

УДК 622.765

ВЛИЯНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ДАВЛЕНИЯ В НАНОПУЗЫРЬКАХ НА ИХ ПРИЛИПАНИЕ К ЧАСТИЦАМ ПРИ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ

Часть третья*

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

Юго-Западный государственный университет (ЮЗГУ), г. Курск

Статья поступила в редакцию 17.09.13 г., доработана 27.03.14 г., подписана в печать 31.03.14 г.

Рассчитываются энергетические возможности перехода свободных пузырьков A в прилипшие пузырьки M , или перехода $A \rightarrow M$ (ПАМ), на подложках с различной смачиваемостью: предельно гидрофильной (Φ), предельно гидрофобной (Γ) и с неполной смачиваемостью (H_x), где x – доля поверхности подложки, покрытая монослоем молекул собирателя. Расчеты ПАМ с пузырьками диаметром (d_e) от 2 мм до 20 нм на Φ -, Γ - и H_x -подложках показали, что изменение удельной энергии ($\Delta G/V$), заключенной в пузырьке при ПАМ, зависит от величины d_e , смачиваемости подложки и площади ее контакта с пузырьком. Согласно результатам исследований, высокое капиллярное давление (P_c) в нанопузырьках M способствует их мгновенному растеканию по подложке, при этом величина P_c значительно снижается. Процессы прилипания и растекания протекают как один процесс, необратимо, односторонне и быстро, поскольку не осложнены встречными процессами. При уменьшении экваториального диаметра d_e и смачиваемости подложки убыль G/V достигает нескольких миллионов Дж/м³. Для иллюстрации практической одновременности протекания процессов прилипания и растекания пузырьков приведены микрофотографии более крупных пузырьков с люминесцирующим аполлярным реагентом, устраняющим явление гистерезиса смачивания, которое в случае нанопузырьков легко преодолевается высоким значением P_c в них.

Ключевые слова: нанопузырьки, капиллярное давление, гидрофильная подложка, гидрофобная подложка, подложка с неполной смачиваемостью, закон Юнга, феноменальная прилипаемость нанопузырьков.

There were calculated energetic performances of free bubbles transition A into attached bubbles M , or transition $A \rightarrow M$ (TAM) on the support plates with different wettability: limiting hydrophilic (Φ), limiting hydrophobic (Γ) and with incomplete wettability (H_x), where x – share of support plate surface, covered by monolayer of collecting agents' molecules. Calculates of TAM with bubbles by diameter (d_e) from 2 mm to 20 nm on Φ -, Γ - and H_x -support plates showed that change of specific energy ($\Delta G/V$), enclosed in bubble at TAM, depends on magnitude of d_e , wettability of support plate and its contact area with bubbles. According to findings of investigations, high capillary pressing (P_c) in nano-bubbles M is conducive to its instantaneous spreading along support plate, therewith magnitude of P_c substantively decreases. Processes of adhesion and spreading are developed as alone process, irreversibly, unilaterally and quickly, in as much as they are not complicated by oncoming processes. As the equatorial diameter and support plate's wettability are reduced decreasing of G/V approaches a some millions of J/m³. There were described photo micrograms more large bubbles with luminescent non-polar reagent, eliminating event of wetting hysteresis for illustration of practical simultaneous of process behavior of adhesion and spreading of bubbles. This event on the case of nano-bubbles is easily overcomes by means of P_c high value.

Keywords: nano-bubbles, capillary pressing, Hydrophilic support plate, hydrophobic support plate, support plate with incomplete wettability, Young law, phenomenal adherence of nano-bubbles.

Капиллярное давление (P_c) газа в пузырьках является термодинамическим фактором интенсивности, определяющим направление четырех важных

процессов, протекающих при пенной флотации: коалесценции, растекания, прилипания и отторжения [3, 4]. Без P_c невозможно вычислить энергию, заключенную в пузырьке, и количественно исследовать эти процессы.

* Часть первая опубликована в [1], часть вторая – в [2].

Мелик-Гайказян В.И. – докт. хим. наук, проф., рук-ль лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94). Тел.: (4712) 58-69-35, 58-70-99. E-mail: vi.mg@yandex.ru.

Емельянова Н.П. – канд. хим. наук, доцент, сотрудник той же лаборатории.

Долженков Д.В. – аспирант кафедры вычислительной техники ЮЗГУ. E-mail: dmitridolz@mail.ru.

7. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПУЗЫРЬКА НА ЕГО ПРИЛИПАНИЕ К ПОДЛОЖКАМ С РАЗЛИЧНОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ

Для решения задачи необходимо:

1) выбрать критерий, количественно отражающий различие в смачиваемости подложек с предельной гидрофильностью (Φ), предельной гидрофобностью (Γ) и неполной смачиваемостью (H_x), а также пригодный для расчета энергетической возможности перехода свободного пузырька A в прилипший пузырек M (ПАМ);

2) провести расчет ПАМ в широком диапазоне размеров пузырьков на подложках Φ , Γ и H_x ;

3) выявить условия незамедлительного растекания прилипающего пузырька M .

