© В.И. Мелик-Гайказян, Д.В. Долженков, Н.П. Емельянова, Т.И. Юшина, 2014

УДК 622.765

В.И. Мелик-Гайказян, Д.В. Долженков, Н.П. Емельянова, Т.И. Юшина

НАНОПУЗЫРЬКИ И МЕХАНИЗМ ИХ ФЕНОМЕНАЛЬНОЙ ФЛОТОАКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ

ЧАСТЬ II. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕХОДА А→М НА ПРИМЕРЕ МИЛЛИ-, МИКРО- И НАНОПУЗЫРЬКОВ*

Сопоставление результатов расчета возможности перехода А→М (ПАМ) на примере пузырьков различного размера от 3 мм до 20 нм показало, что флотационная активность нанопузырьков определяется чрезвычайно высоким капиллярным давлением в них.

Ключевые слова: нанопузырьки, капиллярное давление, флотоактивность.

Капиллярное давление $P_к$ газа в пузырьках является термодинамическим фактором интенсивности, определяющим направление четырех важных процессов, протекающих при пенной флотации: коалесценции, растекания, прилипания и отторжения. Без $P_к$ невозможно вычислить энергию, заключенную в пузырьке, и количественно исследовать эти процессы.

4. Существо энергетического расчета возможности перехода *А→М* на подложках (*Г*), (*Ф*) и (H_x)

Переход *А→М* (ПАМ) – это краткое название расчета элементарного акта флотации или перехода свободного пузырька *А* с формой β = 0 (сфера) в прилипший пузырек *М* с формой β < 0 (сидячий пузырек). Поначалу ПАМ рассматривается только на предельно гидрофобной (*Г*) и предельно гидрофильной (*Ф*) подложках с целью выбора рационального способа вычисления капиллярного давления $P_{кМ}$ в пузырьке *М*. Способ расчета $P_{кМ}$ отвергается как неприемлемый, если полученные значения $P_{кМ}$, будучи использованы в энергетическом расчете ПАМ приводят к абсурдным выводам, например, что пузырек не может прилипнуть к подложке (*Г*) или, напротив, может прилипнуть к подложке (*Ф*) [1, с. 201].

Далее рассчитывается более общий случай, когда помимо (*Ф*) и (*Г*) расчеты ПАМ проводятся еще и на подложке с неполной смачиваемостью (H_x), где *x* – доля монослоя ионогенного собирателя под пузырьком [3].

Существо расчета ПАМ состоит: (1) в определении энергии $G_п$ пузырьков *А* и *М*; (2) в оценке знака разности $\Delta G_п = G_{пМ} - G_{пА}$ и (3) в определении величины этой разности.

В случае подложки (*Г*) величина $\Delta G_Г < 0$. Отрицательный знак указывает на убыль энергии при ПАМ и его энергетическую возможность, а величина $\Delta G_Г$ характеризует степень прилипаемости пузырька к подложке или меру его стремления к прилипанию. Обратное противоречит многолетнему опыту и современным представлениям о флотации и потому считается абсурдным.

* Часть I – ГИАБ № 9, 2014, с. 52–61.

В случае подложки (*Ф*) величина $\Delta G_{Ф} > 0$. Положительный знак $\Delta G_{Ф}$ означает, что на пути ПАМ имеется энергетический барьер, препятствующий прилипанию пузырька, а величина $\Delta G_{Ф}$ характеризует высоту этого барьера. В случае подложки (H_x) знак ΔG_{Hx} может быть как положительный, так и отрицательный, а величина ΔG_{Hx} характеризует влияние смачиваемости подложки на ее взаимодействие с пузырьком.

Если величина $\Delta G_{Hx} > 0$, а опыт при малых *x* (0,5% [4, с. 110]) все же показывает, что из пульпы идет флотация частиц, то вполне вероятно, что флотация происходит по причине высокой флотоактивности нанопузырьков, присутствующих в пульпе, или крайне неравномерной адсорбции собирателя на поверхности отдельных частиц. Первый вариант объяснения, однако, предпочтительнее.

Поскольку $\Delta G_{п}$ – величина аддитивная, и весьма зависима от объема *V* пузырька, то для сравнения этих характеристик, полученных для пузырьков различного размера, используется удельные величины $\Delta G_{Г}/V$, $\Delta G_{Ф}/V$ и $\Delta G_{Hx}/V$.

5. Источники данных, необходимых для расчетов ПАМ

Для проведения прецизионных расчетов необходимы точные значения параметров пузырьков *A* и *M*. Параметры сферических пузырьков *A* легко вычислить для пузырьков любого размера, а параметры пузырьков *M* могут быть определены только на основе результатов численного решения уравнения Лапласа для конкретных значений его формы β. Необходимо заметить, что численное решение уравнения Лапласа для каждого β оформляется в виде специальных таблиц, называемых с 1883 г. Таблицами Башфорта и Адамса (ТБА) [5].

В связи с изложенным, расчет ПАМ рационально начинать с определения параметров пузырьков *M*, для которых имеются ТБА с соответствующими β, а затем переходить к пузырькам *A*. Все эти расчеты в принципе просты, хотя кропотливы и трудоемки, но приводят, как правило, к однозначным результатам. Детали рациональной последовательности расчета параметров пузырьков *M* и *A* рассмотрены в [1; 2; 3, с. 393].

Для пояснения расчетов, связанных с ПАМ, в публикациях [1, 2, 3] приводилась таблица для $\beta = -3{,}15 \cdot 10^{-1}$, данные которой использовались в числовых примерах. В 2013 г. ТБА для этой же и других форм опубликованы в Приложении к [6]. Они охватывают пузырьки диаметром от нескольких миллиметров до микрона.

