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

УДК 622.765

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

НАНОПУЗЫРЬКИ И МЕХАНИЗМ ИХ ФЕНОМЕНАЛЬНОЙ ФЛОТОАКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ

ЧАСТЬ I. ПРИЛИПАНИЮ НАНОПУЗЫРЬКОВ СПОСОБСТВУЕТ ИХ МГНОВЕННОЕ РАСТЕКАНИЕ

Высокое капиллярное давление $P_к$ газа в нанопузырьках, прилипших к подложкам, способствует их незамедлительному растеканию по подложке и значительному понижению $P_к$ при этом. Поэтому прилипание и растекание протекают как один процесс необратимо, односторонне и быстро, поскольку не осложнены встречными процессами. Расчеты показали, что убыль удельной энергии $\Delta G/V$, заключенной в нанопузырьках, при их растекании по подложке достигает миллионов Дж/м^3. Введен соответствующий критерий смачиваемости, чтобы оценить ее влияние на убыль G. Для иллюстрации практической одновременности протекания процессов прилипания и растекания пузырьков приведены микрофотографии более крупных пузырьков с люминесцирующим аполярным реагентом, устраняющим явление гистерезиса, которое в случае нанопузырьков легко преодолевается высоким $P_к$ в них.

Ключевые слова: капиллярное давление, нанопузырьки, растекание нанопузырьков по подложке, механизм прилипания нанопузырьков, критерии смачиваемости, закон Юнга и его диагностический признак.

Влияние растекания пузырька на его прилипание к подложке. Эксперимент

На рис. 1 приведены микрофотографии, сделанные при 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 получаются 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 служит гладкая медная фольга, гидрофобизированная свежеочищенным бутиловым ксантогенатом и отмытая затем струей дистиллированной воды.

На кадре А-1 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, а периметр не смещается (к. А-2), что свидетельствует о наличии гистерезиса смачивания у основания пузырька.

Усиливая капилляром давление на пузырек, его перемещают вправо и приводят в соприкосновение с первой капелькой керосина. Это приводит к окаймлению периметра пузырька керосином, его растеканию по поверхности пузырька, понижению σ на ней и уплощению его контура (к. А-3).

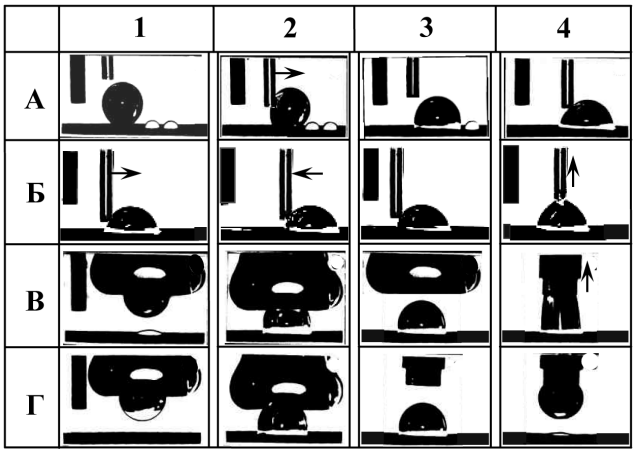

Рис. 1. Микрофотографии, иллюстрируют наличие гистерезиса смачивания у основания пузырька (к. А-2) и его устранение в присутствии пленки апполярного реагента на подложке, а также «спрыгивание» пузырька вниз из державки на подложку при легком соприкосновении пузырька с каплей реагента (к.к. В-2; Г-2)

Кайма у основания пузырька окрашена зеленым цветом. Растекание пузырька усиливается при его соприкосновении со второй капелькой (к. А-4). Все описанное легко объясняется посредством уравнения Лапласа.

Кадры 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.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.

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» не касался державки, поскольку никаких изменений в его контуре не произошло.

Аналогичное наблюдается, когда омасленная поверхность пузырька (к. Г-1) касается гидрофобизированной подложки (к. Г-2). Происходит одновременное прилипание и растекание микропузырька.

