

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

Часть 6. Информативность кривых растекания пузырьков¹

© 2018 г. В.И. Мелик-Гайказян, Н.П. Емельянова, Д.В. Долженков

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

Статья поступила в редакцию 13.10.17 г., подписана в печать 12.02.18 г.

Рассчитаны кривые растекания (КР) для пузырьков диаметрами (d_e) 1 мм и 1 мкм на подложках с различной смачиваемостью: от предельно гидрофобной (Γ) до предельно гидрофильной (Φ), а также с неполной смачиваемостью (H_x), где $x = 0,8; 0,6; 0,4$ и $0,2$ – доля монослоя ионогенного собирателя под пузырьком. Расчеты проводились на основе результатов численного решения уравнения Лапласа в виде 12-значных таблиц типа таблиц Башфорта и Адамса. Они показали, что, во-первых, полученные КР тождественны рассчитанным ранее для пузырьков с $d_e = 20$ и 10 нм и, таким образом, форма КР неизменна в диапазоне 10^5 , т.е. практически для всех флотационных пузырьков, а во-вторых, что формы КР и их взаимное расположение зависят от смачиваемости подложки. Кривые растекания четко иллюстрируют преимущества прилипания к пузырьку подложки Γ по сравнению с подложкой Φ , а в случае H_x – преимущество подложки с большей долей x . Количественно показано, что даже при малом растекании прилипших к частице нанопузырьков сила их прилипания возрастает в миллиарды раз и на их возросших периметрах могут закрепиться крупные пузырьки и привести частицу к флотации. Если же прилипаение крупных пузырьков к нанопузырькам произойдет до растекания последних, то они вместе оторвутся и частица не сфлотирует. По такому механизму флотировались частицы в процессах братьев Бессель, Поттера–Дельпра и двух процессах Φ . Эльмора в конце XIX и начале XX столетий. Рассмотрена перспектива повышения эффективности и экономичности современной пенной флотации путем активации флотации частиц не только нанопузырьками, но и более крупными пузырьками.

Ключевые слова: кривые растекания, уравнение Лапласа, смачиваемость твердой поверхности, нанопузырьки, 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.

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

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

Для цитирования: Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипаение к частицам при пенной флотации. Часть 6. Информативность кривых растекания пузырьков // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 4–15.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-4-15.

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

Effect of capillary pressure in nanobubbles on their adherence to particles during froth floatation.

Part 6. Informativity of bubble spreading curves

Spreading curves (SCs) are calculated for bubble diameters (d_e) 1 mm and 1 μ m on substrates with different wettability: from maximum-hydrophobicity (Γ) to maximum-hydrophilicity (Φ) as well as incompletely wettable (H_x) ones, where $x = 0,8; 0,6; 0,4$ and $0,2$ is the fraction of an ionized collector monolayer under the bubble. The calculations were based on the results of a numerical solution of the Laplace equation in the form of 12-figure tables such as Bashforth and Adams tables. They demonstrate firstly that the SCs obtained are identical to those calculated for bubbles with $d_e = 20$ and 10 nm, and thus SC shapes are unchanged in the 10^5 range, i.e. virtually for all floatation bubbles, and secondly that SC shapes and their mutual arrangement depend on substrate wettability. Spreading curves clearly illustrate the advantages of substrate Γ adhesion to the bubble in comparison with substrate Φ , and for H_x an advantage of the substrate with a larger fraction of x . It is quantitatively shown that even with small spreading of nanobubbles adhered to the particle, their adherence force increases billion times so that large bubbles can fix on their increased perimeters and lead the particle to floatation. If, however, the adhesion of large bubbles to nanobubbles occurs before spreading of the latter, they will come off together, and the

Публикуется в порядке обсуждения. Части 1–5 опубликованы соответственно в [1–5].

particle will not float. This mechanism was used for particle flotation in the processes of the Bessel brothers, Potter-Delpra and two processes of F. Elmor in the late 19th and early 20th centuries. The prospect of increasing the productivity and cost-efficiency of modern froth flotation by activating particle flotation not only with nanobubbles but also with larger bubbles is considered.

Keywords: spreading curves, Laplace equation, solid surface wettability, nanobubbles, maximum-hydrophobicity substrate, maximum-hydrophilicity substrate, incompletely wettable substrate.

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.

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

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

Citation: Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 6. Informativnost' krivykh rastekaniya puzyr'kov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 5. P. 4–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-4-15.

10. Возрастание в миллиарды раз силы прилипания к подложке растекшегося нанопузырька

Справедливость этого утверждения подтверждается приведенным ниже прецизионным расчетом, выполненным на основе трех обстоятельств.

1. Теоретическое уравнение Лапласа (1806 г.), позволившее после его преобразования Дж.К. Адамсом (в 1855 г.) связать форму β симметричного пузырька с его параметрами в виде точных безразмерных таблиц Башфорта и Адамса (ТБА), опубликованных в 1883 г. [6].

Образец современной таблицы типа ТБА, дополненной графой с безразмерным параметром P/b^2 (площадь криволинейной поверхности пузырька), приведен в [1] для пояснения числового примера расчета энергетической возможности самопроизвольного (т.е. с убылью энергии) перехода свободного пузырька A в прилипший к частице пузырек M , или элементарного акта флотации, названного так в 1933 г. акад. А.Н. Фрумкинским [7].

2. Фактор интенсивности, так же как и фактор экстенсивности (он в упомянутом расчете не применяется), сформулированные философом Г.В.Ф. Гегелем в 1812 г. в его труде «Наука логики» [8]. В конце XIX столетия эти понятия были использованы Дж.У. Гиббсом в созданной им термодинамике [9–12].

Фактор интенсивности позволил в представленном ниже расчете выбрать рациональную последовательность форм β , соответствующих процессу растекания пузырька по твердой подложке.

3. Уравнение Фрумкина—Кабанова (1933 г.) [13, 14]. Оно явилось результатом экспериментального исследования вопроса о природе сил, действующих между подложкой и прилипшим к ней пузырьком.

Их оказалось три: капиллярные силы прилипания (F_1) и отрыва (F_3), а также гравитационная сила отрыва (F_2), равная архимедовой силе пузырька.

Силы связаны уравнением

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

или в развернутом виде:

$$\pi a \sigma \sin \theta = V_M \delta g + \frac{1}{4} P_K \pi a^2, \quad (2)$$

где a — диаметр периметра основания пузырька; σ — поверхностное натяжение на поверхности пузырька; θ — краевой угол; V_M — объем пузырька; δ — разность плотностей жидкости и газа; g — ускорение свободного падения; P_K — капиллярное давление газа в пузырьке.

