

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

### Часть 5. Кривые растекания нанопузырьков на поверхности с различной смачиваемостью<sup>1</sup>

© 2017 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 24.11.16 г., доработана 02.12.16 г., подписана в печать 15.02.17 г.*

Для повышения точности полученных результатов сравниваются два метода исследования процессов смачивания и растекания на твердой подложке. В первом методе используются капли жидкости, а во втором – пузырьки. При растекании формы капель и пузырьков изменяются, и это количественно может быть оценено только посредством уравнения Лапласа, но применяется уравнение только в случае пузырьков (второй метод). Это исключает в случае первого метода контроль за чистотой поверхности растекающейся капли. Влияние микрозагрязнений на результаты рассматривается на основе прецизионных расчетов, проведенных для обоих методов. Рассчитаны кривые растекания нанопузырьков с начальными диаметрами 20 и 10 нм на подложках с различной смачиваемостью, причем смачиваемость оценивается не по числовой величине краевого угла, а по соответствующим ему легко реализуемым примерам таких подложек  $\Gamma$ ,  $\Phi$  и  $H_x$ , где  $x$  – доля поверхности под пузырьком, покрытая молекулами ионогенного собирателя: 0,8; 0,6; 0,4 и 0,2. Кривые растекания наглядно иллюстрируют диапазон возможного растекания нанопузырьков от предельного на подложке  $\Gamma$  до практически нулевого на подложке  $\Phi$ , а также источники энергетического обеспечения процесса растекания и причины их истощения. Информативность кривых растекания обусловлена тем, что при их расчете применяются более десяти параметров пузырька и подложки. При использовании реагентов активация процесса флотации может распространяться на пузырьки большего размера.

**Ключевые слова:** нанопузырьки, уравнение Лапласа, поверхностное натяжение, краевой угол, смачиваемость твердой поверхности, сферичность капель и пузырьков, кривые растекания, подложка с предельной гидрофобностью, подложка с предельной гидрофильностью, подложка с неполной смачиваемостью.

**Мелик-Гайказян В.И.** – докт. хим. наук, проф., рук-ль 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, сотр. лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ. E-mail: vi.mg@yandex.ru.

**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 5. Кривые растекания нанопузырьков на поверхности с различной смачиваемостью // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 11–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-11-22.

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

### The effect of capillary pressure in nanobubbles on their adherence to particles during froth flotation. Part 5. Curves of nanobubble spreading upon a surface with various wettability

For the purpose of improving the accuracy of obtained results, the paper compares two methods for studying wetting and spreading processes upon a solid substrate. The first method utilizes liquid droplets, and the second method utilizes bubbles. When spreading, the shape of droplets and bubbles changes, and this can be assessed quantitatively only by the Laplace equation, though the equation is applied only in the case of bubbles (the second method). For the first method, this excludes control over surface cleanliness of the spreading droplet. The effect of micropollution on the results is considered on the basis of precise calculations carried out for both methods. The paper calculates spreading curves for nanobubbles with initial diameters of 20 and 10 nm on substrates with different wettability, where the wettability is assessed not by the numerical value of the contact angle, but by easily realized samples of such

<sup>1</sup> Часть первая опубликована в [1], вторая – в [2], третья – в [3], четвертая – в [4].

substrates  $L$ ,  $\Phi$  and  $H_x$  corresponding to the contact angle, where  $x$  is the fraction of the surface under the bubble, covered with molecules of the ionogenic collector: 0,8; 0,6; 0,4, and 0,2. The spreading curves clearly illustrate the range of possible spreading of nanobubbles, from the limit spreading on the substrate  $L$  to practically zero spreading on the substrate  $\Phi$ , as well as energy sources of the spreading process and causes of their depletion. The informational value of spreading curves is preconditioned by the fact that more than ten parameters of the bubble and the substrate are used in their calculation. When using reagents, activation of the flotation process can spread to larger bubbles.

**Keywords:** nanobubbles, Laplace equation, surface tension, contact angle, wettability of solid surface, sphericity of droplets and bubbles, spreading curves, substrate with ultimate hydrophobicity, substrate with limit hydrophilicity, substrate with imperfect wettability.

**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. (Tech.), 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. E-mail: vi.mg@yandex.ru.

**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' 5. Krivye rastekaniya nanopuzyr'kov na poverkhnosti s razlichnoi smachivaemost'yu. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 11–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-11-22.

## 9. Смачивание и растекание

Оба явления тесно связаны между собой и служат темами многочисленных исследований. В одних для изучения смачивания и растекания по твердой подложке используются капли жидкости, а в других — пузырьки. Назовем их условно первым и вторым направлениями. Первому в Интернете посвящено значительно большее число статей с высоким индексом цитирования, причем в этих работах, например [5–10], обходятся без уравнения Лапласа, а также подчеркивается сферичность верхней поверхности используемых в них тонких капель жидкости. Рациональность этих трендов была проверена дополнительными расчетами (см. пп. 9.1; 9.2 и 9.3).

Рассмотрим поначалу смачивание. В обоих направлениях оно пока (см. п. 9.4) оценивается величиной краевого угла ( $\theta$ ), входящего в закон Юнга. На величину  $\theta$  может влиять гистерезис смачивания и, как мы считаем, обычно неконтролируемое, но всегда возможное небольшое понижение поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) на поверхности пузырька или капли. Покажем это.

### 9.1. Влияние понижения $\sigma$ на поверхности пузырька на величину краевого угла $\theta$

На рис. 1 приведены фотографии двух пузырьков водорода, сидящих рядом на поверхности поляризованной ртути [11, с. 15] в условиях чистоты, которая не достижима в обычных измерениях. Углы  $\theta$  у пузырьков равны  $62^\circ$  и  $92^\circ$ . Как объяснить разницу в  $30^\circ$  при полном отсутствии гистерезиса смачивания?

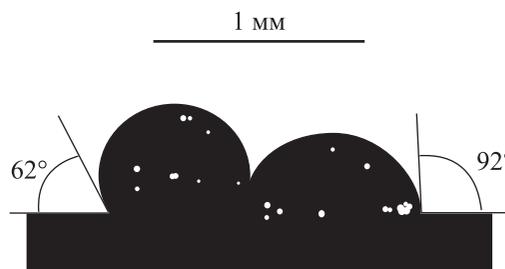
Однозначное решение вопроса возможно на основе расчета с применением уравнения Лапласа (1806 г.), преобразованного в 1855 г. по просьбе известного английского баллистика Ф. Башфорта знаменитым английским астрономом Дж.К. Адамсом для возможности его численного решения, т.е. получения таблиц типа таблиц Башфорта и Адамса (ТБА) [12]. С тех пор уравнение Лапласа обычно записывается [13–16] в таком преобразованном виде:

$$\frac{1}{\rho} + \frac{\sin\varphi}{x} = 2 + z\beta, \quad (1)$$

где

$$\beta = \delta g b^2 / \sigma. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) приняты следующие обозначения:  $x$  и  $z$  — координаты произвольной точки  $L$  на меридиональном контуре капли (пузырька);  $\varphi$  — угол между нормалью к контуру в т.  $L$  и осью симметрии капли;  $\rho$  — главный радиус кривизны



**Рис. 1.** Пузырьки водорода, сидящие на поверхности ртути с углами  $\theta$ , равными  $62^\circ$  и  $92^\circ$ . Закону Юнга отвечает угол в  $62^\circ$

контура капли в т.  $L$ ;  $\beta$  — коэффициент формы капли;  $\delta$  — разность между плотностями жидкости и газа;  $b$  — радиус кривизны в куполе формы;  $g$  — ускорение свободного падения.