Поскольку опубликованных таблиц типа ТБА для пузырьков нанометровых размеров еще нет, то для числовых примеров, поясняющих проводимые расчеты, используются данные из табл. 1, содержащей результаты решения уравнения Лапласа для формы $\beta = -3{,}15 \cdot 10^{-11}$, отвечающей контуру пузырька с диаметром d_e = 30 нм при σ = 0,070 Н/м.

В настоящей работе для проведения описываемых прецизионных расчетов использованы 22 такие 12-тизначные таблицы, содержащие параметры различных пузырьков нанометровых размеров. Эти таблицы отличаются от опубликованных ранее в [1, 2, 3, 6] графой 8, содержащей численные значения разности $\varepsilon = [b/\rho] - (b/\rho)$. Эта разность ε введена Дж.К. Адамсом [5] в разработанный им метод численного решения уравнения Лапласа для контроля взаимного соответствия и точности значений параметров, приведенных в каждой строке граф 2, 3, 4 и 5. В работах [1, 2, 3, 6] в таблицах типа ТБА величина ε на печать не выводилась, хотя, естественно, учитывалась.

Поясним это. Величина [b/ρ], записанная в квадратных скобках, следуя [5], считается точной, поскольку вычисляется по уравнению Лапласа с использованием параметров (φ), (x/b) и (z/b), которые поначалу считаются неточными и помещены в круглые скобки:

$$\left[\frac{b}{\rho}\right] = 2 + \beta \cdot (z / b) - \frac{\sin(\varphi)}{(x / b)} .$$

Из [b/ρ] вычитается получаемая в процессе решения величина (b/ρ), помещенная в графе 2, и которая поначалу тоже считается неточной. Но если разность ε оказывается равной нулю (см. графу 8) или представляется в виде нескольких единиц в последнем разряде, то все числа данной строки, бывшие до этого в круглых скобках считаются точными, и расчет может быть продолжен. То есть, начинается расчет значений параметров следующей строки таблицы. Если корректировку не проводить, то ошибка по мере счета нарастает. Если ε окажется больше указанной выше величины, то включается метод корректировки [5] до тех пор, пока ε не станет равным нулю или нескольким единицам в последнем разряде.

Графа 8 введена в табл. 1 для ее отличия от таблиц, сосчитанных с отступлением от метода Дж.К. Адамса [5], например, без корректировки рассчитываемых значений параметров (φ), (x/b), (z/b) , (b/ρ), которые затем используются при вычислении V/b^3 и $П/b^2$ (графы 6 и 7). Все это в свою очередь порождает ошибки при вычислении объемов V и площади поверхности $П$ пузырьков, а также при оценке энергетической возможности ПАМ.

6. Расчет энергетической возможности перехода *А→М*. Числовые примеры

Предполагается, что сопоставление результатов расчета ПАМ для пузырьков с диаметром d_e от 3 мм до 20 нм позволит установить причину повышенной флотоактивности пузырьков нанометрового размера.

К выполненным ранее расчетам ПАМ с относительно крупными пузырьками добавим результаты расчетов с пузырьками d_e, равными 500; 300: 100; 50; 30 и 20 нм с формами β, равными $-8{,}75\cdot10^{-9}$; $-3{,}15\cdot10^{-9}$; $-3{,}5\cdot10^{-9}$; $-8{,}75\cdot10^{-11}$; $-3{,}15\cdot10^{-11}$; $-1{,}4\cdot10^{-11}$.

Для пояснения расчетов применяются данные из табл. 1. Чтобы использовать безразмерные данные этой таблицы, их умножают на масштаб, т.е. на величину b, взятую в соответствующей степени. Величина b вычисляется по уравнению Лапласа посредством параметров, характеризующих форму пузырька $\beta = -3{,}15\cdot10^{-11}$, поверхностное натяжение $\sigma = 0{,}070$ Н/м на границе фаз, их плотности $D_1 = 0$ кг/м^3 (для воздуха) и $D_2 = 1\cdot103$ кг/м^3 (для воды), а также ускорение свободного падения $g = 9{,}8$ м/с^2:

$$b = \sqrt{\frac{\beta \cdot \sigma}{(D_1 - D_2) \cdot g}} = \sqrt{\frac{(-3{,}15 \cdot 10^{-11}) \cdot 0{,}070}{(0 - 1 \cdot 10^3) \cdot 9{,}8}} = \sqrt{2{,}25 \cdot 10^{-16}} = 1{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Поместим величину b в Примечание к табл. 2, поскольку b часто используется в расчетах и должна быть под рукой.

Данные табл. 1 при наличии b точно соответствуют параметрам пузырька от его купола до основания. Обычно за основание выбирается уровень точки перегиба, в которой главный радиус кривизны b/ρ (графа 2) меняет свой знак. Поскольку у всех форм с $\beta < 0$ такая точка имеется, то выбор ее при расчете

Таблица 1

Результаты численного решения уравнения Лапласа для $\beta = -3{,}15 \cdot 10^{-11}$