Рассмотрим теперь, каким образом нанопузырьки, прилипнув к частицам, способствуют их флотации. Эта задача возникла в конце XIX — начале XX столетий, когда исследователи тщетно пытались понять причину успешности первых 4-х процессов пенной флотации — братьев Бессель, Поттера—Дельпра и двух процессов Эльмора [15, 16]. Примерами таких попыток могут служить статья [17] и некоторые библиографические источники к ней.

Общим у этих 4-х процессов с позиций сегодняшнего дня являются:

1) применение пузырьков зародышевого размера, разных по своей природе (пузырьки пара, воздуха, углекислоты, продуктов электролиза), приводит к селективному разделению частиц минералов (почему?);

2) неиспользование реагентов, способных избирательно изменять смачиваемость поверхности твердых частиц, указывает, что, возможно, микропузырьки, по-разному растекаясь по поверхности разделяемых частиц, создают условия для их селекции;

3) продолжительное применение этих процессов в промышленности (от года до многих лет) свидетельствует, что в их основе лежат определенные свойства маленьких пузырьков, выяснение которых важно для повышения эффективности и экономичности современного процесса пенной флотации.

Ранее [3, с. 8] эти вопросы решались в какой-то мере вербально, а сейчас стало возможно их количественное решение на основе 12-значных таблиц типа ТБА. В итоговых таблицах результаты проведенных расчетов представлены со значительно меньшим числом значащих цифр, чтобы уместить все результаты расчета, не увеличивая размер таблицы.

На рис. 1 в соответствии с фактором интенсивности приведены 4 формы растекающегося нанопузырька ($\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$; $-2,001 \cdot 10^{-11}$; $-2,1 \cdot 10^{-11}$ и $-6,0 \cdot 10^{-11}$), построенные компьютером, через которые при растекании проходит меридиональный контур пузырька, причем второе β больше первого по модулю всего на 0,001, третье больше первого на 0,1, а четвертое в 3 раза больше первого. Допустим

условно, что это три стадии растекания нанопузырька: *I*, *II*, *III*.

В табл. 1 в графах 4–10 содержатся вычисленные на основе ТБА значения параметров пузырька *M* для указанных форм β : капиллярное давление газа в пузырьке ($P_{кМ}$), объем пузырька (V_M), диаметр (*a*) периметра его основания, краевой угол (θ) и силы F_1 , F_2 и F_3 , для расчета которых использовались перечисленные выше параметры.

В графе *II* табл. 1 показан рост силы прилипания F_1 — более чем в миллиард раз — даже на начальном этапе (стадия *I*) весьма малого самопроизвольного растекания пузырька:

$$\frac{(F_1)_I}{(F_1)_0} = \frac{2,688 \cdot 10^{-10}}{1,869 \cdot 10^{-19}} = 1,44 \cdot 10^9. \quad (3)$$

Дальнейшее растекание пузырька увеличивает это соотношение до $13,2 \cdot 10^9$ и $46,2 \cdot 10^9$, и это, казалось, означает, что на периметре растекшегося нанопузырька может закрепиться значительно больший транспортный пузырек и привести к флотации частицы. Проверим это расчетом.

Необходимо заметить, что, согласно уравне-

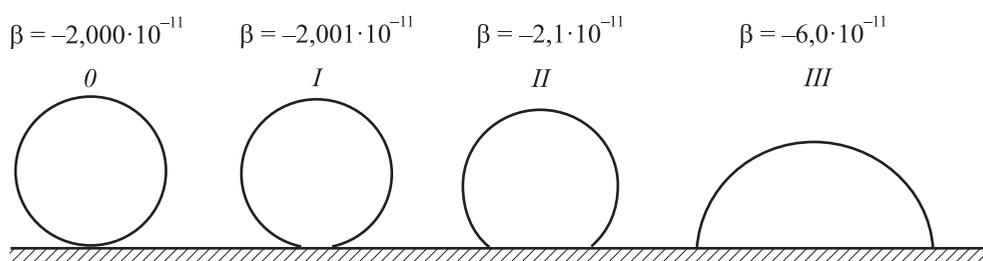


Рис. 1. Стадии растекания нанопузырька (0, *I*, *II*, *III*) от начальной формы $\beta = -2,000 \cdot 10^{-11}$

Таблица 1

Параметры растекающегося нанопузырька *M* с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$, диаметром $d_e = 24$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м, а также соответствующие стадиям растекания значения сил, входящих в уравнение Фрумкина–Кабанова

№ п/п	Стадия	$-\beta \cdot 10^{11}$	$\frac{P_{кМ}}{10^6 \text{ Н/м}^2}$	$V_M, 10^{-24} \text{ м}^3$	<i>a</i> , м	θ , град	F_1 , Н	$F_2, 10^{-19}$ Н	F_3 , Н	$(F_1)_n / (F_1)_0$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0	2,0	11,71	7,15	$1,112 \cdot 10^{-13}$	0,00044	$1,869 \cdot 10^{-19}$	0,701	$1,138 \cdot 10^{-19}$	—
2	<i>I</i>	2,001	11,71	7,15	$5,406 \cdot 10^{-9}$	13,07	$2,688 \cdot 10^{-10}$	0,701	$2,688 \cdot 10^{-10}$	$1,44 \cdot 10^9$
3	<i>II</i>	2,1	11,43	7,33	$1,658 \cdot 10^{-8}$	42,59	$2,467 \cdot 10^{-9}$	0,718	$2,467 \cdot 10^{-9}$	$13,2 \cdot 10^9$
4	<i>III</i>	6,0	6,763	12,39	$4,028 \cdot 10^{-8}$	103,11	$8,626 \cdot 10^{-9}$	1,214	$8,616 \cdot 10^{-9}$	$46,2 \cdot 10^9$

Примечание. $P_{кМ}$ — капиллярное давление в прилиппшем пузырьке *M*; V_M — объем пузырька; *a* — диаметр периметра контакта пузырька с подложкой; θ — краевой угол; F_1 — капиллярная сила прилипания пузырька к подложке; F_2 — архимедова сила отрыва; F_3 — капиллярная сила отрыва пузырька; $(F_1)_n / (F_1)_0$ — кратность роста силы прилипания при растекании по сравнению с начальным ее значением.

нию (1), при малом объеме пузырька (нанобульк) силы F_1 и F_3 практически должны быть одинаковыми. Однако с ростом объема пузырька соотношение между этими силами меняется из-за уменьшения F_3 . В точке перегиба на меридиональном контуре пузырька сила F_3 станет равной F_2 и при дальнейшем увеличении объема пузырька продолжит быстро убывать [18, с. 9, 10, рис. 7].

