

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

Часть четвертая¹. Растекающиеся нанопузырьки – природные фракталы

© 2016 г. В.И. Мелик-Гайказян, В.С. Титов, Н.П. Емельянова, Д.В. Долженков

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

Статья поступила в редакцию 02.06.15 г., подписана в печать 14.12.15 г.

Рассматривается специфическое свойство нанопузырьков – самопроизвольное растекание по прилипшей к ним твердой гидрофобной подложке-частице, которое обусловлено высоким капиллярным давлением газа в нанопузырьках ($P_k > 10^6$ Н/м²). Рассмотрен принцип расчета кривых растекания пузырьков и введен параметр X , характеризующий его интенсивность. Зависимость $X(a)$ (a – диаметр основания пузырька) представлена бимодальной кривой, подтверждающей, что процесс растекания нанопузырьков энергетически обеспечивается двумя последовательно действующими независимыми источниками. Первый обусловлен сокращением (примерно на 11 %) площади криволинейной поверхности нанопузырька на начальном этапе растекания, а второй – работой расширения газа, вызванного падением P_k при растекании пузырька. Величина параметра X характеризуется значительно большим наклоном зависимости $X(a)$ на первом этапе растекания по сравнению со вторым. Обнаруженное свойство, как оказалось теперь, определяющее эффективность промышленных флотационных процессов в прошлом, после его распознавания вновь обретает перспективу применения. Поскольку оно проявляется в ограниченном диапазоне размеров пузырьков, его предложено отнести к естественному, или природному, фракталу по аналогии с броуновским движением, проявляющимся в определенном интервале размеров частиц. Показано влияние поверхностной активности флотореагентов на форму кривых растекания пузырьков.

Ключевые слова: нанопузырьки, пузырьки зародышевого размера, капиллярное давление, кривые растекания пузырьков, пенная флотация, природные фракталы, фрактальные свойства реагентов.

Мелик-Гайказян В.И. – докт. хим. наук, проф., руководитель лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94). E-mail: vi.mg@yandex.ru.

Титов В.С. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой вычислительной техники ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. Челюскинцев, 19/2). E-mail: titov-kstu@rambler.ru.

Емельянова Н.П. – канд. хим. наук, доцент, сотрудник лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ.

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

Для цитирования: Мелик-Гайказян В.И., Титов В.С., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть четвертая. Растекающиеся нанопузырьки – природные фракталы // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 4–12.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12.

Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V.

Effect of capillary pressure in nanobubbles on their adherence to particles during froth flotation. Part Four. Spreading nanobubbles – natural fractals

The article covers a specific property of nanobubbles – spontaneous spreading over a solid hydrophobic substrate-particle adhered to them due to high capillary gas pressure in nanobubbles ($P_k > 10^6$ N/m²). The calculation principle of bubble spreading curves was considered and the parameter X responsible for intensity was introduced. The relation $X(a)$ (a – bubble base diameter) was represented by a bimodal curve confirming that the process of nanobubble spreading was energetically supported by two independent sources acting sequentially. The first source was conditioned by reduction (approximately by 11 %) of nanobubble curvilinear surface area at the initial stage of spreading, and the second one was conditioned by the work of gas expansion due to a drop in P_k during the bubble spreading. The parameter X value was characterized by a significantly larger slope of the relation $X(a)$ at the initial stage of spreading as compared to the second stage. As it turned out, the property which was found to determine the efficiency of industrial flotation processes in the past, now regains its application perspective. Due to the fact that this property becomes apparent in a limited range of bubble sizes, it was suggested to be labeled as a physical (or natural) fractal by analogy with Brownian motion which becomes

¹ Часть первая опубликована в [1], часть вторая – в [2], часть третья – в [3].

apparent in a certain range of particle sizes. The influence of flotation agent surface activity on the shape of bubble spreading curves was demonstrated.

Keywords: nanobubbles, embryo-sized bubbles, capillary pressure, bubble spreading curves, froth flotation, natural fractals, fractal properties of flotation agents.

Melik-Gaikazyan V.I. — Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of the Laboratory of surface phenomena and flotation, South-West State University (SWSU) (305040, Russia, Kursk, 50 let Oktyabrya str., 94). E-mail: vi.mg@yandex.ru.

Titov V.S. — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of computer science, SWSU (305040, Russia, Kursk, Chelyuskintsev str., 19/2). E-mail: titov-kstu@rambler.ru.

Emel'yanova N.P. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Prof., Laboratory of surface phenomena and flotation, SWSU.

Dolzhenkov D.V. — Graduate Student, Department of computer science, SWSU. E-mail: dmitridolz@mail.ru.

Citation: Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' chetvertaya. Rastekayushchiesya nanopuzyr'ki — prirodnye fraktaly. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 4–12.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12.

8. К растеканию пузырька по твердой поверхности

8.1. Ключевое свойство нанопузырьков, активирующих флотацию

При растекании пузырька его форма плавно удаляется от сферы, растет мантисса формы (β), увеличивается диаметр (a) периметра основания пузырька, падает кривизна поверхности и понижается капиллярное давление (P_k) газа в пузырьке. Растекание пузырька по твердой поверхности является процессом необратимым, односторонним, часто малозаметным, а иногда и весьма значимым.

Проведенные ранее исследования [1–3] показали, что препятствовать растеканию может трудноподвижность периметра пузырька. Это вполне реально на поверхности частиц, природно шероховатых или полученных при измельчении более крупных кусков. Способствовать растеканию может высокое давление газа в пузырьке. Чем меньше размер пузырька d_e и выше давление P_k , тем легче пузырек может растечься по подложке-частице и преодолеть явление трудноподвижности или гистерезиса смачивания.