7.1. Предпосылки к выбору критерия смачиваемости

За основу приняты результаты экспериментальной работы [5], в которой решались ключевые вопросы смачиваемости — в частности, сухой или мокрой может быть поверхность подложки под прилипшим к ней пузырьком. Рассмотрим результаты этой обширной работы, разделив их на три отдельные группы, а также пронумеровав цифрами 1—3 фигурирующие в ней фазы.

1-я группа результатов. Измерялись краевые углы θ в водной среде (фаза 1) у основания пузырька водорода (фаза 2), сидящего на поверхности ртути (фаза 3). Определялись также значения поверхностного натяжения на поверхности пузырька (σ_{12}) и ртути (σ_{13}). На основе полученных θ , σ_{12} и σ_{13} авторы [5] вычисляли значение σ_{23} на границе пузырек—подложка посредством уравнения Неймана, преобразованного для случая искривленной поверхности ртути. Оказалось, что величина σ_{23} много меньше значения поверхностного натяжения для ртути, граничащей с сухим воздухом или вакуумом. По разности $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_{23}$ оценивалась адсорбция молекул воды на границе пузырек—подложка.

1-й вывод: подложка под пузырьком покрыта слоем адсорбированных на ней молекул воды.

2-я группа результатов. Проводились измерения θ , σ_{12} и σ_{13} при различных поляризациях ртути. Оказалось, что величина σ_{12} не меняется с изменением потенциала (φ) ртути, а зависимости θ (φ), σ_{13} (φ) и рассчитанная σ_{23} (φ) предстали в виде колоколообразных кривых с максимумами в точке нулевого

заряда поверхности ртути при $\epsilon = 0$. Такой вид кривых θ (φ) и σ_{13} (φ) получался ранее и в работах других авторов, а вот зависимость σ_{23} (φ) появилась впервые в работе [5] и показала, что в прослойке воды под пузырьком имеется также электрический двойной слой зарядов. Поскольку ионы в воде гидратированы, то это объективно свидетельствует о том, что водная прослойка имеет заметную толщину. Если отсчитывать величину φ от точки нулевого заряда, то колоколообразный характер кривой σ_{23} (φ) указывает, что с ростом поляризации должна расти величина $\Delta\sigma$, а следовательно, и толщина прослойки воды под пузырьком.

2-й вывод: наличие прослойки воды под пузырьком и рост ее толщины с поляризацией подтверждаются другими измерениями.

3-я группа результатов. Проводились измерения с различными органическими жидкостями:

а) при подаче в фазу 1 водорастворимого поверхностно-активного органического вещества происходило смещение кривой σ_{23} (φ) вниз. По-видимому, молекулы ПАВ диффундируют из объема фазы 1 в прослойку под пузырьком и понижают величину σ_{23} в результате своей адсорбции;

б) капля плохо растворимой в воде органической жидкости, помещенная на поверхность ртути, при потенциале электрокапиллярного максимума ($\epsilon = 0$) растекается в тонкую пленку с краевым углом θ , близким к 180° , демонстрируя предельную гидрофобность поверхности ртути.

3-й вывод:

а) подтверждается наличие относительно толстой водной прослойки под пузырьком с адсорбированными на ней молекулами ПАВ;

б) показана предельная гидрофобность поверхности ртути в точке нулевого заряда.

Необходимо заметить, что в качестве основного расчетного уравнения в работе [5] использовалось правило Неймана, являющееся следствием из закона Юнга (1805 г.), который в середине 20-го столетия подвергся резкой критике, например в [6—8], как противоречащий прямым наблюдениям и потому признан ошибочным. Возможно, это обстоятельство бросало тень на работу [5], и она, по существу, была забыта и редко цитировалась. По этой причине, прежде чем применять данные [5], следовало экспериментально реабилитировать закон Юнга, повторить экспериментальную часть [5] с одновременным контролем чистоты использованных растворов и поверхности ртути

путем измерения дифференциальной емкости электрического двойного слоя на поверхности ртути. Эта работа была выполнена [9; 10, с. 8—13]. Получились несколько иные значения θ и σ_{23} , но наличие прослойки воды под пузырьком подтвердилось.

7.2. Экспериментальное подтверждение правильности закона Юнга

На рис. 1, *а* приведена микрофотография двух пузырьков водорода, сидящих рядом на поверхности ртути в водном растворе 0,5 М Na₂SO₄ с различными краевыми углами ($\theta = 62^\circ$ и 92°) при $\varphi = -0,8$ В (против нормального каломельного электрода). Угол 62° у левого пузырька соответствует практически чистой поверхности пузырька, а 92° у правого — слегка запачканной. Загрязнения, которые, по-видимому, проникли в используемую для измерений стеклянную ячейку из воздуха лаборатории, стабилизируют поверхности пузырьков и препятствуют их коалесценции. Причем загрязнен правый пузырек, поскольку он имеет уплощенную форму, большее значение β и, следовательно, несколько пониженное поверхностное натяжение σ (не более чем на 10^{-4} Н/м).