Все многообразие симметричных капель и пузырьков было разделено Адамсом на две группы:

1) лежащие капли (sessile drops) и тождественные им по форме плененные пузырьки (captive bubbles), находящиеся в жидкости под горизонтальной поверхностью;

2) висячие капли (pendent drops) и тождественные им по форме сидячие пузырьки (sessile bubbles), например, изображенные на рис. 1.

Символом формы лежащих капель является  $+\beta$  (или  $\beta > 0$ ), висячих — коэффициент  $-\beta$  (или  $\beta < 0$ ). Символ сферы в терминологии Адамса есть  $\beta = 0$ .

Формы лежащих капель впервые были изображены при демонстрации результатов экспериментальной проверки уравнения Лапласа в [12, рис. 2] путем сопоставления меридиональных контуров пяти лежащих капель ртути, имеющих экваториальные диаметры от 4,018 до 7,823 мм, с контурами, рассчитанными по уравнению Лапласа для форм  $\beta$ , найденных для этих капель ртути. Совпадение оказалось полным.

Надо заметить, что формы лежащих и висячих капель сильно отличаются друг от друга, хотя описываются одним и тем же уравнением. Различны

и алгоритмы численного решения уравнения для этих форм, разработанные и описанные также Адамсом [12].

Теперь обратимся к решению задачи, иллюстрируемой рис. 1.

В расчетах использовались 12-значные таблицы типа ГБА.

Форма сидячего пузырька, расположенного на рис. 1 слева, примерно равна  $\beta = -1,5 \cdot 10^{-2}$ , а форму правого пузырька определим по результатам проводимого расчета. Допустим, что к поверхности пузырька мигрировала частица микрозагрязнения и несколько понизила  $\sigma$  на ней. В соответствии с уравнением (2) форма  $\beta$  пузырька несколько увеличится по модулю, а он растечется (см. табл. 1, графа 2, строка 8). Из табл. 1 следует, что понижение  $\sigma$  всего на 0,0009 Н/м привело к росту  $\theta$  на 30°!

Такое случалось и ранее. Исследователи получали углы  $\theta$ , величина которых очень зависела от крупности пузырьков, использованных для оценки смачиваемости подложки. Это противоречило закону Юнга. В качестве доказательства его ошибочности они привели фотографии пузырьков в своем сенсационном докладе на Международном конгрессе в Лондоне [17]. Исследователи, да и читатели, не подозревали, что различие в углах  $\theta$  обусловлено всего лишь неодинаковой величиной  $\sigma$  на поверхности их пузырьков.

Таблица 1

Расчет влияния понижения  $\sigma$  на поверхности пузырька водорода (см. рис. 1) на рост краевого угла  $\theta$

№ п/п	$-\beta \cdot 10^2$	$\sigma$ , Н/м	$\theta$ , град	$b$ , мм	$P_k$ , Н/м <sup>2</sup>	$V_M$ , мм <sup>3</sup>	$\Sigma P_k \Delta V_M$ , Дж	$P_M$ , мм <sup>2</sup>	$\Sigma \sigma \Delta P_M$ , Дж	$a$ , мм	$H$ , мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	<b>1,5</b>	<b>0,0730</b>	<b>62,0</b>	0,3343	436,8	0,1318	—	1,043	—	0,5905	0,4959
2	1,5001	0,0729999	62,006	0,3343	436,8	0,1318	$1,948 \cdot 10^{-12}$	1,043	$2,756 \cdot 10^{-13}$	0,5906	0,4959
3	1,51	0,072993	62,583	0,3354	435,3	0,1322	$1,938 \cdot 10^{-10}$	1,044	$3,014 \cdot 10^{-11}$	0,5957	0,4945
4	1,6	0,072925	67,174	0,3451	422,7	0,1361	$1,856 \cdot 10^{-9}$	1,050	$4,91 \cdot 10^{-10}$	0,6367	0,4834
5	1,7	0,07285	71,329	0,3555	409,9	0,1404	$3,547 \cdot 10^{-9}$	1,060	$1,237 \cdot 10^{-9}$	0,6749	0,4737
6	2,0	0,07263	80,273	0,3850	377,3	0,1525	$7,838 \cdot 10^{-9}$	1,102	$4,241 \cdot 10^{-9}$	0,7612	0,4544
7	2,5	0,07225	89,634	0,4293	336,6	0,1710	$1,320 \cdot 10^{-8}$	1,180	$9,939 \cdot 10^{-9}$	0,8622	0,4365
8	<b>2,7</b>	<b>0,07210</b>	<b>92,310</b>	0,4457	323,5	0,1779	$1,492 \cdot 10^{-8}$	1,213	$1,225 \cdot 10^{-8}$	0,8951	0,4319
9	3,0	0,07188	95,814	0,4691	306,5	0,1878	$1,717 \cdot 10^{-8}$	1,260	$1,564 \cdot 10^{-8}$	0,9377	0,4262

Примечание. 1. Параметры пузырька, расположенного на рис. 1 слева:  $P_k$  — капиллярное давление;  $V_M$  — объем пузырька;  $\Sigma P_k \Delta V_M$  — работа расширения газа в растекающемся пузырьке;  $P_M$  — площадь боковой поверхности;  $\Sigma \sigma \Delta P_M$  — работа, потребляемая при растекании;  $a$  — диаметр периметра основания;  $H$  — высота.

2. Допускается, что начальное поверхностное натяжение  $\sigma_0 = 0,0730$  Н/м понижается из-за микрозагрязнений, достигающих поверхности пузырька.

3. Результат расчета — понижение  $\sigma$  на 0,0009 Н/м привело к росту  $\theta$  на 30°!