s/b	b/ρ	φ, **град.**	x/b	z/b	V/b^3	Π/b^2	$\varepsilon = [b/\rho] - (b/\rho)$
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
0,10000	1,000000000000	5,729291472	0,099828441625	0,004995335567	0,000078267107	0,03138661904	0,000000000000
0,20000	0,999999999998	11,458984015	0,198666390594	0,019932826155	0,011527402602	0,12524164043	0,000000000000
0,30000	0,999999999998	17,188561967	0,295517340650	0,044662624318	0,016219713779	0,28062354489	0,000000000000
0,40000	0,999999999996	22,918197214	0,389416500185	0,078938227162	0,068800492451	0,49598350908	0,000000000000
0,50000	0,999999999996	28,647775165	0,479423783438	0,122416479260	0,094897762800	0,76916542384	0,000000000000
0,60000	0,999999999995	34,377639595	0,564644949399	0,174666079020	0,147478929942	1,09745934137	0,000000000000
0,70000	0,999999999994	40,107217546	0,644219981761	0,235159745371	0,217327061642	1,47755225696	0,000000000000
0,80000	0,999999999992	45,837081977	0,717361664530	0,303299029522	0,316328913661	1,90568400598	0,000000000000
0,90000	0,999999999990	51,566659928	0,783331882482	0,378396298363	0,450537522415	2,37753406217	0,000000000000
1,00000	0,999999999988	57,296524358	0,841478008667	0,459708633299	0,607379202562	2,88843453033	0,000000000000
1,10000	0,999999999986	63,026159605	0,891213710320	0,546416355520	0,811152545868	3,43323521662	0,000000000000
1,20000	0,999999999983	68,756024035	0,932045970597	0,637659954329	1,124474742543	4,00653565603	0,000000000000
1,30000	0,999999999981	74,485601986	0,963563267722	0,732519479027	1,391874164410	4,60255562786	0,000000000000
1,40000	0,999999999978	80,215466416	0,985453808918	0,830056507940	1,776783473586	5,21539885483	0,000000000000
1,50000	0,999999999975	85,945330846	0,997497037567	0,929291725715	2,070045118518	5,83891211711	0,000000000000
1,570767	**0,999999999973**	**89,999981275**	**1,000000000004**	**0,999999673203**	**2,291739840163**	**6,28318325387**	**0,000000000000**
1,570768	**0,999999999973**	**90,000038571**	**1,000000000004**	**1,000000673203**	**2,291742992326**	**6,28318953705**	**0,000000000000**
1,60000	0,999999999972	91,674908798	0,999572755840	1,029228509921	2,383550604151	6,46683345128	0,000000000000
1,70000	0,999999999969	97,404773228	0,991660429173	1,128878210823	2,667588877926	7,09295098785	0,000000000000
1,80000	0,999999999965	103,134351179	0,973839905453	1,227235205380	2,967078301159	7,71094621091	0,000000000000
1,90000	0,999999999961	108,864158313	0,946287802011	1,323325526032	3,246539821625	8,31469950180	0,000000000000
2,00000	0,999999999956	114,593736264	0,909281612603	1,416181389549	3,499211948004	8,89813009914	0,000000000000
2,10000	0,999999999952	120,323371511	0,863189677011	1,504879769382	3,667802461784	9,45543845608	0,000000000000

1	2	3	4	5	6	7	8
2,20000	0,999999999945	126,052949462	0,808473451681	1,588532648171	3,853308136379	9,98104499499	0,000000000000
2,30000	0,999999999938	131,782527413	0,745679226868	1,666305103283	3,980271552439	10,46970374224	0,000000000000
2,40000	0,999999999928	137,512105364	0,675434421709	1,737420058054	4,090870254056	10,91653218118	0,000000000000
2,50000	0,999999999912	143,241969794	0,598436893235	1,801169947560	4,226286434500	11,31708455024	0,000000000000
2,60000	0,999999999890	148,971547744	0,515463668250	1,856911434619	4,282394688046	11,66731864272	0,000000000000
2,70000	0,999999999852	154,701354878	0,427336484315	1,904092655236	4,280724242844	11,96376699485	0,000000000000
2,80000	0,999999999777	160,430818237	0,334944807614	1,942237749162	4,298888771341	12,20343968852	0,000000000000
2,90000	0,999999999592	166,160396186	0,239204664928	1,970969169638	4,307392482063	12,38396452746	0,000000000000
3,00000	0,999999998881	171,890146021	0,141071498304	1,989999410354	4,188477056273	12,50353505625	0,000000000000
3,10000	0,999999987416	177,619723951	0,041531704809	1,999137186618	4,188787867300	12,56094939766	0,000000000000
3,11000	0,999999978201	178,192681737	0,031538422898	1,999502540308	4,188789428106	12,56324498255	0,000000000000
3,12000	0,999999953307	178,765696809	0,021540987403	1,999767966119	4,188790036337	12,56491270206	0,000000000000
3,13000	0,999999837479	179,338597259	0,011543397264	1,999933372892	4,188790191606	12,56595198338	0,000000000000
3,14000	0,999990913522	179,911554358	0,001543653026	1,999998808732	4,188790205821	12,56636312862	0,000000000000
3,14100	0,999926743011	179,968848659	0,000543653612	1,999999852408	4,188790205967	12,56636968608	0,000000000000
3,141538	0,322635913853	179,999456652	0,000005653639	2,000000000271	4,188790206589	12,56637061451	0,000000000000
3,141539	**0,000286484993**	**179,999466809**	**0,000004653639**	**2,000000000280**	**4,188790206615**	**12,56637061454**	**0,000000000000**
3,14154	-0,621705772067	179,999451177	0,000003653639	2,000000000290	4,188790206648	12,56637061457	0,000000000000
3,141541	-2,073946054595	179,999380588	0,000002653639	2,000000000300	4,188790206691	12,56637061459	0,000000000052
3,141542	-6,929733355553	179,999153939	0,000001653639	2,000000000312	4,188790206756	12,56637061460	0,000000256574

Примечание. Таблица составлена по типу таблиц Башфорта и Адамса [5].
Графа 8 содержит результат проверки точности чисел в графах 2, 3, 4 и 5 по методу Дж.К. Адамса. В каждой строке числа считаются правильными, если $\varepsilon = [b/\rho] - (b/\rho)$, и неточными, если $\varepsilon \neq 0$ (см., например, последние строки графы 8).

за основание пузырька обеспечивает одинаковые условия для пузырьков различных размеров.

В качестве примера применения табл. 1 вычислим некоторые параметры пузырька *М* диаметром d_e = 30 нм и формой $\beta = -3{,}15\cdot10^{-11}$.