10.1. К механизму активации флотации растекающимися нанобульками

В реальности растекающийся нанобульк, по-видимому, с самого начала коалесцирует с мелкими пузырьками, находящимися в окружающей его среде. При этом его объем, форма и другие параметры непрерывно изменяются, и рассчитать что-либо невозможно. В связи с этим для расчета рационально допустить, что начальный бульк растекается до стадий I, II, III (см. рис. 1 и табл. 1) и только после этого в каждой стадии начинается

коалесценция, причем не с маленькими пузырьками среды, а со значительно большими его собственного объема на 1–2 порядка. Далее уже этот бульк занимает место начального растекшегося пузырька на поверхности частицы. Затем с ним коалесцирует другой еще более крупный бульк с известными параметрами, и уже он заменит на подложке своего предшественника.

Для этих больших пузырьков известны их β , V и прочие параметры. Неизменным для каждой стадии остается диаметр a периметра основания растекшегося пузырька. Тогда на всех этапах растекания и коалесценции формы пузырьков и их параметры будут известными.

Результаты расчета представлены в табл. 2. В нулевой строке табл. 2 повторена первая строка табл. 1, содержащая параметры исходного пузырька, а затем последовательно рассматриваются результаты коалесценции на стадиях I (строки 1–5), II (строки 6–10) и III (строки 11–15). Причем стро-

Таблица 2

Параметры растекающегося нанобулька с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$ и диаметром $d_e = 24$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м, а затем коалесцирующего с пузырьками среды на I, II и III стадиях растекания

№ п/п	Стадия	$-\beta$	$\frac{P_{KM}}{10^6 \text{ Н/м}^2}$	$V_M, \text{ м}^3$	$a, \text{ м}$	$\theta, \text{ град}$	$F_1, \text{ Н}$	$F_2, \text{ Н}$	$F_3, \text{ Н}$	$(F_1)_n / (F_1)_o$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	0	$2,0 \cdot 10^{-11}$	11,71	$7,15 \cdot 10^{-24}$	$1,112 \cdot 10^{-13}$	0,00044	$1,869 \cdot 10^{-19}$	$0,701 \cdot 10^{-19}$	$1,138 \cdot 10^{-19}$	–
Параметры коалесцирующего нанобулька после I стадии растекания										
1	I	$2,001 \cdot 10^{-11}$	11,71	$7,15 \cdot 10^{-24}$	$5,406 \cdot 10^{-9}$	13,07	$2,688 \cdot 10^{-10}$	$0,701 \cdot 10^{-19}$	$2,688 \cdot 10^{-10}$	$1,44 \cdot 10^9$
2		$3,5 \cdot 10^{-10}$	2,80	$5,24 \cdot 10^{-22}$	–	3,10	$6,428 \cdot 10^{-11}$	$5,131 \cdot 10^{-18}$	$6,426 \cdot 10^{-11}$	$0,34 \cdot 10^9$
3		$1,4 \cdot 10^{-9}$	1,40	$4,19 \cdot 10^{-21}$	–	1,55	$3,213 \cdot 10^{-11}$	$4,105 \cdot 10^{-17}$	$3,213 \cdot 10^{-11}$	$0,17 \cdot 10^9$
4		$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,14	$4,19 \cdot 10^{-18}$	–	0,16	$3,255 \cdot 10^{-12}$	$4,105 \cdot 10^{-14}$	$3,213 \cdot 10^{-12}$	$0,02 \cdot 10^9$
5		$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,03	–	–	–	–	–	–	–
Параметры коалесцирующего нанобулька после II стадии растекания										
6	II	$2,1 \cdot 10^{-11}$	11,43	$7,33 \cdot 10^{-24}$	$1,658 \cdot 10^{-8}$	42,59	$2,467 \cdot 10^{-9}$	$0,718 \cdot 10^{-19}$	$2,467 \cdot 10^{-9}$	$13,2 \cdot 10^9$
7		$3,5 \cdot 10^{-10}$	2,80	$5,24 \cdot 10^{-22}$	–	9,55	$6,046 \cdot 10^{-10}$	$5,130 \cdot 10^{-18}$	$6,044 \cdot 10^{-10}$	$3,23 \cdot 10^9$
8		$3,5 \cdot 10^{-8}$	0,28	$5,24 \cdot 10^{-19}$	–	0,95	$6,044 \cdot 10^{-11}$	$5,131 \cdot 10^{-15}$	$6,044 \cdot 10^{-11}$	$0,32 \cdot 10^9$
9		$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,03	$5,24 \cdot 10^{-16}$	–	0,18	$1,126 \cdot 10^{-11}$	$5,131 \cdot 10^{-12}$	$6,044 \cdot 10^{-12}$	$0,06 \cdot 10^9$
10		$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,01	–	–	–	–	–	–	–
Параметры коалесцирующего нанобулька после III стадии растекания										
11	III	$6,0 \cdot 10^{-11}$	6,76	$12,39 \cdot 10^{-24}$	$4,028 \cdot 10^{-8}$	103,11	$8,626 \cdot 10^{-9}$	$1,214 \cdot 10^{-19}$	$8,616 \cdot 10^{-9}$	$46,2 \cdot 10^9$
12		$1,4 \cdot 10^{-9}$	1,40	$4,19 \cdot 10^{-21}$	–	11,62	$1,784 \cdot 10^{-9}$	$4,104 \cdot 10^{-17}$	$1,784 \cdot 10^{-9}$	$9,55 \cdot 10^9$
13		$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,14	$4,19 \cdot 10^{-18}$	–	1,15	$1,784 \cdot 10^{-10}$	$4,105 \cdot 10^{-14}$	$1,784 \cdot 10^{-10}$	$0,96 \cdot 10^9$
14		$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,02	$1,81 \cdot 10^{-15}$	–	0,27	$4,145 \cdot 10^{-11}$	$1,773 \cdot 10^{-11}$	$2,359 \cdot 10^{-11}$	$0,22 \cdot 10^9$
15		$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,01	–	–	–	–	–	–	–

ки I, б и II повторяют строки 2, 3 и 4 табл. 1, поскольку в них приведены характеристики пузырьков на начальном этапе каждой стадии.

В графе 3 табл. 2 указаны формы β пузырьков, последовательно коалесцирующих с растекающимся пузырьком, в графе 4 — уменьшающееся капиллярное давление $P_{кМ}$ на каждой стадии растекания и коалесценции, в графе 5 — растущий объем V_M пузырька, в графе 6 — величина сохраняющегося неизменным диаметра a , в графе 7 — уменьшающийся после каждой коалесценции угол θ вплоть до его значения, при котором пузырек отрывается (если он не привел до этого частицу к флотации), в графах 8–10 — растущие значения сил F_1, F_2 и F_3 , а в графе 11 — отношение сил F_1 , отвечающих данной стадии растекания и коалесценции, к начальному значению F_1 в нулевой строке.