Если в случае рис. 1 создать в ячейке разрежение, то левый пузырек, расширяясь, сохранит свой угол  $\theta$ , поскольку он соответствует чистой поверхности и закону Юнга. Угол же у правого пузырька с раздуванием станет уменьшаться, так как с ростом объема увеличивается площадь его поверхности, уменьшается адсорбция микрозагрязнений и повышается  $\sigma$ . Отсюда выводы:

1) неконтролируемое небольшое понижение  $\sigma$  на поверхности пузырька может заметно повысить величину  $\theta$  (см. табл. 1);

2) применение уравнения Лапласа и ТБА позволило объяснить причину кажущегося нарушения закона Юнга, рассчитать процесс растекания пузырька, указать источники энергетического обеспечения этого процесса и проследить последовательное изменение параметров пузырька при его растекании с учетом действия гравитационного поля Земли, которое уравнение учитывает;

3) во втором направлении (см. п. 9) вряд ли можно обойтись без уравнения Лапласа и таблиц типа ТБА, которые не сложно предварительно рассчитать с необходимой контролируемой точностью по методу Адамса.

## 9.2. Влияние понижения $\sigma$ на поверхности капли воды на величину краевого угла $\theta$

Расчеты, проведенные с использованием таблиц типа ТБА, но с положительным  $\beta$ , показали, что снижение  $\sigma$  на поверхности капли воды всего

на 0,001 Н/м может заметно изменить ее параметры, например уменьшить величину  $\theta$  более чем на  $2^\circ$  (см. табл. 2). Поскольку загрязнения поверхности растекающейся капли никогда не исключены, то неизменность  $\sigma$  на ней всегда рационально контролировать. В противном случае у исследователя могут быть сомнения в точности получаемых им результатов. Вопрос лишь в том, возможен ли такой контроль в случае тонких плоских капель [5–10]. Использование уравнения Лапласа исключит такую неопределенность.

## 9.3. Пузырьки сферической формы в расчетах моделей пенной флотации

В простейшей статической модели пенной флотации между пузырьком и прилипшей частицей действуют три силы: капиллярные силы прилипания ( $F_1$ ) и отрыва ( $F_3$ ), а также гравитационная сила отрыва ( $q$ ) (см. рис. 2):

$$F_1 = F_3 + q. \quad (3)$$

Рассчитаем силы  $F_1$  и  $F_3$  для случая, когда пузырек сферичен и его диаметр равен  $2R$ , капиллярное давление, согласно закону Лапласа, составляет

$$P_k = 2\sigma/R, \quad (4)$$

а краевой угол  $\theta$  можно вычислить из соотношения

$$a/2 = R\sin\theta. \quad (5)$$

Таблица 2

Расчет влияния понижения  $\sigma$  на поверхности двух тонких капель воды на уменьшение краевого угла  $\theta$

№ п/п	$+\beta$	$\sigma$ , Н/м	$\theta$ , град	$b$ , мм	$V_M$ , мм <sup>3</sup>	$P_M$ , мм <sup>2</sup>	$a$ , мм	$\pi a^2/4$ , мм <sup>2</sup>	$H$ , мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	<b>11,0</b>	<b>0,0730</b>	<b>15,00</b>	9,052	2,058	14,98	4,332	14,74	0,2741
2	11,5	0,0728	14,78	9,243	—	15,13	4,354	14,89	0,2712
3	14,0	0,0725	13,78	10,177	—	15,84	4,461	15,63	0,2585
4	<b>17,0</b>	<b>0,0720</b>	<b>12,90</b>	11,176	—	16,57	4,566	16,37	0,2467
5	<b>11,0</b>	<b>0,0730</b>	<b>20,00</b>	9,052	5,467	24,13	5,465	23,45	0,4521
6	11,5	0,0728	19,71	9,243	—	24,36	5,493	23,70	0,4474
7	14,0	0,0725	18,41	10,177	—	25,48	5,628	24,88	0,4264
8	<b>17,0</b>	<b>0,0720</b>	<b>17,24</b>	11,176	—	26,66	5,760	26,06	0,4070

Примечание. 1. Параметры капли:  $V_M$  – объем;  $P_M$  – площадь криволинейной поверхности;  $\pi a^2/4$  – площадь контакта капли с подложкой;  $H$  – высота.  
2. Допускается, что начальное поверхностное натяжение  $\sigma_0 = 0,0730$  Н/м понижается из-за микрозагрязнений, достигающих поверхности капли.  
3. Результаты расчета – понижение  $\sigma$  на 0,001 Н/м привело к уменьшению  $\theta$  более чем на  $2^\circ$ .

Тогда

$$F_1 = \pi a \sigma \sin \theta = 2\pi R \sigma \sin^2 \theta, \quad (6)$$

а

$$F_3 = \frac{2\sigma}{R} \frac{\pi a^2}{4} = 2\pi R \sigma \sin^2 \theta, \quad (7)$$

т.е.

$$F_1 = F_3 \quad (8)$$

и для гравитационной силы  $q$ , выражающей вес частицы в воде, в уравнении (3) нет места.

Таким образом, допущение о сферичности пузырька автоматически переводит расчет в условия невесомости и делает его результаты для земных условий бесполезными.

Надо заметить, что в работах по флотации ранее часто допускали, что маленькие пузырьки сферичны лишь для того, чтобы легко было рассчитывать углы  $\theta$  у периметра контакта прилипших к пузырьку частиц. Возникает вопрос — могут ли результаты таких работ быть полезными для исследования явлений, происходящих в гравитационном поле? Это относится и к работам [5—9], авторы которых используют плоские капли с якобы сферической верхней поверхностью, наивно полагая, что в этом случае они исключают или минимизируют дейст-

вие гравитации. Отметим, что гравитация ощущается на форме даже нанопузырьков, размер которых много меньше толщины их [5—10] плоских капель.

#### 9.4. Расчет кривых растекания нанопузырьков на подложках с различной смачиваемостью

Самопроизвольное растекание нанопузырьков  $M$ , прилипших к твердой подложке, обусловлено высоким капиллярным давлением ( $P_k$ ) в пузырьках. При растекании кривизна поверхности пузырька монотонно падает, уменьшается и  $P_k$ . Из-за этого растут объем ( $V_M$ ) пузырька и диаметр ( $a$ ) его основания. Так формируется представление о первой кривой растекания, выражающей работу расширения газа в растекающемся пузырьке:  $\Sigma P_k \Delta V_M(a)$ .

Величина работы расширения зависит не от смачиваемости подложки, а от частоты использования мантисс  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ , через которые последовательно проходит контур растекающегося пузырька при расчете кривых растекания [4, п. 8.2].

Работа расширения газа в растекающемся пузырьке является одним из энергетических источников, питающих процесс растекания нанопузырька. При растекании изменяется также площадь криволинейной поверхности пузырька ( $P_M$ ) и площадь его контакта с подложкой ( $P_a$ ), зависящая от ее смачиваемости. К площадям  $P_M$  и  $P_a$  вернемся после рассмотрения способа выражения смачиваемости подложек.

Смачиваемость поверхности подложек рационально классифицировать не по числовой величине краевого угла  $\theta$  (см. п. 9), а по степени их обводненности, идентифицируя их с примерами подложек  $\Phi, \Gamma$  и  $H_x$ , рассмотренных ранее [3, п. 7; 18]. Поясним это.

