

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

РАСЧЕТ КРИВЫХ РАСТЕКАНИЯ НАНОПУЗЫРЬКОВ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ С РАЗЛИЧНОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ ЧАСТЬ 1. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КРИВЫХ РАСТЕКАНИЯ НАНОПУЗЫРЬКОВ*

Кривые растекания (КР) нанопузырьков характеризуют изменения, которые происходят с параметрами пузырьков при их самопроизвольном растекании на твердой подложке. Описан принцип расчета КР, поясненный числовым примером. Расчет КР возможен на основе результатов численного решения уравнения Лапласа или таблиц типа Таблиц Башфорта и Адамса (ТБА). Из-за малости размера нанопузырьков необходимы двенадцатизначные ТБА. Последующие расчеты следует проводить с не меньшим числом значащих цифр. Из КР следует энергетическая возможность нанопузырьков к их самопроизвольному растеканию, приводящему к повышению флотоактивности частиц и сокращению расхода флотационных реагентов. Это доказано практикой применения первых процессов пенной флотации, которые проводились вообще без реагентов, способных изменять смачиваемость поверхности частиц. Эти флотореагенты тогда еще не были открыты. Исследование самопроизвольной растекаемости нанопузырьков с целью его практического применения может повысить эффективность и экономичность процесса пенной флотации. Ключевые слова: кривые растекания нанопузырьков, принцип расчета кривых растекания, безреагентное повышение флотоактивности частиц, применение таблиц Башфорта и Адамса.

Кривые растекания нанопузырьков Рассмотрим кратко историю вопроса.

Нанопузырьки

В 2007 г. в Интернете появились микрофотографии нанопузырьков CO_2 размером от 5 до 80 нм, прилипших

* Окончание (Часть 2) в ГИАБ № 9 2016 г.

к гидрофобной поверхности. Микрофотографии были получены в Мельбурнском университете профессором В. Даккером (W. Ducker) с коллегами [1]. Авторы считают себя пионерами, подтвердившими реальность существования нанопузырьков.

В Интернете имеются еще фотографии нанопузырьков, полученных другими авторами, и все они имеют уплощенную форму [2].

Очевидно, что при своем возникновении нанопузырьки имели сферическую форму и в них было высокое капиллярное давление P_k газа.

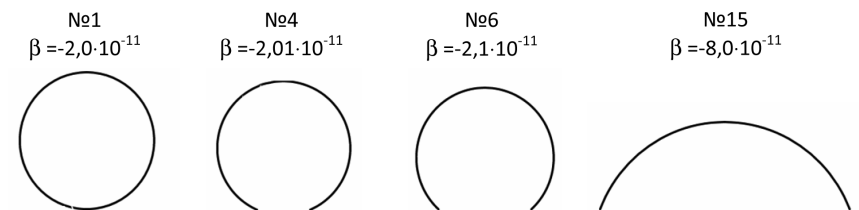
Однако потом они самопроизвольно растеклись (уплостились), покрылись адсорбционным слоем молекул ПАВ, следы которых имелись в экспериментальной ячейке, и давление в пузырьках упало до нуля.

В первых флотационных устройствах [3, 4] микропузырьки (их размер тогда не был установлен) производились в промышленных количествах, и загрязнений на всех не хватало, поэтому в них было высокое P_k , и это обеспечивало их успешное действие при флотационном разделении частиц различных минералов по неизвестному тогда механизму.

В настоящем сообщении, также как и в предыдущих [5, 6], делается попытка выяснить механизм успешного флотационного действия микропузырьков в первых флотационных процессах для того, чтобы использовать их активирующую роль в современной флотации.

Растекание пузырька

Формы растекающегося пузырька постепенно удаляются от сферы, а его меридиональный контур β изменяется от окружности до уплощенной формы (см. рисунок). Растекание количественно легко воспроизвести последовательностью форм β_1 ; β_2 ; β_3 ; ... с возрастающими по модулю мантиссами, например теми, которые приняты во второй графе табл. 2.



Стадии растекания пузырька. Номера контуров пузырьков, построенных компьютером, соответствуют номерам строк в табл. 2

Из схемы видно, что диаметр периметра контакта нанопузырька поначалу очень мал ($a = 1,1 \cdot 10^{-13}$ м), и на нем не может удержаться большой пузырек. Слившись с нанопузырьком, он его просто оторвет от подложки. А после растекания нанопузырька его коалесценция с транспортным пузырьком может привести к флотации частиц.

С растеканием пузырька падает кривизна его поверхности и уменьшается капиллярное давление P_k газа в нем. Как следствие, объем пузырька V возрастает. Это важно, поскольку величина V в расчете является связующим звеном между растущими безразмерными значениями $\beta_1; \beta_2; \beta_3; \dots$

К расчету объема большого пузырька, закрепившегося на периметре растекшегося нанопузырька

Определим, на сколько должен растечься первичный нанопузырек объемом V_1 , чтобы на его увеличенном периметре мог закрепиться коалесцирующий с ним транспортный пузырек объемом V_2 , причем $V_2 \gg V_1$. Задачу можно количественно решить посредством уравнения Фрумкина-Кабанова [7]:

$$F_1 = F_2 + F_3, \quad (1)$$

или в развернутом виде

$$\pi \cdot a \cdot \sigma \cdot \sin\theta = V \cdot \delta \cdot g + P_k \cdot \pi \cdot a^2/4, \quad (2)$$

где F_1 и F_3 – капиллярные силы прилипания и отрыва соответственно; F_2 – архимедова сила отрыва пузырька; V – объем пузырька; a – диаметр периметра его основания; σ – поверхностное натяжение на поверхности пузырька; θ – краевой угол у основания пузырька; δ – разность плотностями воды и воздуха; g – ускорение свободного падения.

