

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

РАСЧЕТ КРИВЫХ РАСТЕКАНИЯ НАНОПУЗЫРЬКОВ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ С РАЗЛИЧНОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ ЧАСТЬ 2. СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОДЛОЖКИ НЕ СПОСОБСТВУЕТ РАСТЕКАНИЮ НАНОПУЗЫРЬКОВ*

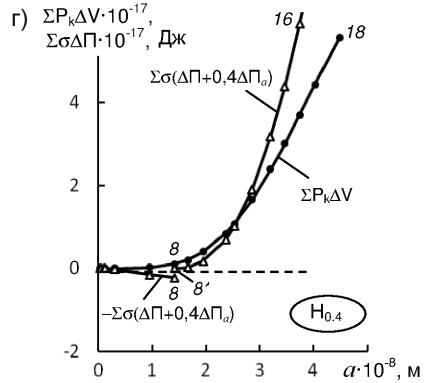
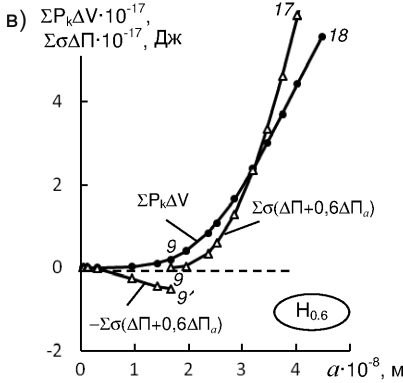
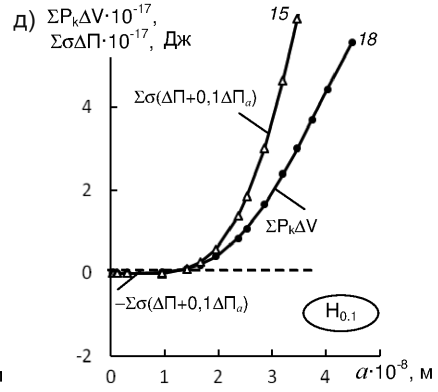
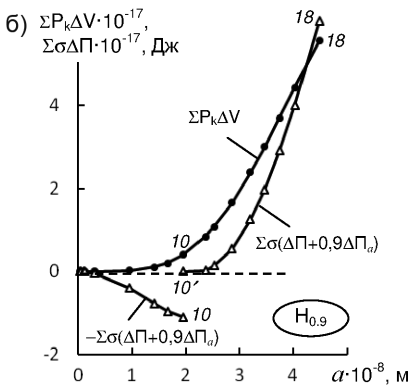
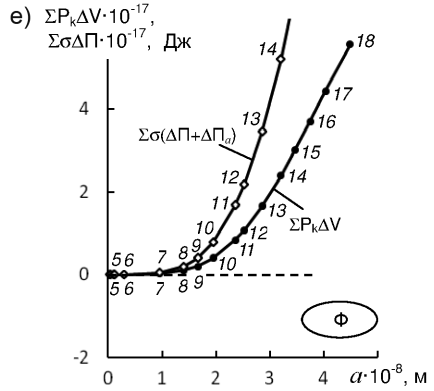
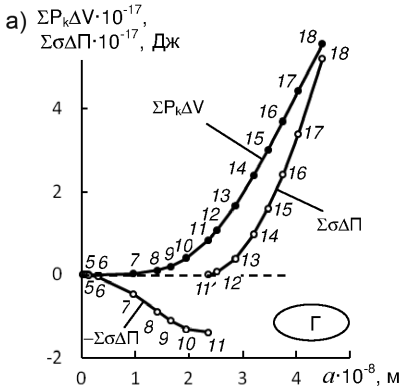
Кривые растекания (КР) нанопузырьков, рассчитанные теоретически, иллюстрируют условия, когда самопроизвольное растекание нанопузырьков на поверхности частиц энергетически возможно, когда не возможно, и что надо предпринять, чтобы невозможное стало возможным, а флотация частиц реализовалась. Приведены КР для подложек с предельной гидрофобностью (Γ), с предельной гидрофильностью (Φ) и с неполной смачиваемостью (H_x), где x – доля площади контакта пузырька с подложкой, которая частично покрыта монослоем ионогенного собирателя. Показано, что нанопузырьки энергетически могут прилипать и слегка растекаться даже на подложке (Φ). Исследование самопроизвольной растекаемости нанопузырьков с целью его практического применения позволяет найти пути повышения эффективности и экономичности процесса пенной флотации.