Микрофотографии на рис. 1 призваны пояснить, что высокая флотоактивность нанопузырьков является результатом их мгновенного растекания по подложке. Поскольку такое пояснение может показаться спорным, ниже, в п. 2, на основе результатов прецизионных расчетов с пузырьками различных размеров и, в том числе, нанопузырьков, получено подтверждение справедливости этого пояснения.

Влияние капиллярного давления в прилипшем пузырьке на его растекание. Расчет и данные практики

Вычислим параметры трех прилипших к подложке пузырьков M с диаметрами d_e, равными 3 мкм, 300 и 30 нм посредством соответствующих им таблиц с β $-3{,}15\cdot10^{-7}$; $-3{,}15\cdot10^{-9}$ и $-3{,}15\cdot10^{-11}$. Вычислим также параметры этих же пузырьков при их растекании. Для этого значения β должны быть с теми же характеристиками, но с несколько увеличенными по моду-

лю мантиссами, например, 3,150001; 3,151; 3,16; 3,25; 3,5; 4,0; 6,0 и 8,75.

Поскольку форма растекающегося пузырька *М* должна удаляться от сферы, то коэффициенты формы β должны плавно расти, соответствуя записанному выше ряду мантисс. Для расчета они последовательно навязываются пузырьку *М*.

На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости площади криволинейной поверхности $П_М$ пузырька *М* от диаметра его основания *а* для пузырьков с начальным диаметром d_e в 3 мкм (а), 300 нм (б) и 30 нм (в). Точки *N*, *C* и *K* на схемах соответствуют началу растекания *N* (мантисса равна 3,150001), состоянию, когда $П_М$ при растекании уменьшается, достигая своего минимума *C* (мантисса равна 3,5), и концу растекания *K* (мантисса равна примерно 6,0), когда площадь $П_М$ достигает своего начального значения.

Вычисляются и другие параметры растекающихся по подложке пузырьков *М*: радиусы кривизны *b* в куполе пузырьков, капиллярные давления P_{kM} в них, объемы $V_М$, диаметры периметров контакта *а* пузырьков с подложками, краевые углы θ, коэффициенты растекания $K_а = a_2/a_1$ и $K_θ = θ_2/θ_1$, заключенные в пузырьках энергии $G_п = P_{kM} \cdot V_М + σ \cdot П_М$ и удельные величины их приращений $ΔG_п/V$. Значения всех этих параметров: *b*, P_{kM}, $V_М$, $П_М$, *а*, θ, $G_п$, $ΔG_п/V$, $K_а$, и $K_θ$, – вносятся в графы 3÷12 таблицы.

