy jest niezwykle istotna w doborze odpowiednich odczynników flotacyjnych.

Z danych literaturowych wynika, że punkt izoelektryczny pęcherzyka gazowego w wodzie destylowanej wynosi około $pH_{iep}=2,5$ (Bueno-Tokunaga i in., 2015). Oznacza to, że w wodzie pęcherzyk gazowy jest ujemnie naładowany przy pH powyżej 2,5 oraz dodatnio przy pH poniżej 2,5. Wykazano, że użycie odczynników spieniających nieznacznie zmienia pH_{iep} lub w szczególnych przypadkach przesuwa pH_{iep} pęcherzyka w kierunku odczynu kwasowego (Bueno-Tokunaga i in., 2015). Może to zależeć od wielu czynników, na przykład od rodzaju stosowanych reagentów.

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w roztworze wodnym został wyznaczony w pracy Trochanowskiej i Kowalczuka (2014) i wynosi 8, natomiast jego punkt izoelektryczny określony przez Penga i in. (2014) jest równy 3,5. W roztworze wodnym wartości punktu

zerowego ładunku i punktu izoelektrycznego mogą się od siebie różnić ze względu na adsorpcję charakterystycznych jonów na powierzchni oraz rozpuszczalność alkalicznych składników łupka miedzionośnego. Peng i in. (2014) wykazali, że iep łupka miedzionośnego w obecności speniaczy wynosi 2 lub 3 w zależności od stosowanego odczynnika. Jednak brak jest danych dotyczących wartości punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego w wodnych roztworach speniaczy flotacyjnych. Dlatego w pracy tej zbadano właściwości powierzchniowe łupka miedzionośnego poprzez wyznaczenie jego punktu zerowego ładunku w obecności speniaczy oraz jednego zbieracza. Wyznaczenie punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności speniaczy pozwoli na określenie przy jakim pH należy flotować łupki, aby skuteczność procesu była największa. Najwyższe uzyski wzbogacania otrzymuje się w punkcie zerowego ładunku (Drzymała, 2009).

POTENCJAŁ DZETA ZIARN MINERALNYCH I PĘCHERZYKA GAZOWEGO

Potencjał dzeta występuje w miejscu zwanym płaszczyzną poślizgu, gdzie ziarno mineralne poruszające się w wodzie pozbywa się części elektrycznej warstwy podwójnej (Drzymała, 2009). Potencjał dzeta tworzy się pomiędzy płaszczyzną poślizgu a końcem warstwy dyfuzyjnej (Peng i Drzymała, 2014). Potencjał dzeta jest ważnym parametrem opisującym właściwości powierzchniowe substancji. Odgrywa on bardzo istotną rolę w mineralurgii, zwłaszcza w procesie flotacji. Skuteczność wielu systemów flotacyjnych jest najwyższa w punkcie izoelektrycznym w skali zwanej pH_{iep} , przy której potencjał elektryczny w płaszczyźnie poślizgu wynosi zero (Peng i in., 2014). W tabeli 1. przedstawiono wartości punktu izoelektrycznego różnych substancji

Tabela 1.
Punkt izoelektryczny różnych substancji. Na podstawie Kosmulskiego (2009)

Substancja	pH_{iep}
Tlenki	
Al ₂ O ₃	7,9
CuO	9,9
Fe ₃ O ₄	5,0
FeOOH	9,1
PbO	8,5
Glinokrzemiany	
illit	2,5
kaolinit	<3,0
montmorillonit	7,6-8,1
Tlenki mieszane	
MgAl ₂ O ₄	9,0
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4,6
Sole	
CaCO ₃	8,5
CaF ₂	7,8
FeS ₂	6,3
PbS	<3,0

Potencjał dzeta pęcherzyka, zwany także potencjałem elektrokinetycznym, to wartość potencjału elektrycznego w obszarze warstwy dyfuzyjnej pęcherzyka (Bueno-Tokunaga i in., 2015). Właściwości powierzchniowe pęcherzyków powietrza są bardzo ważne przede wszystkim we flotacji drobnych ziarn mineralnych. Pęcherzyki gazowe w roztworze wodnym

niosą ze sobą ładunek powierzchniowy, którego wartość zależy od składu chemicznego roztworu (Najafi i in., 2007).

Najczęściej stosowanym sposobem określania ładunku powierzchniowego pęcherzyka jest pomiar polegający na zmierzeniu dzetametrem elektroforetycznej mobilności pęcherzyka. Następnie oblicza się potencjał dzeta, na przykład, za pomocą równania Smoluchowskiego (Oliveira i Rubio, 2011).