Записав уравнение (2) для двух случаев: a_1, θ_1, V_1 и a_2, θ_2, V_2 , и, решив их относительно V_2 , получим

$$V_2 = V_1 \cdot \frac{a_2}{a_1} \left(\frac{4 \cdot \sigma \cdot \sin \theta_2 - a_2 \cdot P_{k2}}{4 \cdot \sigma \cdot \sin \theta_1 - a_1 \cdot P_{k1}} \right) \quad (3)$$

Приняв, что исходные значения параметров записаны в первой строке табл. 2 ($a_1 = 1,112 \cdot 10^{-13}$ м; $\theta_1 = 0,000438^\circ$; $V_1 = 7,152 \cdot 10^{-24}$ м³), а периметр пузырька увеличился при растекании в 10 раз (см. рис. 1 и табл. 3, графы 17 и 22) и угол θ_2 возрос до $0,01^\circ$, получим, что $V_2 \approx 230 V_1$. При росте θ_2 до $0,1^\circ$ $V_2 \approx 2300 V_1$, а при $\theta_2 = 1^\circ$ величина V_2 увеличится по сравнению с V_1 более чем в 20 000 раз.

Очевидно, что растекание нанопузырька может быть значительно бóльшим, чем в 10 раз. Возможно также, что прилипших нанопузырьков на частице может быть несколько.

Способность нанопузырьков к самопроизвольному растеканию из-за большого P_k в них (более 100 атм.) побудило ранее [8] предложить присвоить самопроизвольно растекающимся нанопузырькам статус природного фрактала, учитывая что именно это их свойство было главным фактором активации процесса пенной флотации в первых ее применениях в конце XIX-го и начале XX-го столетий. Это свойство проявляется в ограниченном диапазоне размеров пузырьков [9].

Расчет кривых растекания нанопузырьков

При растекании нанопузырька изменяется его форма β , увеличивается радиус кривизны b в его куполе, уменьшается капиллярное давление P_k газа в пузырьке, изменяется площадь Π его криволинейной поверхности, растут объем V растекающегося пузырька, диаметр a периметра его контакта с подложкой, его площадь Π_a и краевой угол θ у основания пузырька. То есть, изменяются, по крайней мере, 8 параметров пузырька: β , b , P_k , Π , V , a , Π_a и θ . Изменяются также их приращения ΔV , $\Delta \Pi$, $\Delta \Pi_a$, необходимые для расчета работы $P_k \cdot \Delta V$ расширения газа в пузырьке — источника энергии для растекания, и работ $\sigma \cdot \Delta \Pi$ и $\sigma \cdot \Delta \Pi_a$.

Не меняются только параметры, которые для упрощения расчетов принимаются пока неизменными, например, поверхностное натяжение σ на поверхностях Π и Π_a .

Проведем вычисление значений перечисленных выше параметров. Они необходимы для начала расчета кривых растекания нанопузырьков.

Расчет начальных параметров нанопузырьков

Для расчета непрерывно изменяющихся с растеканием параметров нанопузырька необходим набор безразмерных таблиц типа таблиц Башфорта и Адамса (ТБА) [10, 11]. Учитывая специфику процесса растекания, выбраны 15 ТБА одного порядка (10^{-11}) и со следующей последовательностью мантисс: 2,0; 2,000001; 2,0001; 2,01; 2,05; 2,1; 2,2; 2,45; 2,6; 3,0; 3,6; 4,2; 5,0; 6,0; 8,0.

Поскольку нанопузырьки мало отличаются от сферы, то используются двенадцатизначные ТБА. С не меньшим числом значащих цифр проводятся и расчеты. Однако в итоговые табл. 2 и 3 рассчитанные параметры вносятся с меньшим числом значащих цифр, чтобы не увеличивать объема таблиц.

Для примера, поясняющего расчет, используется табл. 1, которая содержит данные ТБА для $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$. Результаты расчета по мере их получения помещаются в соответствующие графы табл. 2 и 3 со сквозной их нумерацией. В частности, в графе 2 помещена последовательность форм β , приведенная выше.

Расчет рационально начать с уровня $s/b = 3,141562$ в табл. 1, соответствующего точке перегиба на меридиональном контуре пузырька, когда наблюдается максимальное значение угла φ_1 и, следовательно, минимальное значение угла $\theta_1 = 180^\circ - \varphi_1 = 180^\circ - 179,999562371 = 0,000437629^\circ$, при котором пузырек данного размера может прочно закрепиться на подложке. Поместим это значение θ_1 в первую строку графы 22.