Подложка  $\Phi$  предельно гидрофильна и соответствует случаю, когда под прилипшим к ней пузырьком  $M$  находится поляризованная поверхность ртути с прослойкой из молекул воды при потенциале  $\phi$ , близком к началу электролиза, когда пузырек еще может прилипнуть к ней точно, но растечься по ней не может, и потому флотация из-за этого практически невозможна. Величину  $\sigma$  на поверхности прослойки примем такой же, как и на поверхности пузырька  $M$ , хотя она должна быть несколько больше, чтобы вогнутая поверхность пузырька не «отсосала» воду из плоской прослойки под пузырьком. Термодинамические свойства

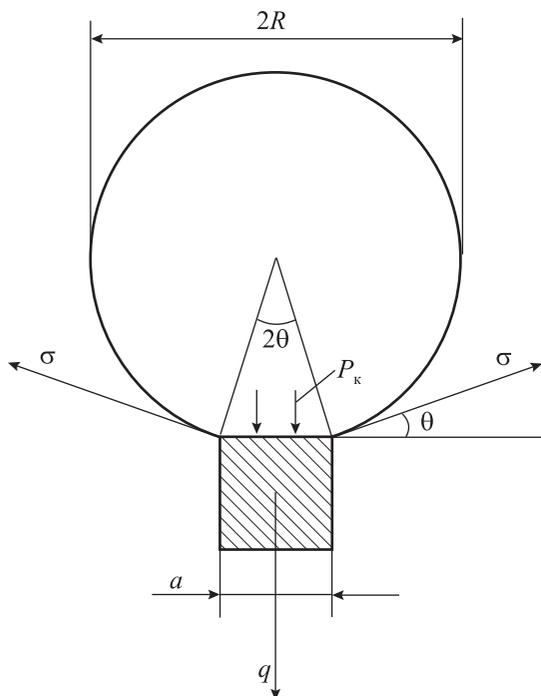


Рис. 2. Структурный элемент пенной флотации. Схема «частица–пузырек»

этой прослойки были рассмотрены А.Н. Фрумкиным [19, 20]. С простыми поясняющими схемами качественная сторона этой работы приведена в [11, с. 12–14].

Подложка  $\Gamma$  соответствует незаряженной поверхности ртути в электрокапиллярном максимуме ( $\epsilon = 0$ , где  $\epsilon$  — удельный заряд), поверхность предельно гидрофобна, и капля неполярной органической жидкости растекается по ней (между ртутью и водным раствором электролита) до угла  $\theta \rightarrow 180^\circ$  [18], знаменуя то, что эти фазы практически никак не взаимодействуют между собой. Это — экспериментальный факт. Поэтому при  $\epsilon = 0$  водной прослойки под прилипшим пузырьком  $M$  вообще нет. Если бы она была, то распалась бы на мелкие, не связанные между собой капельки воды. В связи с этим площадь  $P_a$  на подложке  $\Gamma$  в расчете энергии растекания учитывать не следует.

Расчеты показывают, что при растекании нанопузырька его криволинейная поверхность  $P_M$  поначалу сокращается, т.е.  $\Delta P_M$  имеет отрицательный знак. Уменьшение площади криволинейной

поверхности пузырька  $P_M$  на подложке  $\Gamma$  не компенсируется ростом  $\Delta P_a$ , поскольку площадь  $P_a$  не должна учитываться.

Таким образом, сокращение площади боковой поверхности нанопузырька является мощным источником энергии, питающим процесс его растекания по подложке  $\Gamma$  на начальном этапе. Далее растекание пузырька энергетически обеспечивается работой расширения газа в нем.

Подложка  $H_x$  обладает смачиваемостью, промежуточной между смачиваемостью подложек  $\Phi$  и  $\Gamma$ . При расчете поверхностной энергии пузырька учитываются площадь криволинейной поверхности  $P_M$  и доля площади  $P_a$ , пропорциональная  $(1 - x)$ .

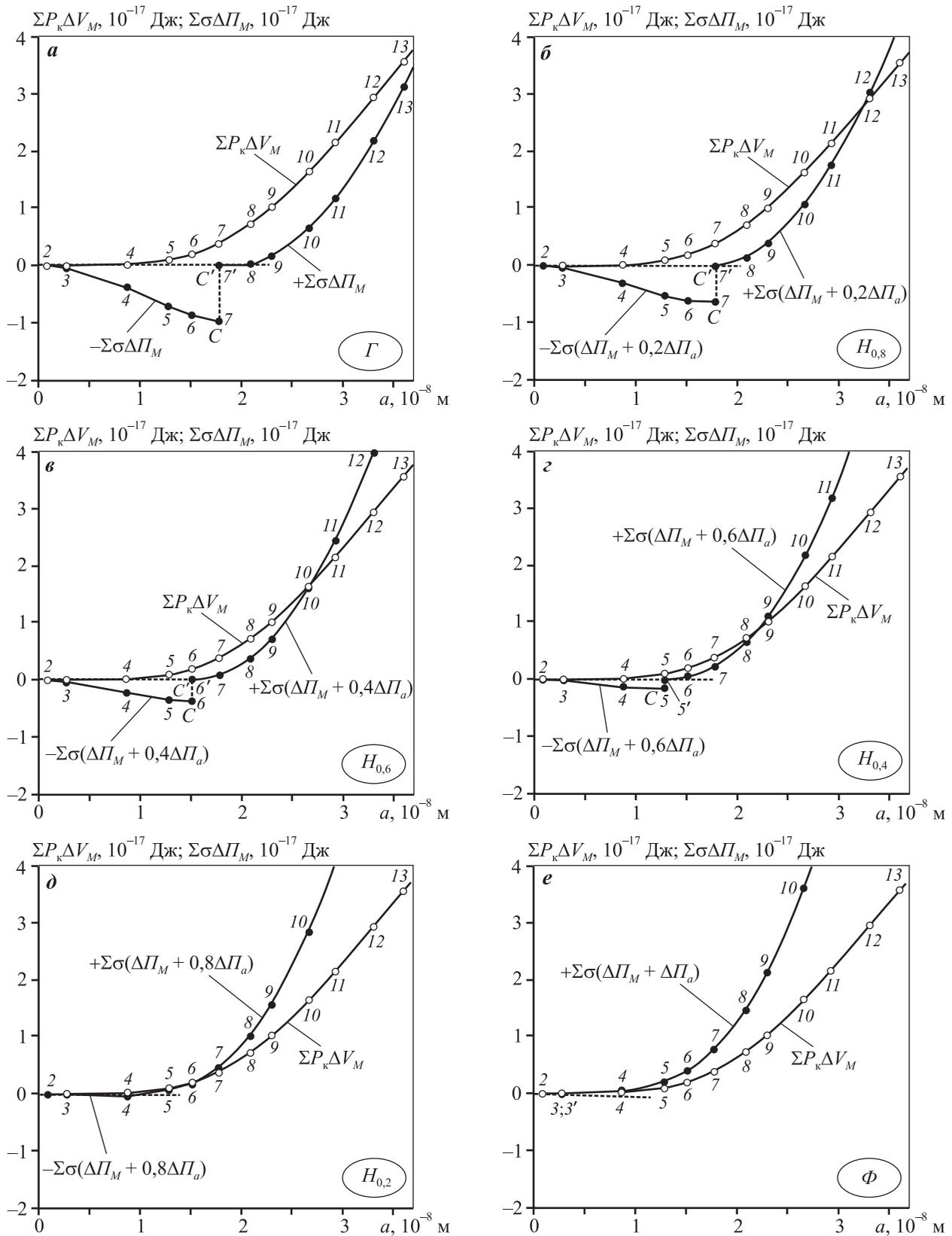
Подложки  $\Phi$  и  $\Gamma$  нужны для оценки возможности или невозможности отдельных допущений при разработке методики расчета кривой растекания на подложке  $H_x$  с неполной смачиваемостью. Заметим, что основная масса частиц, поступающих на флотацию для разделения, обладает именно поверхностью типа  $H_x$ .