PUNKT ZEROWEGO ŁADUNKU

Punkt zerowego ładunku jest to wartość pH roztworu lub zawiesiny, w której ładunek powierzchniowy netto wynosi zero. Jest on sumą wszystkich ładunków powierzchniowych dodatnich i równoważy się ze wszystkimi ładunkami ujemnymi na powierzchni. Gdy zawiesina ma ładunek dodatni przy wartości pH poniżej pzc, powierzchnia adsorbuje aniony i bierze udział w reakcji wymiany anionu. Z kolei kiedy wartość pH jest większa niż pzc, powierzchnia jest naładowana ujemnie i absorbuje kationy (Appel i in., 2003).

Punkt zerowego ładunku (pzc) stanowi jeden z najważniejszych parametrów używanych do opisu ładunku elektrycznego powierzchni. Za jego pomocą można charakteryzować zachowanie powierzchni kwasowo-zasadowej substancji stałych, głównie tlenków mineralnych w elektrolitycznych zawiesinach. Wykorzystując pzc jesteśmy w stanie określić istotne cechy powierzchniowe takie jak maksymalna hydrofobowość, twardość i minimalna rozpuszczalność. Oznacza to, że pzc jest kluczowym wskaźnikiem w mineralurgii, filtracji czy wymianie jonowej (Drzymała i in., 1978). W tabeli 2. przedstawiono przykładowe wartości punktu zerowego ładunku oraz punktu izoelektrycznego dla różnych minerałów.

Tabela 2.

Wartości punktu zerowego ładunku i punktu izoelektrycznego dla różnych substancji w roztworach wodnych. Na podstawie ¹Drzymała (2009), ²Penga i in. (2014), ³Trochanowskiej i Kowalczyka (2014)

Substancja	Wzór chemiczny	Wartość punktu zerowego ładunku, pH _{pzc}	Wartość punktu izoelektrycznego, pH _{iep}
Kwarc	SiO ₂	<5 ¹	1,54 ¹
Kasyteryt	SnO ₂	<5,5 ¹	2,0 – 5,5 ¹
Lód	D ₂ O	7,0 ± 0,5 ¹	3,0 – 3,5 ¹
Węglowodory	C _n H _{2n+2}	6,3 ¹	3,3 ¹
Rutyl	TiO ₂	4,8 - 5,3 ¹	
Ilmenit	FeTiO ₃	5,6 ¹	
Tenoryt	CuO	6,5 - 8,5 ¹	6,0 – 7,6 ¹
Korund	Al ₂ O ₃	9,1 ¹	
Hematyt	Fe ₂ O ₃	6,5 - 8,5 ¹	4,8 – 8,7 ¹
Łupek miedzionośny		8 ³	3,5 ²
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂		7,5 ¹

Do określenia punktu zerowego ładunku i punktu izoelektrycznego stosuje się wiele różnych metod. Można wyróżnić na przykład metodę pomiaru potencjału dzeta, miareczkowanie potencjometryczne czy metodę suspensyjną. Nie każdy sposób daje te same wartości pzc danej substancji i można napotkać pewne rozbieżności w wynikach (Kosmulski, 2001). Różnice mogą być spowodowane zmienną właściwością badanych układów (Drzymała i in., 1978), sposobem przeprowadzania badań lub niedokładnościami pomiarowymi

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem użytym do badań był łupek miedzionośny wydobywany w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym przez KGHM Polska Miedź S.A. Jest on bardzo zróżnicowany pod względem składu petrograficznego i zawartości miedzi. Dodatkowo rudy łupkowe (w tym łupek miedzionośny) ze względu na swoje specyficzne właściwości mineralogiczne są utworami najtrudniej wzbogacalnymi (Łuszczkiewicz i Wieniewski, 2006). Analiza wykonana przez Bakalarz (2014) dowiodła, że badany łupek pochodzący z obszaru ZG Rudna ma w sobie około 50% glinokrzemianów, ponad 10% kwarcu i łącznie ponad 18% minerałów siarczkowych. W tabelach 3. przedstawiono szczegółowy skład mineralogiczny łupka użytego w badaniach.