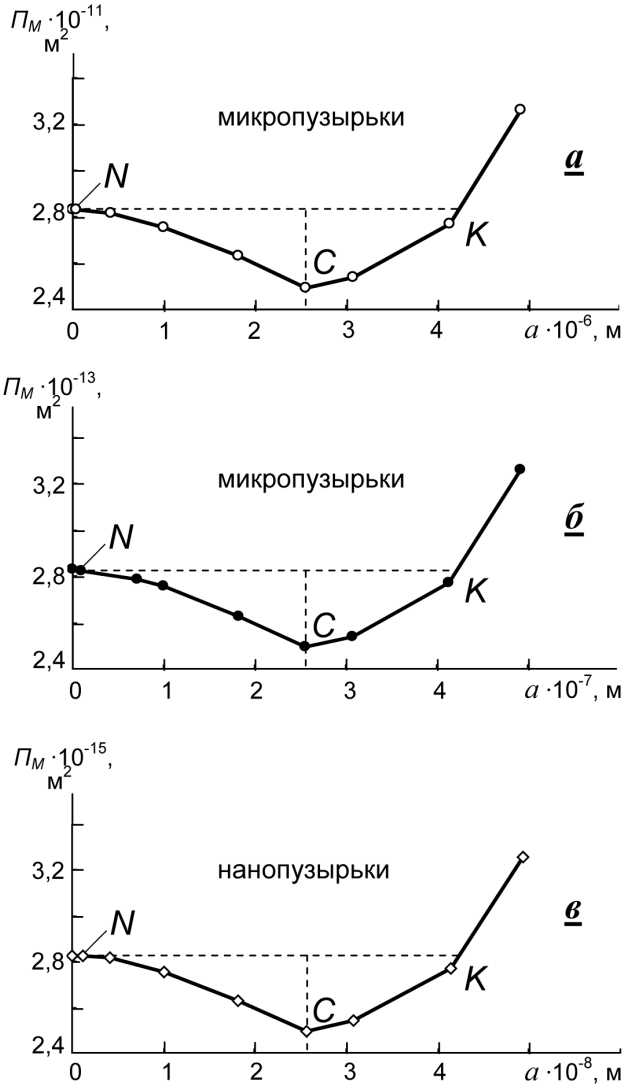

Рис. 2. Изменение площади $П_М$ криволинейной поверхности растекающегося пузырька М диаметром d_e, равным 3 мкм (а); 300 нм (б) и 30 нм (в): точки «N» соответствуют началу растекания пузырька М, точки «С» – случаю, когда ПМ достигает своего минимального значения и точки «К» – концу растекания, когда $П_М$ приближается к своему начальному значению (горизонтальная пунктирная линия)

Схемы на рис. 2 поясняют также методику оценки убыли удельной энергии $ΔG_п/V$ в растекающихся пузырьках *М*, как алгебраическую сумму разностей $ΔG_п$ для состояний «С» и «N», а также «С» и «К» (графа 10), от-

Параметры пузырьков М диаметром 3 мкм, 300 и 30 нм, иллюстрирующие причину роста их растекаемости с уменьшением размера (случай σ = 0,070 н/м)

№ п/п	-β	b, м	$P_{кМ}$, Н/м²	$V_М$, м³	$П_М$, м²	a, м	θ°	$G_П = P \cdot V + s \cdot П$, Дж	$\Delta G_П/V$, Дж/м³	$K_a = a_2/a_1$	$K_\theta = \theta_2/\theta_1$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	$3{,}15\cdot10^{-7}$	$1{,}5\cdot10^{-6}$	93 333	$1{,}41372\cdot10^{-17}$	$2{,}82743\cdot10^{-11}$	$4{,}78\cdot10^{-9}$	0,0988	$3{,}29867\cdot10^{-12}$			
2	$3{,}151\cdot10^{-7}$	$1{,}500238\cdot10^{-6}$	93 318	$1{,}41394\cdot10^{-17}$	$2{,}81418\cdot10^{-11}$	$4{,}23\cdot10^{-7}$	8,11	$3{,}28940\cdot10^{-12}$		89	82
3	$3{,}5\cdot10^{-7}$	$1{,}581139\cdot10^{-6}$	88 544	$1{,}49019\cdot10^{-17}$	$2{,}49521\cdot10^{-11}$	$2{,}56\cdot10^{-6}$	53,9	$3{,}06612\cdot10^{-12}$	$-1{,}64\cdot10^{4}$	535	546
4	$6{,}0\cdot10^{-7}$	$2{,}070197\cdot10^{-6}$	67 626	$1{,}95112\cdot10^{-17}$	$2{,}77142\cdot10^{-11}$	$4{,}14\cdot10^{-6}$	88,3	$3{,}25947\cdot10^{-12}$	$-1{,}30\cdot10^{4}$	866	894
5		$P_{кМ1} - P_{кМ4} = 25\,707$						$\Sigma(\Delta G_П/V) = -2{,}94\cdot10^{4}$			
6	$3{,}15\cdot10^{-9}$	$1{,}5\cdot10^{-7}$	933 333	$1{,}41372\cdot10^{-20}$	$2{,}82743\cdot10^{-13}$	$5{,}18\cdot10^{-11}$	0,0111	$3{,}29867\cdot10^{-14}$			
7	$3{,}151\cdot10^{-9}$	$1{,}500238\cdot10^{-7}$	933 185	$1{,}41394\cdot10^{-20}$	$2{,}78726\cdot10^{-13}$	$7{,}18\cdot10^{-8}$	13,8	$3{,}27055\cdot10^{-14}$		1390	1310
8	$3{,}5\cdot10^{-9}$	$1{,}581139\cdot10^{-7}$	885 438	$1{,}49019\cdot10^{-20}$	$2{,}49521\cdot10^{-13}$	$2{,}56\cdot10^{-7}$	53,9	$3{,}06612\cdot10^{-14}$	$-1{,}64\cdot10^{5}$	4940	5090
9	$6{,}0\cdot10^{-9}$	$2{,}070197\cdot10^{-7}$	676 264	$1{,}95111\cdot10^{-20}$	$2{,}77142\cdot10^{-13}$	$4{,}14\cdot10^{-7}$	88,3	$3{,}25946\cdot10^{-14}$	$-1{,}30\cdot10^{5}$	7990	8340
10		$P_{кМ6} - P_{кМ9} = 257\,069$						$\Sigma(\Delta G_П/V) = -2{,}94\cdot10^{5}$			
11	$3{,}15\cdot10^{-11}$	$1{,}5\cdot10^{-8}$	9 333 333	$1{,}41372\cdot10^{-23}$	$2{,}82743\cdot10^{-15}$	$4{,}10\cdot10^{-13}$	0,000873	$3{,}29867\cdot10^{-16}$			
12	$3{,}151\cdot10^{-11}$	$1{,}500238\cdot10^{-8}$	9 331 852	$1{,}41394\cdot10^{-23}$	$2{,}81418\cdot10^{-15}$	$4{,}23\cdot10^{-9}$	8,11	$3{,}28940\cdot10^{-16}$		10 300	9290
13	$3{,}5\cdot10^{-11}$	$1{,}581139\cdot10^{-8}$	8 854 377	$1{,}49019\cdot10^{-23}$	$2{,}49522\cdot10^{-15}$	$2{,}56\cdot10^{-8}$	53,9	$3{,}06612\cdot10^{-16}$	$-1{,}64\cdot10^{6}$	62 400	61 800
14	$6{,}0\cdot10^{-11}$	$2{,}070197\cdot10^{-8}$	6 762 642	$1{,}95111\cdot10^{-23}$	$2{,}77144\cdot10^{-15}$	$4{,}14\cdot10^{-8}$	88,3	$3{,}25948\cdot10^{-16}$	$-1{,}30\cdot10^{6}$	101 000	101 200
15		$P_{кМ11} - P_{кМ14} = 2\,570\,691$						$\Sigma(\Delta G_П/V) = -2{,}94\cdot10^{6}$			