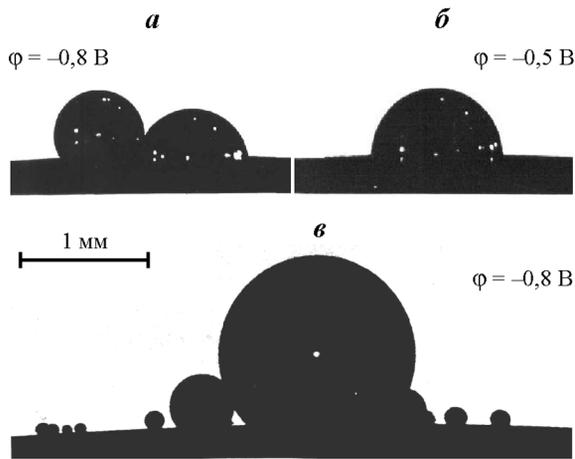


Рис. 1. Микрофотографии пузырьков водорода на поляризованной поверхности ртути в 0,5 М растворе Na₂SO₄. Иллюстрация чувствительности краевого угла θ к микрозагрязнениям на поверхности пузырька
а — два одинаковых по объему пузырька ($V = 0,15 \text{ мм}^3$) при $\varphi = -0,8$ В и $\theta = 62^\circ$ и 92° ;
б — при $\varphi = -0,5$ В ($\epsilon \rightarrow 0$) пузырьки коалесцируют и $\theta = 102^\circ$;
в — объемы пузырьков различаются более чем в 1000 раз, а краевые углы пузырьков, находящихся в одной плоскости с большим пузырьком, имеют одинаковое значение $\theta = 62^\circ$. Независимость θ от V является диагностическим признаком, подтверждающим правильность закона Юнга

При уменьшении поляризации ртути до $\varphi = -0,5$ В ($\epsilon \rightarrow 0$) загрязнения мигрируют с поверхности пузырьков на поверхность ртути, пузырьки сливаются и угол θ принимает значение 102° (рис. 1, *б*).

На рис. 1, *в* приведена микрофотография пузырьков, различающихся по объему более чем в 1000 раз. У всех пузырьков, находящихся в плоскости меридионального сечения большего пузырька, углы θ составляют 62° при $\varphi = -0,8$ В. Это не только реабилитирует закон Юнга (независимость θ от объема пузырька), но также свидетельствует, что критики закона проводили свои наблюдения и измерения в недостаточно чистых условиях (подробнее см. [9, 10]).

Из работы [5] следует, что подложке Φ соответствует случай, когда под пузырьком M находится поляризованная поверхность ртути с прослойкой из воды при значениях φ , близких к началу электролиза.

Подложке Γ отвечает случай незагрязненной поверхности ртути ($\epsilon = 0$), когда она предельно гидрофобна и капля неполярной органической жидкости растекается на ней до угла $\theta \rightarrow 180^\circ$, а водной прослойки под пузырьком M вообще нет. Подложки Φ и Γ необходимы для выбора рациональных методик расчета капиллярного давления $P_{кМ}$ в пузырьках M [1, с. 11].

У подложки H_x со смачиваемостью, промежуточной между Φ и Γ , доля площади контакта $\Pi_{аМ}$, покрытая прослойкой воды, для проводимого расчета составляет $(1 - x)$, где x — доля площади, покрытая молекулами собирателя.

Итак, подложки Φ , Γ и H_x под прилипшим к ним пузырьком M различаются по смачиваемости из-за своей различной обводненности. Тогда соотношения для расчета поверхностной энергии ($G_{п}$) пузырька M примут следующий вид:

для подложки Φ

$$G_{п\Phi} = (\Pi_M + \Pi_{аМ})\sigma_{12}, \quad (1)$$

для подложки Γ

$$G_{п\Gamma} = \Pi_M\sigma_{12}, \quad (2)$$

для подложки H_x

$$G_{пH_x} = [\Pi_M + \Pi_{аМ}(1 - x)]\sigma_{12}. \quad (3)$$

В первом приближении предполагается, что натяжение σ_{23} на поверхности прослойки, обращенной к пузырьку, равно σ_{12} , как и на поверхности Π_M пузырька M .

7.3. Результаты расчета энергетической возможности перехода $A \rightarrow M$ пузырьками различной крупности на подложках Φ , Γ и H_x

В табл. 8 приведены результаты расчетов ПАМ для пузырьков 13 размеров в диапазоне d_e от 2 мм до 20 нм. Расчеты проводились по методике, описанной ранее в [1, 2], с той лишь разницей, что капиллярное давление $P_{кМ}$ и объемная энергия $P_{кМ}V_M$ в пузырьках M вычислялись не тремя способами, а одним (как для $P_{кМ2}$) в соответствии с выводами, сделанными на основе данных табл. 6 [2]. Кроме того, энергию $\Delta G/V$ при ПАМ определяли не только для подложек Γ и Φ (графы 6 и 7 в табл. 8), но и для подложки H_x (гр. 8–12) с использованием уравнения (3) (см. п. 7.2).

Часть полученных зависимостей приведена на рис. 2.