Tabela 3.
Koncentracja minerałów w próbce badanego łupka. Na podstawie Bakalarz (2014)

Minerał	Zawartość procentowa w łupku, %
bornit	14,80
kwarc	10,11
dolomit	7,55
skalenie	6,39
piryt	1,82
chalkopiryt	0,89
galena	0,48
kubanit	0,29
sfaleryt	0,16
chalkozyn i digenit	0,06
tennantyt	0,02
kowelin	0,01
inne glinokrzemiany	49,34
pozostałe, m.in. kalcyt, apatyt i limonit	8,08

Badany łupek miedzionośny jest materiałem naturalnie hydrofobowym. Jego postępujący i cofający kąt zwilżania mierzony metodą siedzącej kropli w obecności wody wynosi kolejno 43 i 24 stopnie (Bednarek i Kowalczyk, 2014; Peng, 2014).

Gęstość łupka miedzionośnego pochodzącego z LGOM-u zawiera się w przedziale 2,38-2,66 g/cm³ (Cependa i in., 2014).

W pracy do wyznaczenia punktu zerowego ładunku powierzchniowego łupka miedzionośnego w czystej wodzie, roztworach spieniaczy i kolektora posłużono się metodą miareczkowania potencjometrycznego. Metoda miareczkowania to jeden z najczęściej stosowanych sposobów do określenia punktu zerowego ładunku powierzchni. Badanie punktu zerowego ładunku wykonano w obecności stałej siły jonowej azotanu potasu KNO₃ o stężeniu 1·10⁻³ mol/dm³. W celu ustabilizowania początkowego pH roztworu (zakres od 2 do 12) użyto roztworu kwasu azotowego HNO₃ oraz wodorotlenku potasu KOH o stężeniach 1 mol/dm³. Przed rozpoczęciem pomiarów skalibrowano elektrodę pH za pomocą odpowiednich buforów, których pH utrzymuje się na stałym poziomie i wynosi kolejno 4, 7 i 9. Dzięki temu sprawdzono prawidłowe działanie elektrody i możliwe było dokładne przeprowadzenie badania.

Na początku badań do naczynia o pojemności 50 cm³ dodano azotanu potasu. Dokonano pomiaru jego pH początkowego, a następnie regulowano je za pomocą kwasu azotowego lub

wodorotlenku potasu, aby doprowadzić do odczynu z żądanego zakresu (pH_0). Następnie do roztworu wsypano 4 g drobno zmielonego łupka miedzionośnego (frakcja poniżej 40 μm). Powstałą zawiesinę łupka miedzionośnego mieszano na mieszadło magnetycznym do czasu, aż pH zawiesiny uległo stabilizacji. Podczas mieszania co 5 minut odczytywano wartość pH. Ostatnia odczytana wartość określona została jako pH_1 , czyli pH końcowe.

W kolejnym etapie badania wyznaczono pzc łupka miedzionośnego w obecności trzech spieniaczy i jednego zbieracza. Stosowano tą samą metodykę pomiarów, jednakże roztwór początkowy stanowiło 45 cm^3 azotanu potasu oraz 5 cm^3 danego odczynnika o odpowiednim stężeniu. W tabeli 4. przedstawiono badane odczynniki, ich stężenia, stężenia molowe oraz masy molowe.

Tabela 5.
Odczynniki flotacyjne używane w badaniach

Nazwa odczynnika	Wzór sumaryczny	Stężenie, mg/dm^3	Masa molowa, g/mol	Stężenie molowe, $mmol/dm^3$
Heksyloamina	$C_6H_{15}N$	50	101,19	0,494
Metyloizobutylokarbinol (MIBC)	$C_6H_{14}O$	50	102,17	0,489
Eter monobutylowy glikolu trietylenowego (C_4E_3)	$C_4H_9O(C_2H_4O)_3H$	50	206,28	0,242
<i>O</i> -etylo ksantogenian potasu	$C_3H_5KOS_2$	30	160,30	0,187

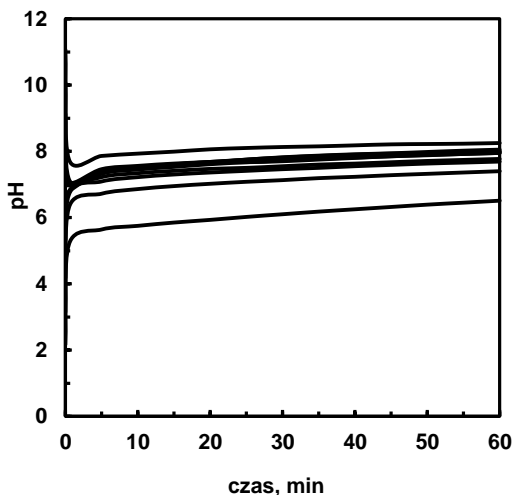
WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

W pracy wykonano pomiary punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego w wodzie oraz wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych, jak również w celu porównania, w obecności jednego kolektora. Wyniki badań przedstawiono w formie graficznej (pH od czasu, ΔpH od pH_0).