Элементарный расчет [4] показывает, что даже небольшое увеличение диаметра a во много раз повышает объем (V) транспортного пузырька, который может закрепиться на периметре растекшегося микропузырька и заметно повысить вероятность флотации частиц.

Возможность селективного разделения минеральных частиц пузырьками зародышевого размера ретроспективно подтверждается следующими процессами, применявшимися в промышленности в Германии, Англии и Австралии на заре раз-

вития пенной флотации в конце XIX и начале XX вв. [5, 6]:

- пузырьки пара, образующиеся в кипящей воде в процессе братьев Бессель (с 1886 г.);
- пузырьки воздуха, выделяющиеся из воды в вакуумном процессе Эльмора (с 1898 г.);
- пузырьки CO_2 , возникающие в результате химической реакции в кислотном процессе Поттера—Дельпра (с 1902 г.);
- пузырьки газа, выделяющиеся при электролизе в процессе Эльмора (с 1904 г.).

Во всех этих процессах, весьма разных по своему конструктивному оформлению, общим являлось использование пузырьков зародышевого размера, массово создаваемых в воде и приводивших к селекции минералов. Механизм процесса ни тогда, ни впоследствии не был установлен, хотя отдельные попытки к этому предпринимались. Так, английский физик Э. Эдсер [7], в 1922 г. исследуя процесс Поттера—Дельпра, установил особые свойства получающейся безреагентной пены. Поскольку реагенты, способствующие разделению частиц разных минералов, тогда еще не были открыты, то очевидно, что селекция осуществлялась микропузырьками в результате того, что на поверхности частиц одного из разделяемых минералов происходило растекание прилипших микропузырьков. Это избирательно резко повышало флотоактивность частиц, и они преимущественно извлекались в пенный продукт.

8.2. Принцип расчета кривых растекания пузырьков

В основе расчета кривых растекания лежат два обстоятельства.

1. Все параметры пузырька строго связаны меж-

ду собой в каждой из безразмерных таблиц Башфорта и Адамса (ТБА), характеризующих коэффициентом формы (β) пузырька [8, 9]. Некоторое число новых ТБА для флотационных пузырьков приведено в Приложении в работе [10].

2. При растекании пузырька падает капиллярное давление (P_k) газа в нем и, как следствие, растет его объем (V). Это важно, поскольку размерное значение V при расчете является связующим звеном между растущими безразмерными мантиссами форм β растекающегося пузырька.

В связи с изложенным оценить изменение какого-либо параметра пузырька при его растекании и прохождении его контура через ряд форм $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ не составляет какой-либо трудности.

Расчет и пояснения к нему рационально провести пошагово.

На рис. 1, а приведены зависимости, связанные с растеканием пузырька M с начальным экваториальным диаметром $d_e = 20$ нм и формой $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$, прилипшего к гидрофобной подложке. В первом приближении рассмотрим именно такую подложку как наиболее простую для расчета.

Из-за малости нанопузырьков, для которых рассчитываются кривые растекания, используются 12-значные ТБА. В итоговую табл. 1 рассчитанные параметры внесены с меньшим числом значащих цифр, чтобы, не увеличивая ее объем, сосредоточить в ней возможно большее число параметров, необходимых для построения кривых растекания и проведения некоторых последующих расчетов, характеризующих изменения в растекающемся пузырьке. Каждая точка на кривых рис. 1 отвечает своему параметру формы β и номерам строк в табл. 1.

По ряду причин за начальную точку в расчете рационально принять первый уровень над точкой перегиба на меридиональном контуре пузырька в ТБА. Следует заметить, что у точки перегиба крайовой угол θ у основания пузырька имеет минимальное значение, при котором пузырек данного объема может устойчиво закрепиться на подложке. С этого уровня из ТБА выписываются безразмерные значения объема пузырька V/b^3 , площади криволинейной поверхности Π/b^2 и диаметра периметра контакта пузырька с подложкой $a/b = 2x/b$. Умножением на масштаб b , рассчитанный для данного β и ТБА и взятый в соответствующей степени (b^3, b^2 и b), эти безразмерные параметры переводятся в размерную форму и вносятся в первую строку табл. 1 в графы 4, 8 и 12. Это первый шаг расчета.

