УДК 622.765

ВЛИЯНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ПУЗЫРЬКАХ НА ИХ ПРИЛИПАНИЕ К ЧАСТИЦАМ ΠΡИ ΠΕΗΗΟЙ ΦΛΟΤΑЦИИ

Часть первая

© 2013 г. В.И. Мелик-Гайказян, Н.П. Емельянова, Т.И. Юшина

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

Описана новая методика расчета энергетической возможности перехода свободного пузырька А с формой β = 0 в прилипший к подложке-частице пузырек M с формой $\beta < 0$, а именно перехода $A \to M$ (ПАМ). В расчет введен критерий, позволяющий избежать ошибки, допускаемой ранее при определении объема пузырька A (V_A) по выбранному объему пузырька M (V_M). Благодаря этому критерию установлено, что принятое ранее равенство $V_A = V_M$ в момент ПАМ допустимо только для относительно крупных пузырьков, а для диаметров меньше 20-30 мкм пузырек А в момент прилипания расширяется до V_M примерно на 10-миллионную долю своего начального значения. Расчеты показали, что с уменьшением пузырька А симбатно растет приращение его объема при ПАМ и антибатно снижается энергетический барьер на пути ПАМ к гидрофильным поверхностям. Спад достигает нуля или становится отрицательным у пузырьков размером < 1 мкм. Полученные результаты позволяют считать, что капиллярное давление газа в пузырьке является фактором интенсивности процесса ПАМ. Отмечено, что прецизионные расчеты ПАМ могут быть проведены только на основе результатов численного решения уравнения Лапласа, представленных с 1883 г. в виде таблиц Башфорта и Адамса. Приведен новый вариант таблицы такого типа с числовым примером ее применения к решению флотационной задачи.

Ключевые слова: капиллярное давление, энергетическая возможность прилипания, механизм прилипания, гидрофобная поверхность, гидрофильная поверхность, пенная флотация, ПАМ.

A new calculation procedure for the power possibility of transferring a free bubble A of shape $\beta = 0$ into a bubble M of shape β < 0, which is adhered to a substrate-particle, namely transfer $A \rightarrow M$ (TAM) is described. A criterion is entered into the calculation thus allowing us to avoid the error that has been supposed earlier in determining A bubble volume (V_A) with the use of selected volume (V_M) of M bubble. Thanks to the criterion it has been found that accepted earlier equation $V_A = V_M$ at the moment of TAM is admissible only for relatively large bubbles, and for diameters < $20+30 \mu$ m the bubble A at the moment of adhesion expands to V_M approximately by a 10-million part of its initial value. The calculations show when bubble A decreases, an increment of its volume grows symbately in TAM, and the threshold energy decreases antibately on the way of TAM to hydrophilic surfaces. The decrease reaches value zero or become negative for bubbles <1 μ m. The obtained results allow us to regard that gas capillary pressure in a bubble is a factor of TAM process intensity. It is noted that precision calculations of TAM can be carried out only based on the results of numerical solution of Laplace equation, which have been presented in the form of Bashfort and Adams tables beginning in 1883. A new alternative of the table of such type with a numerical instance of its application to the solution of the floatation problem is given.

Key words: capillary pressure, power possibility of adhesion, adhesion mechanism, hydrophobic surface, hydrophilic surface, foam flotation, TAM.

1. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕХОДА СВОБОДНОГО ПУЗЫРЬКА А В ПРИЛИПШИЙ ПУЗЫРЕК М (ПЕРЕХОДА $A \rightarrow M$)

3) составить расчетные уравнения;

4) найти адекватные способы вычисления капиллярного давления газа в пузырьках А и М;

5) пояснить некоторые из выполняемых операций.