Таблица 3

Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$  и  $d_e = 20$  нм при  $\sigma = 0,070$  Н/м по подложкам  $\Gamma$ ,  $\Phi$  и  $H_x$

№ п/п	$-\beta \cdot 10^{11}$	$a, 10^{-8}$ м	$\Sigma P_k \Delta V_M, 10^{-17}$ Дж	$\Sigma \sigma [\Delta P_M + (1 - x) \Delta P_a], 10^{-17}$ Дж						$K_a = a_n/a_1$	$K_\theta = \theta_n/\theta_1$	$\theta, \text{град}$
				$x = 1,0$	$x = 0,8$	$x = 0,6$	$x = 0,4$	$x = 0,2$	$x = 0$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1,40	$7,00 \cdot 10^{-6}$										$3,72 \cdot 10^{-4}$
2	1,400001	0,0860	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$-4,12 \cdot 10^{-3}$	$-3,31 \cdot 10^{-3}$	$-2,50 \cdot 10^{-3}$	$-1,68 \cdot 10^{-3}$	$-8,68 \cdot 10^{-4}$	$-5,45 \cdot 10^{-5}$	11800	6600	2,47
3	1,4001	0,2783	$2,09 \cdot 10^{-4}$	-0,0422	-0,0337	-0,0252	-0,01669	$-8,17 \cdot 10^{-3}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$	38100	21500	8,00
4	1,41	0,8697	0,0208	-0,3748	-0,2917	-0,2085	-0,1253	-0,0422	0,0411	119000	69100	25,68
5	1,45	1,2809	0,1023	-0,7010	-0,5206	-0,3402	-0,1598	0,0628	0,2011	175300	105000	39,00
6	1,5	1,5083	0,2009	-0,8566	-0,6064	-0,3563	0,0537	0,1862	0,3942	206400	125900	46,77
7	1,6	1,7744	0,3871	-0,9656	-0,6194	0,0830	0,2327	0,4613	0,7654	242800	150900	56,09
8	1,8	2,0871	0,7225	0,0317	0,1645	0,3803	0,6627	1,0241	1,4609	285600	180300	67,01
9	2,0	2,2992	1,0234	0,1709	0,4059	0,7240	1,1088	1,5724	2,1116	314600	199500	74,13
10	2,5	2,6639	1,6425	0,6528	1,0870	1,6041	2,1879	2,8506	3,5888	364600	229800	85,40
11	3,0	2,9239	2,1535	1,1745	1,7683	2,4452	3,1888	4,0112	4,9091	400100	249100	92,55
12	4,0	3,3062	2,9391	2,1813	3,0370	3,9758	4,9812	6,0655	7,2253	452500	273800	101,7
13	5,0	3,6014	3,5582	3,1221	4,2021	5,3650	6,5946	7,9031	9,2871	492900	289600	107,6
14	6,0	3,8389	4,0692	3,9834	5,2576	6,6149	8,0388	9,5416	11,120	525400	301200	111,9
15	8,0	4,2213	4,8549	5,5395	7,1526	8,8487	10,6120	12,4530	14,370	577700	317400	117,9
				$\Gamma$		$H_x$		$\Phi$				

Примечание. 1. Смачиваемость поверхности в графах 5 и 10 соответствует подложкам  $\Gamma$  и  $\Phi$ , а в графах 6–9 — подложкам  $H_x$ .  
2. Сплошная ступенчатая линия ограничивает область безусловного растекания пузырька по подложке, а пунктирная — область энергетически невозможного растекания (пояснения см. в тексте статьи).



**Рис. 3.** Кривые растекания нанопузырька с начальной формой  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$  и диаметром 20 нм по подложкам с различной смачиваемостью (указана в овалах в правом нижнем углу графиков) –  $\Gamma$  (а),  $H_{0,8}$  (б),  $H_{0,6}$  (в),  $H_{0,4}$  (г),  $H_{0,2}$  (д) и  $\Phi$  (е)

Буквами С и С' обозначены точки кажущегося «разрыва» кривой

В связи с изложенным и в зависимости от смачиваемости подложек вторая кривая растекания может быть представлена следующими соотношениями:

а) на предельно гидрофобной подложке  $\Gamma$

$$-\Sigma\sigma\Delta\Pi_M(a) \text{ и } +\Sigma\sigma\Delta\Pi_M(a);$$

б) на предельно гидрофильной подложке  $\Phi$

$$\Sigma\sigma[\Delta\Pi_M + \Delta\Pi_a](a);$$

в) на подложке с неполной смачиваемостью  $H_x$

$$\Sigma\sigma[\Delta\Pi_M + (1 - x)\Delta\Pi_a](a).$$

В табл. 3 приведены результаты расчета кривых растекания для пузырька диаметром 20 нм на подложках с различной смачиваемостью. Расчет проведен по методике [4, п. 8.2]. Внизу, в последней строке табл. 3 в овалах указан тип смачиваемости подложек. Ступенчатой сплошной линией ограничена область, в которой убыль энергии при растекании приведена со знаком минус. Это область безусловного растекания. А ступенчатой пунктирной линией, расположенной ниже, ограничена область энергий, в которой растекание невозможно,

поскольку необходимая для этого энергия у пузырька превышает энергию, получаемую в результате работы расширения газа в растекающемся пузырьке (см., например, графы 4 и 5, строки 14 и 15).

На рис. 3 приведены кривые растекания, построенные по данным табл. 3. Их две. Одна кривая:  $\Sigma P_K \Delta V_M(a)$  — показывает работу расширения газа в растекающемся пузырьке. Форма кривой и ее положение на всех графиках рис. 3 неизменны, и она является своеобразным репером, иллюстрирующим перемещение снизу вверх второй кривой растекания:  $\Sigma\sigma[\Delta\Pi_M + (1 - x)\Delta\Pi_a](a)$ , связанной с изменениями площади криволинейной поверхности ( $\Pi_M$ ) растекающегося пузырька и площади подложки ( $\Pi_a$ ) в зависимости от ее смачиваемости.