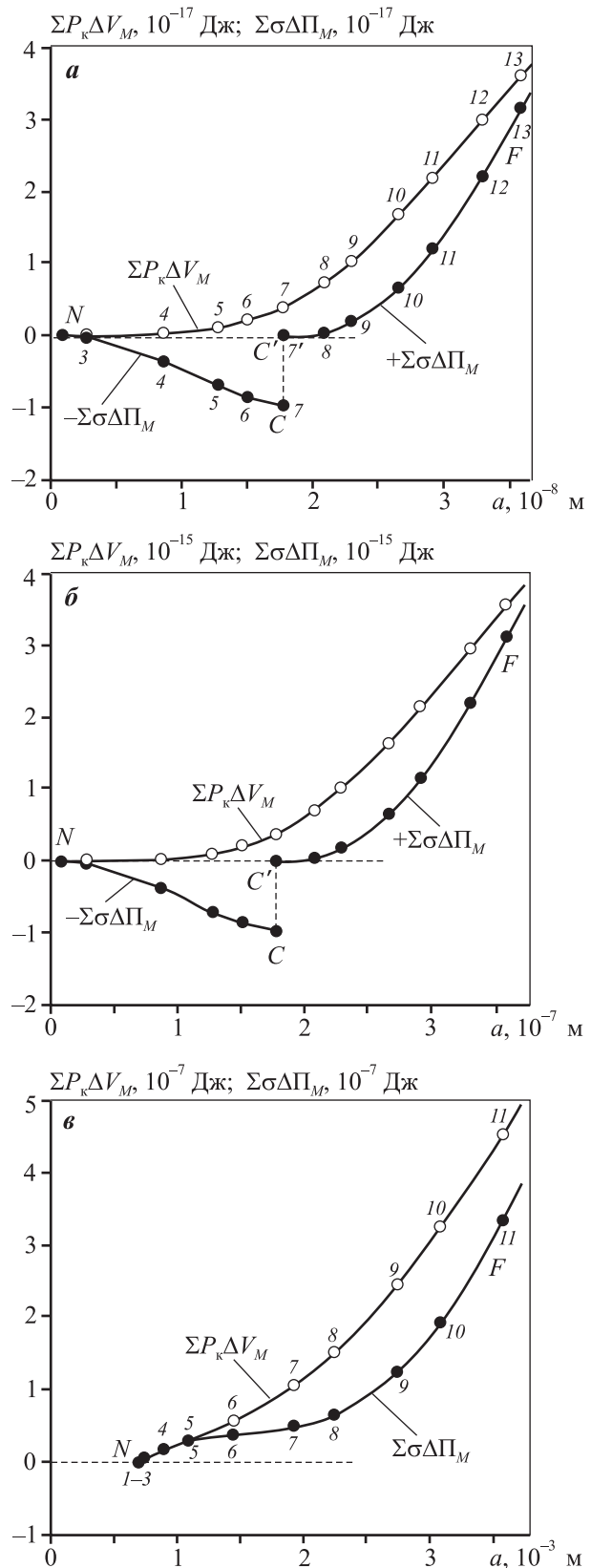


Рис. 1. Кривые растекания, рассчитанные для пузырьков разной крупности
 а – начальный $d_e = 20$ нм и $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$;
 б – $d_e = 200$ нм и $\beta = -1,4 \cdot 10^{-9}$; в – $d_e = 2$ мм и $\beta = -1,4 \cdot 10^{-1}$

Таблица 1

Вычисление параметров кривой растекания пузырька M с начальной формой $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$ и $d_e = 20$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м

№ п/п	$-\beta \cdot 10^{11}$	$P_{кМ},$ Н/м ²	$V_M,$ 10 ⁻²⁴ м ³	$\Delta V_M,$ м ³	$P_{кМ}\Delta V_M,$ Дж	$\Sigma P_{кМ}\Delta V_M,$ 10 ⁻¹⁷ Дж	$\Pi_M,$ 10 ⁻¹⁵ м ²	$\Delta \Pi_M,$ м ²	$\sigma \Delta \Pi_M,$ Дж	$\Sigma \sigma \Delta \Pi_M,$ 10 ⁻¹⁷ Дж	$a,$ 10 ⁻⁸ м	$\theta,$ град
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Нисходящая ветвь NC												
1	1,4	14000000	4,18879				1,25664				0,00001	0,0003716
2	1,40001	13999995	4,18879	$1,49600 \cdot 10^{-30}$	$2,09439 \cdot 10^{-23}$	0,000002	1,25605	$-5,8898 \cdot 10^{-19}$	$-4,12285 \cdot 10^{-20}$	-0,00412	0,08602	2,465
3	1,4001	13999500	4,18894	$1,48101 \cdot 10^{-28}$	$2,07334 \cdot 10^{-21}$	0,00209	1,25060	$-5,4433 \cdot 10^{-18}$	$-3,81030 \cdot 10^{-19}$	-0,04223	0,27825	7,997
4	1,41	13950266	4,20372	$1,47837 \cdot 10^{-26}$	$2,06237 \cdot 10^{-19}$	0,02083	1,20309	$-4,7517 \cdot 10^{-17}$	$-3,32618 \cdot 10^{-18}$	-0,37484	0,86972	25,68
5	1,45	13756503	4,26293	$5,92103 \cdot 10^{-26}$	$8,14527 \cdot 10^{-19}$	0,10229	1,15650	$-4,6590 \cdot 10^{-17}$	$-3,26132 \cdot 10^{-18}$	-0,70098	1,28087	39,00
6	1,5	13525285	4,33581	$7,28759 \cdot 10^{-26}$	$9,85668 \cdot 10^{-19}$	0,20085	1,13427	$-2,2227 \cdot 10^{-17}$	$-1,55591 \cdot 10^{-18}$	-0,85657	1,50832	46,77
7	1,6	13095801	4,47801	$1,42195 \cdot 10^{-25}$	$1,86216 \cdot 10^{-18}$	0,38707	1,11869	$-1,5576 \cdot 10^{-17}$	$-1,09031 \cdot 10^{-18}$	-0,96560	1,77436	56,09
Восходящая ветвь $C'F$												
7	1,6	13095801	4,47801				1,11869				1,77436	56,09
8	1,8	12346839	4,74964	$2,71637 \cdot 10^{-25}$	$3,35385 \cdot 10^{-18}$	0,72245	1,12323	$4,5317 \cdot 10^{-18}$	$0,31722 \cdot 10^{-18}$	0,03172	2,08706	67,01
9	2,0	11713240	5,00656	$2,56920 \cdot 10^{-25}$	$3,00937 \cdot 10^{-18}$	1,02339	1,14310	$1,9876 \cdot 10^{-17}$	$1,39129 \cdot 10^{-18}$	0,17085	2,29918	74,13
10	2,5	10476641	5,59751	$5,90944 \cdot 10^{-25}$	$6,19111 \cdot 10^{-18}$	1,64250	1,21196	$6,8854 \cdot 10^{-17}$	$4,81976 \cdot 10^{-18}$	0,65283	2,66394	85,40
11	3,0	9563821	6,13176	$5,34255 \cdot 10^{-25}$	$5,10952 \cdot 10^{-18}$	2,15345	1,28648	$7,4524 \cdot 10^{-17}$	$5,21668 \cdot 10^{-18}$	1,17450	2,92389	92,55
12	4,0	8282512	7,08035	$9,48587 \cdot 10^{-25}$	$7,85668 \cdot 10^{-18}$	2,93912	1,43031	$1,4383 \cdot 10^{-16}$	$1,00683 \cdot 10^{-17}$	2,18132	3,30617	101,7
13	5,0	7408104	7,91607	$8,35722 \cdot 10^{-25}$	$6,19111 \cdot 10^{-18}$	3,55823	1,56471	$1,3440 \cdot 10^{-16}$	$9,40812 \cdot 10^{-18}$	3,12213	3,60135	107,6
Примечание. Для построения кривых растекания на рис. 1, а для пузырька M с начальным $d_e = 20$ нм, прилипшего к гидрофобной подложке, используются данные граф 7, 11 и 12.												