Примечание. Рост коэффициентов растекания пузырьков *М* (графы 11, 12) с уменьшением их размера сопровождается падением капиллярного давления $P_{кМ}$ в них (графа 4) на 25 707; 257 069 и 2 570 691 Н/м² (или на 0,257; 2,57 и 25,7 атм. соответственно), а также уменьшением удельной энергии $\Delta G_П/V$ (графа 10), содержащейся в пузырьках, соответственно на 0,029; 0,29 и 2,9 миллиона Дж/м³.

несенных к соответствующему объему пузырька V_M (графа 5).

На основе данных расчетов, собранных в Таблице 1, могут быть сформулированы следующие выводы.

2.1. С уменьшением размера пузырьков от 3 мкм до 30 нм коэффициенты их растекания $K_a = a_2/a_1$ и $K_\theta = \theta_2/\theta_1$ заметно растут (графы 11, 12). В связи с этим, становится очевидным, что флотоактивность нанопузырьков действительно обусловлена их чрезвычайной растекаемостью на поверхности частиц.

2.2. Капиллярное давление P_{kM} (графа 4) в растекающихся пузырьках с уменьшением их размера от 3 мкм до 30 нм уменьшается с 25 707 до 2 570 691 Н/м^2 (или с 0,25 до 25 атмосфер), подтверждая, что P_{kM} в нанопузырьках является фактором интенсивности процессов их растекания и прилипания.

2.3. Убыль удельной энергии $\Delta G_п/V$ (графа 10) в растекающихся нанопузырьках достигает 2,94 млн Дж/м^3, что делает процессы прилипания и растекания односторонними, поскольку выделившаяся при растекании энергия рассеивается и для обратного энергозатратного процесса ее уже нет.