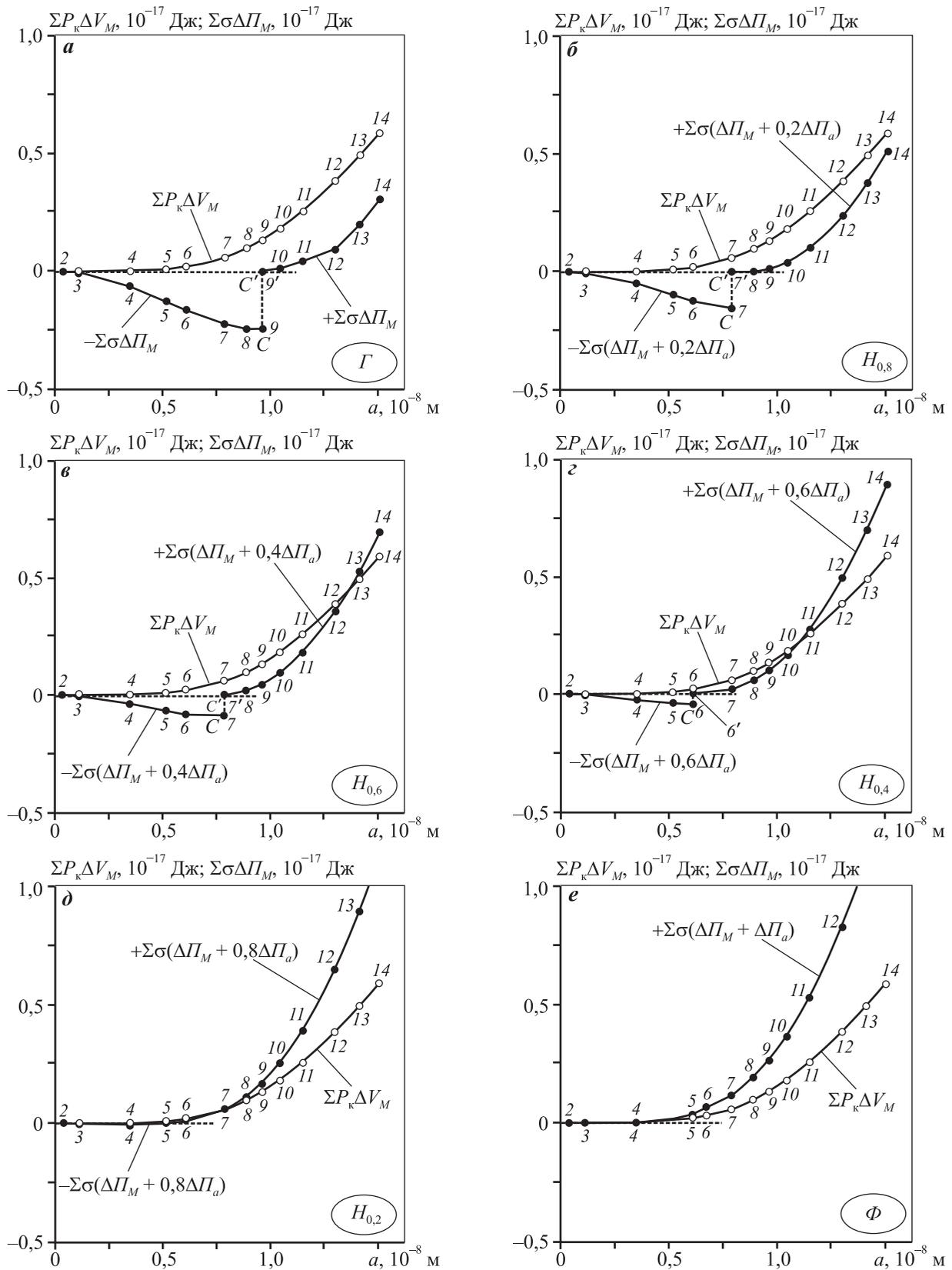
Вторая кривая в своей средней части как бы терпит «разрыв», поскольку площадь боковой поверхности пузырька перестает сокращаться ( $-\Delta\Pi_M$ ) и начинает расти ( $+\Delta\Pi_M$ ). Точка «разрыва» по мере гидрофилизации подложки также сдвигается влево, а «разрыв» уменьшается, поскольку гидрофилизация подложки увеличивает учитываемую в расчете площадь  $\Pi_a$  и ее прирост ( $+\Delta\Pi_a$ ) компенсирует поначалу частичную убыль ( $-\Delta\Pi_M$ ).

Таблица 4

**Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой  $\beta = -3,5 \cdot 10^{-12}$  и  $d_e = 10$  нм при  $\sigma = 0,070$  Н/м по подложкам  $\Gamma$ ,  $\Phi$  и  $H_x$**

№ п/п	$-\beta \cdot 10^{12}$	$a, 10^{-8}$ м	$\Sigma P_K \Delta V_M, 10^{-17}$ Дж	$\Sigma\sigma[\Delta\Pi_M + (1 - x)\Delta\Pi_a], 10^{-17}$ Дж						$K_a = a_n/a_1$	$K_\theta = \theta_n/\theta_1$	$\theta$ , град
				$x = 1,0$	$x = 0,8$	$x = 0,6$	$x = 0,4$	$x = 0,2$	$x = 0$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	3,50	$2,65 \cdot 10^{-6}$										$2,29 \cdot 10^{-4}$
2	3,500001	0,0349	$2,09 \cdot 10^{-7}$	$-6,72 \cdot 10^{-4}$	$-5,38 \cdot 10^{-4}$	$-4,04 \cdot 10^{-4}$	$-2,70 \cdot 10^{-4}$	$-1,37 \cdot 10^{-4}$	$-2,65 \cdot 10^{-6}$	13200	8700	2,00
3	3,5001	0,1109	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$-6,73 \cdot 10^{-3}$	$-4,84 \cdot 10^{-3}$	$-4,02 \cdot 10^{-3}$	$-2,67 \cdot 10^{-3}$	$-1,31 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-5}$	41800	27800	6,37
4	3,51	0,3478	$2,09 \cdot 10^{-3}$	-0,0624	-0,04853	-0,03577	-0,02247	-9,17·10 <sup>-3</sup>	$4,14 \cdot 10^{-3}$	131100	88600	20,32
5	3,55	0,5145	0,01037	-0,12510	-0,09546	-0,06689	-0,03779	$4,83 \cdot 10^{-4}$	0,02042	193900	134000	30,72
6	3,6	0,6074	0,02059	-0,16243	-0,12132	-0,08130	-0,04073	0,00900	0,04040	228900	160500	36,79
7	3,8	0,7872	0,05969	-0,22319	-0,15452	-0,08692	0,02195	0,05853	0,11750	296700	214000	49,07
8	4,0	0,8872	0,09681	-0,24142	$1,88 \cdot 10^{-4}$	0,01860	0,05897	0,11395	0,19134	334300	244600	56,09
9	4,2	0,9600	0,13215	-0,24404	0,01234	0,04553	0,10067	0,17043	0,26259	361800	266900	61,20
10	4,5	1,0435	0,18186	0,01057	0,04132	0,09292	0,16647	0,25465	0,36522	393300	292300	67,01
11	5,0	1,1496	0,25709	0,04535	0,10168	0,17886	0,27798	0,39173	0,52788	433200	323300	74,13
12	6,0	1,3008	0,38483	0,09495	0,23736	0,35527	0,49512	0,64959	0,82647	490200	364600	83,59
13	7,0	1,4142	0,49358	0,19869	0,37497	0,52674	0,70047	0,88881	1,09956	532900	392500	90,00
14	8,0	1,5062	0,58827	0,30281	0,50863	0,68994	0,89321	1,11110	1,35138	567600	413400	94,80
				( $\Gamma$ )	( $H_x$ )			( $\Phi$ )				