Ключевые слова: кривые растекания нанопузырьков, принцип расчета кривых растекания, подложка с предельной гидрофобностью, подложка с предельной гидрофильностью, подложка с неполной смачиваемостью, флотация.

Причины влияния смачиваемости подложки на растекание нанопузырьков

Кривые растекания на графиках рисунка иллюстрируют две стороны процесса, происходящего в самопроизвольно растекающемся нанопузырьке на подложках с различной

* Начало (Часть 1) в ГИАБ № 8 2016 г.



Кривые растекания нанопузырьков с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$ и диаметром $d = 24$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м на подложках с различной смачиваемостью Г; $H_{0,9}$; $H_{0,6}$; $H_{0,4}$; $H_{0,1}$ и Φ (указаны в овалах в правом нижнем углу графиков)

Таблица 4

Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$ и $d_e = 24$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м по подложкам (Γ), (Φ) и (H_x)

№ п/п	$\beta \cdot 10^{-11}$	$a \cdot 10^{-8}$ м	$\Sigma P \cdot \Delta V \cdot 10^{-17}$, Дж	$\Sigma \sigma \cdot [\Delta \Pi + (1 - x) \cdot \Delta \Pi_0] \cdot 10^{-17}$, Дж							$K_\alpha = \alpha_w / \alpha_1$	$K_0 = \theta_w / \theta_1$
				$x = 1,0$	$x = 0,9$	$x = 0,6$	$x = 0,4$	$x = 0,1$	$x = 0$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	2,0	$1,112 \cdot 10^{-5}$										
2	2,0000001	0,02929	$2,094 \cdot 10^{-8}$	$-4,809 \cdot 10^{-4}$	$-4,338 \cdot 10^{-4}$	$-2,922 \cdot 10^{-4}$	$-1,979 \cdot 10^{-4}$	$-5,632 \cdot 10^{-5}$	$-9,143 \cdot 10^{-6}$	2600	1600	
3	2,0000001	0,05367	$2,094 \cdot 10^{-7}$	$-1,594 \cdot 10^{-3}$	$-1,436 \cdot 10^{-3}$	$-9,606 \cdot 10^{-4}$	$-6,439 \cdot 10^{-4}$	$-1,688 \cdot 10^{-4}$	$-1,049 \cdot 10^{-5}$	4800	2900	
4	2,000001	0,09615	$2,094 \cdot 10^{-6}$	$-5,094 \cdot 10^{-3}$	$-4,586 \cdot 10^{-3}$	$-3,061 \cdot 10^{-3}$	$-2,045 \cdot 10^{-3}$	$-5,197 \cdot 10^{-4}$	$-1,136 \cdot 10^{-5}$	8600	5300	
5	2,000003	0,12628	$6,283 \cdot 10^{-6}$	$-8,790 \cdot 10^{-3}$	$-7,913 \cdot 10^{-3}$	$-5,283 \cdot 10^{-3}$	$-3,529 \cdot 10^{-3}$	$-8,988 \cdot 10^{-4}$	$-2,201 \cdot 10^{-5}$	11400	6900	
6	2,0001	0,30441	$2,094 \cdot 10^{-4}$	$-0,05060$	$-0,04551$	$-0,03022$	$-0,02003$	$-4,750 \cdot 10^{-3}$	$3,668 \cdot 10^{-4}$	27400	16700	
7	2,01	0,95350	0,02087	$-0,45859$	$-0,40861$	$-0,25866$	$-0,15869$	$-8,738 \cdot 10^{-3}$	0,04127	85700	53600	
8	2,05	1,40642	0,10300	$-0,88499$	$-0,77624$	$-0,45000$	$-0,23251$	0,10247	0,20250	126400	81200	
9	2,1	1,65779	0,20334	$-1,11229$	$-0,96120$	$-0,50791$	0,02678	0,25630	0,39868	149000	97300	
10	2,2	1,95104	0,39595	$-1,31429$	$-1,10502$	0,03072	0,17387	0,57793	0,77849	175400	116800	
11	2,45	2,35912	0,83488	$-1,38512$	0,02587	0,34669	0,68324	1,37740	1,67466	212100	144100	
12	2,6	2,52405	1,08013	0,06569	0,13584	0,58950	1,01460	1,84160	2,18314	226900	155000	
13	3,0	2,85181	1,65860	0,37434	0,54136	1,28563	1,90447	3,02208	3,46049	256400	175800	
14	3,6	3,19793	2,38853	0,96794	1,25008	2,33971	3,18880	4,65177	5,20530	287500	195900	
15	4,2	3,46161	3,00998	1,59419	1,97287	3,35212	4,39429	6,14687	6,79694	311200	209800	
16	5,0	3,74450	3,70938	2,41857	2,90933	4,62480	5,89111	7,97992	8,74206	336600	223300	
17	6,0	4,02751	4,43931	3,39673	4,00841	6,08666	7,59483	10,04641	10,92948	362000	235600	
18	8,0	4,47923	5,56170	5,21205	6,03499	8,74704	10,67773	13,76311	14,85744	402700	252200	
				Γ			H_x		Φ			