Следующим шагом является т. 2 на рис. 1, а и вторая строка в табл. 1, в которой фигурирует объем V_{M2} растекающегося пузырька.

Величина V_{M2} вычисляется посредством закона Бойля-Мариотта (Б—М) по соотношению

$$V_{M2} = (P_{к1}/P_{к2})V_{M1}.$$

Правомерность применения закона Б—М при $P_k = 1,4 \cdot 10^7$ Н/м² (140 атм) основывается на экспериментальных данных, полученных французским физиком Э. Амага в 70-х годах XIX столетия [11, с. 20—21; 12, с. 203—207]. Он приравнял константу в законе Б—М к единице, т.е. $PV = 1,0000$ при давлении $P = 1$ атм, а обнаруженное в эксперименте несоответствие закону, например для азота при $P = 100$ или 200 атм, выразил в виде чисел 0,9910 или 1,0390 соответственно, т.е. отклонение составило примерно $-0,9\%$ или $+3,9\%$. По-видимому, для первых расчетов такую погрешность можно считать приемлемой, но при необходимости ее можно учесть, чтобы уточнить результаты.

Чтобы найти значения Π_{M2} и a_2 , соответствующие рассчитанному объему V_{M2} , нужно его вели-

чину перевести в безразмерный вид, поделив ее на b_2^3 , и обратиться к ТБА, соответствующей β_2 . По этой таблице интерполированием следует найти уровень для V_{M2}/b_2^3 и для него также интерполированием определить соответствующие значения Π_{M2}/b_2^2 и x_2/b_2 . Затем, переведя их в размерный вид, поместить Π_{M2} и a_2 во вторую строку табл. 1 в графы 4, 8 и 12. Это второй шаг расчета.

Аналогичным образом рассчитываются параметры третьей строки табл. 1, по данным которой наносят т. 3 на рис. 1, а, и т.д.

Таким образом, на рис. 1, а приведены 3 зависимости, построенные по данным табл. 1:

1) $\Sigma P_k \Delta V_M(a)$ выражает работу, совершенную расширяющимся газом в пузырьке M при его растекании;

2) $-\sigma \Delta \Pi_M(a)$ описывает выделившуюся энергию, связанную с сокращением площади криволинейной поверхности пузырька на 11% при его растекании между точками 1 и 7 на нисходящей ветви NC кривой;

3) $+\sigma \Delta \Pi_M(a)$ выражает поглощенную энергию, связанную с дальнейшим растеканием пузырька

M между точками 7' и 13 и ростом площади боковой поверхности пузырька от ее минимума на 40 % на восходящей ветви $C'F$ кривой растекания.

По-видимому, энергетическое обеспечение процесса растекания на ветви NC происходит из-за сокращения площади боковой поверхности пузырька, а на ветви $C'F$ — за счет работы расширения газа в растекающемся пузырьке.

Все это поясняет смысл и научное значение кривых растекания.

Падение капиллярного давления P_k в пузырьке с начальным $d_e = 20$ нм в результате его растекания происходит от $1,4 \cdot 10^7$ до $7,4 \cdot 10^6$ Н/м². Более наглядно этот диапазон выглядит в атмосферах: от 140 до 74 атм.

На рис. 1, б построены зависимости, связанные с растеканием пузырька с начальным $d_e = 200$ нм и $\beta = -1,4 \cdot 10^{-9}$, которые внешне практически тождественны приведенным на рис. 1, а. Падение P_k при растекании в этом случае составляет от $1,4 \cdot 10^6$ до $7,4 \cdot 10^5$ Н/м² (от 14 до 7,4 атм), т.е. на порядок ниже, чем для пузырька с $d_e = 20$ нм.

Такие же кривые, как на рис. 1, а и б, были получены и при $d_e = 2$ мкм и $\beta = -1,4 \cdot 10^{-7}$ (на рис. 1 не приводятся). Снижение P_k при растекании колеблется от $1,4 \cdot 10^5$ до $7,4 \cdot 10^4$ Н/м² (от 1,4 до 0,74 атм), т.е. на 2 порядка ниже, чем в случае с $d_e = 20$ нм.

В разд. 8.1 было отмечено, что трудноподвижность периметра пузырька может исключить растекание, хотя энергетически, как показывает расчет, оно возможно. Возможность или невозможность растекания и достаточность или недостаточность величины капиллярного давления в пузырьке пока можно оценить только косвенно. Поясним это ниже.