6.1. По данным табл. 1 уровень точки перегиба находится при s/b = = 3,141539 (см. графу 1). Тогда диаметр *а* основания пузырька равен

$$a = 2 \cdot x/b \cdot b = 2\cdot0{,}000004653639\cdot1{,}5\cdot10^{-8} = 1{,}396089\cdot10^{-13}\ \text{м} \approx 1{,}4\cdot10^{-3}\ \text{Å},$$

т.е. значение *а* примерно в тысячу раз меньше размера атома, что легко показать, если выразить величину а в ангстремах, которыми ранее характеризовали размеры атомов и ионов. По-видимому, у реального пузырька основание должно быть несколько бульшим.

Выберем для расчета ПАМ уровень, который выше точки перегиба всего на 0,01 Å, т.е. s/b = 3,130 (см. графу 1), и вычислим диаметр *а* и соответственно площадь основания $П_{аМ}$ пузырька *М*:

$$a = 2 \cdot x/b \cdot b = 2\cdot0{,}011543397264\cdot1{,}5\cdot10^{-8} = 3{,}463019178\cdot10^{-10}\ \text{м} \approx 3{,}46\ \text{Å},$$

т.е. немного больше размера молекулы воды;

$$П_{аМ} = \pi\cdot(x/b \cdot b)^2 = \pi\cdot(0{,}011543397264\cdot1{,}5\cdot10^{-8})^2 = 9{,}41888891615\cdot10^{-20}\ \text{м}^2.$$

Внесем величину $П_{аМ}$ в графу 8 табл. 2, строку 1, а s/b = 3,130 – в Примечание, поскольку именно эта строка в табл. 1 содержит почти все параметры, используемые в расчете.

6.2. Определим площадь боковой поверхности $П_М$ пузырька *М*

$$П_М = П/b^2\cdot b^2 = 12{,}56595198338\cdot(1{,}5\cdot10^{-8})^2 = 2{,}82733919627\cdot10^{-15}\ \text{м}^2.$$

Внесем эту величину в графу 6, строки 1–6.

6.3. Общая поверхность пузырька *М* равна сумме

$$П_М + П_{аМ} = 2{,}82743338515\cdot10^{-15}\ \text{м}^2.$$

Внесем ее в графу 7, строку 1.

6.4. Вычислим объем $V_М$ пузырька *М*

$$V_М = V/b^3\cdot b^3 = 4{,}188790191606\cdot(1{,}5\cdot10^{-8})^3 = 1{,}41371668967\cdot10^{-23}\ \text{м}^3.$$

Внесем полученное значение в графу 4, строки 1–6.

6.5. Вычисление величины площади $П_А$ поверхности пузырька *А*

На основе $П_А$ последовательно определяются диаметр $d_А$ пузырька *А*, капиллярное давление $P_{кА}$ в нем, объем $V_А$ пузырька и заключенная в нем энергия ($P_{кА}\cdot V_А + \sigma\cdot П_А$). Очевидно, что ошибка в значении $П_А$ при расчете ПАМ крайне нежелательна.

Значения $П_А$ для пузырьков различного размера проверяются посредством неравенства $П_М < П_А < (П_М + П_{аМ})$ и потому на его основе составлено эмпирическое уравнение для расчета $П_А$:

$$П_А = П_М + 0{,}99996\cdot П_{аМ}\ .$$

Используя значения $П_М$ (п. 6.2) и $П_{аМ}$ (п. 6.1), получим:

$$П_А = 2{,}82733919627\cdot10^{-15} + 0{,}99996\cdot9{,}41888891615\cdot10^{-20} =$$
$$= 2{,}82743338138\cdot10^{-15}\ \text{м}^2$$

Внесем эту величину в графу 6, строку 7 табл. 2.

6.6. Определим величину диаметра d_A пузырька A

$$d_A = \sqrt{\frac{\Pi_A}{\pi}} = 2,99999999637 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Внесем значение d_A в графу 5, строку 7.

6.7. Определим объем пузырька A

$V_A = \pi \cdot (d_A)^3/6 = 1,41371668898 \cdot 10^{-23}$ м^3.

Внесем вычисленное значение V_A в графу 4, строку 7.

6.8. Вычислим площадь Π_{aMHx} под пузырьком M, сидящим на подложке (H_x). Она меньше, чем на подложке (Φ) на долю x, покрытую слоем собирателя. Это было пояснено в п. 3.2 первой части статьи [ ] при записи уравнения (3). В случае x = 0,1 площадь Π_{aMHx} получается равной:

$$\Pi_{aMH0,1} = \Pi_{aM} \cdot (1 - x) = 9,41888891615 \cdot 10^{-20} \cdot (1 - 0,1) = 8,47700002453 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Внесем полученную величину в графу 8, строку 2.

Приведенные примеры в какой-то мере повторяют расчеты, выполненные ранее в [1, 2, 3]. Остальные графы в табл. 2 могут быть легко воспроизведены с использованием соотношений, содержащихся в заголовках граф таблицы.

Аналогичные расчеты, проведенные с пузырьками M и A других размеров и форм от 3 мм до 20 нм, привели к получению еще 14-ти таблиц типа табл. 2, которые не приводятся из-за ограничения в объеме статье, но на их основе составлена сводная табл. 3 для ПАМ на подложках (Φ), (Γ) и (H_x) и построены кривые Φ, Γ и H_x на рис. 1 и рис. 2.

7. Обсуждение полученных результатов

На рис. 1 по оси абсцисс отложены значения экваториальных диаметров d_e пузырьков от 3 мм до 20 нм, использованных в расчете ПАМ, а по оси ординат вверх от прерывистой нулевой линии отложены значения удельных энергий $\Delta G_\Phi/V>0$ или высоты барьеров, препятствующих процессу прилипания этих пузырьков к подложке (Φ). Кривая Φ плавно нисходит с уменьшением d_e до нулевой линии, но не пересекает ее до своего конца, означая, что энергетически стабильное прилипание пузырька к подложке (Φ) невозможно.