Примечание. Смачиваемость поверхности подложки в графе 5 при $x = 1$ соответствует подложке (Γ); в графах 6-9 – подложкам (H_x); а в графе 10 при $x = 0$ – подложке (Φ).

смачиваемостью. Вид подложки указан в овале в правом нижнем углу каждого графика.

Кривая $\sum P_k \cdot \Delta V(a)$ показывает работу расширения газа в растекающемся пузырьке, обусловленную ростом его объема V из-за уменьшения кривизны поверхности и падения капиллярного давления P_k в нем. Кривая не меняет своего положения и формы на всех шести графиках рисунка.

Работа $\sum P_k \cdot \Delta V$ была рассчитана в первой части статьи в табл. 2, а итоговый результат расчета помещен в графу 4 табл. 4 части 2-ой статьи.

Кривые $-\sum \sigma \cdot \Delta \Pi(a)$; $\sum \sigma \cdot \Delta \Pi(a)$; $\sum \sigma \cdot [\Delta \Pi + (1 - x) \cdot \Delta \Pi_a](a)$ иллюстрируют работу, связанную с изменением площади Π криволинейной поверхности растекающегося пузырька и площади Π_a контакта пузырька с подложкой. Кривые меняют свое положение и форму от графика к графику, поскольку зависят от смачиваемости поверхности подложки под пузырьком. Эти работы были рассчитаны в табл. 3 в первой части статьи, а итоговый результат перенесен в табл. 4, графы 5÷10.

Через Π_a может быть оценено влияние смачиваемости подложки на растекание пузырька по ней. Рассмотрим этот фактор влияния.

Ранее на основе работы [1] было показано [2], что поверхностную энергию G_{Π} пузырька, прилипшего к подложке, следует рассматривать с учетом ее обводненности, т.е. на необводненной предельно гидрофобной подложке (I) рассчитывать по соотношению (1):

$$G_{\Pi} = \sigma \cdot \Pi. \quad (1)$$

При этом площадь Π_a не учитывается, поскольку на ней нет пленки воды и $\sigma = 0$. По этой причине при растекании нанопузырька его боковая поверхность Π поначалу сокращается, а выделяющаяся при этом энергия обеспечивает растекание пузырька и рост флотоактивности частиц с гидрофобной поверхностью.

На предельно гидрофильной подложке (Φ) поверхностная энергия пузырька рассчитывается по соотношению (2):

$$G_{\Pi} = \sigma \cdot (\Pi + \Pi_a), \quad (2)$$

а на подложке с неполной смачиваемостью (H_x) – по соотношению (3):

$$G_{\Pi} = \sigma \cdot [\Pi + (1 - x) \cdot \Pi_a]. \quad (3)$$

В соотношениях (1)÷(3) σ – поверхностное натяжение на поверхности пузырька Π и на поверхности пленки воды Π_a ; x – доля площади поверхности Π_a , покрытая монослоем ионогенного собирателя. В первом приближении допускается, что на поверхностях Π_a и Π значения σ одинаковые.