В графе 3 приведены величины b , являющиеся масштабами к ТБА и равные радиусам кривизны в куполах форм растекающегося пузырька. Эти величины вычисляются посредством уравнения Лапласа [10; 11, с. 21–22]:

$$\beta = \frac{(D_1 - D_2) \cdot g \cdot b^2}{\sigma}, \quad (4)$$

где D_1 и D_2 – плотности воздуха и воды соответственно.

Так, вычисленное значение $b_1 = 1,1952286093 \cdot 10^{-8}$ м. Оно помещено в графу 3.

С уровня точки перегиба из табл. 1 выписывают безразмерные значения объема $V_1/(b_1)^3 = 4,188790205959$, площади криволинейной поверхности $\Pi_1/(b_1)^2 = 12,56637061446$, диаметра периметра контакта пузырька с подложкой $a_1/b_1 = 2(x/b)_1$, где $x_1/b_1 = 0,000004653622$. Они вносятся в несколько сокращенном виде в первую строку граф 6, 11 и 16 соответственно. Эти безразмерные значения переводят в размерные умножением их на величину b_1 , взятую в соответствующей степени (b^3 , b^2 и b): $V_1 = 7,15223127529 \cdot 10^{-24}$ м³; $\Pi_1 = 1,79519580207 \cdot 10^{-15}$ м² и $a_1 = 1,1124279522 \cdot 10^{-13}$ м. В итоговые табл. 2, и 3, эти параметры вносятся в графы 7, 12 и 17 с меньшим числом значащих цифр.

В графе 4 указаны значения P_k газа в пузырьке, вычисленные по закону Лапласа

$$P_k = \frac{2 \cdot \sigma}{b}. \quad (5)$$

Для первой строки табл. 2 в графе 4 $P_{k1} = 11713240,372$ Н/м².

В графе 5 приведены отношения P_{k1}/P_{k2}^{k1} ; P_{k1}/P_{k3}^{k1} ; P_{k1}/P_{k4}^{k1} ; и т.д., чтобы, используя их, вычислять растущие объемы пузырька при его растекании.

Таблица 1

Результаты численного решения уравнения Лапласа для $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$

s/β	b/ρ	φ , град.	x/b	z/b	V/b^2	Π/b^2	$\varepsilon = b/\rho - (b/\rho)$
1	2	3	4	5	6	7	8
0,10000	1,00000000000000	5,729291472	0,099828441625	0,004995335567	0,000078262814	0,03138661904	0,000000000000
0,20000	0,99999999999999	11,458869424	0,198664430460	0,019932428824	0,001239867207	0,12523914393	0,000000000000
0,30000	0,99999999999999	17,188447375	0,295515429975	0,044662033285	0,006173234191	0,28061983133	0,000000000000
0,40000	0,99999999999999	22,917853439	0,389410973808	0,078935890680	0,019059817332	0,49596882853	0,000000000000
0,50000	0,99999999999998	28,647431390	0,479418517928	0,122413602733	0,045156092018	0,76914735009	0,000000000000
0,60000	0,99999999999997	34,377123933	0,564637521371	0,174660997250	0,090259111434	1,09742741166	0,000000000000
0,70000	0,99999999999996	40,106701884	0,644213098173	0,235153947423	0,160104714149	1,47751582737	0,000000000000
0,80000	0,99999999999995	45,836394427	0,717353304067	0,303290421233	0,259764730388	1,90562991851	0,000000000000
0,90000	0,99999999999994	51,565972379	0,783324423182	0,378386898426	0,393069546798	2,37747500063	0,000000000000
1,00000	0,99999999999992	57,295321147	0,841466662363	0,459690962380	0,562143382175	2,88832350068	0,000000000000
1,10000	0,99999999999991	63,024956394	0,891204184867	0,546397640133	0,767097254916	3,43311762437	0,000000000000
1,20000	0,99999999999990	68,754878120	0,932038723610	0,637641313483	1,005836409797	4,00641853214	0,000000000000
1,30000	0,99999999999988	74,484456071	0,963557917919	0,732500207816	1,274064392931	4,60243454327	0,000000000000
1,40000	0,99999999999986	80,214148614	0,985449899957	0,830033842548	1,565572480335	5,21525644397	0,000000000000
1,50000	0,99999999999985	85,944070340	0,997495481743	0,929269780797	1,872560112648	5,83877423312	0,000000000000
1,570789	0,99999999999984	89,999981275	1,00000000000004	0,999999673204	2,094394075743	6,28318325387	0,000000000000
1,570790	0,99999999999984	90,000038571	1,00000000000003	1,000000673204	2,094397217336	6,28318953706	0,000000000000
1,60000	0,99999999999983	91,673648291	0,999573398624	1,029206519314	2,186123999284	6,46669528022	0,000000000000
1,70000	0,99999999999981	97,403570017	0,991663135395	1,128857385926	2,496971959446	7,09282014117	0,000000000000
1,80000	0,99999999999978	103,133147968	0,973844677175	1,227214754692	2,795927351807	7,71081771545	0,000000000000
1,90000	0,99999999999975	108,862783215	0,946295561548	1,323302815033	3,074692764833	8,31455680438	0,000000000000