Вниз от нулевой линии отложены значения $\Delta G_\Gamma/V<0$, отражающие убыль энергии при самопроизвольном прилипании пузырьков к подложке (Γ). Эта убыль у больших и маленьких пузырьков резко неодинакова, что и иллюстрирует кривая Г, ветви которой из-за этого изображены в различных масштабах.

В случае подложки (H_x) удельные значения $\Delta G_{Hx}/V$ при малых x и d_e >1 мкм откладываются в верх от нулевой линии, а при x > 0,6 и d_e < 1 мкм отрицательны и откладываются вниз. При этом кривые H_x повторяют в какой-то мере кривую Г, к которой они с ростом x приближаются.

Номера точек соответствуют номерам строк в табл. 3, а буквы у кривых – подложкам, к которым энергетически пузырек может прилипнуть или не прилипнуть.

На рис. 1 для $\Delta G/V$ приняты различные масштабы: исходный (а), уменьшенный по энергии в 50 раз (б) и увеличенный в 100 раз по энергии и в 2 раза по диаметру (в). Последнее позволило показать, что слияние трех кривых Φ, Γ и H_x между точками 7 и 9 на рис. 1, а вовсе не означает, что пузырьки в равной мере могут прилипать как к гидрофобной, гидрофобизированной, так и к гидрофильной подложкам.

Таблица 2

Результаты расчета энергетической возможности перехода А→М для пузырька М диаметром d_e = 30 нм и формой β = -3,15·10^{-11} на подложках (Г), (Ф), (H_x) при σ = 0,070 Н/м

№ п/п	Пузырек на подложке	-β	$V_М$, $V_А$, 10^{-23} м^3	d_e, $d_А$, 10^{-8} м	$П_М$, $П_А$, 10^{-15} м^2	($П_М$+$П_{аМ}$); ($П_М$+$П_{аМHx}$), 10^{-15} м^2	$П_{аМ}$; $П_{аМHx}$ x = 0,1; 0,3;... 10^{-20} м^2
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
1	$М_{Г,Ф}$	3,15·10^{-11}	1,41371668967	3,00000000001	2,82733919626	2,82743338515	9,41888891615
2	$М_{H0,1}$		"		"	2,82742396626	8,47700002453
3	$М_{H0,3}$		"		"	2,82740512848	6,59322224130
4	$М_{H0,5}$		"		"	2,82738629070	4,70944445807
5	$М_{H0,7}$		"		"	2,82736745293	2,82566667484
6	$М_{H0,8}$		"		"	2,82735803404	1,88377778323
7	А	0	1,41371668898	2,99999999637	2,82743338138	-	-
№ п/п	**Пузырек на подложке**	**Θ, м°**	**σ, Н/м**	**$P_{кМ}$; $P_{кА}$, Н/м^2**	**$P_{кМ}$·$V_М$; $P_{кА}$·$V_А$, 10^{-16} Дж**	**σ·$П_М$; σ·$П_А$, 10^{-16} Дж**	**σ ($П_М$ + $П_{аМ}$); σ ($П_М$ + $П_{аМHx}$) 10^{-16} Дж**
1	**2**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
1	$М_{Г,Ф}$	0,661	0,070	9333333,33333	1,31946891035	1,97913743738	1,97920336960
2	$М_{H0,1}$		"		"		1,97919677638
3	$М_{H0,3}$		"		"		1,97918358994
4	$М_{H0,5}$		"		"		1,97917040349
5	$М_{H0,7}$		"		"		1,97915721705
6	$М_{H0,8}$		"		"		1,97915062383
7	А	0	"	9333333,34464	1,31946891131	1,97920336697	

Таблица 2. Продолжение

№ п/п	Пузырек на подложке	$G_{МГ} = P_{кМ} \cdot V_М + \sigma \cdot П_М$; $G_А = P_{кА} \cdot V + \sigma \cdot П_А$, 10^{-16} Дж	$G_{МФ} = P_{кМ} \cdot V_М + \sigma(П_М + П_{аМ})$; $G_{МНх} = P_{кМ} \cdot V_М + \sigma(П_М + П_{аМНх})$, 10^{-16} Дж	$\Delta G_Г = G_{МГ} - G_А$, Дж	$\Delta G_Ф = G_{МФ} - G_А$, $\Delta G_{Нх} = G_{МНх} - G_А$, Дж	$\Delta G_Г/V$, Дж/м^3	$\Delta G_Ф/V$; $\Delta G_{Нх}/V$, Дж/м^3
1	**2**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**
1	$M_{Г,Ф}$	3,29860634773	3,29867227996	$-6{,}593 \cdot 10^{-21}$	$1{,}68 \cdot 10^{-25}$	-466,4	0,0119
2	$M_{Н0,1}$		3,29866568673		$-6{,}592 \cdot 10^{-22}$		- 46,63
3	$M_{Н0,3}$		3,29865250029		$-1{,}978 \cdot 10^{-21}$		-139,9
4	$M_{Н0,5}$		3,29863931384		$-3{,}296 \cdot 10^{-21}$		-233,2
5	$M_{Н0,7}$		3,29862612740		$-4{,}616 \cdot 10^{-21}$		-326,5
6	$M_{Н0,8}$		3,29861953418		$-5{,}274 \cdot 10^{-21}$		-373,1
7	А	3,29867227828					

Примечание: Радиус кривизны в куполе пузырька $b = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ м. Основание для пузырька выбрано на уровне $s/b = 3{,}130$ в табл. 1.