По горизонтали на рис. 2 отложены диаметры рассмотренных пузырьков, а по вертикали вверх от штриховой нулевой линии — значения удельных энергий $\Delta G_{\Phi}/V > 0$, или высоты барьеров на пути ПАМ, энергетически препятствующих процессу прилипания пузырька к подложке Φ . Ниже нулевой

линии показаны значения $\Delta G_{\Gamma}/V < 0$, выражающие убыль энергии при самопроизвольном прилипании пузырька к подложке Γ , или характеристику прилипаемости пузырьков к подложке.

Оцифровка точек соответствует номерам строк в табл. 8, а буквенное обозначение кривых характеризует подложки, к которым энергетически может или не может прилипнуть пузырек с данным значением d_e .

На рис. 2 для $\Delta G/V$ приняты различные масштабы: исходный (рис. 2, а), уменьшенный по энергии в 50 раз (рис. 2, б), а также увеличенный в 200 раз по энергии и в 2 раза по диаметру (рис. 2, в).

По данным табл. 8 и зависимостям на рис. 2 можно сделать следующие выводы:

7.3.1. На подложке Φ , самой непригодной для процесса флотации, энергетический барьер $\Delta G_{\Phi}/V$ на пути перехода $A \rightarrow M$ с уменьшением d_e плавно снижается до нуля, становится отрицательным при $d_e = 1$ мкм и далее колеблется у нулевой линии.

7.3.2. На подложке Γ удельная прилипаемость пузырьков $\Delta G_{\Gamma}/V$ с уменьшением d_e до $1 \cdot 10^{-6}$ м монотонно падает, затем несколько увеличивается, а с $d_e = 5 \cdot 10^{-7}$ м (500 нм) — феноменально растет в сотни раз. Такое поведение прилипающих пузырьков сов-

Таблица 8

Результаты расчета энергетической возможности перехода $A \rightarrow M$ для пузырьков M различного диаметра на подложках Γ , Φ и H_x при $\sigma = 0,070$ Н/м

№ п/п	$-\beta$	$V, \text{ м}^3$	$d_e, \text{ м}$	$\lg d_e$	$\Delta G_{\Gamma}/V, \text{ Дж/м}^3$	$\Delta G_{\Phi}/V, \text{ Дж/м}^3$	$\Delta G_{H_x}/V, \text{ Дж/м}^3$					$P_{к}, \text{ Н/м}^3$
							$x = 0,1$	0,3	0,5	0,7	0,8	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$4,86 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-2,6990	-1,9622	4,0873	3,4823	2,2724	1,0625	-0,1474	-0,7523	$1,4 \cdot 10^2$
2	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5,43 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-3,0000	-0,8532	1,7663	1,5043	0,9804	0,4565	-0,06735	-0,3293	$2,8 \cdot 10^2$
3	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-4}$	-3,3010	-0,4987	0,8374	0,7038	0,4366	0,1693	-0,09787	-0,2315	$5,6 \cdot 10^2$
4	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,19 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-3,6990	-0,2697	0,3822	0,2684	0,1489	0,0293	-0,09029	-0,1501	$1,4 \cdot 10^3$
5	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-4,6990	-0,01902	0,03194	0,02684	0,01665	0,006456	-0,003736	-0,008832	$1,4 \cdot 10^4$
6	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-18}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-5,6990	-0,006706	0,001400	0,000590	-0,001032	-0,002653	-0,004274	-0,005085	$1,4 \cdot 10^5$
7	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$5,24 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-6,0000	-0,004396	-0,000484	-0,000875	-0,001657	-0,002440	-0,003222	-0,003613	$2,8 \cdot 10^5$
8	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-19}$	$6 \cdot 10^{-7}$	-6,2218	-0,007059	-0,000542	-0,001193	-0,002497	-0,003800	-0,005104	-0,005755	$4,7 \cdot 10^5$
9	$8,75 \cdot 10^{-9}$	$6,54 \cdot 10^{-20}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-6,3010	-28,15	0,00235	-2,795	-8,429	-14,06	-20,54	-22,52	$5,6 \cdot 10^5$
10	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$4,19 \cdot 10^{-21}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-6,6990	-70,42	0,00635	-7,037	-21,12	-35,21	-49,29	-56,34	$1,4 \cdot 10^6$
11	$2,24 \cdot 10^{-10}$	$2,68 \cdot 10^{-22}$	$8 \cdot 10^{-8}$	-7,0969	-176,4	-0,00408	-17,64	-52,92	-88,19	-123,5	-141,1	$3,5 \cdot 10^6$
12	$8,75 \cdot 10^{-11}$	$6,54 \cdot 10^{-23}$	$5 \cdot 10^{-8}$	-7,3010	-283,1	-0,0104	-28,32	-84,94	-141,6	-198,2	-226,5	$5,6 \cdot 10^6$
13	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$4,19 \cdot 10^{-24}$	$2 \cdot 10^{-8}$	-7,6990	-703,2	-0,0302	-70,35	-211,0	-351,6	-492,3	-562,6	$1,4 \cdot 10^7$

Примечание. Значения приращения удельной энергии ($\Delta G/V$) перехода $A \rightarrow M$ на подложках предельно гидрофобной (Γ), предельно гидрофильной (Φ) и с неполной смачиваемостью (H_x) рассчитаны на основе результатов численного решения уравнения Лапласа. Величина x соответствует доле гидрофобизирующего монослоя собирателя на подложке Φ .