Подытожим результаты, полученные в табл. 2.

В графе 5 показано, что на периметре растекающегося нанопузырька в результате коалесценции действительно может закрепиться больший по объему пузырек: в I стадии — на шесть порядков, во II — на восемь, в III — на девять порядков (или, соответственно, в миллион, в 100 миллионов и в миллиард раз), чем исходный растекавшийся нанопузырек.

Отсюда вывод — именно самопроизвольное растекание прилипших к частицам нанопузырьков создает условия для их флотации в процессах Бессель, Поттера—Дельпра и в обоих процессах Эльмора.

Если коалесценция большого пузырька с прилипшим нанопузырьком состоится до растекания последнего, то они вместе оторвутся от частицы и флотации не произойдет.

11. Зависимость формы кривых растекания от крупности пузырьков и смачиваемости подложки

Расчет предпринимается для оценки влияния каждого из указанных параметров на форму кривых растекания (КР). Рассмотрим это детально.

11.1. Влияние размера пузырьков на форму КР

Расчет КР рационально проводить поначалу на предельно гидрофобной подложке (Γ), поскольку это проще [3–5]. При расчете используются следующие 8 параметров пузырька: форма (β), радиус кривизны в куполе (b), капиллярное давление (P_k) газа в пузырьке, его объем (V_M), площадь его

криволинейной поверхности (Π_M), их приращения (ΔV_M и $\Delta \Pi_M$), а также диаметр (a) периметра контакта пузырька и подложки. Кроме того, для оценки начального размера пузырька применяется его экваториальный диаметр $d_e \approx 2b$, но в расчетах d_e не участвует. Вместо него используется радиус b , который входит в уравнение Лапласа.

Заметим также, что в процессе растекания все 8 параметров пузырька непрерывно меняются, а площадь (Π_M) его контакта с подложкой и ее изменение ($\Delta \Pi_M$) при растекании на подложке Γ вообще не должны учитываться [5].

Кривые растекания представлены двумя энергетическими зависимостями. Первая отражает работу расширения газа $\Sigma P_k \cdot \Delta V_M$ в растекающемся пузырьке, а вторая — изменение поверхностной энергии $\Sigma \sigma \cdot \Delta \Pi_M$ того же пузырька. Первая работа обеспечивает энергетически процесс растекания и изменение $\Sigma \sigma \cdot \Delta \Pi_M$, пока площадь криволинейной поверхности Π_M не станет уменьшаться ($-\Delta \Pi_M$) на некотором этапе растекания. Тогда величина выделяющейся поверхностной энергии $-\Sigma \sigma \cdot \Delta \Pi_M$ станет вторым, более мощным (см. на ординаты точек кривых), хотя и временным, источником энергетического обеспечения процесса растекания пузырька.

На рис. 2 приведены КР, рассчитанные для пузырьков с начальным диаметром $d_e = 3,0; 2,0; 1,0; 0,1; 0,01$ и $0,001$ мм с соответствующими им формами $\beta = -3,15 \cdot 10^{-1}; -1,4 \cdot 10^{-1}; -3,5 \cdot 10^{-2}; -3,5 \cdot 10^{-4}; -3,5 \cdot 10^{-6}$ и $-3,5 \cdot 10^{-8}$, растекающихся по гидрофобной подложке Γ . Формы кривых практически одинаковы и совпадают с опубликованными ранее [5, рис. 3, а для $d_e = 20$ нм и рис. 4, а для $d_e = 10$ нм], а также [4, рис. 1, а для $d_e = 20$ нм и рис. 1, б для $d_e = 200$ нм]. Отличие имеется только в случае [4, рис. 1, в] для пузырька с $d_e = 2,0$ мм. К сожалению, эти КР ошибочные. Ошибка обусловлена погрешностями, допущенными при расчете безразмерных объема и площади криволинейной поверхности (V/b^3 и Π/b^2) в ТБА. В подтверждение того, что новая форма КР для $d_e = 2,0$ мм правильна, приведены КР для пузырьков соседних размеров диаметром 3,0 и 1,0 мм.

Таким образом, формы кривых растекания, рассчитанные для подложки Γ , практически неизменны для пузырьков диаметром от 3,0 мм до 10 нм, т.е. в диапазоне, когда размер пузырьков изменяется в $3,0 \cdot 10^{-3}/10 \cdot 10^{-9} = 3 \cdot 10^5$ раз.

Надо заметить, что теоретическая возможность расчета растекания пузырьков на гидрофобной