2,00000	0,999999999972	114,592361166	0,909291600690	1,416159566671	3,326323045799	8,89799298195	0,000000000000
2,10000	0,999999999969	120,322111004	0,863200784151	1,504860779087	3,545707442493	9,45531913653	0,000000000000
2,20000	0,999999999965	126,051688956	0,808486399196	1,588514861612	3,729816727665	9,98093323873	0,000000000000
2,30000	0,999999999961	131,781553386	0,745690553939	1,666292426637	3,877855983600	10,46962409253	0,000000000000
2,40000	0,999999999954	137,511131337	0,675446957743	1,737408575559	3,991125412996	10,91646003453	0,000000000000
2,50000	0,999999999945	143,240594696	0,598456121131	1,801155584839	4,072807657038	11,31699430661	0,000000000000
2,60000	0,999999999931	148,970172647	0,515484233965	1,856899063237	4,127525764917	11,66724091105	0,000000000000
2,70000	0,999999999905	154,699807894	0,427360894648	1,904081116812	4,160810341667	11,96369449682	0,000000000000
2,80000	0,999999999857	160,429385844	0,334968363439	1,942229375234	4,178507218276	12,20338707361	0,000000000000
2,90000	0,999999999736	166,159250273	0,239224084249	1,970964385333	4,186167266474	12,38393446684	0,000000000000
3,00000	0,999999999283	171,888828222	0,141094268237	1,989996165425	4,188476853212	12,50351466784	0,000000000000
3,10000	0,999999991937	177,618406160	0,041554684937	1,999136231092	4,188787861907	12,56094339403	0,000000000000
3,11000	0,999999986036	178,191363949	0,031561411432	1,999501814624	4,188789425610	12,56324042309	0,000000000000
3,12000	0,999999970113	178,764321732	0,021564981812	1,999767448809	4,188790035338	12,56490945187	0,000000000000
3,13000	0,999999896157	179,337279496	0,011566395711	1,999933107086	4,188790191219	12,56595031346	0,000000000000
3,14000	0,999994340942	179,910236852	0,001566652981	1,999998772904	4,188790205446	12,566362290379	0,000000000000
3,14100	0,999956743324	179,967531735	0,000566653592	1,999998395972	4,188790205539	12,56636960577	0,000000000000
3,141561	0,565470220805	179,999535315	0,000005653622	2,00000000168	4,188790205942	12,56637061443	0,000000000000
3,141562	0,358681903791	179,999562371	0,000004653622	2,000000000176	4,188790205959	12,56637061446	0,000000000000
3,141563	-0,040329346506	179,999572883	0,000003653622	2,000000000183	4,188790205980	12,56637061448	0,000000000000
3,141564	-0,971952872072	179,999548140	0,000002653622	2,000000000191	4,188790206008	12,56637061451	-0,000000000033
3,141565	-4,087005884190	179,999423283	0,000001653622	2,000000000200	4,188790206049	12,56637061452	-0,000000164618

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

Таблица 2

Энергетический расчет растекания напугзырька с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$ и $d_e = 24$ нм при $\sigma = 0,07$ Н/м по подложкам (Г), (Ф) и (Нх)