Из практики флотации известно, что микропузырьки, по-видимому, зародышевого размера были первыми пузырьками, успешно применявшимися в промышленности. Это (1) пузырьки пара, образующиеся при кипении воды в процессе братьев Бессель (1877), (2) пузырьки воздуха, выделяющиеся из пульпы в вакуумном процессе Ф. Эльмора (1898), (3) пузырьки CO_2, образующиеся в кислотном процессе Поттера-Дельпра (1902) и (4) пузырьки газа, выделяющиеся при электролизе в электролитической флотации Ф. Эльмора (1904) [1, 2]. Эти процессы свидетельствуют о том, что элементарный акт флотации или переход $A \rightarrow M$ (ПАМ) с микропузырьками шел в различных вариантах флотации легко и использовался не один год, а микропузырьки закреплялись на поверхности частиц иногда даже без применения реагентов, гидрофобизирующих поверхность частиц (они еще тогда не были открыты). То есть, микропузырьки могли исполнять роль молекул современных собирателей.

Проведенные расчеты и исследования позволяют допустить, что в упомянутых выше четырех процессах среди микропузырьков были также и нанопузырьки, активирующие процесс флотации.

3. Требования к критериям смачиваемости подложек (Ф), (Г), (H_x) и их идентификация

Критерии должны просто и количественно отражать различие в смачиваемости подложек с предельной гидрофильностью (Ф). с предельной гидрофобностью (Г) и с неполной смачиваемостью (H_x), а также быть удобными при расчете энергетической возможности перехода свободного пузырька A в прилипший пузырек M (ПАМ).

3.1. Отправные начала выбора критериев смачиваемости и закон Юнга

За основу приняты результаты экспериментальной работы [3] 1932 г., в которой решались ключевые вопросы смачиваемости и, 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 пронумеруем цифрами 1, 2, 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). Измерялись также значения поверхностного натяжения σ_{12} на поверхности пузырька и σ_{13} на

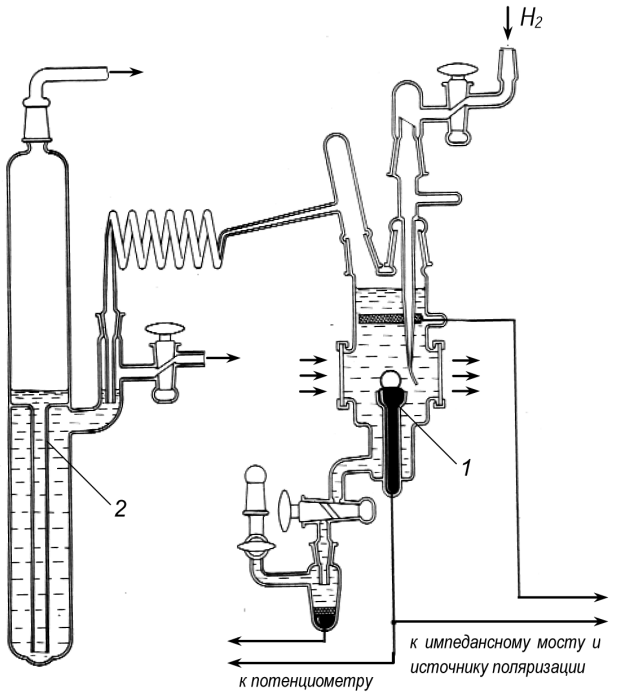

Рис. 3. Схема установки для иллюстрации случаев, когда закон Юнга не выполняется и когда выполняется (фотографии на рис. 4)

поверхности ртути. На основе полученных значений θ, σ_{12} и σ_{13} авторы [3] вычисляли значение σ_{23} на границе пузырек-подложка посредством уравнения Неймана, преобразованного для случая искривленной поверхности ртути. Оказалось, что σ_{23} много меньше значения σ 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 σ_{12} не меняется с изменением потенциала φ ртути, а зависимости θ (φ), σ_{13} (φ) и рассчитанная $\sigma_{23}(\varphi)$ предстали в виде колоколообразных кривых с максимумом в точке нулевого заряда поверхности ртути при ε = 0. Такой вид кривых θ (φ) и $\sigma_{13}(\varphi)$ получался ранее и в работах других авторов, а вот зависимость $\sigma_{23}(\varphi)$ появилась впервые в работе [3] и показала, что в прослойке воды под пузырьком имеется также электрический двойной слой зарядов. Поскольку ионы в воде гидратированы, то это объективно указывает, что водная прослойка имеет заметную толщину. Если отсчитывать величину φ от точки нулевого заряда, то колоколообразный характер $\sigma_{23}(\varphi)$ указывает, что с ростом поляризации должна расти величина Δσ а, следовательно, и толщина прослойки воды под пузырьком.