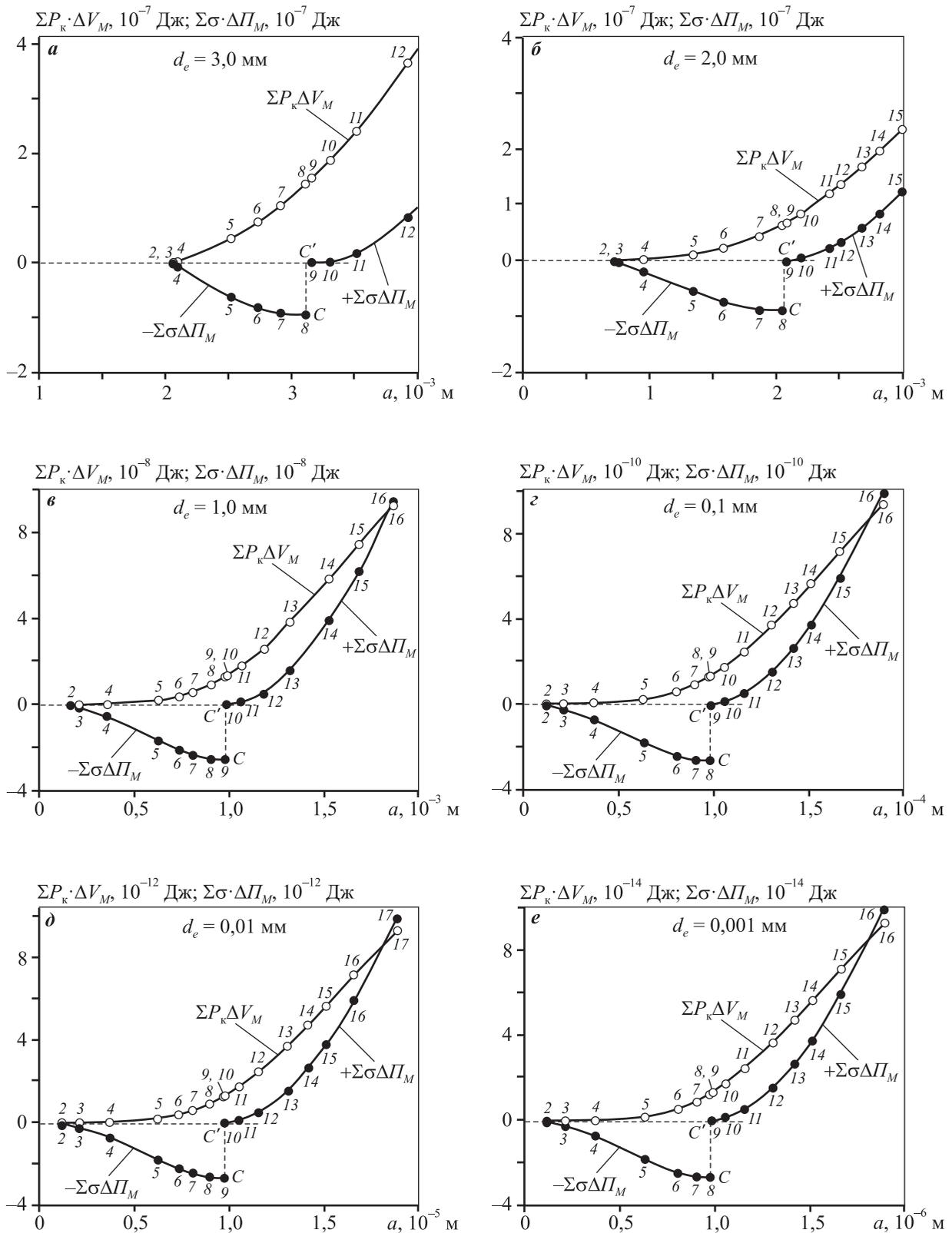


Рис. 2. Кривые растекания, рассчитанные для сидящих на гидрофобной поверхности Γ пузырьков разной крупности с начальными диаметрами d_e и формами β : 3,0 мм и $-3,15 \cdot 10^{-1}$ (**a**); 2,0 мм и $-1,4 \cdot 10^{-1}$ (**б**); 1,0 мм и $-3,5 \cdot 10^{-2}$ (**в**); 0,1 мм и $-3,5 \cdot 10^{-4}$ (**г**); 0,01 мм и $-3,5 \cdot 10^{-6}$ (**д**); 0,001 мм и $-3,5 \cdot 10^{-8}$ (**е**) соответственно. Буквами C и C' обозначены точки кажущегося разрыва кривых

поверхности не означает, что они действительно будут растекаться и активировать флотацию. Но они могут растечься, если будут устранены препятствия к растеканию, например, посредством реагентов.

11.2. К контролю точности значений V/b^3 и Π/b^2 , вводимых в таблицы типа ТБА

Дж.К. Адамс при разработке метода численного решения уравнения Лапласа в 1855 г. [6] предусмотрел эффективный способ контроля точности всех вычисляемых параметров (b/ρ ; x/b ; z/b и ϕ), входящих в это уравнение. Однако контроля точности расчета безразмерных значений объемов (V/b^3) формы не производилось. Не был он предусмотрен и для вводимых в ТБА безразмерных значений криволинейной поверхности (Π/b^2) формы.

Неизменность формы КР на подложках Γ , рассчитанных для пузырьков в широком диапазоне

их размеров (п. 11.1), позволяет рекомендовать в качестве контроля точности значений V/b^3 и Π/b^2 расчет КР, поскольку при ошибочности этих значений формы КР получаются искаженными.

11.3. Влияние смачиваемости подложки на форму КР

Методика расчета кривых растекания на подложках Γ , Φ и H_x была подробно описана в [4, 5].

В табл. 3 приведены расчеты КР для пузырька с начальным диаметром $d_e = 1,0$ мм и формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-2}$ на подложках Γ , Φ и H_x , а сами КР представлены на рис. 3.

В табл. 4 приведены расчеты КР для пузырька с начальным диаметром $d_e = 1,0$ мкм и формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-8}$ на подложках Γ , Φ и H_x , а сами КР — на рис. 4.

Форма кривых растекания очень зависима от смачиваемости подложки, но для одинаковых но-

Таблица 3

Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-2}$ и $d_e = 1$ мм при $\sigma = 0,070$ Н/м по подложкам Γ , Φ и H_x

№ п/п	$-\beta \cdot 10^2$	$a, 10^{-3}$ м	$\Sigma P_k \cdot \Delta V_M, 10^{-8}$ Дж	$\Sigma \sigma [\Delta P_M + (1-x)\Delta P_a] \cdot 10^8$, Дж						$K_a = a_n/a_1$	$K_\theta = \theta_n/\theta_1$	θ , 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	3,5	0,1584										17,78
2	3,5001	0,1648	$2,1 \cdot 10^{-4}$	-0,0114	-0,0091	-0,0068	-0,0045	-0,0022	$6,0 \cdot 10^{-5}$	1,0	1,0	17,79
3	3,501	0,2073	0,0021	-0,0970	-0,0774	-0,0577	-0,0380	-0,0183	0,0014	1,3	1,0	18,46
4	3,51	0,3532	0,0210	-0,5202	-0,4106	-0,3010	-0,1914	-0,0818	0,0278	2,2	1,4	24,13
5	3,6	0,6238	0,2060	-1,6482	-1,2480	-0,8477	-0,4474	0,0347	0,3531	3,9	2,2	39,34
6	3,7	0,7334	0,4062	-2,0939	-1,5301	-0,9662	0,0451	0,2434	0,7255	4,6	2,6	46,4
7	3,8	0,8050	0,6012	-2,3289	-1,6439	0,0072	0,1735	0,4928	1,0960	5,1	2,9	51,2
8	4,0	0,9042	0,9741	-2,5284	-1,6570	0,1805	0,5332	1,0389	1,8285	5,7	3,3	57,9
9	4,2	0,9761	1,3293	-2,5542	0,1229	0,4521	0,9534	1,6078	2,5461	6,2	3,5	62,9
10	4,22	0,9823	1,3638	0,0035	0,1397	0,4821	0,9967	1,6644	2,6158	6,2	3,6	63,3
11	4,5	1,0589	1,8295	0,1210	0,4291	0,9435	1,6300	2,4696	3,5930	6,7	3,9	68,5
12	5,0	1,1810	2,5873	0,5165	1,1254	1,9405	2,9278	4,0682	5,4924	7,5	4,2	75,3
13	6,0	1,3161	3,8769	1,5801	2,5599	3,7461	5,1043	6,6157	8,4109	8,3	4,7	84,4
14	8,0	1,5260	5,8689	3,9239	5,5598	7,4020	9,4163	11,5837	14,0349	9,6	5,4	95,2
15	10,0	1,6813	7,4504	6,2114	8,3949	10,785	13,3466	16,0616	19,0605	10,6	5,7	101,8
16	13,0	1,8631	9,3082	9,4131	12,3051	15,4034	18,6739	22,0974	25,8048	11,8	6,1	108,5
				(Г)		(H _x)		(Ф)				

Примечание. 1. Смачиваемость поверхности в графах 5 и 10 соответствует подложкам Γ и Φ , 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.