Таблица 3

Результаты расчетов энергетической возможности перехода А→М пузырьками М различного диаметра d_e на подложках (Г), (Ф) и (H_x) при σ = 0,070 Н/м

№ п/п	~β	V, м³	d_e, м	lgd_e	(Г)	(Ф)	(H_x)					$P_к$, Н/м²
							x = 0,1	0,3	0,5	0,7	0,8	
					$\Delta G_г/V$, Дж/м³	$\Delta G_ф/V$, Дж/м³	$\Delta G_{нх}/V$, Дж/м³					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	$3{,}15\cdot10^{-1}$	$2{,}01\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-3}$	-2,5229	-4,5401	7,0307	5,8736	3,5594	1,2453	-1,0689	-2,2260	$8{,}8\cdot10^{1}$
2	$1{,}4\cdot10^{-1}$	$4{,}86\cdot10^{-9}$	$2\cdot10^{-3}$	-1,9622	-1,9622	4,0873	3,4823	2,2724	1,0625	-0,1474	-0,7523	$1{,}4\cdot10^{2}$
3	$3{,}5\cdot10^{-2}$	$5{,}43\cdot10^{-10}$	$1\cdot10^{-3}$	-3,0000	-0,8532	1,7663	1,5043	0,9804	0,4565	-0,06735	-0,3293	$2{,}8\cdot10^{2}$
4	$8{,}75\cdot10^{-3}$	$6{,}60\cdot10^{-11}$	$5\cdot10^{-4}$	-3,3010	-0,4987	0,8374	0,7038	0,4366	0,1693	-0,09787	-0,2315	$5{,}6\cdot10^{2}$
5	$3{,}15\cdot10^{-3}$	$1{,}42\cdot10^{-11}$	$3\cdot10^{-4}$	-3,5229	-0,2589	0,4952	0,4198	0,2690	0,1182	-0,032637	-0,10804	$9{,}3\cdot10^{2}$
6	$3{,}15\cdot10^{-5}$	$1{,}41\cdot10^{-14}$	$3\cdot10^{-5}$	-4,5229	-0,02688	0,04857	0,04103	0,02594	0,01085	-0,00424	-0,01179	$9{,}3\cdot10^{3}$
7	$3{,}15\cdot10^{-7}$	$1{,}41\cdot10^{-17}$	$3\cdot10^{-6}$	-5,5229	-0,008651	0,00367	0,002435	-0,000028	-0,002492	-0,004955	-0,006187	$9{,}3\cdot10^{4}$
8	$3{,}5\cdot10^{-8}$	$5{,}24\cdot10^{-19}$	$1\cdot10^{-6}$	-6,0000	-0,004396	0,00048	-0,000875	-0,001657	-0,002440	-0,003222	-0,003613	$2{,}8\cdot10^{5}$
9	$1{,}26\cdot10^{-8}$	$1{,}13\cdot10^{-19}$	$6\cdot10^{-7}$	-6,2218	-0,007059	0,00054	-0,001193	-0,002497	-0,003800	-0,005104	-0,005755	$4{,}7\cdot10^{5}$
10	$8{,}75\cdot10^{-9}$	$6{,}54\cdot10^{-20}$	$5\cdot10^{-7}$	-6,3010	-28,15	0,0242	-2,793	-8,427	-14,06	-19,70	-22,51	$5{,}6\cdot10^{5}$
11	$3{,}15\cdot10^{-9}$	$1{,}41\cdot10^{-20}$	$3\cdot10^{-7}$	-6,5229	-46,94	0,0152	-4,680	-14,07	-23,46	-32,85	-37,55	$9{,}3\cdot10^{5}$
12	$3{,}5\cdot10^{-10}$	$5{,}24\cdot10^{-22}$	$1\cdot10^{-7}$	-7,0000	-140,9	0,0078	-14,08	-42,25	-70,42	-98,59	-112,	$2{,}8\cdot10^{6}$
13	$8{,}75\cdot10^{-11}$	$6{,}54\cdot10^{-23}$	$5\cdot10^{-8}$	-7,3010	-283,1	0,0085	-28,30	-84,92	-141,5	-198,1	-226,5	$5{,}6\cdot10^{6}$
14	$3{,}15\cdot10^{-11}$	$1{,}41\cdot10^{-23}$	$3\cdot10^{-8}$	-7,5229	-466,4	0,012	-46,63	-139,9	-233,2	-326,5	-373,1	$9{,}3\cdot10^{6}$
15	$1{,}4\cdot10^{-11}$	$4{,}19\cdot10^{-24}$	$2\cdot10^{-8}$	-7,6990	-703,2	0,016	-70,30	-210,9	-351,6	-492,2	-562,5	$1{,}4\cdot10^{7}$

Примечание. Значения приращения удельной энергии $\Delta G/V$ перехода А→М на предельно гидрофобной (*Г*), предельно гидрофильной (*Ф*) и на подложке с неполной смачиваемостью (H_x) рассчитаны на основе результатов численного решения уравнения Лапласа. Индекс «х» у (H_x) указывает на долю гидрофобизирующего монослоя собирателя на подложке (*Ф*).