№ п.п	$-\beta \cdot 10^{-11}$	$b, \text{ м}$	$P_{\text{вн}}^{\text{в}} / \text{Н/м}^2$	$P_1/P_2 = b_2/b_1$	V/b^3	$V_1, V_2 = V_1(P_1/P_2) \text{ м}^3$	$\Delta V_{\text{св}} = V_n - V_{(n-1)} \text{ м}^3$	$P_{\Delta V_{\text{св}}} \text{ Дж}$	$\Sigma P_{\Delta V_{\text{св}}} \text{ Дж}$	Π/b^2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	2,00	$1,195229 \cdot 10^{-8}$	11713240		$4,188790 \rightarrow$	$7,152231 \cdot 10^{-24}$				$12,566371$
2	2,000001	$1,195229 \cdot 10^{-8}$	11713237	1,000000	$4,188788 \leftarrow$	$7,152233 \cdot 10^{-24}$	$1,78806 \cdot 10^{-30}$	$2,09439 \cdot 10^{-23}$	$2,09439 \cdot 10^{-23}$	$12,561270$
3	2,0001	$1,195258 \cdot 10^{-8}$	11712948	1,000025	$4,188581 \leftarrow$	$7,152410 \cdot 10^{-24}$	$1,77016 \cdot 10^{-28}$	$2,07337 \cdot 10^{-21}$	$2,09432 \cdot 10^{-21}$	$12,515145$
4	2,01	$1,198213 \cdot 10^{-8}$	11684066	1,002497	$4,167950 \leftarrow$	$7,170090 \cdot 10^{-24}$	$1,76795 \cdot 10^{-26}$	$2,06568 \cdot 10^{-19}$	$2,08663 \cdot 10^{-19}$	$12,047538$
5	2,05	$1,210077 \cdot 10^{-8}$	11569514	1,012423	$4,086625 \leftarrow$	$7,241082 \cdot 10^{-24}$	$7,09927 \cdot 10^{-26}$	$8,21351 \cdot 10^{-19}$	$1,03001 \cdot 10^{-18}$	$11,396472$
6	2,1	$1,224745 \cdot 10^{-8}$	11430952	1,024695	$3,989324 \leftarrow$	$7,328856 \cdot 10^{-24}$	$8,77739 \cdot 10^{-26}$	$1,00334 \cdot 10^{-18}$	$2,03335 \cdot 10^{-18}$	$10,908648$
7	2,2	$1,253566 \cdot 10^{-8}$	11168136	1,048809	$3,807991 \leftarrow$	$7,501323 \cdot 10^{-24}$	$1,72467 \cdot 10^{-25}$	$1,92614 \cdot 10^{-18}$	$3,95949 \cdot 10^{-18}$	$10,229160$
8	2,45	$1,322876 \cdot 10^{-8}$	10583005	1,106797	$3,419421 \leftarrow$	$7,916069 \cdot 10^{-24}$	$4,14746 \cdot 10^{-25}$	$4,38926 \cdot 10^{-18}$	$8,34875 \cdot 10^{-18}$	$9,127549$
8	2,45	$1,322876 \cdot 10^{-8}$	10583005	1,106797	$3,419421 \leftarrow$	$7,916069 \cdot 10^{-24}$	$4,14746 \cdot 10^{-25}$	$4,38926 \cdot 10^{-18}$	$8,34875 \cdot 10^{-18}$	$9,127549$
9	2,6	$1,362770 \cdot 10^{-8}$	10273191	1,140175	$3,222146 \leftarrow$	$8,154798 \cdot 10^{-24}$	$2,38729 \cdot 10^{-25}$	$2,45251 \cdot 10^{-18}$	$1,08013 \cdot 10^{-17}$	$8,651491$
10	3,0	$1,463850 \cdot 10^{-8}$	9563821	1,224745	$2,792527 \leftarrow$	$8,759659 \cdot 10^{-24}$	$6,04860 \cdot 10^{-25}$	$5,78477 \cdot 10^{-18}$	$1,65860 \cdot 10^{-17}$	$7,703723$
11	3,6	$1,603567 \cdot 10^{-8}$	8730534	1,341641	$2,327106 \leftarrow$	$9,595725 \cdot 10^{-24}$	$8,36067 \cdot 10^{-25}$	$7,29931 \cdot 10^{-18}$	$2,38853 \cdot 10^{-17}$	$6,749547$
12	4,2	$1,732051 \cdot 10^{-8}$	8082904	1,449138	$1,994662 \leftarrow$	$1,036457 \cdot 10^{-23}$	$7,68843 \cdot 10^{-25}$	$6,21448 \cdot 10^{-18}$	$3,00998 \cdot 10^{-17}$	$6,083541$
13	5,0	$1,889822 \cdot 10^{-8}$	7408104	1,581139	$1,675516 \leftarrow$	$1,130867 \cdot 10^{-23}$	$9,44103 \cdot 10^{-25}$	$6,99401 \cdot 10^{-18}$	$3,70938 \cdot 10^{-17}$	$5,439929$
14	6,0	$2,070197 \cdot 10^{-8}$	6762642	1,732051	$1,396263 \leftarrow$	$1,238803 \cdot 10^{-23}$	$1,07936 \cdot 10^{-24}$	$7,29931 \cdot 10^{-18}$	$4,43931 \cdot 10^{-17}$	$4,859327$
15	8,0	$2,390457 \cdot 10^{-8}$	5856620	2,000000	$1,047198 \leftarrow$	$1,430446 \cdot 10^{-23}$	$1,91643 \cdot 10^{-24}$	$1,12238 \cdot 10^{-17}$	$5,56170 \cdot 10^{-17}$	$4,098324$

Примечание. Расчет размещен в табл. 2 и 3.

Таблица 3

Энергетический расчет растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$ и $de = 24$ нм при $\sigma = 0,07$ Н/м по подложкам (I), (Ф) и (Нх)