Примечание. 1. Смачиваемость поверхности в графах 5 и 10 соответствует подложкам  $\Gamma$  и  $\Phi$ , а в графах 6-9 — подложкам  $H_x$ .  
2. Сплошная ступенчатая линия ограничивает область безусловного растекания пузырька по подложке, а пунктирная — область энергетически невозможного растекания (пояснения см. в тексте статьи).



**Рис. 4.** Кривые растекания нанопузырька с начальной формой  $\beta = -3,5 \cdot 10^{-12}$  и диаметром 10 нм по подложкам с различной смачиваемостью (указана в овалах в правом нижнем углу графиков) – **Г** (а),  **$H_{0,8}$**  (б),  **$H_{0,6}$**  (в),  **$H_{0,4}$**  (г),  **$H_{0,2}$**  (д) и  **$\Phi$**  (е)

На подложке  $\Gamma$  кривые растекания пересекаются между точками 14 и 15 (на рис. 3, а эти точки не попали, но они приведены в табл. 3, строках 14 и 15, графах 4 и 5).

С гидрофилизацией поверхности и переходом от подложки  $\Gamma$  к подложке  $H_x$  точка пересечения кривых перемещается влево. Так, на рис. 3, б это т. 12, на рис. 3, в — т. 10 и далее — тт. 8, 5, 2. Точка 2 соответствует началу раздвоения кривых растекания.

Таким образом, кривые растекания, во-первых, демонстрируют возможный диапазон растекания — на подложке  $\Gamma$  он максимален и простирается от т. 2 до т. 14, а на подложке  $\Phi$  практически сводится к окрестности точки 2, и, во-вторых, иллюстрируют не только источники энергетического обеспечения процесса растекания, но и причины его энергетического ограничения (абсцисса точки пересечения кривых).

В табл. 4 приведены результаты расчета кривых растекания для пузырька с начальным диаметром 10 нм, а соответствующие им графики изображены на рис. 4.

Поскольку пузырьки диаметром в 20 и 10 нм различаются по своему размеру в 2 раза, то для возможности сопоставления кривых растекания рационально масштаб по оси абсцисс ( $a$ ) увеличить для меньшего пузырька в 2 раза, а по оси ординат — в 4 раза, так как энергетически начальное растекание нанопузырька обусловлено некоторым сокращением площади его боковой поверхности.

Сопоставление кривых растекания на рис. 3 и 4 показало практически их тождественность.

### 9.5. Познавательная сущность кривых растекания нанопузырьков

Кривые растекания нанопузырьков на твердых подложках с различной смачиваемостью сделали «зримыми» механизм, причину и селективность действия микропузырьков (нанопузырьков) при разделении минералов в процессах Бессель, Эльмора и Поттера-Дельпра на заре возникновения и развития пенной флотации [21, 22].

1. Механизм действия нанопузырьков в названных процессах заключается в том, что, прилипнув к частицам, они должны обязательно растечься, чтобы на их увеличенном периметре могли закрепиться коалесцирующие с ними крупные пузырьки, и реализовать флотацию частиц.

2. Причиной растекания нанопузырьков является высокое капиллярное давление ( $P_K$ ) газа в них. Положительное влияние  $P_K$  на процесс флотации

показано при расчетах как кривых растекания, так и перехода свободного пузырька в прилипший пузырек [3].

3. Селективность действия нанопузырьков следует из различия форм кривых растекания, рассчитанных на подложках с различной смачиваемостью и подтвержденных результатами процессов названных выше авторов.

Практика использования вышеуказанных процессов показывает, что кривые растекания нанопузырьков имеют перспективу применения с целью повышения эффективности и экономичности процесса пенной флотации. Это может состоять, например, в целенаправленном использовании собирательных свойств нанопузырьков при пенной флотации.

### Выводы

1. Показано, что при исследовании процессов смачивания и растекания рационально не пренебрегать возможностями, связанными с уравнением Лапласа и его производными.

2. Рассмотрены первые результаты применения рассчитанных кривых растекания нанопузырьков на твердых подложках с различной смачиваемостью.

### 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. Ч. 1 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 1. С. 3—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-1-3-12>.
2. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 2 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 3. С. 7—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-3-7-12>.
3. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 3 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 3. С. 3—10. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2014-3-3-10>.
4. 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. Ч. 4. Растекающиеся нанопу-