Na początku badań wyznaczono punkt zerowego ładunku w samym roztworze wodnym bez żadnych spieniaczy. Po wynikach zawartych na rysunku 1. przedstawiających stabilizację pH w czasie można zauważyć, że pH zawiesiny łupka stabilizuje się już po około 30 minutach i dąży do wartości 8. Na rysunku 2. obrazującym różnicę pH zawiesiny od pH roztworu początkowego wykazano, że punkt zerowego ładunku w roztworze wodnym wynosi 8. Potwierdza to obszar stabilizacji pH zawiesiny łupka w tym właśnie zakresie

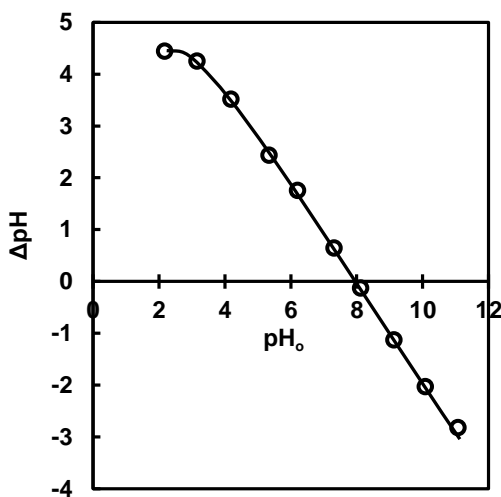
Wyznaczony punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w pH 8 wskazuje na alkaliczny charakter powierzchni oraz na obecność grup wodorotlenowych i minerałów węglanowych, w tym dolomitu, którego pzc według Pokrowskiego i współpracowników (1999) wynosi 8. Dodatkowo, wartość pzc łupka współgra z pomiarami wykonanymi przez Trochanowską i Kowalczyka (2014), którzy wykazali, że siła jonowa nie wpływa na pzc łupka.

Z drugiej jednak strony Peng i in. (2014) mierząc potencjał dzeta łupka w mieszaninach spieniaczy flotacyjnych stwierdzili, że łupek ma podobne właściwości do kwarcu. Ustalili to poprzez wyznaczenie punktu izoelektrycznego (iep), który wyniósł 3,5 (odczyn kwasowy). Jak już wcześniej wyjaśniono, rozbieżności w wynikach iep Penga i in. (2014) i Polowczyk (2016) oraz pzc łupka w pracy tej pracy, mogą być spowodowane zróżnicowaniem w adsorpcji jonów na powierzchni materiału. Pod wpływem zastosowanej metody miareczkowania punkt zerowego ładunku przemieszcza się w kierunku większego pH (Drzymała i in., 1978).



Rysunek 1.

Stabilizacja pH w czasie zawiesiny łupka miedzionośnego w roztworze wodnym



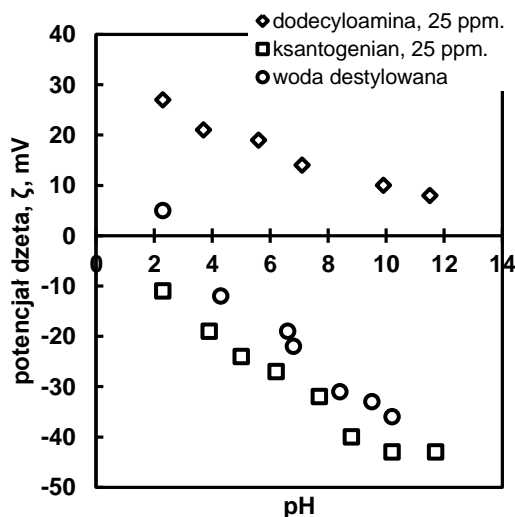
Rysunek 2.

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3$

Aby sprawdzić wpływ spieniaczy na ładunek elektryczny łupka wykonano pomiary w obecności heksyloaminy, MIBC i C_4E_3 . Heksyloamina jest odczynnikiem kationowym i używana była w procesie flotacji łupka miedzionośnego i kwarcu (Kowalczyk i in. , 2015; Kowalczyk, 2015). Stabilizacja pH zawiesiny łupka miedzionośnego i badanych spieniaczy w czasie przebiega podobnie jak w samej wodzie i normuje się w przedziale 7,5-8.