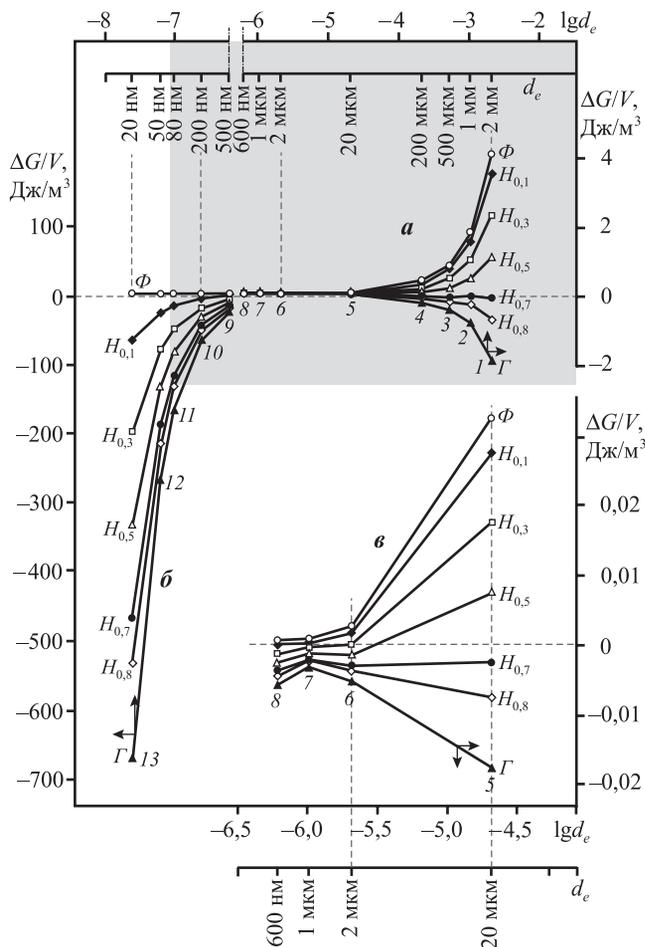


Рис. 2. Результаты расчета приращения удельной энергии ($\Delta G/V$) при переходе $A \rightarrow M$ пузырьками с диаметром d_e на подложках Φ , Γ и H_x с различной смачиваемостью (a)

b – конечный участок графика в 50-кратно уменьшенном масштабе, поскольку прилипимость нанопузырьков с $d_e \leq 500$ нм резко растет
 v – увеличенный по вертикали в 200 раз участок между точками 5 и 8, слившийся на рис. a с нулевой разделительной линией, как иллюстрация того, что снижение крупности пузырьков и гидрофобизация поверхности подложки способствуют переходу $A \rightarrow M$

Номера точек соответствуют номерам строк в табл. 8
 Индекс « x » выражает долю монослоя (0, 1; 0,3; 0,5; 0,7 и 0,8) собирателя на площади контакта пузырька M с подложкой

падает с тенденцией к их растеканию на поверхности прилипшей подложки (см. п. 7.4).

7.3.3. Гидрофобизация поверхности подложки Φ и ее переход в H_x способствуют снижению энергетического барьера $\Delta G_{H_x}/V$ на пути прилипания микропузырьков. Однако энергетически прилипание все же невозможно до $x = 0,7$. В связи с этим становится ясно, что наблюдаемые ранее возможности флотации при $x = 0,005$ (0,5 % монослоя [11, с. 110]) или вообще при полном отсутствии реагента (кислотный

процесс Поттера–Дельпра) являются результатом присутствия в пульпе пузырьков с $d_e < 1$ мкм (вплоть до зародышевого размера), образующихся, например, при химической реакции.

7.4. Причины феноменально высокой прилипимости нанопузырьков

Вычислим параметры трех прилипших к подложке пузырьков M с диаметрами 2 мкм, 200 и 20 нм посредством соответствующих им таблиц с $\beta = -1,4 \cdot 10^{-7}$; $-1,4 \cdot 10^{-9}$ и $-1,4 \cdot 10^{-11}$. Определим также параметры этих же пузырьков при их растекании. Для этого значения β должны быть с теми же характеристиками, но с несколько увеличенными по модулю мантиссами, например 1,41; 1,6; 3,25 или 2,75, как это пояснено в графе 2 табл. 9.

Весьма малое увеличение мантисс у первых двух β привело к заметному росту диаметра a у основания пузырька, росту краевого угла θ и коэффициентов растекания $K_a = a_2/a_1$ и $K_\theta = \theta_2/\theta_1$ (гр. 7, 8, 11 и 12 в табл. 9). Это позволило рассчитать изменение параметров растекающегося пузырька и падение заключенной в нем энергии (гр. 10). Третья мантисса фиксирует минимум площади боковой поверхности P_M , уменьшающейся поначалу при растекании пузырька M ; четвертая мантисса позволяет рассчитать параметры, соответствующие окончанию процесса растекания, поскольку P_M , пройдя минимум, начинает расти практически до своей первоначальной величины.