- зырьки — природные фракталы // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 4—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12>.
5. *Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E.* Wetting and spreading // *Rev. Modern Phys.* 2009. Vol. 81. No. 2. P. 739—805. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739> (дата обращения: 24.10.2016).
  6. *Chen J.D.* Experiments on a spreading drop and its contact angle on a solid // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. Vol. 122. No. 1. P. 60—72. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979788902871> (дата обращения: 24.10.2016).
  7. *De Gennes P.G.* Wetting: statics and dynamics // *Rev. Modern Phys.* 1985. Vol. 57. No. 3. P. 827—863. URL: <http://www.physics.uci.edu/~taborek/publications/other/deGennesWettingReview.pdf> (дата обращения: 24.10.2016).
  8. *De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D.* Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. Springer Science & Business Media, 2013. URL: <http://tocs.ulb.tu-darmstadt.de/114142769.pdf> (дата обращения: 24.10.2016).
  9. *Starov V.M., Velarde M.G., Radke C.J.* Wetting and spreading dynamics. CRC press, 2007. Vol. 138. URL: <https://scholar.google.ru/scholar?hl=ru&q=+++Starov+V.+M.%2C+Velarde+M.+G.%2C+Radke+C.+J.+Wetting+and+spreading+dynamics.+%E2%80%93+CRC+press%2C+2007.+%E2%80%93+D0%A2.+138.&btnG=> (дата обращения: 27.10.2016).
  10. *Yuan Y., Lee T.R.* Contact angle and wetting properties // *Surf. Sci. Techniq.* Springer Berlin Heidelberg, 2013. P. 3—34. URL: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-34243-1\\_1#page-1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-34243-1_1#page-1) (дата обращения: 27.10.2016).
  11. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П.* Конкурирующие представления в работах по пенной флотации и перспективы их применения для подбора реагентов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2007. No. 4. С. 4—21.
  12. *Bashforth F., Adams J.C.* An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. Cambridge: University Press, 1883.
  13. *Адам Н.К.* Физика и химия поверхностей. М.-Л.: Гостехиздат, 1947. URL: <http://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/79566> (дата обращения: 27.10.2016).
  14. *Adam N.K.* The physics and chemistry of surfaces. N.Y.: Dover Publications, 1968.
  15. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. URL: <http://ir.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/62612/> (дата обращения: 27.10.2016).
  16. *Adamson A.W.* Physical chemistry of surfaces // *Phys. Chem. Surf.* John Wiley & Sons, 1976. URL: [http://eknigi.org/estestvennye\\_nauki/100193-physical-chemistry-of-surfaces.html](http://eknigi.org/estestvennye_nauki/100193-physical-chemistry-of-surfaces.html) (дата обращения: 27.10.2016).
  17. *Leja J., Poling G.W.* On the interpretation of contact angle // *Proc. 5-th Mineral Processing Congress.* London: IMM, 1960. P. 325—336.
  18. *Фрумкин А.Н., Городецкая А.В., Кабанов Б.Н., Некрасов Н.И.* Электрокапиллярные явления и смачиваемость металлов электролитами // *Журн. физ. химии.* 1932. Т. 3. No. 5—6. С. 351—367.
  19. *Фрумкин А.Н.* Об явлениях смачивания и прилипания пузырьков. I // *Журн. физ. химии.* 1938. Т. 12. No. 4. С. 337—345.
  20. *Frumkin A.N.* Über die Erscheinungen der Benetzung und des Anhaftens von Bläschen. I // *Acta Physicochim. URSS.* 1938. Vol. 9. P. 313—326.
  21. *Hoover T.J.* Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
  22. *Сазерленд К.Л., Уорк И.В.* Принципы флотации. М.: Металлургиздат, 1958.

## References

1. *Melik-Gaykazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I.* Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 1 [Influence effect of capillary pressure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 1]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2013. No. 1. P. 3—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-1-3-12>.
2. *Melik-Gaykazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I.* Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 2 [Influence effect of capillary pressure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 2]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2013. No. 3. P. 7—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-3-7-12>.
3. *Melik-Gaykazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V.* Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 3 [Influence effect of capillary pressure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 3]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2014. No. 3. P. 3—10. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2014-3-3-10>.
4. *Melik-Gaykazyan 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 flotatsiyu. Chast' 4. Rastekayushchiesya nanopuzyr'ki — prirodnye fraktaly [Influence effect of capillary pres-

- sure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 4. Spreading nanobubbles — natural fractals]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 4—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12>.
5. Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E. Wetting and spreading. *Rev. Modern Phys.* 2009. Vol. 81. No. 2. P. 739—805. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739> (accessed: 24.10.2016).
  6. Chen J.D. Experiments on a spreading drop and its contact angle on a solid. *J. Colloid Interface Sci.* 1988. Vol. 122. No. 1. P. 60—72. URL: <http://www.science-direct.com/science/article/pii/0021979788902871> (accessed: 24.10.2016).
  7. De Gennes P.G. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Modern Phys.* 1985. Vol. 57. No. 3. P. 827—863. URL: <http://www.physics.uci.edu/~taborek/publications/other/deGennesWettingReview.pdf> (accessed: 24.10.2016).
  8. De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D. Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. *Springer Science & Business Media*, 2013. URL: <http://toics.ulb.tu-darmstadt.de/114142769.pdf> (accessed: 24.10.2016).
  9. Starov V.M., Velarde M.G., Radke C.J. Wetting and spreading dynamics. *CRC press*, 2007. Vol. 138. URL: <https://scholar.google.ru/scholar?hl=ru&q=+++Starov+V.+M.%2C+Velarde+M.+G.%2C+Radke+C.+J.+Wetting+and+spreading+dynamics.+%E2%80%93+CRC+press%2C+2007.+%E2%80%93+D0%A2.+138.&btnG=> (accessed: 27.10.2016).
  10. Yuan Y., Lee T.R. Contact angle and wetting properties. *Surf. Sci. Techniq.* Springer Berlin Heidelberg, 2013. P. 3—34. URL: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-34243-1\\_1#page-1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-34243-1_1#page-1) (accessed: 27.10.2016).
  11. Melik-Gaykazyan V.I., Emel'yanova N.P. Konkurriruyushchie predstavleniya v rabotakh po pennoi flotatsii i perspektivy ikh primeneniya dlya podbora reagentov [Competitive representations in studies on froth flotation and prospects of their application for selection of reagents]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2007. No. 4. P. 4—21.
  12. Bashforth F., Adams J.C. An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. Cambridge: University Press, 1883.
  13. Adam N.K. Fizika i khimiya poverkhnostei [Physics and chemistry of surfaces]. Moscow-Leningrad: Gostekhizdat, 1947. URL: <http://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/79566> (accessed: 27.10.2016).
  14. Adam N.K. The physics and chemistry of surfaces. N.Y.: Dover Publications, 1968.
  15. Adamson A. Fizicheskaya khimiya poverkhnostei [Physical chemistry of surfaces]. Moscow: Mir, 1979. URL: <http://ir.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/62612/> (accessed: 27.10.2016).
  16. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. *Phys. Chem. Surf.* John Wiley & Sons, 1976. URL: [http://eknigi.org/estestvennye\\_nauki/100193-physical-chemistry-of-surfaces.html](http://eknigi.org/estestvennye_nauki/100193-physical-chemistry-of-surfaces.html) (accessed: 27.10.2016).
  17. Leja J., Poling G.W. On the interpretation of contact angle. In: *Proc. 5-th Mineral Processing Congress*. London: IMM, 1960. P. 325—336.
  18. Frumkin A.N., Gorodetskaya A.V., Kabanov B.N., Nekrasov N.I. Elektrokapillyarnye yavleniya i smachivaemost' metallov elektrolitami [Electrocapillary phenomena and wettability of metals with electrolytes]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1932. Vol. 3. No. 5—6. P. 351—367.
  19. Frumkin A.N. Ob yavleniyakh smachivaniya i prilipaniya puzyr'kov. I [About the phenomena of wetting and adhesion of bubbles]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1938. Vol. 12. No. 4. P. 337—345.
  20. Frumkin A.N. Über die Erscheinungen der Benetzung und des Anhaftens von Bläschen. I. *Acta Physicochim.* URSS. 1938. Vol. 9. P. 313—326.
  21. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
  22. Sutherland K.L., Wark I.W. Principles of flotation. Melbourne: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1955.