Do odczynników kationowych należy także dodecyloamina. Zmienia ona ładunek powierzchniowy pęcherzyka, co potwierdzili w swoich badaniach Bueno-Tokunaga i in. (2015).

Na rysunku 3. można zauważyć, że dodecyloamina zmienia potencjał dzeta pęcherzyka gazowego. Na przykład przy $\text{pH} = 8$ potencjał dzeta pęcherzyka w wodzie wynosi około -30 mV, podczas gdy dla dodecyloaminy $+13$ mV. Oznacza to, że potencjał dzeta pęcherzyka gazowego w zakresie pH od 2 do 12 dla dodecyloaminy przyjmuje wartości dodatnie, więc ujemnie naładowany pęcherzyk pod wpływem tego odczynnika zmienia ładunek na dodatni. Nie wiadomo jednak, czy podobnie jest w przypadku heksoaminy i czy wpływać ona będzie na potencjał dzeta samego pęcherzyka. Wyniki badań przeprowadzonych w tej pracy potwierdzają natomiast, że heksoamina nie zmienia ładunku powierzchniowego ciała stałego jakim jest łupka miedzionośna. Kowalczyk (2015) wykazał, że heksoamina nie wpływa także na ładunek powierzchniowy kwarcu, co jest kolejnym dowodem na to, że ten surfaktant nie wpływa na właściwości powierzchniowe ciała stałego.



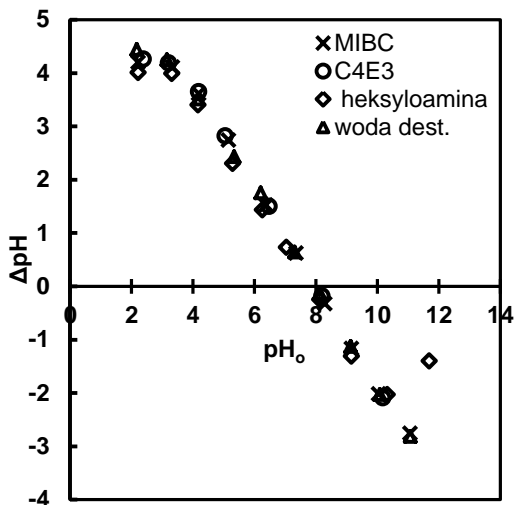
Rysunek 3.

Zmiana potencjału dzeta pęcherzyka gazowego w obecności dodecyloaminy i ksantogenu.
Na podstawie Bueno-Tokunaga i in. (2015)

Na rysunku 4. przedstawiono zależność różnicy ΔpH zawiesiny łupka miedzionośnego od pH_0 dla wszystkich analizowanych w tej pracy odczynników spieniających. Można zauważyć, że przebieg linii jest identyczny dla wszystkich badanych spieniaczy i punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego wynosi 8. Jest to dowód na to, że spieniacze nie mają wpływu na punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego.

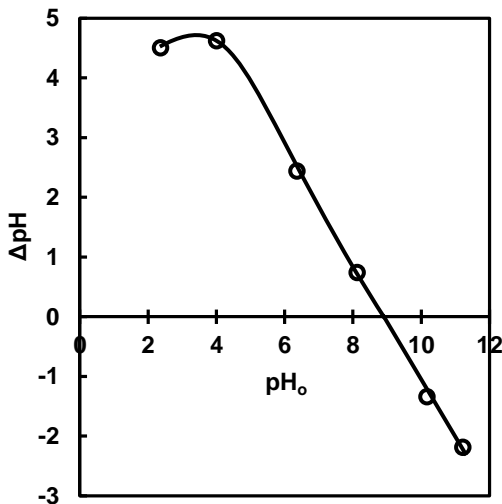
Wykazując, że surfaktanty nie mają wpływu na punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego, w ostatnim etapie badań wyznaczono punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności zbieracza – *O*-etylo ksantogenu potasu. Stabilizacja pH w czasie zawiesiny łupka miedzionośnego dla KNO_3 i ksantogenu przebiega nieco inaczej niż w przypadku zastosowania spieniaczy. Co prawda pH stabilizuje się po około 30 minutach, jednak linie zbiegają się przy pH około 9. Wskazuje to na zmianę punktu zerowego ładunku łupka przy zastosowaniu zbieracza i jego wartość w obecności ksantogenu wynosi 9 (rys. 5).