Введем вычисленные параметры пузырька b , P_{KM} , V_M , P_M , a , θ , G_p , $\Delta G_p/V$, K_a , K_θ в гр. 3–12 табл. 9.

Из данных табл. 9 следует, что при растекании пузырьков больше всего снижается величина капиллярного давления P_{KM} в них (гр. 4), подтверждая, что P_{KM} является термодинамическим фактором интенсивности этого процесса. Так, в случае пузырька диаметром $d_e \approx 2b = 2 \cdot 10^{-8}$ м = 20 нм капиллярное давление в нем падает с $P_{KM} = 14\,000\,000$ до $9\,989\,085$ Н/м², т.е. на $4\,010\,915$ Н/м², или на 40,1 атм. Уменьшается также удельная энергия в пузырьке: $\Delta G_p/V = -4,86 \cdot 10^{-6}$ Дж/м³ (гр. 9 и 10), а коэффициенты растекания достигают 380 тыс. (гр. 11, 12).

Поскольку энергия, выделяющаяся при растекании пузырька, рассеивается, то обратного энергетического процесса не может быть, и потому растекание нанопузырька является процессом односторонним, идущим быстро и до конца. Так как

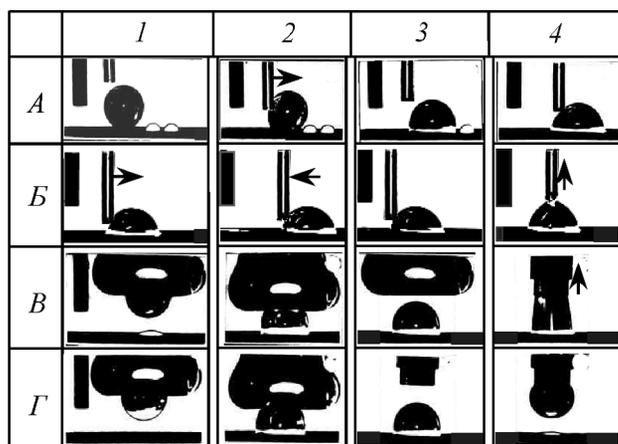


Рис. 3. Микрофотографии, иллюстрирующие наличие гистерезиса смачивания у основания пузырька (кадр А-2) и его устранение в присутствии пленки аполярного реагента на подложке (А-4, Б-1, Б-2 и Б-3), а также «спрыгивание» пузырька из державки вниз на подложку (В-2, Г-2) при легком соприкосновении медленно опускаемого пузырька с подложкой

растекание следует сразу за прилипанием, то прилипание в случае нанопузырьков также становится односторонним, быстро идущим и неосложненным обратным процессом. По-видимому, связь между прилипанием и растеканием наглядно поясняют микрофотографии на рис. 3 даже на примере относительно крупных пузырьков и при отсутствии гистерезиса смачивания при растекании.

Таким образом, рост прилипаемости нанопузырьков на рис. 2, б, высокая флотоактивность маленьких пузырьков и селективность их действия, обнаруженная в первых флотационных процессах, применявшихся в начале 20-го столетия [11, 12], причем часто без использования реагентов, приводят к следующим выводам:

- 1) размер пузырьков в этих процессах был, по-видимому, нанометровым;
- 2) повышение прилипаемости пузырьков обусловлено их мгновенной растекаемостью по поверхности частиц;
- 3) зависимость величины $\Delta G_{H_x}/V$ от x позволяет считать, что прилипаемость зависит от степени естественной гидрофобности поверхности частиц и растекаемости пузырьков по ней;
- 4) на периметре растекшегося по поверхности частицы микропузырька легко закрепляются большие «транспортные» пузырьки, образовавшиеся в результате коалесценции микропузырьков. Они приводят к флотации частиц.

7.5. Иллюстрация влияния растекания пузырька на его прилипание к подложке

На рис. 3 приведены 16 микрофотографий, сделанных при весьма слабом освещении проходящими параллельными лучами видимого света и сильной ультрафиолетовой радиации (сбоку), возбуждающей люминесценцию водонерастворимого люминофора, растворенного в аполярном реагенте (керосине). В результате на кадре получают четкий контур пузырька, кончик капилляра микропипетки и кончик проволоки диаметром 0,8 мм в качестве масштаба (в верхнем левом углу кадра), а также капельки и линзы люминесцирующего керосина. Подложкой в опытах служила гладкая медная фольга, гидрофобизированная свежеччищенным бутиловым ксантогенатом и отмытая затем струей дистиллированной воды.

На кадре А-1 был виден четкий контур симметричного пузырька воздуха, сидящего на подложке, а рядом справа — две светящиеся ярко-зеленым светом капельки керосина. Если капилляром микропипетки, закрепленной в манипуляторе, оказать слабое давление на пузырек, то его контур деформируется, но периметр не смещается (к. А-2), что свидетельствует о наличии гистерезиса смачивания у основания пузырька.