Для решения задачи следует:

1) выбрать схему расчета перехода $A \rightarrow M$;

2) учесть в расчетах структуру контакта между пузырьком М и прилипшей поверхностью;

1.1. Схема расчета перехода A ightarrow M

Процесс перехода свободного сферического пузырька А в прилипший к подложке пузырек М (пере-

Мелик-Гайказян В.И. – докт. хим. наук, проф., рук-ль лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94). Тел.: (4712) 58-69-35, 58-70-99. E-mail: vi.mg@yandex.ru. Емельянова Н.П. – канд. хим. наук, доцент, сотрудник той же лаборатории.

Юшина Т.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых МГГУ (119049, г. Москва,

Ленинский пр-т, 6). Тел.: (499) 230-24-46. E-mail: ksenia12390@mail.ru.



Схема перехода свободного пузырька *A* в прилипший пузырек *M*(*a*) в случае предельно гидрофильной (*б*) и предельно гидрофобной (*в*) подложки-частицы Пояснения см. в тексте

ход $A \to M$) представим схемой на рис. *а* и разделим его для расчета на три этапа:

соприкосновение сферического пузырька A
 с твердой горизонтальной гладкой поверхностью в
 точке O;

— прилипание к ней;

— образование периметра контакта с малым радиусом *Ox*₁.

Таким образом, пузырек A с формой $\beta = 0$ превратился в пузырек M с формой $-\beta$, описываемой уравнением Лапласа [1].

Используя результаты численного решения уравнения Лапласа для данного значения $-\beta$, можно рассчитать все параметры пузырька *M*: его объем (V_M), высоту (z), площадь боковой поверхности (Π_M), площадь контакта (Π_{aM}), радиус кривизны (b) поверхности пузырька в его куполе, диаметр (d_e) его экватора, краевой угол (θ_M) у основания пузырька и величину капиллярного давления ($P_{\kappa M}$) газа в пузырьке. Цифрами 1-3 на рисунке обозначены фазы – вода, воздух и подложка соответственно; σ_{12} – поверхностное натяжение на поверхности пузырьков.

Затем определяются параметры пузырька A. Расчеты показали, что для пузырька M с экваториальным диаметром $d_e > 20$ мкм выполняется равенство $V_M = V_A$, поэтому все параметры пузырька A могут быть легко вычислены [2]. Однако оказалось, что пузырек A с $d_e \le 20$ мкм в момент перехода $A \rightarrow M$ слегка расширяется, и в записанное выше равенство следует ввести коэффициент $K_M = V_M/V_A > 1$. В этом случае расчет для пузырька A осуществляется на основе принципа, что боковая поверхность шара не может быть больше поверхности любого тела того же объема. Параметры пузырька A вычисляются на основе соотношения $\Pi_A = (\Pi_M + \Pi_{aM}) - x$, где x - единица, вычитаемая из последнего разряда числа ($\Pi_M + \Pi_{aM}$). Возможно, что x должно быть бо́льшим числом и зависимым от $1/V_M$. Пример вычисления коэффициента K_M см. в п. 1.5.

Рассмотрение процесса прилипания (второй этап расчета) сводится к вычислению параметров пузырьков и заключенной в них энергии (G_M и G_A), определению знака и величины приращения энергии (ΔG) при переходе $A \rightarrow M$ и оценке их соответствия существующим представлениям о процессе (см. п. 5). Если $\Delta G > 0$, то прилипание пузырька данных размера и формы не может быть самопроизвольным [2, п. 2.1.1]. В случае $\Delta G < 0$ прилипание может быть самопроизвольным. При $\Delta G \approx 0$ необходима некоторая флуктуация у периметра контакта, чтобы подтолкнуть систему к прилипанию [2, п. 2.1.2].

1.2. Структура контакта между пузырьком *М* и прилипшей к нему поверхностью

В 1932 г. А.Н. Фрумкин с сотр. показали [3], что под пузырьком, сидящим на поляризованной поверхности ртути, имеется прослойка жидкости толщиной *h* (см. рис. *в*). Впоследствии было установлено, что толщина *h* симбатна величине потенциала ф поверхности ртути, отсчитываемого от точки ее нулевого заряда.