Na podstawie rysunku 3 można zaobserwować, że przy $\text{pH} = 8$ potencjał dzeta pęcherzyka dla wody destylowanej wynosi około -30 mV , natomiast w obecności ksantogenu -40 mV . Oznacza to, że ksantogen obniża potencjał dzeta pęcherzyka powietrza.



Rysunek 4.

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności badanych spieniaczy (stężenia podane w tabeli 5.)



Rysunek 5.

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności ksantogenu

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono wartości punktu zerowego ładunku elektrycznego (pzc) łupka miedzionośnego w obecności trzech spieniaczy (heksyloamina,

MIBC, C_4E_3) i jednego kolektora (*O*-etylo-ksantogenian potasu). Posłużono się w tym celu metodą miareczkowania potencjometrycznego. Wartość pzc łupka zarówno w wodzie jak i w roztworach spieniaczy wyniosła 8. Punkt zerowego ładunku łupka w obecności ksantogenianu zmienił się i wyniósł 9.

Na podstawie badań wykazano, że wszystkie badane odczynniki, za wyjątkiem ksantogenianu, nie zmieniają ładunku powierzchniowego łupka miedzionośnego. Sugeruje to, że nie adsorbują się one na powierzchni łupka. Brak adsorpcji na powierzchni ciała stałego oznacza, że badane odczynniki chemiczne pełnią rolę spieniaczy flotacyjnych. Natomiast ksantogenian powoduje przesunięcie pzc łupka w kierunku pH bardziej zasadowego i jest on innym typem odczynnika flotacyjnego.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo ze środków Narodowego Centrum Nauki (2012/07/D/ST8/02622)

LITERATURA

- APPEL C., MA L.Q., RHUE R.D., KENNELLEY E., 2003. *Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*. Geoderma, 113, 77-93.
- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG Pwr, Wrocław, 2014, 13-18.
- BEDNAREK P., KOWALCZYK P.B., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG Pwr, Wrocław, 51-55.
- BUENO-TOKUNAGA A., PÉREZ-GAIRBAY R., MARTÍNEZ-CARRILLO D., 2015. *Zeta potential of air bubbles conditioned with typical froth flotation reagents*. Int. J. Miner. Process., 140, 50-37.
- CEPENDA K., DRZYMAŁA J., LEWICKA M.P., 2014. *Gęstość łupka miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG Pwr, Wrocław, 19-21
- DRZYMAŁA J., LEKKI J., SZCZYPA J., 1978. *Zerowy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali*. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Numer 40, Studia i Materiały 16.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Ofic. Wyd. PWr, Wrocław, 2009.
- KOSMULSKI M., 2001. *Evaluation of points of zero charge of aluminum oxide reported in the literature*. Prace Naukowe Instytutu Górnicztwa Politechniki Wrocławskiej, 95. Konferencje 31, 5-14.
- KOSMULSKI M., 2009. *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*. Journal of Colloid and Interface Science, 337, 439-448.
- KOWALCZYK P.B., 2012. *Teoretyczne i eksperymentalne wyznaczanie górnego limitu rozmiaru ziarn flotujących w różnych urządzeniach*. Rozprawa doktorska, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnicztwa i Geologii, Wrocław.
- KOWALCZYK P.B., 2015. *Flotation and hydrophobicity of quartz in the presence of hexylamine*. International Journal of Mineral Processing, 140, 66-71.
- KOWALCZYK P.B., MROZKO D., DRZYMAŁA J., 2015. *Influence of frother type and dose on collectorless flotation of copper-bearing shale in a flotation column*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 51(2), 547-558.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., WIENIEWSKI A., 2006. *Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedziowym*. Górnicztwo i Geoinżynieria, Rok 30, Zeszyt 3/1.
- NAJAFI S.A., DRELICH J., YEUNG A., XU Z., MASLIYAH J., 2015. *A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles*. Journal of Colloid and Interface Science 308(2), 344-450.

- OLIVEIRA C., RUBIO J., 2011. *Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique.*, Int. J. Miner. Process. 98, 118-123.
- PENG M., RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2014. *Zeta potential of Polish copper-bearing shale in the absence and presence of flotation frothers.* Mining Science, 21, 57-63.
- POKROVSKY O. S., SCHOTT J., THOMAS F., 1999. *Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3133-3143.
- POŁOWCZYK I., 2016. *Stabilność zawiesin łupka miedzionośnego.* W Łupek II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWR, Wrocław, 38-43.
- TROCHANOWSKA J., KOWALCZUK P.B., 2014. *Punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego w roztworze wodnym.* w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWR, Wrocław, 61-64.