В 1902 г. итальянский исследователь А. Фроммент получил патент [5, с. 25—26] на повышение эффективности процесса типа Поттера—Дельпра путем добавления в пульпу небольшого количества масла, при котором в пенный продукт поднимается дополнительное количество частиц. Известно, что масло понижает эффект трудноподвижности периметра контакта [3], и возможно, что пузырьки, в которых P_k недостаточно, не растекаются без этой добавки масла, которая расширяет диапазон селективности действия более крупных пузырьков.

Таким образом, расширение селективного действия на пузырьки размером более 20 нм, например на 200 нм и 2 мкм, свидетельствует о том, что

давление P_k в них недостаточно для самостоятельного преодоления трудноподвижности периметра контакта пузырька, которое возможно только при введении в процесс масла, как это сделал А. Фроммент.

На рис. 1, в приведены зависимости, рассчитанные аналогичным образом для пузырьков с начальным $d_e = 2$ мм и $\beta = -1,4 \cdot 10^{-1}$. Кривая растекания заметно отличается от полученных ранее для более мелких пузырьков. Падение P_k при растекании в этом случае может быть от 140 до 95,6 Н/м² (от 0,0014 до 0,00096 атм), т.е. растекание может реализоваться практически только при полном отсутствии гистерезиса смачивания.

Таким образом, в естественных условиях самопроизвольное растекание может произойти только в случае пузырька с диаметром $d_e = 20$ нм.

В связи с изложенным из трех зависимостей, приведенных на рис. 1, реальными могут быть только кривые, изображенные на рис. 1, а, а остальные могут иметь место лишь в случае отсутствия явления гистерезиса смачивания или при подаче в процесс масла.

8.3. К расчету параметра X , характеризующего интенсивность растекания нанопузырька

Практика флотации и расчеты перехода исходного пузырька A в прилипший M показали, что самопроизвольное растекание нанопузырька по твердой подложке возможно, когда $P_k > 10^6$ Н/м².

При растекании пузырька M меняются его объем (V_M), площадь боковой поверхности (Π_M), диаметр его основания (a) и их приращения (ΔV_M , $\Delta \Pi_M$ и Δa). Учитывая скоротечность процессов, происходящих при пенной флотации, важно оценить, что влияет на растекание прежде всего. Поэтому при расчете параметра X рационально выбрать те характеристики пузырька, которые больше всего изменяются при его растекании в начале процесса. Согласно данным рис. 1, а таковыми являются a и Π_M . Поэтому для определения X примем выражение

$$X = \ln(\Delta \Pi_M / \Pi_M) / \ln(\Delta a / a).$$

В табл. 2 приведены результаты расчета параметра X для растекающегося пузырька M с начальными $d_e = 20$ нм и $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$ по всему диапазону β , принятому ранее в табл. 1. Аналогичные вычисления выполнены также и для пузырьков с $d_e = 50$ и 100 нм.

Таблица 2

Расчет параметра X для точек кривой растекания нанопузырька с начальным $d_e = 20$ нм и $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$

№ п/п	$-\beta \cdot 10^{11}$	$a, \text{ м}$	$\Delta a, 10^{-9} \text{ м}$	$\Delta a/a$	$\ln(\Delta a/a)$	$\Pi_M, 10^{-15} \text{ м}^2$	$ \Delta \Pi_M , \text{ м}^2$	$ \Delta \Pi_M /\Pi_M$	$\ln(\Delta \Pi_M /\Pi_M)$	$X = (10)/(6)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,4	$7,30723 \cdot 10^{-14}$				1,25664				
2	1,400001	$8,60228 \cdot 10^{-10}$	0,860155	0,999915	-0,00008	1,25605	$5,88979 \cdot 10^{-19}$	2132,59	-7,66509	90232
3	1,4001	$2,78251 \cdot 10^{-9}$	1,92228	0,690844	-0,36984	1,25060	$5,44328 \cdot 10^{-18}$	229,752	-5,43700	14,701
4	1,41	$8,69717 \cdot 10^{-9}$	5,91466	0,680067	-0,38556	1,20309	$4,75168 \cdot 10^{-17}$	25,3192	-3,23156	8,381
5	1,45	$1,28087 \cdot 10^{-8}$	4,11155	0,320996	-1,13633	1,15650	$4,65903 \cdot 10^{-17}$	24,8227	-3,21176	2,826
6	1,5	$1,50832 \cdot 10^{-8}$	2,27444	0,150794	-1,89184	1,13427	$2,22273 \cdot 10^{-17}$	51,0304	-3,93242	2,079
7	1,6	$1,77436 \cdot 10^{-8}$	2,66042	0,149937	-1,89754	1,11869	$1,55759 \cdot 10^{-17}$	71,8221	-4,27419	2,252
8	1,8	$2,08706 \cdot 10^{-8}$	3,12701	0,149828	-1,89826	1,12323	$4,53172 \cdot 10^{-18}$	247,859	-5,51286	2,904
9	2,0	$2,29918 \cdot 10^{-8}$	2,12118	0,0922582	-2,38316	1,14310	$1,98756 \cdot 10^{-17}$	57,5128	-4,05201	1,700
10	2,5	$2,66394 \cdot 10^{-8}$	3,64762	0,136926	-1,98832	1,21196	$6,88537 \cdot 10^{-17}$	17,6019	-2,86801	1,447
11	3,0	$2,92389 \cdot 10^{-8}$	2,59947	0,0889048	-2,42019	1,28648	$7,45240 \cdot 10^{-17}$	17,2626	-2,84854	1,177
12	4,0	$3,30617 \cdot 10^{-8}$	3,82282	0,115627	-2,15739	1,43031	$1,43832 \cdot 10^{-16}$	9,94430	-2,29700	1,065
13	5,0	$3,60135 \cdot 10^{-8}$	2,95182	0,0819641	-2,50147	1,56471	$1,34402 \cdot 10^{-16}$	11,6421	-2,45462	0,981

Примечание. Название графы 11 « $X = (10)/(6)$ » означает $X = [\ln(|\Delta \Pi_M|/\Pi_M)/\ln(\Delta a/a)]$.