N_0 и/и	Π , м ²	$\Delta\Pi$, м ²	$\sigma\Delta\Pi$, Дж	$\Sigma\sigma\Delta\Pi$, Дж	x/b	a , м	$\Pi_a = (\pi a^2)/4$ м ²	$\Delta\Pi_a$, м ²	$\sigma\Delta\Pi_a$, Дж	$\Sigma\sigma\Delta\Pi_a$, Дж	θ°
1	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Нисходящая ветвь NC											
1	$1,79520 \cdot 10^{-15}$				0,000005	$1,11243 \cdot 10^{-13}$	$9,71928 \cdot 10^{-27}$				$4,3763 \cdot 10^{-4}$
2	$1,79447 \cdot 10^{-15}$	$-7,27779 \cdot 10^{-19}$	$-5,09445 \cdot 10^{-20}$	$-5,09445 \cdot 10^{-20}$	0,040224	$9,61546 \cdot 10^{-10}$	$7,26156 \cdot 10^{-19}$	$7,26156 \cdot 10^{-19}$	$5,08309 \cdot 10^{-20}$	$5,08309 \cdot 10^{-20}$	2,31
3	$1,78797 \cdot 10^{-15}$	$-6,50074 \cdot 10^{-18}$	$-4,55052 \cdot 10^{-19}$	$-5,05996 \cdot 10^{-19}$	0,127339	$3,04407 \cdot 10^{-9}$	$7,27777 \cdot 10^{-18}$	$6,55162 \cdot 10^{-18}$	$4,58613 \cdot 10^{-19}$	$5,09444 \cdot 10^{-19}$	7,32
4	$1,72968 \cdot 10^{-15}$	$-5,82850 \cdot 10^{-17}$	$-4,07995 \cdot 10^{-18}$	$-4,58594 \cdot 10^{-18}$	0,397885	$9,53503 \cdot 10^{-9}$	$7,14058 \cdot 10^{-17}$	$6,41281 \cdot 10^{-17}$	$4,48897 \cdot 10^{-18}$	$4,99841 \cdot 10^{-18}$	23,45
5	$1,66877 \cdot 10^{-15}$	$-6,09131 \cdot 10^{-17}$	$-4,26392 \cdot 10^{-18}$	$-8,84986 \cdot 10^{-18}$	0,581127	$1,40642 \cdot 10^{-8}$	$1,55353 \cdot 10^{-16}$	$8,39467 \cdot 10^{-17}$	$5,87627 \cdot 10^{-18}$	$1,08747 \cdot 10^{-17}$	35,53
6	$1,63630 \cdot 10^{-15}$	$-3,24720 \cdot 10^{-17}$	$-2,27304 \cdot 10^{-18}$	$-1,11229 \cdot 10^{-17}$	0,676791	$1,65779 \cdot 10^{-8}$	$2,15849 \cdot 10^{-16}$	$6,04965 \cdot 10^{-17}$	$4,23476 \cdot 10^{-18}$	$1,51094 \cdot 10^{-17}$	42,59
7	$1,60744 \cdot 10^{-15}$	$-2,88578 \cdot 10^{-17}$	$-2,02005 \cdot 10^{-18}$	$-1,31429 \cdot 10^{-17}$	0,778195	$1,95104 \cdot 10^{-8}$	$2,98966 \cdot 10^{-16}$	$8,31167 \cdot 10^{-17}$	$5,81817 \cdot 10^{-18}$	$2,09276 \cdot 10^{-17}$	51,10
8	$1,59732 \cdot 10^{-15}$	$-1,01182 \cdot 10^{-17}$	$-7,08277 \cdot 10^{-19}$	$-1,38512 \cdot 10^{-17}$	0,891663	$2,35912 \cdot 10^{-8}$	$4,37108 \cdot 10^{-16}$	$1,38143 \cdot 10^{-16}$	$9,66998 \cdot 10^{-18}$	$3,05976 \cdot 10^{-17}$	63,08
Восходящая ветвь C'F											
8	$1,59732 \cdot 10^{-15}$				0,891663	$2,35912 \cdot 10^{-8}$	$4,37108 \cdot 10^{-16}$				63,08
9	$1,60671 \cdot 10^{-15}$	$9,38440 \cdot 10^{-18}$	$6,56908 \cdot 10^{-19}$	$6,56908 \cdot 10^{-19}$	0,926074	$2,52405 \cdot 10^{-8}$	$5,00364 \cdot 10^{-16}$	$6,32559 \cdot 10^{-17}$	$4,42792 \cdot 10^{-18}$	$3,50255 \cdot 10^{-17}$	67,85
10	$1,65080 \cdot 10^{-15}$	$4,40923 \cdot 10^{-17}$	$3,08646 \cdot 10^{-18}$	$3,74337 \cdot 10^{-18}$	0,974079	$2,85181 \cdot 10^{-8}$	$6,38750 \cdot 10^{-16}$	$1,38386 \cdot 10^{-16}$	$9,68703 \cdot 10^{-18}$	$4,47125 \cdot 10^{-17}$	76,93
11	$1,73560 \cdot 10^{-15}$	$8,48000 \cdot 10^{-17}$	$5,93600 \cdot 10^{-18}$	$9,67937 \cdot 10^{-18}$	0,997131	$3,19793 \cdot 10^{-8}$	$8,03209 \cdot 10^{-16}$	$1,64457 \cdot 10^{-16}$	$1,15121 \cdot 10^{-17}$	$5,62246 \cdot 10^{-17}$	85,74
12	$1,82506 \cdot 10^{-15}$	$8,94646 \cdot 10^{-17}$	$6,26252 \cdot 10^{-18}$	$1,59419 \cdot 10^{-17}$	0,999281	$3,46161 \cdot 10^{-8}$	$9,41122 \cdot 10^{-16}$	$1,37913 \cdot 10^{-16}$	$9,65393 \cdot 10^{-18}$	$6,58786 \cdot 10^{-17}$	91,82
13	$1,94283 \cdot 10^{-15}$	$1,17769 \cdot 10^{-16}$	$8,24385 \cdot 10^{-18}$	$2,41857 \cdot 10^{-17}$	0,990701	$3,74450 \cdot 10^{-8}$	$1,10123 \cdot 10^{-15}$	$1,60104 \cdot 10^{-16}$	$1,12073 \cdot 10^{-17}$	$7,70859 \cdot 10^{-17}$	97,71
14	$2,08257 \cdot 10^{-15}$	$1,39737 \cdot 10^{-16}$	$9,78159 \cdot 10^{-18}$	$3,39673 \cdot 10^{-17}$	0,972735	$4,02751 \cdot 10^{-8}$	$1,27398 \cdot 10^{-15}$	$1,72752 \cdot 10^{-16}$	$1,20926 \cdot 10^{-17}$	$8,91785 \cdot 10^{-17}$	103,11
15	$2,34190 \cdot 10^{-15}$	$2,59331 \cdot 10^{-16}$	$1,81531 \cdot 10^{-17}$	$5,21205 \cdot 10^{-17}$	0,936899	$4,47923 \cdot 10^{-8}$	$1,57579 \cdot 10^{-15}$	$3,01807 \cdot 10^{-16}$	$2,11265 \cdot 10^{-17}$	$1,10305 \cdot 10^{-16}$	110,36