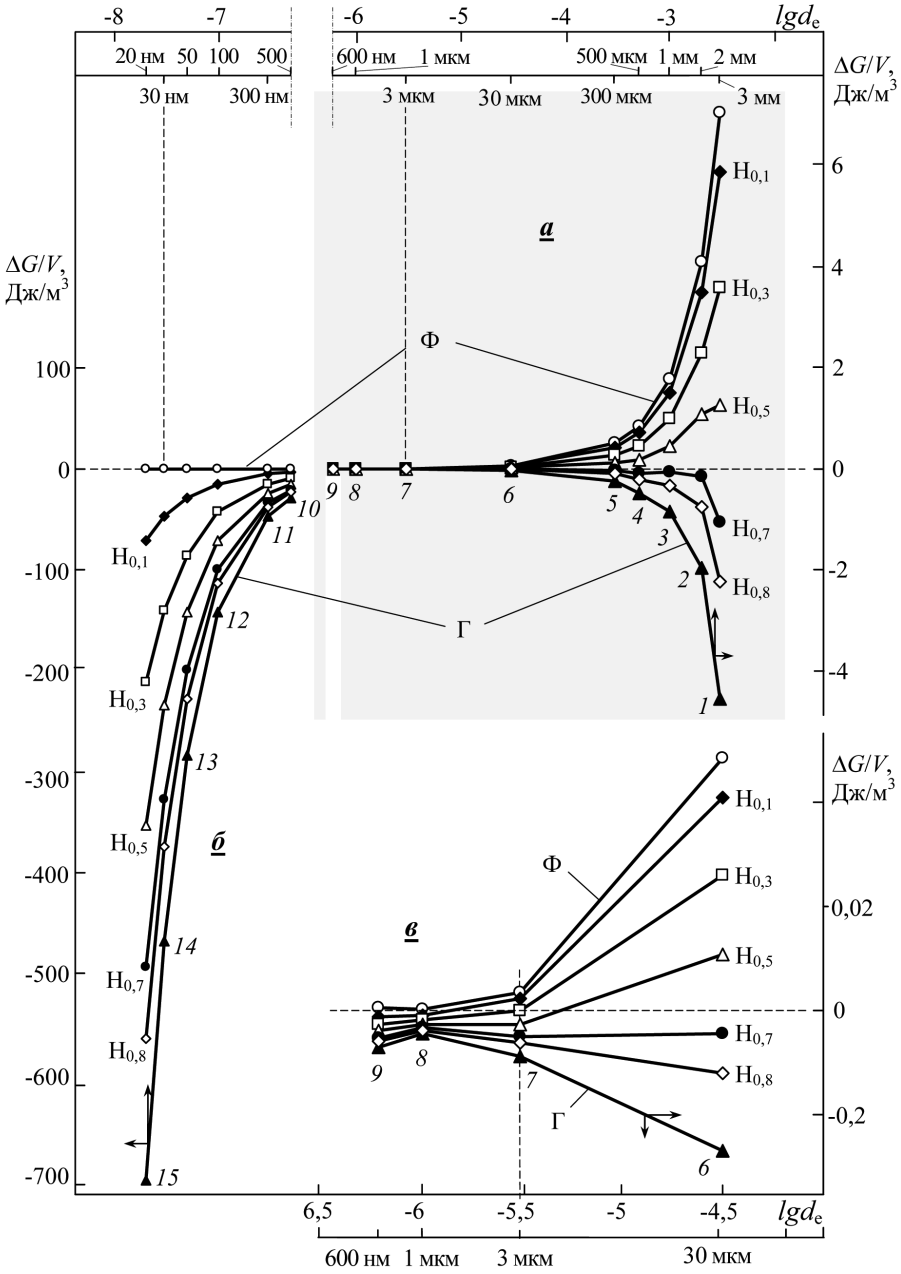

Рис. 1: а) – результаты расчета приращения удельной энергии $\Delta G/V$ при переходе $A \rightarrow M$ пузырьками с диаметром d_e на подложках с различной смачиваемостью (*Г*), (*Ф*) и (*Нх*). Индекс «х» выражает долю монослоя (0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 0,8) собирателя на площади контакта пузырька *М* с подложкой; б) – поскольку прилипаемость нанопузырьков, начиная с d_e = 500 нм, резко растет, конечный участок графика показан в 50 раз уменьшенном масштабе; номера точек соответствуют номерам строк в табл. 3; в) – участок между точками *6* и *9*, слившийся на рис. 1, *а* с нулевой разделительной линией, увеличен по вертикали в 100 раз для иллюстрации того, что снижение крупности пузырьков и гидрофобизация поверхности подложки способствуют переходу $A \rightarrow M$