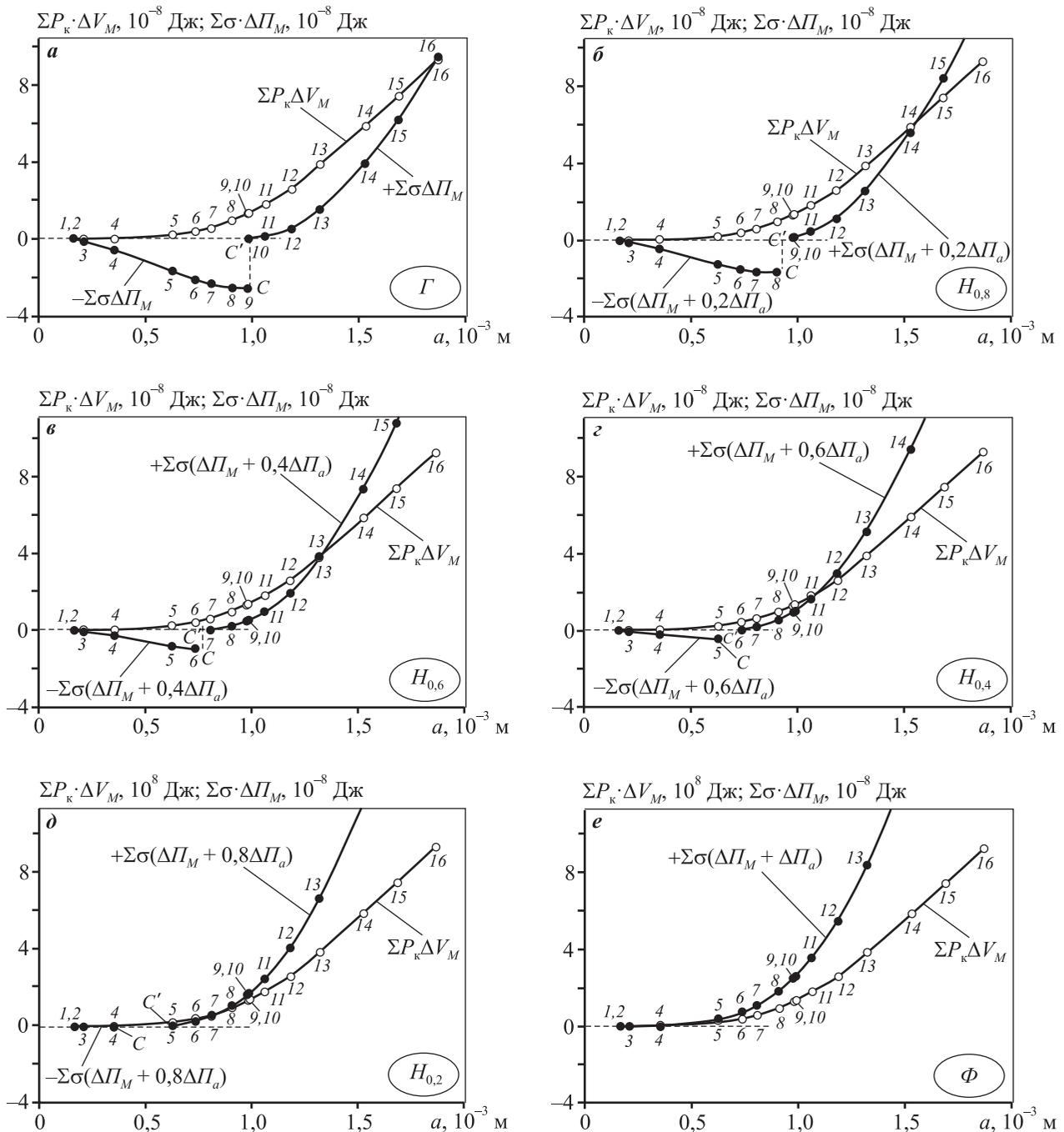


Рис. 3. Кривые растекания пузырьков с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-2}$ и диаметром $d_e = 1$ мм на подложках с различной смачиваемостью (указана в овалах в правом нижнем углу графиков): Γ (а); $H_{0,8}$ (б); $H_{0,6}$ (в); $H_{0,4}$ (г); $H_{0,2}$ (д) и Φ (е)

Буквами С и С' обозначены точки кажущегося разрыва кривых

минаций по смачиваемости она практически неизменна как для приведенных пузырьков диаметром 1 мм и 1 мкм, так и для пузырьков диаметром 20 и 10 нм, опубликованных ранее [5].

Необходимо отметить, что принятую в [3, 5] классификацию поверхности разделяемых частиц

по номинациям смачиваемости Γ , Φ и H_x вместо краевых углов θ , позволившую провести расчеты КР, можно считать оправданной.

Представление о подложках Γ и Φ было экспериментально обосновано в [19], а случаи с неполной смачиваемостью и H_x отражают все много-