Опыт показал, что при $\varphi = 0$ прослойка распадается на мелкие капельки [4] и как бы исчезает $(h \rightarrow 0)$, а краевой угол смачивания θ_M у пузырька достигает своего максимума. Поверхность ртути становится предельно гидрофобной и легко прилипает к пузырьку *M*. Обозначим этот случай предельной гидрофобности поверхности буквой «*Г*».

При расчете перехода $A \to M$ примем, что на площади контакта Π_{aM} (см. рис. *в*) в случае Γ величина $\sigma_{12} = 0$, поскольку $h \to 0$.

С ростом ϕ угол θ_M уменьшается, растет гидрофильность поверхности, под пузырьком появляется прослойка жидкости, увеличивается ее толщина hи при определенном критическом значении $\varphi_{\rm K}$ закрепление пузырька на ртути становится невозможным. При расчете перехода $A \to M$ в качестве второго предельного случая рассматривается прослойка жидкости толщиной h_{Φ} , несколько меньшей критической $h_{\rm K}$, при которой пузырек M хотя и сидит на подложке, но находится на грани отрыва. Для этого случая поверхность подложки на рис. δ обозначим буквой « Φ », а при расчете перехода $A \to M$ допускается, что на площади Π_{aM} выполняется $\sigma_{23} = \sigma_{12}$, поскольку значение h_{Φ} достаточно велико.

Так как толщины прослоек на поверхности флотируемых частиц неизвестны, то при расчете перехода $A \to M$ рассматриваются два предельных случая, соответствующие состояниям поверхности подложки Γ , когда $h \to 0$, и Φ , когда h_{Φ} велико, но меньше критического значения.

Исследуя свойства тонких слоев жидкости, А.Н. Фрумкин показал [5], что устойчивое существование соприкасающихся друг с другом слоев жидкости с макроскопической и микроскопической толщинами обусловлено тем, что слои промежуточной толщины обладают по сравнению с ними повышенной энергией. Поэтому, слившись, они тут же снова распадаются.

Применительно к флотации существование тонкого слоя жидкости под пузырьком означает, что отрыв пузырька от подложки затруднен, поскольку неизбежно связан с утолщением прослойки, а это требует совершения соответствующей работы [6, с. 12–14], т.е. прослойка воды между пузырьком и подложкой-частицей является своеобразным «клеем», который удерживает их вместе.

1.3. Уравнения для расчета изменений энергии при переходе $A \to M$

В принятом ранее обозначении энергии пузырька M следует вместо G_M записывать $G_{M\Gamma}$ и $G_{M\Phi}$, поскольку свойства подложек (Γ и Φ) под пузырьком отражаются на величине энергии пузырька. Рассчитаем эти энергии.

Энергия $G_{M\Gamma}$ пузырька M, сидящего на гидрофобной (Γ) поверхности (см. рис. e), равна сумме объемной энергии газа в пузырьке ($P_{\kappa M}V_M$) и поверхностной энергии ($\sigma_{12}\Pi_M$):

$$G_{M\Gamma} = P_{\kappa M} V_M + \sigma_{12} \Pi_M. \tag{1}$$

Энергия пузырька M, сидящего на гидрофильной (Φ) поверхности (см. рис. δ), больше, чем $G_{M\Gamma}$, на

$$G_{M\Phi} = P_{\kappa M} V_M + \sigma_{12} (\Pi_M + \Pi_{aM}). \tag{2}$$

Энергия пузырька А рассчитывается следующим образом:

$$G_A = P_{\kappa A} V_A + \sigma_{12} \Pi_A. \tag{3}$$

Величина приращения энергии ΔG при переходе $A \rightarrow M$ определяется по уравнениям

$$\Delta G_{\Gamma} = G_{M\Gamma} - G_A, \tag{4}$$

$$\Delta G_{\boldsymbol{\Phi}} = G_{\boldsymbol{M}\boldsymbol{\Phi}} - G_{\boldsymbol{A}}.$$
 (5)

В каждое из вышеприведенных уравнений входит величина капиллярного давления газа в конкретном пузырьке. Очевидно, что параметры $P_{\kappa M}$ и $P_{\kappa A}$ предопределяют величину и знак приращения ΔG , т.е. энергетическую возможность прилипания пузырька к подложке-частице. Отсюда следует, что расчет величин $P_{\kappa M}$ и $P_{\kappa A}$ должен быть проведен посредством адекватных уравнений.