На рис. 2 представлены зависимости $X(a)$ для нанопузырьков трех указанных размеров.

По полученным данным можно сделать следующие общие выводы.

8.3.1. При растекании «стремление» к нему у пузырьков заметно убывает. То есть основное растекание пузырька происходит в первые мгновения процесса.

8.3.2. Зависимости $X(a)$ имеют две ветви и, как кривые растекания на рис. 1, a , количественно выражают, что на первой стадии, соответствующей нисходящей ветви NC на рис. 1, a , стремление к

растеканию в несколько раз интенсивнее, чем на восходящей ветви CF , чего по приведенным зависимостям обнаружить невозможно. То есть наклон кривой $X(a)$, по-видимому, характеризует стремление пузырька к растеканию.

8.3.3. Падение наклона кривой $X(a)$ с ростом крупности пузырьков, при которой величина P_K в них падает, по-видимому, подтверждает вывод, что наклон кривой $X(a)$ может характеризовать стремление пузырька к растеканию.

Косвенным подтверждением сказанного могут быть фотографии нанопузырьков, сделанные в Мельбурнском университете в 2007 г. проф. В. Даккером (W. Ducker) с коллегами [13]. Это были пузырьки CO_2 диаметром от 5 до 80 нм, прилипшие к гидрофобной подложке. На фотографии они имеют несколько уплощенный, или растекшийся, вид, что указывает на высокое капиллярное давление в них в начале процесса. «Нулевое» давление, которое В. Даккер обнаружил в пузырьках, по-видимому, обусловлено тем, что их поверхность к моменту фотографирования была покрыта плотным слоем ПАВ, следы которых оказались в экспериментальной ячейке.

Нанопузырьки диаметром 18–22 нм, создаваемые в аппарате К. Гольджи в клетках живых организмов, были обнаружены биохимиками раньше В. Даккера. Это рибосомы, в которых под влиянием ферментов синтезируются белки [14]. Рибосо-

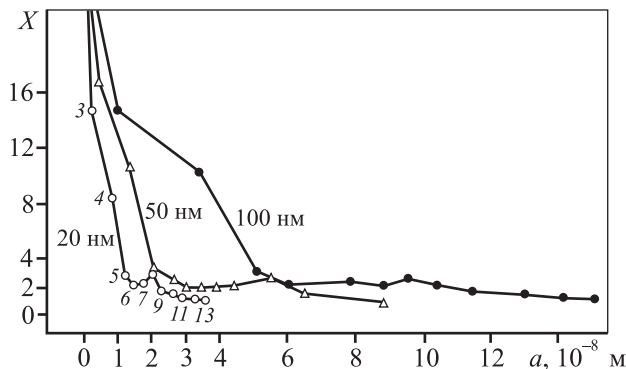


Рис. 2. Зависимости $X(a)$, построенные для пузырьков с начальными экваториальными диаметрами $d_e = 20$, 50 и 100 нм.

Наклон кривых характеризует интенсивность растекания пузырьков

мы покрыты мембраной, и в них тоже нулевое давление. В камере же первых флотационных машин [5, 6] нанопузырьки производились в больших количествах, и загрязнений на всех не хватало, поэтому в них и было высокое капиллярное давление, что обеспечивало их успешное флотационное действие.

8.4. К возможности считать природным фракталом свойство нанопузырьков растекаться по твердой поверхности

Это специфическое свойство было обнаружено в результате прецизионных расчетов возможности перехода свободного пузырька *A* нанометро-