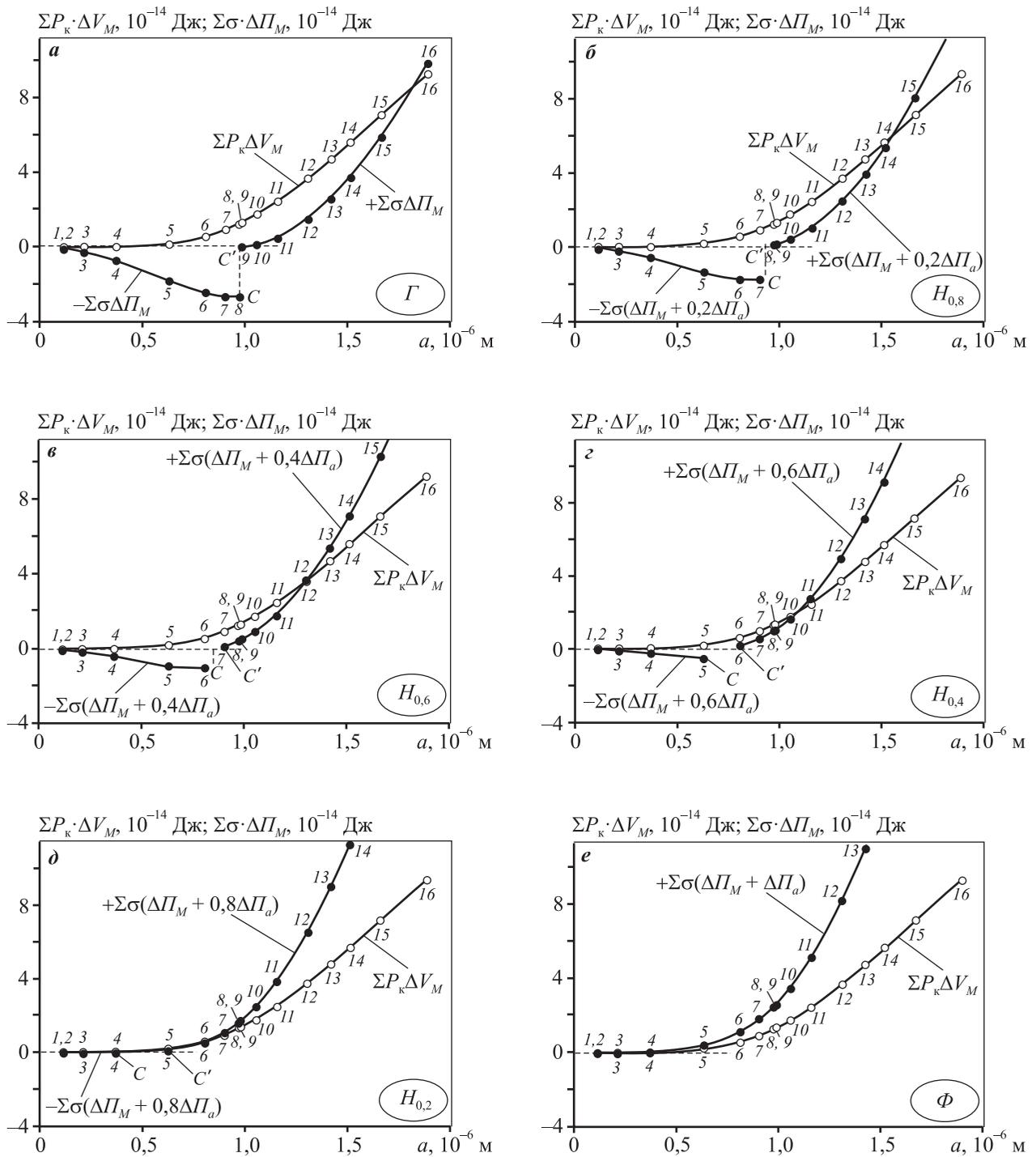


Рис. 4. Кривые растекания пузырьков с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-8}$ и диаметром $d_e = 1$ мкм на подложках с различной смачиваемостью (указана в овалках в правом нижнем углу графиков): Γ (a); $H_{0,8}$ (б); $H_{0,6}$ (в); $H_{0,4}$ (г); $H_{0,2}$ (д) и Φ (е)

Буквами C и C' обозначены точки кажущегося разрыва кривых

образе поверхностей частиц, поступающих для разделения на пенную флотацию, и многообразие расхода реагентов в пульпе, когда x в адсорбционном слое на поверхности частиц может быть

$1 \geq x \geq 0$ и когда $x > 1$ (перерасход реагента-собирателя).

Траптовка последнего случая возможна на основе классических работ И. Лэнгмюра по исследованию

Таблица 4

Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-8}$ и $d_e = 1$ мкм при $\sigma = 0,070$ Н/м по подложкам Γ , Φ и H_x

№ п/п	$-\beta \cdot 10^8$	$a, 10^{-6}$ м	$\Sigma P_k \cdot \Delta V_M, 10^{-14}$ Дж	$\Sigma \sigma [\Delta \Pi_M + (1-x)\Delta \Pi_a] \cdot 10^{14}$, Дж						$K_a = a_n/a_1$	$K_\theta = \theta_n/\theta_1$	θ , 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	$1,6 \cdot 10^{-4}$										$1,75 \cdot 10^{-2}$
2	3,5001	0,1116	$2,0 \cdot 10^{-4}$	-0,0681	-0,0544	-0,0407	-0,0270	-0,0133	$4,1 \cdot 10^{-4}$	686	365	6,41
3	3,501	0,2113	0,0020	-0,2420	-0,1929	-0,1438	-0,0947	-0,0456	0,0034	1298	695	12,20
4	3,51	0,3677	0,0201	-0,7077	-0,5590	-0,4103	-0,2616	-0,1129	0,0324	2260	1228	21,54
5	3,6	0,6275	0,1973	-1,7968	-1,3638	-0,9308	-0,4978	0,0481	0,3648	3857	2179	38,23
6	3,8	0,8027	0,5732	-2,4418	-1,7333	-1,0248	0,1816	0,5052	1,0974	4934	2873	50,39
7	4,0	0,8992	0,9300	-2,6279	-1,7389	0,1748	0,5369	1,0410	1,8136	5526	3265	57,26
8	4,2	0,9693	1,2696	-2,6488	0,1231	0,4420	0,9480	1,5962	2,5128	5957	3548	62,23
9	4,23	0,9784	1,3196	0,0054	0,1481	0,4866	1,0123	1,6800	2,6163	6013	3585	62,88
10	4,5	1,0502	1,7489	0,1195	0,4223	0,9209	1,6067	2,4346	3,5310	6455	3870	67,87
11	5,0	1,1527	2,4720	0,5044	1,0555	1,8024	2,7365	3,8126	5,1572	7084	4260	74,72
12	6,0	1,3013	3,6997	1,5301	2,4823	3,6302	4,9654	6,4426	8,1883	7998	4780	83,84
13	7,0	1,4142	4,7450	2,6481	3,9374	5,4223	7,0945	8,9087	10,9914	8692	5132	90,00
14	8,0	1,5067	5,6551	3,7705	5,3567	7,1386	9,1077	11,2188	13,5986	9260	5394	94,61
15	10,0	1,6572	7,1427	5,9386	8,0485	10,3541	12,8470	15,4819	18,3854	10185	5774	101,3
16	14,0	1,8837	9,3246	9,8992	12,8908	16,0781	19,4527	22,9693	26,7544	11577	6248	109,6
				Γ	H_x			Φ				

Примечание. 1. Смачиваемость поверхности в графах 5 и 10 соответствует подложкам Γ и Φ , 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.

дованию строения адсорбционных полислоев [20, 21] и исследований К. Блуджетт, проведенных ею в лаборатории Лэнгмюра [22, 23].

Выводы

1. Расчетами установлено, что с растеканием нанопузырька сила его прилипания к подложке возрастает в миллиарды раз, т.е. на периметре растекшихся нанопузырьков в результате коалесценции могут закрепиться значительно большие пузырьки и привести частицы к флотации.

2. Показано, что самопроизвольное растекание пузырьков на твердой поверхности частиц является необходимым и, возможно, частым элементом механизма пенной флотации, подтвержденного первыми четырьмя процессами флотации в конце XIX и начале XX столетий.