Кривые растекания строятся на основе данных табл. 4, а также результатов дополнительных расчетов, проведенных на основе ТБА для трех форм β , равных $-2,00000001 \cdot 10^{-11}$; $-2,0000001 \cdot 10^{-11}$ и $-2,000003 \cdot 10^{-11}$, с целью уточнения хода кривых растекания в начальной их части.

В табл. 4 ступенчатой жирной линией с двумя вертикальными отрезками ограничена область, в которой поверхностная энергия пузырька имеет отрицательный знак. Это область безусловного растекания пузырька, обусловленная тем, что его боковая поверхность при растекании поначалу сокращается, а выделяющаяся при этом энергия $-\Sigma\sigma \cdot \Delta\Pi$ обеспечивает растекание пузырька. Ниже этой ступенчатой линии растекание может обеспечиваться работой расширения $\Sigma P_k \cdot \Delta V$ газа в растекающемся пузырьке.

В графах 11 и 12 табл. 4 приведены коэффициенты растекания пузырька $K_\alpha = \alpha_n/\alpha_1$ и $K_\theta = \theta_n/\theta_1$, рассчитанные по отношениям диаметров оснований a_n растекающегося пузырька и краевых углов α_n к их начальным значениям α_1 и θ_1 .

Уточним некоторые обстоятельства.

Данные графы 5 табл. 4 соответствуют подложке (Γ), графы 10 – подложке (Φ), а граф 6÷9 – подложкам (H_x) с x , равными, например, 0,9; 0,6; 0,4 и 0,1.

Номера точек у кривых рис., a и рис., e соответствуют номерам строк в табл. 4. Чтобы не перегружать рисунок, на графиках b , v , z и d пронумерованы только средние и последние точки.

Кумулятивная зависимость $-\Sigma\sigma \cdot \Delta\Pi(a)$ на нисходящей ветви (рис., a), приведенная с отрицательным знаком, указывает, что в интервале точек 1÷11 процесс растекания пузырька может быть энергетически обеспечен сокращением площади Π (знак « \leftarrow » указывает, что энергия выделяется). На восходящей ветви зависимости $\Sigma\sigma \cdot \Delta\Pi(a)$ от точки 11' до 18 растекание пузырька может быть энергетически обеспечено только за счет работы расширения газа в растекающемся пузырьке.

С ростом гидрофилизации подложки (графики b , v , z , d) расстояние между зависимостью $\Sigma P_k \cdot \Delta V(a)$ и зависимостями $\Sigma\sigma \cdot (\Delta\Pi + 0,9 \cdot \Delta\Pi_a)(a)$; $\Sigma\sigma \cdot (\Delta\Pi + 0,6 \cdot \Delta\Pi_a)(a)$ и $\Sigma\sigma \cdot (\Delta\Pi + 0,4 \cdot \Delta\Pi_a)(a)$ уменьшается (в верхней части они даже пере-

Таблица 5

Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$ и $d_c = 21$ нм при $\sigma = 0,055$ Н/м по подложкам (Γ), (Φ) и (H_x)