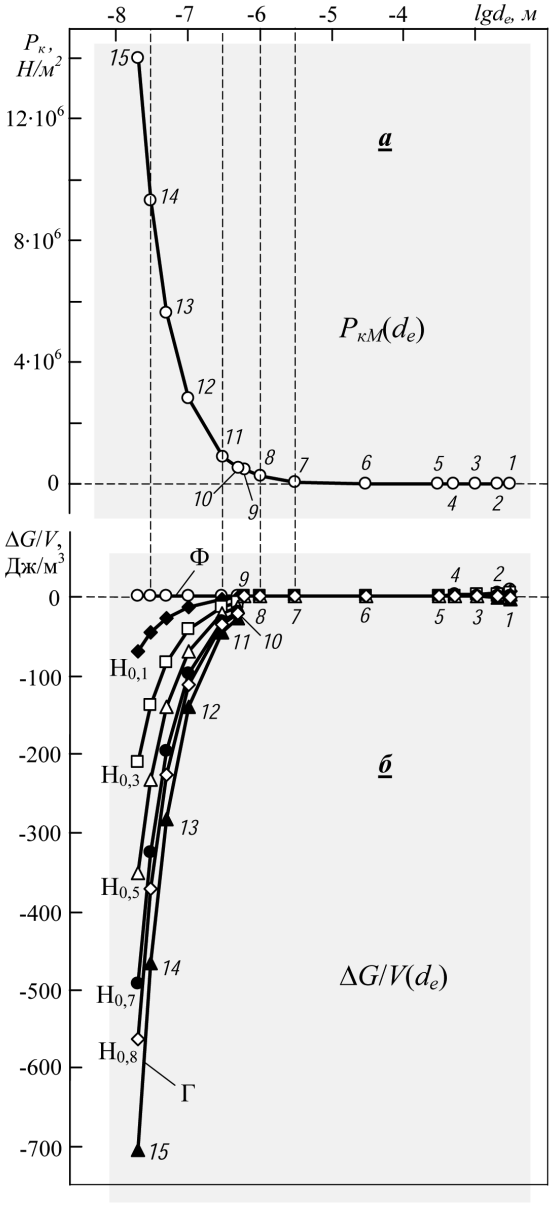

Рис. 2. Сравнение зависимостей (а) и (б) позволяет заключить, что для эффективного прилипания пузырьков к подложкам необходимо, чтобы капиллярное давление $P_{кМ}$ в них достигло миллиона Н/м² и выше: а) – кривая $P_{кМ(de)}$ или зависимость капиллярного давления $P_{кМ}$ в пузырьках от их диаметра d_e, б) – кривые $\Delta G/V(d_e)$ убыли удельной энергии $-\Delta G/V$ у самопроизвольно прилипающих пузырьков от их диаметра d_e. Номера точек соответствуют номерам строк в табл. 3. Наблюдается параллелизм между кривыми на участках между точками *1–7* и *10–15*. Флотоактивность пузырьков поначалу низкая, а затем быстрорастущая.

Все описанные удивительные эффекты и, в том числе, довольно широкий плоский максимум на кривой *Г* у нулевой линии становятся понятными, благодаря зависимостям, $P_{кМ}$ (d_e) и $\Delta G/V(d_e)$, изображенным на рис. 2.

Оказывается, что для эффективного прилипания пузырьков к твердой подложке необходимо определенное значение $P_{кМ}$, в них и, пока оно не достигнуто, прилипание идет вяло.

На рис. 2 совмещены зависимости $P_{кМ}$ (d_e) и $\Delta G/V(d_e)$. Между ними наблюдается параллелизм – горизонтальный ход между точками *1* и *7* (когда $P_{кМ}$ относительно мало) и стремительный рост между точками *10* и *15*, когда приближается к значениям порядка миллион Н/м².

Выводы

1. Причиной феноменальной флотоактивности нанопузырьков является высокое капиллярное давление $P_{кМ}$ в них.

2. Механизм флотоактивности нанопузырьков связан с влиянием высокого $P_{кМ}$ на их растекаемость по поверхности частиц, обеспечивающей соответствующую базу (в виде увеличенного периметра) для закрепления «транспортных» пузырьков на поверхности частиц.

3. Необходимо отметить, что высокое $P_{кМ}$ в нанопузырьках инициирует также процесс коалесценции микропузырьков и образование транспортных пузырьков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И.* К решению задач пенной флотации на основе уравнений капиллярной физики. Сообщение 2. Влияние капиллярного давления в пузырьке на его прилипание к подложке-частице. Часть 2 // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – № 9. – С. 181–187.

2. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И.* К решению задач пенной флотации на основе уравнений капиллярной физики. Сообщение 2. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – № 8. – С. 194–203.

3. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И.* Расчет энергетической возможности элементарного акта флотации частиц с различной смачиваемостью поверхности пузырьками разной крупности / IX конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Т. 2. – М., 2013. – С. 392–401.

4. *Сазерленд К.Л., Уорк И.В.* Принципы флотации. – М.: Металлургиздат, 1958. – 411 с.

5. *Bashforth F., Adams J.C.* An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluids. – Cambridge: Univercity Press, 1883. – 140 p.

6. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И.* Методы решения задач теории и практики флотации. М.: Издательство «Горная книга», 2013. – 363 с. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Мелик-Гайказян Виген Иосифович – доктор химических наук, профессор, руководитель лаборатории, e-mail: vi.mg@yandex.ru,
Долженков Дмитрий Викторович – аспирант, e-mail: dmitridolz@mail.ru,
Емельянова Нина Павловна – кандидат химических наук, доцент, Юго-Западный государственный университет;
Юшина Татьяна Ивановна – кандидат технических наук, доцент, e-mail: yuti62@mail.ru, МГИ НИТУ «МИСиС».

UDC 622.765

NANOBUBBLES AND MECHANISM OF THEIR PHENOMENAL FLOTATION RESPONSE AND SELECTIVITY
PART II: ENERGY CALCULATION OF A→M TRANSITION IN TERMS OF MILLI-, MICRO- AND NANO-BUBBLES

Melik-Gaikazyan V.I., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Laboratory, e-mail: vi.mg@yandex.ru,
Dolzhenkov D.V., Graduate Student, e-mail: dmitridolz@mail.ru,
Emel'yanova N.P.,Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Southwestern State University;
Yushina T.I., Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, e-mail: yuti62@mail.ru, Moscow Mining Institute, National University of Science and Technology «MISiS».

Comparison of the results of calculating A→M transition (AMT) in terms of bubbles in size range from 3 mm to 20 nm shows that flotation response of nano-bubbles is governed by their extremely high capillary pressure.

Key words: nano-bubbles, capillary pressure, flotation response.

REFERENCES

1. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*, 2012, no 9, pp. 181–187.

2. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*, 2012, no 8, pp. 194–203.

3. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. *IX kongress obogatitelei stran SNG. Sbornik materialov.* T. 2 (IX Congress of CIS Countries Dressers: Proceedings, vol. 2), Moscow, 2013, pp. 392–401.

4. Sazerlend K.L., Uork I.V. *Printsipy flotatsii* (Principles of flotation), Moscow, Metallurgizdat, 1958, 411 p.

5. Bashforth F., Adams J.C. *An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluids*. Cambridge: Univercity Press, 1883, 140 p.

6. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. *Metody resheniya zadach teorii i praktiki flotatsii* (Theoretical and practical flotation problem-solving procedures), Moscow, Izdatel'stvo «Gornaya kniga», 2013, 363 p.