3. Кривые растекания пузырьков, рассчитанные для подложек с различной смачиваемостью, указали на причины ухудшения флотуемости частиц с переходом от предельно гидрофобной поверхности (Γ) к предельно гидрофильной поверхности (Φ). Причин две: снижение энергетического обеспечения процесса растекания пузырьков и сокращение диапазона растекания от максимально возможного на подложке Γ до практически нулевого на подложке Φ .

4. Кривые растекания пузырьков, рассчитанные для подложек с неполной смачиваемостью (H_x), отражают не только положительное влияние на результаты флотации роста расхода собирателя до образования на поверхности частиц гидрофобизирующего монослоя, но и отрицательное влияние перерасхода собирателя, когда в результате адсорбционном слое на поверхно-

сти частиц возрастает число молекул с обратной ориентацией.

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 нанопузырьки — 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. 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. 5. Кривые растекания нанопузырьков на поверхности с различной смачиваемостью // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 11—22. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-11-22>.
6. 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.
7. Фрумкин А.Н. Физико-химические основы теории флотации // Успехи химии. 1933. Т. 2. No. 1. С. 1—15.
8. Гегель Г.В.Ф. Наука логики. Ч. 1. Объективная логика. Кн. 1. Учение о бытии. М.: Профком слушателей Института Красной профессуры, 1929. URL: https://royallib.com/read/gegel_georg_vilgelm_fridrih/uchenie_o_bitii.html#0. (дата обращения: 30.09.2017).
9. Гуггенгейм Э.А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. М.-Л.: Госхимиздат, 1941.
10. Guggenheim E.A. Modern thermodynamics by the methods of Willard Gibbs. London: Methuen & Co. Ltd., 1933.
11. Пригожин И., Конденуди Д. Современная термодинамика. М.: Мир, 2002. URL: <http://mexalib.com/view/48445>.
12. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. N.Y.: John Wiley & Sons, 2014.
13. Кабанов Б., Фрумкин А. Величина пузырьков газа, выделяющихся при электролизе // Журн. физ. химии. 1933. Т. 4. No. 5. С. 538—548.
14. Kabanow B., Frumkin A. Nachtrag zu der Arbeit: «Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen» // Z. Phys. Chem. A. 1933. Bd. 166. No. 3/4. S. 316—317; 1933. Bd. 164. No. 1/2. S. 121—133.
15. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
16. Сазерленд К.Л., Уорк И.В. Принципы флотации. М.: Металлургиздат, 1958.
17. Edser E. The concentration of minerals by flotation // Forth report of colloid chemistry and its general and industrial applications. London: Majesty's Stationery Office, 1922. P. 263—326.
18. 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. URL: <http://cvmet.misis.ru/jour/issue/view/41>.
19. 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.
20. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids // J. Am. Chem. Soc. 1917. Vol. 39. No. 9. P. 1848—1906.
21. Langmuir I. The mechanism of the surface phenomena of flotation // Trans. Faraday Soc. 1920. Vol. 25. No. 6. P. 62—74.
22. Blodgett K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface // J. Am. Chem. Soc. 1935. Vol. 57. No. 6. P. 1007—1022.
23. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.-Л.: ОГИЗ, 1947.

References

1. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'karkh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 1 [In-

- fluence 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-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 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-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'karkh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 3 [Influence effect of capillary pressure in nanobubbles 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-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'karkh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 4. Rastekayushchiesya nanopuzyr'ki — prirodnye fraktaly [Influence effect of capillary pressure in nanobubbles 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. Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'karkh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 5. Krivye rastekaniya nanopuzyr'kov na poverkhnosti s razlichnoi smachivaemost'yu [The effect of capillary pressure in nanobubbles on their adhesion to particles during froth flotation. Pt. 5. Curves of nanobubble spreading upon a surface with various wettability]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 11–22. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-11-22>.
 6. 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.
 7. Frumkin A.N. Fiziko-khimicheskie osnovy teorii flotatsii [Physico-chemical principles of the flotation theory]. *Uspekhi khimii*. 1933. Vol. 2. No. 1. P. 1–15.
 8. Gegel' G.V.F. Nauka logiki. Chast' 1. Ob'ektivnaya logika. Kniga 1. Uchenie o bytii [The science of logic. Pt. 1. Objective logic. Book 1. The doctrine of being]. Moscow: Profkom slushatelei Instituta Krasnoi professury, 1929. URL: https://royallib.com/read/gegel_georg_vilgelm_fridrih/uchenie_o_bitii.html#0 (accessed: 30.09.2017).
 9. Guggenheim E.A. Sovremennaya termodinamika, izlozhennaya po metodu U. Gibbsa [Modern thermodynamics by the methods of W. Gibbs]. Moscow, Leningrad: Goschimizdat, 1941.
 10. Guggenheim E.A. Modern thermodynamics by the methods of Willard Gibbs. London: Methuen & Co. Ltd., 1933.
 11. Prigozhin I., Kondepudi D. Sovremennaya termodinamika [Modern thermodynamics]. Moscow: Mir, 2002. URL: <http://mexalib.com/view/48445>.
 12. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. N.Y.: John Wiley & Sons, 2014.
 13. Kabanov B., Frumkin A. Velichina puzyr'kov gaza, vydeplyayushchikhsya pri elektrolize [The value of gas bubbles released during electrolysis]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1933. Vol. 4. No. 5. P. 538–548.
 14. Kabanov B., Frumkin A. Nachtrag zu der Arbeit: «Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen». *Z. Phys. Chem. A*. 1933. Bd. 166. No. 3/4. S. 316–317; 1933. Bd. 164. No. 1/2. S. 121–133.
 15. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
 16. Sazerlend K.L., Uork I.V. Printsipy flotatsii [Principles of flotation]. Moscow: Metallurgizdat, 1958.
 17. Edser E. The concentration of minerals by flotation. In: *Forth report of colloid chemistry and its general and industrial applications*. London: Majesty's Stationery Office, 1922. P. 263–326.
 18. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P. Konkurriruyushchie predstavleniya v rabotakh po pennoi flotatsii i perspektivy ikh primeneniya dlya podbora reagentov [Competing views in works on flotation and prospects of their application for the selection of reagents]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2007. No. 4. P. 4–21.
 19. 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.
 20. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 1917. Vol. 39. No. 9. P. 1848–1906.
 21. Langmuir I. The mechanism of the surface phenomena of flotation. *Trans. Faraday Soc.* 1920. Vol. 25. No. 6. P. 62–74.
 22. Blodgett K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem. Soc.* 1935. Vol. 57. No. 6. P. 1007–1022.
 23. Adam N.K. The physics and chemistry of surfaces. London: Oxford University Press, 1941.