1.4. Способы расчета капиллярного давления газа в пузырьках *А* и *М*

Вычисление капиллярного давления может быть произведено по уравнению закона Лапласа [1, ур-е (2)], уравнению Лапласа [1, ур-е (3)] или какомуто иному уравнению. Какое из них окажется приемлемым, покажут результаты расчета (см. п. 5).

Определим капиллярное давление в пузырьке A. Поскольку он сферичен, то в качестве расчетного соотношения следует взять уравнение закона Лапласа, записанное для случая применения диаметра d_A пузырька A:

$$P_{\rm KA} = 4\sigma_{12}/d_A.$$
 (6)

Для вычисления капиллярного давления в пузырьке *M* рассмотрим три способа (далее выяснится, какой из них окажется наиболее подходящим):

1) уравнение закона Лапласа для определения *P*_{к*M*1} в куполе пузырька *M*:

$$P_{\kappa M1} = 2\sigma_{12}/b \approx 4\sigma_{12}/d_e; \tag{7}$$

2) уравнение закона Лапласа, но с использованием только первого (меньшего) главного радиуса кривизны; для случая применения экваториального диаметра d_e (а не радиуса) пузырька M оно имеет вид

$$P_{\kappa M2} = 4\sigma_{12}/d_e. \tag{8}$$

Обогащение руд цветных металлов

Таблица 1		
Результаты численного р	ешения уравнения Лапласа дл	я β = -1,4·10 ⁻¹

s/b	b/ρ	ф, град	x/b	z/b	V/b^3	Π/b^2
1	2	3	4	5	6	7
0,1	0,999475	5,728575	0,09983345	0,0049954	0,0000783	0,031390
0,2	0,997905	11,451146	0,19867044	0,0199265	0,0012394	0,125246
0,3	0,995302	17,161759	0,29552860	0,0446292	0,0061675	0,280632
0,4	0,991686	22,854536	0,38945332	0,0788333	0,0190292	0,496003
0,5	0,987083	28,523758	0,47953081	0,1221680	0,0450473	0,769227
0,6	0,981526	34,163858	0,56490006	0,1741681	0,0899663	1,097613
0,7	0,975053	39,769470	0,64476350	0,2342835	0,1594648	1,477948
0,8	0,967704	45,335469	0,71839623	0,3018879	0,2585714	1,906541
0,9	0,959522	50,856954	0,78515349	0,3762904	0,3911407	2,379270
1,0	0,950548	56,329274	0,84447648	0,4567465	0,5594357	2,891636
1,1	0,940822	61,748000	0,89589635	0,5424702	0,7638532	3,438815
1,2	0,930375	67,108925	0,93903653	0,6326457	1,0028085	4,015718
1,3	0,919231	72,407983	0,97361335	0,7264398	1,2727868	4,617049
1,4	0,907400	77,641224	0,99943527	0,8230124	1,5685457	5,237362
1,5	0,894870	82,804686	1,01640070	0,9215284	1,8834465	5,871120
1,6	0,881605	87,894281	1,02449479	1,0211673	2,2098799	6,512750
1,64	0,876078	89,908457	1,02526096	1,0611579	2,3418730	6,770360
1,7	0,867530	92,905593	1,02378528	1,1211330	2,5397455	7,156694
1,8	0,852519	97,833655	1,01441767	1,2206623	2,8649468	7,797463
1,9	0,836377	102,672587	0,99661001	1,3190337	3,1778601	8,429681
2,0	0,818804	107,415108	0,97064747	1,4155751	3,4717479	9,048131
2,1	0,799354	112,051820	0,93687693	1,5096713	3,7410871	9,647797
2,2	0,777360	116,570194	0,89570196	1,6007726	3,9817982	10,223894
2,3	0,751812	120,952955	0,84757847	1,6884039	4,1913629	10,771913
2,4	0,721153	125,175619	0,79301147	1,7721769	4,3688348	11,287643
2,5	0,682916	129,202390	0,73255396	1,8518059	4,5147453	11,767207
2,6	0,633034	132,979201	0,66680921	1,9271319	4,630922	12,207090
2,7	0,564478	136,421108	0,59643966	1,9981608	4,7202363	12,604175
2,8	0,464337	139,388061	0,52218934	2,0651284	4,7863000	12,955784
2,9	0,307019	141,634542	0,44493648	2,1286162	4,8331376	13,259746
3,0	0,036732	142,694956	0,36582299	2,1897779	4,8648536	13,514514
3,01	-0,000535	142,705441	0,35786804	2,1958375	4,8673463	13,537250
3,1	-0,4827168	141,592510	0,28660688	2,2508064	4,8853253	13,719421
3,2	-1,618669	136,021854	0,21077461	2,3159345	4,8979540	13,875351
3,3	-4,189060	120,267210	0,14753641	2,3929968	4,9055541	13,986812
3,39	-6,563297	91,331014	0,12167568	2,4781852	4,9101363	14,060972
3,4	-6,553049	87,569655	0,12177169	2,4881830	4,9106012	14,068516
При	мечание.	. Таблица со	ставлена по ті	ипу таблиц Е	Башфорта и	Адамса [7].