Примечание. Расчет размещен в таблицах 2 и 3.

Следующим шагом в расчете является точка 2 на рис. 2 или вторая строка в табл. 2, 3 и 4, когда растекающийся пузырек принял форму $\beta_2 = -2,000001 \cdot 10^{-11}$. При этом объем V_2 пузырька вычисляются на основе закона Бойля-Мариотта (Б-М) по соотношению

$$V_2 = (P_1/P_2) \cdot V_1. \quad (6)$$

Правомерность применения закона Б-М при $P_k = 11713240 \text{ Н/м}^2$ (117 атм.) основывается на экспериментальных данных, полученных французским физиком Э. Амага в 70-х годах XIX столетия [12, с. 20–21; 13, с. 203–207].

Э. Амага приравнял константу в законе Б-М к единице, т.е. $P \cdot V = 1,0000$ при давлении $P = 1$ атм, а обнаруженное в эксперименте несоответствие закону, например, для азота при P , равном 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_2 , a_2 , φ_2 и θ_2 соответствующие рассчитанному V_2 , следует величину V_2 перевести в безразмерный вид (см. стрелки между графами 7 и 6 во второй строке табл. 2), поделив ее на $(b_2)^3$, и обратиться к ТБА, соответствующей β_2 . По этой таблице интерполированием следует найти уровень, соответствующий $V_2/(b_2)^3$, и для него также интерполированием определить соответствующие значения $\Pi_2/(b_2)^2$; x_2/b_2 и φ_2 . Затем, переведа их в размерный вид (кроме φ_2 , поместить полученные Π_2 и a_2 во вторую строку табл. 3, в графы 12 и 17, а θ_2 – в графу 22. Это – второй шаг расчета.

Аналогичным образом рассчитываются параметры третьей строки табл. 2 и 3, по данным которой наносят точки 3 на рис. 2, и т.д.

В графе 8 приведены приращения объема ΔV расширяющегося газа в пузырьке при его растекании. Они используются при определении элементарной $P_k \cdot \Delta V$ работы расширения (графа 9) и ее кумулятивного значения $\sum P_k \cdot \Delta V$ (графа 10).

В графе 13 приведены значения $\Delta\Pi$, характеризующие сокращение криволинейной поверхности пузырька на начальном этапе растекания. В графе 14 указаны значения выделяющейся при этом энергии $\sigma \cdot \Delta\Pi$, а в графе 15 – ее кумулятивные значения $\sum \sigma \cdot \Delta\Pi$.

В графе 18 содержится растущая площадь $\Pi_a = \pi \cdot a^2/4$, а ее приращение $\Delta\Pi_a$ – в графе 19.

В графах 20 и 21 приведены потребляемая энергия $\sigma \cdot \Delta\Pi_a$ и ее кумулятивные значения $\Sigma\sigma \cdot \Delta\Pi_a$ соответственно.

На этом расчет параметров растекающегося нанопузырька и заполнение граф первой строки табл. 2 и 3 завершается.

Остальные строки заполняются аналогичным образом.

Выводы

1. Разработана методика расчета кривых растекания нанопузырьков с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$, экваториальным диаметром $d_e = 24$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м. Расчеты пока могут быть произведены только на основе результатов высокоточного численного решения уравнения Лапласа.

2. При расчете кривых растекания необходимо использовать 10 непрерывно изменяющихся параметров растекающегося нанопузырька: β , b , P_k , Π , V , a , Π_a , ΔV , $\Delta\Pi$ и $\Delta\Pi_a$. Из этого следует, что кривые растекания нанопузырьков не могут не быть информативными и отражают присущие пузырькам свойства.

3. Показана роль капиллярного давления P_k газа в нанопузырьке – фактора интенсивности процесса растекания

4. Установлено, что интенсивность растекания нанопузырька с растеканием ослабевает. Одной из причин этого является падение P_k с растеканием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nanobubbles exist, and are more stable than previously thought* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.physorg.com/news94728858.html>. – (Дата обращения: 24.01.2016).

2. *Нанопузырьки изучают с помощью микрожидкостных чипов* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://NanoNewsNet.ru/news...nanopuzyrki...s...mikroflyuidnykh...> – (Дата обращения: 24.01.2016).

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

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

5. *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. Часть 1. Прилипанию нанопузырьков способствует их растекание // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – № 9. – С. 52–61.