№ п/п	$\beta \cdot 10^{-11}$	$a \cdot 10^{-8}$, м	$\Sigma P \cdot \Delta V \cdot 10^{17}$, Дж	$\Sigma \sigma \cdot [\Delta \Pi + (1-x) \cdot \Delta \Pi] \cdot 10^{17}$, Дж						$K_c = \alpha_m / \alpha_1 = \theta_m / \theta_1$	
				$x = 1,0$	$x = 0,9$	$x = 0,6$	$x = 0,4$	$x = 0,1$	$x = 0$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2,0	$9,861 \cdot 10^{-6}$									
2	2,0000001	0,02597	$1,293 \cdot 10^{-8}$	$-2,969 \cdot 10^{-4}$	$-2,678 \cdot 10^{-4}$	$-1,804 \cdot 10^{-4}$	$-1,222 \cdot 10^{-4}$	$-3,477 \cdot 10^{-5}$	$-5,644 \cdot 10^{-6}$	2600	1600
3	2,0000001	0,04757	$1,293 \cdot 10^{-7}$	$-9,841 \cdot 10^{-4}$	$-8,863 \cdot 10^{-4}$	$-5,930 \cdot 10^{-4}$	$-3,975 \cdot 10^{-4}$	$-1,042 \cdot 10^{-4}$	$-6,479 \cdot 10^{-6}$	4800	2900
4	2,000001	0,08523	$1,293 \cdot 10^{-6}$	$-3,145 \cdot 10^{-3}$	$-2,831 \cdot 10^{-3}$	$-1,890 \cdot 10^{-3}$	$-1,262 \cdot 10^{-3}$	$-3,208 \cdot 10^{-4}$	$-7,011 \cdot 10^{-6}$	8600	5300
5	2,000003	0,11194	$3,879 \cdot 10^{-6}$	$-5,426 \cdot 10^{-3}$	$-4,885 \cdot 10^{-3}$	$-3,261 \cdot 10^{-3}$	$-2,179 \cdot 10^{-3}$	$-5,549 \cdot 10^{-4}$	$-1,359 \cdot 10^{-5}$	11 400	6 900
6	2,0001	0,26983	$1,293 \cdot 10^{-4}$	$-0,03124$	$-0,02809$	$-0,01866$	$-0,01237$	$-2,932 \cdot 10^{-3}$	$2,264 \cdot 10^{-4}$	27 400	16 700
7	2,01	0,84519	0,01288	$-0,28311$	$-0,25225$	$-0,15968$	$-0,09797$	$-5,394 \cdot 10^{-3}$	0,02548	85 700	53 600
8	2,05	1,24666	0,06359	$-0,54634$	$-0,47921$	$-0,27781$	$-0,14354$	0,06326	0,12501	126 400	81 200
9	2,1	1,46948	0,12553	$-0,68667$	$-0,59339$	$-0,31356$	0,01653	0,15822	0,24612	149 000	97 300
10	2,2	1,72941	0,24444	$-0,81138$	$-0,68218$	0,01897	0,10734	0,35678	0,48060	175 400	116 800
11	2,45	2,09113	0,51541	$-0,85510$	0,01597	0,21403	0,42179	0,85033	1,03384	212 100	144 100
12	2,6	2,23733	0,66681	0,04055	0,08386	0,36393	0,62636	1,13691	1,34775	226 900	155 000
13	3,0	2,52786	1,02393	0,23110	0,33421	0,79368	1,17572	1,86567	2,13632	256 400	175 800
14	3,6	2,83466	1,47455	0,59755	0,77173	1,44441	1,96859	2,87175	3,21348	287 500	195 900
15	4,2	3,06839	1,85820	0,98417	1,21795	2,06942	2,71280	3,79475	4,19607	311 200	209 800
16	5,0	3,31914	2,28998	1,49310	1,79607	2,85511	3,63686	4,92638	5,39688	336 600	223 300
17	6,0	3,57000	2,74060	2,09696	2,47458	3,75758	4,68864	6,20212	6,74728	362 000	235 600
18	8,0	3,97042	3,43350	3,21764	3,72568	5,39996	6,59186	8,49661	9,17220	402 700	252 200
				Γ			H_x		Φ		

Примечание. Смачиваемость поверхности подложки в графе 5 при $x = 1$ соответствует подложке (Γ); в графах 6-9 – подложкам (H_x); а в графе 10 при $x = 0$ – подложке (Φ).

секаются), а затем, начиная с $\Sigma\sigma \cdot (\Delta\Pi + 0,1 \cdot \Delta\Pi_a)(a)$, кривые $\Sigma\sigma(\Delta\Pi + (1-x)\Delta\Pi_a)(a)$ оказывается левее кривой $\Sigma P_k \cdot \Delta V(a)$.

На рис., e зависимость $\Sigma\sigma \cdot (\Delta\Pi + \Delta\Pi_a)(a)$ соответствует подложке с предельно гидрофильной поверхностью (Φ). Во всем диапазоне объемная энергия пузырька $\Sigma P_k \cdot \Delta V(a)$ меньше поверхностной (кроме начального участка – см. табл. 4, графу 10, строки 2÷5), что означает, что растекание пузырька энергетически не обеспечено. Нанопузырек может прилипнуть к подложке но растечься по ней практически не сможет.

Для оценки влияния поверхностной активности флоторегентов на параметры кривых растекания нанопузырьков в табл. 4 и 5 приведены результаты аналогичных расчетов, проведенных с σ , равными соответственно 0,070 и 0,055 Н/м.