2-й вывод – наличие прослойки воды под пузырьком и рост ее толщины с поляризацией подтверждается 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 $\sigma_{23}(\varphi)$ 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 (ε = 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 [3] использовалось правило Неймана, являющееся следствием из закона Юнга (1805), который в середине XX-го столетия подвергся резкой критике, например в [4–6], как противоречащий прямым наблюдениям и потому ошибочный. Возможно, это обстоятельство бросало тень на работу [3] и она, по существу, была забыта и редко цитировалась. По этой причине прежде, чем использовать данные [3], следовало экспериментально реабилитировать закон Юнга, повторить экспериментальную часть работы [3] с одновременным контролем чистоты использованных растворов и поверхности ртути путем измерения дифференциальной емкости электрического двойного слоя на ее поверхности. Эта работа была выполнена [7–9]. Получились несколько иные значения θ и σ_{23}, но наличие прослойки воды под пузырьком подтвердилось.

3.2. Экспериментальное подтверждение правильности закона Юнга

На рис. 3 изображена схема ячейки с «плоским» ртутным электродом *1* для фотографирования сидящих на нем пузырьков водорода в чистом растворе электролита [7]. Измерения краевого угла θ у основания пузырька производились на измерительном микроскопе на негативах фотоснимков.

Доказательством правильности закона Юнга является независимость величины θ от объема V пузырька. Для раздувания пузырька до желаемого объема V в ячейке создается необходимое разрежение путем соединения ее с откачивающей системой через специальный затвор *2*, который исключает попадание в ячейку лабораторного воздуха при сбрасывании в ней разрежения.

При проведении измерений большое внимание уделяется чистоте. Очистка стенок ячейки, использованной посуды и затвора *2* производилась концентрированной серной кислотой, которая после этого смывалась тонкой струей кипящей, дистиллированной воды, получаемой в установке с горячим приемником [10]. Практика показала, что воды для этого требуется мало.

Аналогичная вода использовалась для приготовления раствора из еще горячей после прокаливания соли (Na_2SO_4) особой чистоты. Описанная методика позволила получать неизменные значения емкости электрического двойного слоя на ртути в течение суток после начала работы.

На рис. 4, *а* приведена микрофотография двух пузырьков водорода одинакового объема, сидящих рядом на поверхности ртути в водном растворе 0,5 *M* Na_2SO_4 с различными краевыми углами θ: 62° и 92° при φ = -0,8 В против нормального каломельного электрода. Угол 62° у левого пузырька соответствует практически чистой поверхности пузырька, а 92° – слегка запачканной поверхности. Загрязнения, которые, по-видимому, проникли в используемую для измерений стеклянную ячейку из воздуха лаборатории, стабилизируют поверхности пузырьков и препятствуют их коалесценции. Загрязнен правый пузырек, поскольку он имеет уплощенную форму, большее значение β, и, следовательно, несколько пониженное σ (не более, чем на 10^{-4} Н/м).