Усиливая капилляром давление на пузырек, его перемещают вправо до соприкосновения с первой капелькой керосина. Это приводит к окаймлению периметра пузырька керосином, его растеканию по поверхности пузырька, понижению поверхностного натяжения σ на ней и уплощению его контура (к. А-3). Кайма у основания пузырька была окрашена зеленым цветом. Растекание пузырька усиливается при его соприкосновении со второй капелькой (к. А-4). Все описанное легко объясняется посредством уравнения Лапласа.

Кадры А-4, Б-1, Б-2 и Б-3 демонстрируют, что на омасленной подложке пузырек легко перемещается капилляром без деформации его контура, или что тонкая пленка керосина на подложке полностью устраняет явление гистерезиса смачивания, не снижая прочности закрепления пузырька на ней (к. Б-4). Для отрыва пузырька от подложки необходим отрыватель значительно большего диаметра, чем торец капилляра (к. Г-3, В-4 и Г-4). На кадре Г-4 видно, что при отрыве пузырька часть реагента остается на подложке и свет от нее отражается в перевернутом куполе пузырька.

Таблица 9

Параметры пузырьков M диаметром 2 мкм, 200 и 20 нм, иллюстрирующие причину роста растекаемости пузырьков с уменьшением их размера (случай $\sigma = 0,070$ Н/м)

№ п/п	$-\beta$	b , м	$P_{кМ}$, Н/м ²	V_M , м ³	Π_M , м ²	a , м	θ , град	$G_{п} = PV + s\Pi$, Дж	$\Delta G_{п}/V$, Дж/м ³	$K_a = a_2/a_1$	$K_{\theta} = \theta_2/\theta_1$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	140000	$4,188795 \cdot 10^{-18}$	$1,256637 \cdot 10^{-11}$	$2,39 \cdot 10^{-9}$	0,0728	$1,46608 \cdot 10^{-12}$			
2	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$1,003565 \cdot 10^{-6}$	139503	$4,203728 \cdot 10^{-18}$	$1,204909 \cdot 10^{-11}$	$8,58 \cdot 10^{-7}$	25,3	$1,42987 \cdot 10^{-12}$		360	348
3	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,069045 \cdot 10^{-6}$	130958	$4,478010 \cdot 10^{-18}$	$1,119580 \cdot 10^{-11}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	56,8	$1,36387 \cdot 10^{-12}$	$-2,28 \cdot 10^4$	746	780
4	$3,25 \cdot 10^{-7}$	$1,523624 \cdot 10^{-6}$	91886	$6,382146 \cdot 10^{-18}$	$1,423294 \cdot 10^{-11}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$	95,2	$1,51274 \cdot 10^{-12}$	$-2,33 \cdot 10^4$	1312	1308
5		$P_{кМ1} - P_{кМ4} = 48114$							$\Sigma(\Delta G_{п}/V) = -4,61 \cdot 10^4$		
6	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	1400000	$4,188790 \cdot 10^{-21}$	$1,256637 \cdot 10^{-13}$	$6,53 \cdot 10^{-12}$	0,0035	$1,46608 \cdot 10^{-14}$			
7	$1,41 \cdot 10^{-9}$	$1,003565 \cdot 10^{-7}$	1395580	$4,203724 \cdot 10^{-21}$	$1,196366 \cdot 10^{-13}$	$8,54 \cdot 10^{-8}$	25,3	$1,42389 \cdot 10^{-14}$		13100	7230
8	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,069045 \cdot 10^{-7}$	1309580	$4,478005 \cdot 10^{-21}$	$1,110633 \cdot 10^{-13}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	56,8	$1,36387 \cdot 10^{-14}$	$-2,44 \cdot 10^5$	25600	16200
9	$2,75 \cdot 10^{-9}$	$1,401530 \cdot 10^{-7}$	998908	$5,870714 \cdot 10^{-21}$	$1,234214 \cdot 10^{-13}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$	90,0	$1,45038 \cdot 10^{-14}$	$-2,07 \cdot 10^5$	42900	25700
10		$P_{кМ6} - P_{кМ9} = 401092$							$\Sigma(\Delta G_{п}/V) = -4,51 \cdot 10^5$		
11	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	14000000	$4,188790 \cdot 10^{-24}$	$1,256637 \cdot 10^{-15}$	$7,31 \cdot 10^{-14}$	0,0036	$1,46608 \cdot 10^{-14}$			
12	$1,41 \cdot 10^{-11}$	$1,003565 \cdot 10^{-8}$	13950266	$4,203724 \cdot 10^{-24}$	$1,202186 \cdot 10^{-15}$	$8,58 \cdot 10^{-9}$	25,3	$1,42796 \cdot 10^{-14}$		117000	70100
13	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,069045 \cdot 10^{-8}$	13095801	$4,478005 \cdot 10^{-24}$	$1,110631 \cdot 10^{-15}$	$1,79 \cdot 10^{-8}$	56,8	$1,36387 \cdot 10^{-14}$	$-2,44 \cdot 10^6$	245000	157000
14	$2,75 \cdot 10^{-11}$	$1,401530 \cdot 10^{-8}$	9989085	$5,870714 \cdot 10^{-24}$	$1,208561 \cdot 10^{-15}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$	90,0	$1,43242 \cdot 10^{-14}$	$-2,42 \cdot 10^6$	380000	249000
15		$P_{кМ11} - P_{кМ14} = 4010915$							$\Sigma(\Delta G_{п}/V) = -4,86 \cdot 10^6$		