6. *Мелик-Гайказян В. И., Долженков Д. В., Емельянова Н. П., Юшина Т. И.* Нанопузырьки и механизм их феноменальной флотоактивности и селективности действия. Часть 2. Энергетический расчет возможности перехода $A \rightarrow M$ на примере милли-, микро- и нанопузырьков // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – № 12. – С. 101–113.

7. Кабанов Б. Н., Фрумкин А. Н. Величина пузырьков газа, выделяющихся при электролизе // Журнал физической химии. — 1933. — т. 4. — вып. 5. — С. 538–548.

8. Мелик-Гайказян В. И., Титов В. С., Емельянова Н. П., Долженков Д. В. Фрактальные свойства нанопузырьков — основа их феноменальной флотоактивности / X Конгресс обогатителей стран СНГ: сборник материалов. — М.: МИСиС, 2015. — т. 1. — С. 176–187.

9. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / пер. с англ. — М.: Институт компьютерных исследований, 2002. — 656 с.

10. 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. — 140 p.

11. Мелик-Гайказян В. И., Емельянова Н. П., Юшина Т. И. Методы решения задач теории и практики флотации: учебное пособие для вузов. М.: Изд-во «Горная книга», 2013. — 363 с.

12. Раковский А. В. Курс физической химии. М.: Гостехиздат, 1939. — 544 с.

13. Андреев Н. Н., Ржевский С. Н., Горелик Г. С.; под ред. Папалекси Н. Д. Курс физики: учебное пособие для вузов: в 2 т. — М.-Л.: ОГИЗ, 1948. —Т. 1. — 600 с. **ГИАБ**

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. 8, pp. 306–318.

UDC 622.765

V.I. Melik-Gaykazyan, N.P. Emel'yanova, T.I. Yushina
THE CALCULATION OF SPREADING CURVES
OF NANOBUBBLES ON PARTICLE SURFACE
WITH DIFFERENT WETTABILITY
PART 1. CALCULATION OF PARAMETERS
OF SPREADING CURVES OF NANOBUBBLES

Curves of spreading (CS) nanobubbles characterize the changes that occur with parameters bubbles during their spontaneous spreading on a hard substrate. The principle of calculation of CS is explained by a numerical example. The calculation of CS is possible only on the basis of the results of the numerical solution of the Laplace equation or tables type Tables of Bashforth and Adams (TBA). It is necessary to apply twelve-digit tables TBA because of the small size of nanobubbles. And subsequent calculations should be carried out with the not less number of significant figures. Curves CS show that nanobubbles have the energy ability to their spontaneous spreading, resulting in increasing floatability particles and reducing the consumption of float reagents. It is proved by the practice of application of the earliest

froth flotation processes, conducted without any reagent capable of altering the wettability of the surface of the particles. These reagents had not yet been opened at that time. Research on spontaneous spreading of nanobubbles with a view to its practical application will allow to promote the effectiveness and efficiency of the froth flotation processes.

Key words: curves of spreading nanobubbles, the principle of the calculation curves of spreading, nonreagent increasing floatability particles, the use of tables Bashforth and Adams.

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. *Nanobubbles exist, and are more stable than previously thought*, available at: <http://www.physorg.com/news94728858.html> (accessed 24.01.2016).

2. *Nanopuzyr'ki izuchayut s pomoshch'yu mikrozhidkostnykh chipov* (Nanobubbles studied using a microfluidic.chips), available at: <http://NanoNewsNet.ru/news...nanopuzyrki...s...mikroflyuidnykh...> (accessed 24.01.2016).

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

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

5. 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.

6. Melik-Gaykazyan V.I., Dolzhenkov D.V., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2014, no 12, pp. 101–113.

7. Kabanov B. N., Frumkin A. N. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1933. t. 4. vyp. 5, pp. 538–548.

8. Melik-Gaykazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N. P., Dolzhenkov D.V. *X Kongress obogatiteley stran SNG: sbornik materialov* (X CIS Congress of the Mineral Processing Engineers: collection of materials), Moscow, MISiS, 2015, vol. 1, pp. 176–187.

9. Mandel'brot B. *Fraktal'naya geometriya prirody*, per. s angl. (The fractal geometry of nature, English–Russian translation), Moscow, Institut komp'yuternykh issledovaniy, 2002, 656 p.

10. 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. 140 p.

11. Melik-Gaykazyan V.I., Emel'yanova N. P., Yushina T.I. *Metody resheniya zadach teorii i praktiki flotatsii: uchebnoe posobie dlya vuzov* (Methods for solving problems in the theory and practice of flotation, Higher educational aid), Moscow, Izd-vo «Gornaya kniga», 2013, 363 p.

12. Rakovskiy A. V. *Kurs fizicheskoy khimii* (Kurs Physical Chemistry), Moscow, Goskhtizdat, 1939, 544 p.

13. Andreev N. N., Rzhavskiy S. N., Gorelik G. S. *Kurs fiziki: uchebnoe posobie dlya vtuzov*, t. 1 (Physics course, Higher educational aid, vol. 1), Moscow-Leningrad, OGIZ, 1948, 600 p.