Привлекательность этого способа в том, что капиллярные давления в пузырьках *А* и *М* вычисляются по одинаковым соотношениям. И это оказалось правильным, хотя и оставляет место для критики;

3) уравнение Лапласа для нахождения величины капиллярного давления на уровне экватора пузырька *M*:

$$P_{\kappa M3} = 2\sigma_{12}/b - -z_{3\kappa B}(D_1 - D_2)g, \qquad (9)$$

где z_{3KB} — ордината экватора, D_1 и D_2 — плотности воздуха и воды соответственно, g — ускорение силы тяжести.

Адекватное значение $P_{\kappa M}$ может быть установлено путем применения уравнений (1)–(5) с использованием значений $P_{\kappa M1}$, $P_{\kappa M2}$, $P_{\kappa M3}$ и $P_{\kappa A}$, оценки знака приращения энергий ΔG_{Γ} и ΔG_{Φ} и их соответствия данным практики флотации (см. п. 5).

Для расчета по приведенным выше уравнениям (1)—(9), например для пузырька диаметром 2 мм (см. п. 3), применяются данные табл. 1, а полученные результаты помещаются в табл. 2.

1.5. К вычислению коэффициента *К_М* (п. 1.1) Числовой пример

Подставим в скобки в равенство $\Pi_A = (\Pi_M + \Pi_{aM}) - x$ значение из вертикальной графы 7 табл. 3, рассчитанной для пузырька с $d_e = 20$ мкм. Вычтя из него x = $= 0,0000000001\cdot10^{-9}$, получим величину $\Pi_A = 1,2566485130\cdot10^{-9}$ м², которую поместим в графу 6 в строку 4. Используем полученное значение Π_A для вычисления диаметра $d_A = 2,0000091128\cdot10^{-5}$ м пузырька A (графа 5) по соотношению $\Pi_A = \pi d_A^2$, затем объема