В обеих таблицах коэффициенты растекания K_α и K_θ в графах 11 и 12 оказались тождественными.

Практически тождественными оказываются и отношения между числами, взятыми из табл. 4 и 5 с одинаковых позиций, т.е. граф и строк.

Заключение

Из кривых растекания, рассчитанных для подложек с различной смачиваемостью однозначно следует, что для процесса флотации предпочтительнее гидрофобная поверхность, то есть, вывод, следующий из практики флотации. Представляется что результат отличный, поскольку ни один из 10-ти параметров нанопузырька: β , b , P_k , Π , V , a , Π_a , ΔV , Π и $\Delta\Pi_a$, – используемых в расчете кривых растекания, напрямую со смачиваемостью не связан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А. Н., Городецкая А. В., Кабанов Б. Н., Некрасов Н. И. Электроракапиллярные явления и смачиваемость металлов электролитами // Журнал физической химии. – 1932. – Т. 3. – № 5–6. – С. 351–367.
2. Мелик-Гайказян В. И., Долженков Д. В., Емельянова Н. П., Труфанов М. И., Юшина Т. И. Нанопузырьки и механизм их феноменальной флотоактивности и селективности действия. Ч. 1. Прилипанию нанопузырьков способствует их мгновенное растекание // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – № 9. – С. 52–61. **ГИАНБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

*Мелик-Гайказян Виген Иосифович*¹ – доктор химических наук, профессор, руководитель лаборатории, e-mail: vi.mg@yandex.ru, *Емельянова Нина Павловна*¹ – кандидат химических наук, доцент, e-mail: vi.mg@yandex.ru,

Юшина Татьяна Ивановна — кандидат технических наук, доцент,
зав. кафедрой, МГИ НИТУ «МИСиС», e-mail: yuti62@mail.ru,
¹ Юго-Западный государственный университет.

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2016. No. 9, pp. 265–272.

UDC 622.765

V.I. Melik-Gaykazyan, N.P. Emel'yanova, T.I. Yushina
CALCULATION OF SPREADING CURVES
OF NANOBUBBLES ON THE PARTICLE SURFACE
WITH DIFFERENT WETTABILITY
PART 2. WETTABILITY OF THE SUBSTRATE
DOES NOT CONTRIBUTE TO SPREADING
OF NANOBUBBLES

Curves of spreading (CU) of nanobubbles, calculated theoretically, illustrate the conditions when their spontaneous spreading on the particle surface is energetically possible, when not possible, and what you should do, in order to the impossible became possible, and the flotation of the particles was realized. CU are shown for substrates with extreme hydrophobicity (G), with maximum hydrophilicity (F) and with incomplete wettability (Nx), where x is the proportion of the area of contact of the bubble with the substrate which is partially covered by a monolayer of the ionic collector. It is shown that the energetically nanobubbles can adhere and spread even on substrates (F). Research the spontaneous spreadability of nanobubbles with a view to its practical application allows you to find ways to improve the effectiveness and efficiency of the froth flotation process.

Key words: curves of spreading of nanobubbles, the principle of the calculation curves of spreading, the substrate with extreme hydrophobicity, the substrate with maximum hydrophilicity, the substrate with incomplete wettability, flotation

AUTHORS

*Melik-Gaykazyan V.I.*¹, Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of Laboratory, e-mail: vi.mg@yandex.ru,

*Emel'yanova N.P.*¹, Candidate of Chemical Sciences,
Assistant Professor, e-mail: vi.mg@yandex.ru,

Yushina T.I., Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor,
Head of Laboratory, e-mail: yuti62@mail.ru, Mining Institute,

National University of Science and Technology «MISiS»,
119049, Moscow, Russia,

¹ Southwest State University, 305040, Kursk, Russia.

REFERENCES

1. Frumkin A. N., Gorodetskaya A. V., Kabanov B. N., Nekrasov N. I. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1932, vol. 3, no 5–6, pp. 351–367.

2. Melik-Gaykazyan V. I., Dolzhenkov D. V., Emel'yanova N. P., Trufanov M. I., Yushina T. I. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2014, no 9, pp. 52–61.