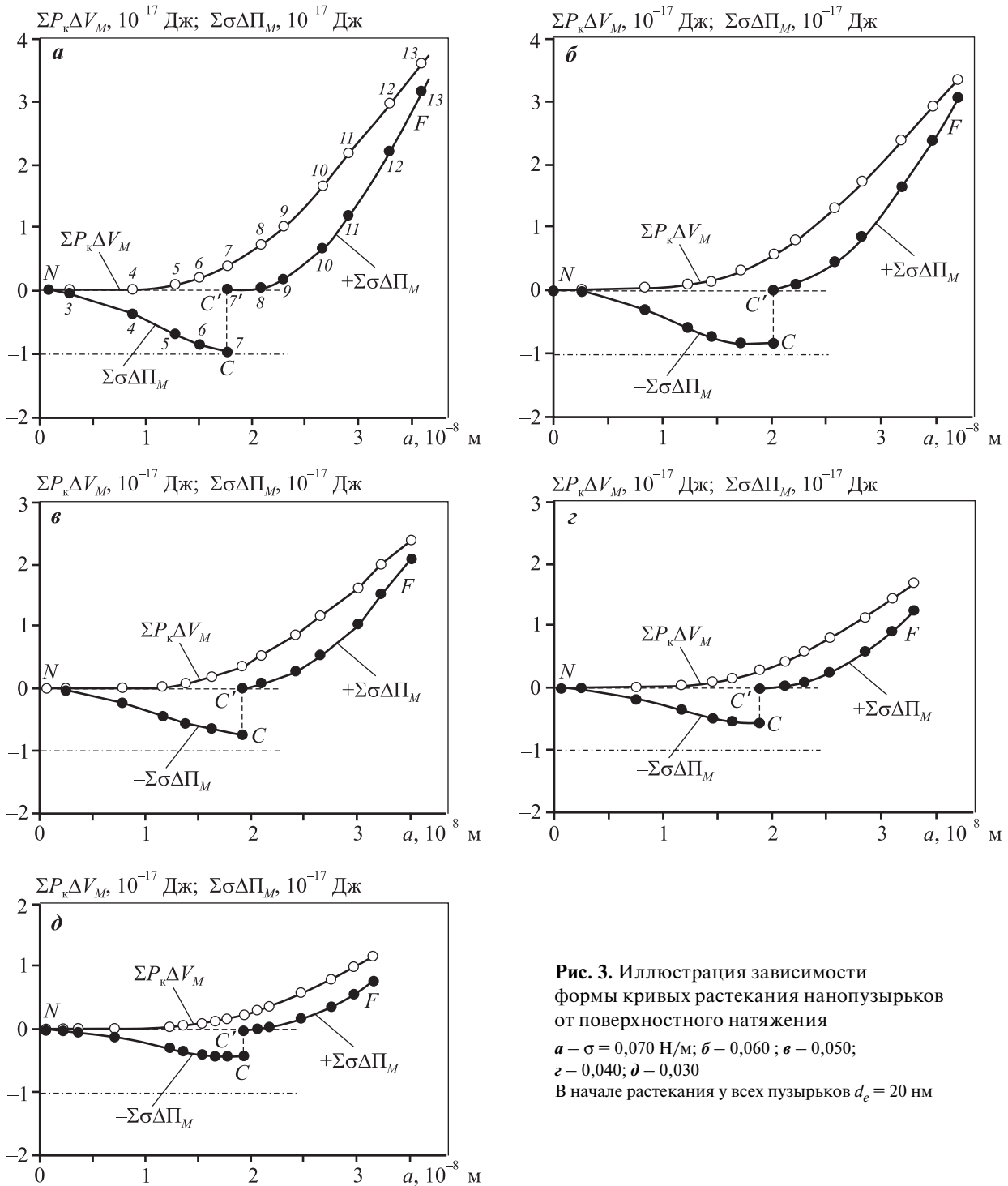


Рис. 3. Иллюстрация зависимости формы кривых растекания нанопузырьков от поверхностного натяжения
a – $\sigma = 0,070$ Н/м; *б* – $0,060$; *в* – $0,050$;
г – $0,040$; *д* – $0,030$
 В начале растекания у всех пузырьков $d_e = 20$ нм

вого размера в прилипший пузырек M , т.е. $A \rightarrow M$ (ПАМ), на подложках с неполной смачиваемостью [3, рис. 2]. Оно явилось причиной успеха первых флотационных процессов, использовавшихся в промышленности на заре возникновения и развития пенной флотации (см. разд. 8.1).

Это свойство проявляется в определенном интервале размеров у пузырьков с высоким капиллярным давлением аналогично тому, как броуновское движение наблюдается в определенном интервале размеров частиц, которое основатель теории фракталов Б. Мандельброт [15, с. 18] назвал «естественным, или природным, фракталом». В связи с этим самопроизвольно растекающиеся нанопузырьки также предлагается назвать «природным фракталом». Согласно устоявшимся понятиям теории фракталов они должны обладать самоподобием и дробной размерностью, однако для природных фракталов это не обязательно [15, с. 32, 238, 334].

8.5. К влиянию поверхностной активности флотореагентов на свойства нанопузырьков

На рис. 3 приведены кривые растекания, рассчитанные для нанопузырьков с начальным диаметром 20 нм и различным поверхностным натяжением (σ) на их поверхности. Форма полученных кривых оказалась зависимой от величины σ .

Малое снижение σ (от 0,070 до 0,060 Н/м, см. рис. 3, *a* и *b*) соответствует действию ионогенных реагентов, а большое (от 0,050 до 0,030 Н/м на рис. 3, *в*—*д*) отвечает случаю использования при флотации сочетания ионогенных и аполярных реагентов. Впервые столь сильное падение σ на поверхности воды, покрытой монослоем молекул масла, было обнаружено в 1891 г. немецкой исследовательницей А. Поккельс (А. Pockels) [16] и впоследствии подтверждено многими выдающимися учеными, усовершенствовавшими ее метод [17—20]. Существование перечисленных работ с соответствующими схемами изложено в [21, с. 76—79].

Кривые растекания, приведенные на рис. 3, пока, по-видимому, являются единственными, которые могут быть использованы для исследования флотационных свойств нанопузырьков и влияния на них флотореагентов.

Заключение

Рассмотрена методика расчета кривой самопроизвольного растекания пузырька, прилипше-

го к гидрофобной подложке-частице. Показана ее информативность и полезность, в частности — зависимость формы кривой от размера растекающегося пузырька и величины поверхностного натяжения на его поверхности.

Поскольку специфическое и весьма важное для флотации свойство нанопузырьков самопроизвольно растекаться по твердой поверхности проявляется только в ограниченном диапазоне размеров пузырьков, предложено (по аналогии с броуновским движением, согласно Б. Мандельброту) отнести это свойство к естественному, или природному, фракталу.