Примечание. Рост коэффициентов растекания пузырьков M (гр. 11, 12) с уменьшением их размера сопровождается падением капиллярного давления $P_{кМ}$ в них (гр. 4) на 48114; 401092 и 4010915 Н/м² (или на 0,48; 4,0 и 40 атм соответственно), а также снижением удельной энергии $\Delta G_{п}/V$ (гр. 10), содержащейся в пузырьках, соответственно на 0,046; 0,45 и 4,86 млн Дж/м³.

На кадре В-1 изображен новый пузырек воздуха, плененный в небольшом углублении в торце стеклянной палочки-державки, закрепленной в манипуляторе. Если медленно опускать державку с пузырьком к подложке с линзой керосина, то в момент легкого их соприкосновения пузырек как бы «спрыгивает» (к. В-2) из державки вниз (против сил гравитации), растекается и прилипает к подложке. Если после этого поднять державку (к. В-3), то можно убедиться, что пузырек после «спрыгивания» ее не касался, поскольку при поднятии державки никаких изменений в его контуре не произошло.

То же самое наблюдается, когда омасленная поверхность пузырька (к. Г-1) касается подложки (к. Г-2), хотя керосиновой линзы на подложке нет.

Необходимо заметить, что блики на стеклянной державке создаются подсветкой видимым светом. Если бы фотографии были цветными (как во время опыта), а не черно-белыми, это было бы очевидным и не требовало пояснений.

Методика проводимых люминесцентных исследований описана в [13, с. 57—61; 14, с. 97—99].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необычайно высокая флотоактивность нанопузырьков при пенной флотации обусловлена их мгновенной растекаемостью по поверхности частиц, которая инициируется высоким капиллярным давлением в нанопузырьках. Растекшиеся микропузырьки активируют флотацию тем, что легко коалесцируют с другими пузырьками, растут и флотируют частицы, а увеличенный периметр начального нанопузырька способствует этому.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2013. № 1. С. 3.
2. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2013. № 3. С. 7.
3. Мелик-Гайказян В.И., Емельянов В.М., Емельянова Н.П. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. № 4. С. 3.
4. Мелик-Гайказян В.И., Емельянов В.М., Емельянова Н.П. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. № 6. С. 3.

5. Фрумкин А.Н., Городецкая А.В., Кабанов Б.Н., Некрасов Н.И. // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3, № 5-6. С. 351.
6. The proceedings of the second international congress of surface activity. London: Butterworth, 1957. Vol. 3. Discussion. P. 187.
7. Leja J., Poling G.W. International mineral processing congress. London, 1960. P. 325.
8. Smolders C.A. Contact angles, wetting and de-wetting of mercury. Netherland: Univ. of Utrecht, 1961.
9. Мелик-Гайказян В.И., Ворончихина В.В. // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 4. С. 418.
10. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 4. С. 4.
11. Сазерленд К.Л., Уорк И.В. Принципы флотации. М.: Цв. металлургия, 1958.
12. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
13. Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б. и др. Методы исследования флотационного процесса. М.: Недра, 1990.
14. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Методы решения задач теории и практики флотации. М.: Горная книга, 2013.

УДК 543 : 541.138.3

О ВЗАИМОСВЯЗИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КОМПЛЕКСОВ d -МЕТАЛЛОВ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

© 2014 г. Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали

Карагандинский государственный университет (КарГУ) им. акад. Е.А. Букетова, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 29.08.12 г., доработана 25.01.13 г., подписана в печать 31.01.13 г.

Рассчитаны потенциалы окисления-восстановления комплексов металлов, величины рефракции и показатели поляризуемости донора – органического лиганда. Установлены корреляционные зависимости констант перехода внешнесферных комплексов во внутрисферные с потенциалами окисления-восстановления комплексов, учитывающие структурные и энергетические особенности лигандов и ионов металлов.

Ключевые слова: окислительно-восстановительный потенциал, константы устойчивости, поляризуемость, рефракция, потенциал ионизации металла, фосфорсодержащие лиганды, d -металлы, внешнесферный комплекс, внутрисферный комплекс.

There were calculated redox potentials of metal complexes, refraction values and polarizability factors of the donor – organic ligands. There were specified correlation dependences between transition constants of outer-sphere complexes into inner-spheres ones and redox potentials of complexes, taking into account structural and energetic features ligands and metals ions.

Keywords: oxidation-reduction potential, stability constants, polarizability, a refraction, ionisation potential of metal, phosphorus containing ligands, d -metals, outwardly sphere complex, inside sphere complex.

Амерханова Ш.К. – докт. хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии КарГУ (100028, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28). Тел.: (+7-7212) 41-62-18. E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru.

Шляпов Р.М. – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии и нефтехимии КарГУ.

Уали А.С. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: ualleva.84@mail.ru.