При уменьшении поляризации ртути до φ = -0,5 В ($\varepsilon \to 0$) загрязнения мигрируют с поверхности пузырьков на поверхность ртути, пузырьки сли-

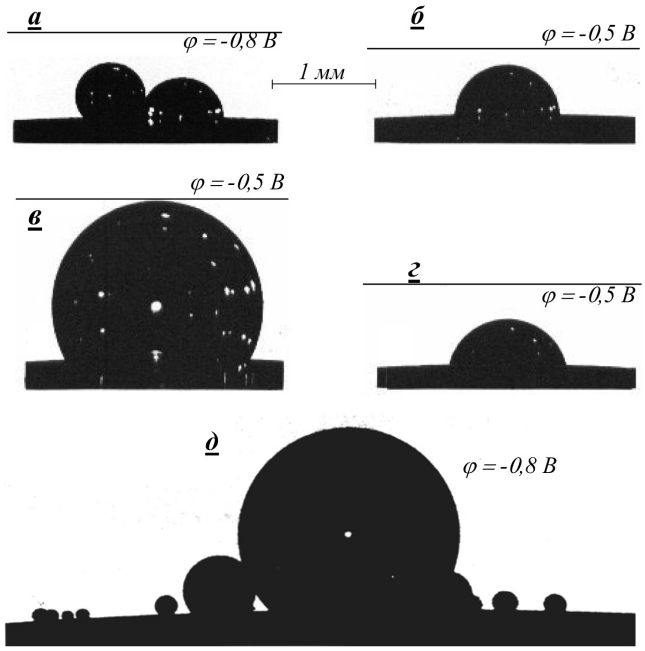

Рис. 4. Микрофотографии пузырьков водорода на поляризованной поверхности ртути в 0,5 М растворе Na_2SO_4. Иллюстрация чувствительности краевого угла θ к микрозагрязнениям на поверхности пузырька: а – два одинаковых по объему пузырька с V = 0,15 мм^3 при φ = -0,8 В против н.к.э. с углами 62° и 92° иллюстрируют зависимость θ от чистоты поверхности пузырька; б – при φ = -0,5 В (ε→0) пузырьки коалесцируют и θ = 102°; в – при раздувании этого пузырька θ падает до 68°; г – при сбросе вакуума в ячейке θ растет до 110°; д – объемы V пузырьков различаются более, чем в 1000 раз, а краевые углы пузырьков, находящихся в одной плоскости с большим пузырьком, имеют одинаковое значение, равное θ 62°. Независимость θ от V является диагностическим признаком, подтверждающим правильность закона Юнга.

ваются, и θ принимает значение 102° (рис. 4, *б*). Если пузырек после этого сильно раздуть (рис. 4, *в*), то угол θ уменьшится до 68° и затем возрастет до 110° при сбросе разрежения в ячейке. То есть, налицо зависимость θ от V . Это и наблюдали критики закона Юнга.

На рис. 4, *д* 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 φ = -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 об этом в [7–9].

Из работы [3] следует, что подложке (*Ф*) соответствует случай, когда под пузырьком *М* находится поляризованная поверхность ртути с прослойкой из воды при значениях φ, близких к началу электролиза.

Подложке (*Г*) отвечает случай незаряженной поверхности ртути (ε = 0), когда она предельно гидрофобна и капля неполярной органической жидкости растекается на ней до угла θ→180°, а водной прослойки под пузырьком *М* вообще нет. Подложки (*Ф*) и (*Г*) необходимы для выбора рациональных методик расчета капиллярного давления $P_{кМ}$ в пузырьках *М* [11].

У подложки (H_x) со смачиваемостью, промежуточной между (*Ф*) и (*Г*), доля площади контакта $П_{аМ}$, покрытая прослойкой воды, для проводимого расчета составляет (1 – *x*), где *x* – доля площади, покрытая молекулами собирателя.

Итак, подложки (Ф), (Г) и (Нх) под прилипшим к ним пузырьком *М* различаются по смачиваемости из-за своей различной обводненности. Тогда соотношения для расчета поверхностной энергии $G_п$ пузырька *М* примут вид:

• для подложки (*Ф*)

$$G_{пФ} = (П_М + П_{аМ}) \cdot \sigma_{12} \quad (1);$$

• для подложки (*Г*)

$$G_{пГ} = П_М \cdot \sigma_{12} \quad (2);$$

• для подложки (H_x)

$$G_{пНх} = [П_М + П_{аМ} \cdot (1 - x)] \cdot \sigma_{12} \quad (3).$$

В первом приближении предполагается, что σ_{23} на поверхности прослойки, обращенной к пузырьку, равно σ_{12}, как и на поверхности $П_М$ пузырька *М*.