Литература

1. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть первая // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 1. С. 3—12.
2. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть вторая // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 3. С. 7—12.
3. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть третья // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 3. С. 3—10.
4. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Козлов П.С., Юшина Т.И., Липная Е.Н. К исследованию процесса пенной флотации и подбору реагентов на основе механизма их действия. Сообщение 1. Обоснование выбранных методов исследования процесса // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2009. No. 2. С. 7—18.
5. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
6. Сазерленд К.Л., Уорк И.В. Принципы флотации. М.: Металлургиздат, 1958.
7. Edser E. The concentration of minerals by flotation // Fourth report on colloid chemistry and its general and industrial applications. London: Majesty's Stationery Office, 1922. P. 263—326.
8. 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: University Press, 1883.
9. Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский И.А., Классен В.И., Мелик-Гайказян В.И., Рябой В.И., Соложенкин П.М., Чантурия В.А. Физико-химические основы теории флотации. М.: Наука, 1983.

10. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Методы решения задач теории и практики флотации: Учеб. пос. М.: Горная книга, 2013.
11. Раковский А.В. Курс физической химии. М.: Гостехиздат, 1939.
12. Папалекси Н.Д., Андреев Н.Н., Ржевский С.Н., Горелик Г.С. Курс физики. Т. 1. М.-Л.: ОГИЗ, 1948.
13. Nanobubbles exist, and are more stable than previously thought. URL: <http://www.physorg.com/news94728858.html> (дата обращения: 27.05.2015).
14. Ленинджер А.Л. Основы биохимии. В 3 т. / Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
15. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. Москва—Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2002.
16. Pockels A.T. Surface tension // *Nature*. 1891. Vol. 43. No. 1115. P. 437—439.
17. Devaux H.E. Oil films on water and on mercury // *Annual Rep. Smithson. Inst.* 1913. P. 261—273.
18. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids // *J. Amer. Chem. Soc.* 1917. Vol. XXXIX. No. 9. P. 1848—1906.
19. George L., Gaines JR. The history of Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films (Int. J. Sci. Technol. Thin Thick Films)*. 1983. Vol. 99. No. 1/2/3. P. 9—13.
20. Адам Н.К. Физикохимия поверхностей. М.-Л.: Гостехиздат, 1947.
21. Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б., Авдохин В.М., Соложенкин П.М. Методы исследования флотационного процесса. М.: Недра. 1990.
22. Metodov issledovaniya protsessa [To research of process of foamy flotation and selection of reagents on the basis of the mechanism of their action. Message 1. Justification of the chosen process research methods]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2009. No. 2. P. 7—18.
23. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
24. Sazerlend K.L., Uork I.V. Printsipy flotatsii [Principles of flotation]. Moscow: Metallurgizdat, 1958.
25. Edser E. The concentration of minerals by flotation // fourth report on colloid chemistry and its general and industrial applications. London: Majesty's Stationery Office, 1922. P. 263—326.
26. 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: University Press, 1883.
27. Bogdanov O.S., Gol'man A.M., Kakovskii I.A., Klassen V.I., Melik-Gaikazjan V.I., Rjaboi V.I., Solozhenkin P.M., Chanturija V.A. Fiziko-khimicheskie osnovy teorii flotatsii [Physical and chemical bases of the theory of flotation]. Moscow: Nauka, 1983.
28. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Metody resheniya zadach teorii i praktiki flotatsii [Methods of the solution of tasks of the theory and practice of flotation]. Moscow: Gornaya kniga, 2013.
29. Rakovskii A.V. Kurs fizicheskoi khimii [Course of physical chemistry]. Moscow: Gostekhizdat, 1939.
30. Papaleksi N.D., Andreev N.N., Rzhevskii S.N., Gorelik G.S. Kurs fiziki [Physics course]. Vol. 1. Moscow-Leningrad: OGIЗ, 1948.
31. Nanobubbles exist, and are more stable than previously thought. URL: <http://www.physorg.com/news94728858.html> (accessed 28.04.2015).
32. Lenindzher A.L. Osnovy biokhimii [Fundamentals of biochemistry]. Moscow: Mir, 1985.
33. Mandel'brot B. Fraktal'naya geometriya prirody. Moscow—Izhevsk: Institute of computer science, 2002.
34. Pockels A.T. Surface tension. *Nature*. 1891. Vol. 43. No. 1115. P. 437—439.
35. Devaux H.E. Oil films on water and on mercury. *Annual Rep. Smithson. Inst.* 1913. P. 261—273.
36. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1917. Vol. XXXIX. No. 9. P. 1848—1906.
37. George L., Gaines JR. The history of Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films (Int. J. Sci. Technol. Thin Thick Films)*. 1983. Vol. 99. No. 1/2/3. P. 9—13.
38. Adam N.K. Fizikokhimiya poverkhnostei [Physical chemistry of surfaces]. Moscow-Leningrad: Gostekhizdat, 1947.
39. Melik-Gaikazyan V.I., Abramov A.A., Rubinshtein Yu.B., Avdohin V.M., Solozhenkin P.M. Metody issledovaniya flotatsionnogo protsessa [Methods of research of floatation process]. Moscow: Nedra, 1990.

References

1. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' pervaya [Influence of capillary pressure in bubbles upon their sticking to particles at foamy flotation. Pt. 1]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2013. No. 1. P. 3—12.
2. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' vtoraya [Influence of capillary pressure in bubbles upon their sticking to particles at foamy flotation. Pt. 2]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2013. No. 3. P. 7—12.
3. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' tret'ya [Influence of capillary pressure in bubbles upon their sticking to particles at foamy flotation. Pt. 3]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2014. No. 3. P. 3—10.
4. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Kozlov P.S., Yushina T.I., Lipnaya E.N. K issledovaniyu protsessa pennoi flotatsii i podboru reagentov na osnove mekhanizma ikh deistviya. Soobshchenie 1. Obosnovanie vybrannykh