Выводы

1. Причиной высокой флотационной активности нанопузырьков является их способность к мгновенному растеканию по поверхности частиц из-за высокого капиллярного давления в них.

2. На периметре растекшегося нанопузырька легко могут закрепиться «транспортные» пузырьки, образовавшиеся в результате коалесценции микропузырьков. Они и флотируют частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoover T.J.* Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London. The Mining Magazine. 1916. – 320 p.

2. *Сазерленд К.Л., Уорк И.В.* Принципы флотации. – М.: Цветная металлургия, 1958. – 411 с.

3. *Фрумкин А.Н., Городецкая А.В., Кабанов Б.Н., Некрасов Н.И.* Электрокапиллярные явления и смачиваемость металлов электролитами // Журнал физической химии. – 1932. – Т. 3. – № 5–6. – С. 351–367.

4. *The Proceedings* of the Second International Congress of Surface Activity. Butterworth London. 1957. V. 3. Discussion. P. 187–201.

5. Leja J., Poling G.W. International Mineral Processing Congress. London. 1960. P. 325–336.

6. *Smolders C.A.* Contact Angles, Wetting, and De-Wetting of Mercury. University of Utrecht. Netherland. 1961. – 31 p.

7. *Мелик-Гайказян В.И., Ворончихина В.В.* Выяснение некоторых причин кажущегося нарушения закона Юнга // Электрохимия. – 1969. – Т. 5. – Вып. 4. – С. 418–425.

8. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П.* Конкурирующие представления в работах по пенной флотации и перспективы их применения для подбора реагентов. Часть I // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – № 5. – С. 358–370.

9. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П.* Конкурирующие представления в работах по пенной флотации и перспективы их применения для подбора реагентов. Часть II // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – № 6. – С. 355–366.

10. *Мелик-Гайказян В.И.* Установка для перегонки воды // Заводская лаборатория. – 1950. – № 2. – С. 242–243.

11. *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. 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,
Труфанов Максим Игоревич – кандидат технических 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 I: NANOBUBBLE ADHERENCE PROMOTED BY THEIR INSTANTANEOUS SPREADING

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,
Trufanov M.I., Candidate of Technical 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».

High capillary pressure P_k of gas in nanobubbles adhered to a substrate material promotes instantaneous spreading of nanobubbles over the substrate, which results in the decrease in P_k. For this reason, adherence and spreading run as a single process, irreversible, one-way and fast, as they are not impeded by cross-processes. By calculations, the loss of specific energy $\Delta G/V$ of nanobubbles during their spreading over a substrate reaches millions of J/m^3. The wettability criterion is introduced to evaluate the influence of wettability on the loss of G. To illustrate synchronism of the bubble adherence and spreading, the article shows microscopical shots of large bubbles with a luminescent agent added to eliminate hysteresis, which is readily overcome in nanobubbles by their high P_k.

Key words: capillary pressure, nanobubbles, spreading of nanobubbles over substrate material, nanobubble adherence mechanism, wettability criterion, Young's law and its diagnostic property.

REFERENCES

1. Hoover T.J. *Concentrating ores by flotation*. 3-rd ed. London. The Mining Magazine. 1916. 320 p.

2. Sazerlend K.L., Uork I.V. *Printsipy flotatsii* (Принципы флотации), Moscow, Tsvetnaya metallurgiya, 1958, 411 p.

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

4. *The Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity*. Butterworth London. 1957. V. 3. Discussion, pp. 187–201.

5. Leja J., Poling G.W. *International Mineral Processing Congress*. London. 1960, pp. 325–336.

6. Smolders C.A. *Contact Angles, Wetting, and De-Wetting of Mercury*. University of Utrecht. Netherland. 1961. 31 p.

7. Melik-Gaikazyan V.I., Voronchikhina V.V. *Elektrokhimiya*, 1969, vol. 5, issue 4, pp. 418–425.

8. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*, 2008, no 5, pp. 358–370.

9. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*, 2008, no 6, pp. 355–366.

10. Melik-Gaikazyan V.I. *Zavodskaya laboratoriya*, 1950, no 2, pp. 242–243.

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