№ п/п	Пузырек	-β	$V_M, V_A, 10^{-9} \text{ m}^3$		<i>d_e</i> , <i>d_A</i> , 10 ⁻³ м		$\Pi_M, \Pi_A, \Pi_A, 10^{-5} \mathrm{m}^2$	$\Pi_M + \Pi_{aM},$ $10^{-5} \mathrm{m}^2$	10	$T_{aM},$		
1	2	3	4			5	6	7		8		
1	M1	1,4.10 ⁻¹	4,86	7346	2,050525		1,353725	1,393959	4,0	4,023423		
4	A	0	4,86	7346	2,102638		1,388925	_		_		
5		$K_M = V_A / V_M = 1$										
№ п/п	Пузырек	θ _{<i>M</i>} , град	σ, <i>Р_{кМ}, Р</i> Н/м Н/м		к <i>А</i> , 2	$P_{\kappa M}V_{M}; P_{\kappa A}V_{A},$ 10^{-7} Дж		σ <i>П_M</i> , σ <i>Π_A</i> , 10 ⁻⁷ Дж	σ(Π _M 10 ⁻	$\sigma(\Pi_M + \Pi_{aM}),$ 10^{-7} Дж		
1	2	9	10	11		12		13		14		
1	<i>M</i> 1	37,3	0,070	0,070 140,00		6,814284		9,476075	9,7	57713		
2	М2	37,3	0,070	136,55	504	6,646380		9,476075	9,7	57713		
3	М3	37,3	0,070	129,60	007	6,308114		9,476075	9,7	57713		
4	A	0	0,070),070 133,16		ϵ	6,481655	9,722475		_		
№ п/п	Пузырек	<i>G_{MI}</i> , <i>G_A</i> , 10 ⁻⁶ Дж		<i>G_{MФ}</i> , <i>1</i> 0 ⁻⁶ Дж		ΔG_{Γ}	= <i>G_{MI}</i> – <i>G_A</i> , 10 ⁻⁹ Дж	$\Delta G_{\varphi} = G_{M\varphi} - G_{A^{*}}$ $10^{-9} \mathrm{Дж}$, Δ <i>G_Γ/V</i> , Дж/м ³	Δ <i>G</i> _Ф / <i>V</i> , Дж/м ³		
1	2	1	5	16			17	18	19	20		
1	<i>M</i> 1	1,62	1,629036		.00 8		8,623	36,787 –		_		
2	М2	1,612	1,612246		1,640409		-8,168	19,996 -1,678		4,108		
3	М3	1,575	1,578419		-583		-41,994	-13,830	_	_		
4	Α	1,620413		_	-		_	_	_	_		
Примечание. Радиус кривизны в куполе пузырька $b = 1 \cdot 10^{-3}$ м.												

Результаты расчета энергетической возможности перехода $A \to M$ для пузырька диаметром $d_e \approx 2$ мм и формой $\beta = -1, 4 \cdot 10^{-1}$, а также выбора методики расчета $P_{\kappa M}$

 $V_A = 4,1888474625 \cdot 10^{-15}$ м³ (графа 4) по соотношению $V_A = \pi d_A^{-3}/6$ и коэффициента $K_M = V_M/V_A =$ = 1,0000000581. Поместим последнее значение в строку 5.

Таблица 2

Аналогичным образом вычисляются значения K_M для пузырьков с диаметрами 2 мкм, 1 мкм и 600 нм, равные соответственно 1,00000009324; 1,00000009826 и 1,0000009827.

Естественно, что такой точности в определении величины K_M не требуется, но из этого ряда чисел следует, что с уменьшением пузырьков они при прилипании показывают возрастающую тенденцию к расширению примерно на одну 10-миллионную часть своего первоначального объема.

2. ИСТОЧНИКИ ПАРАМЕТРОВ ПУЗЫРЬКОВ

Единственным пока источником параметров пузырьков для расчета перехода $A \to M$ служат результаты численного решения уравнения Лапласа,

оформленные в виде безразмерных точных таблиц типа таблиц Башфорта и Адамса [7].

Авторами таблиц [7] являются выдающиеся английские ученые Френсис Башфорт (баллистик, увлекавшийся на досуге капиллярными явлениями) и Джон К. Адамс (знаменитый астроном, вычисливший в 1845 г. в свои 26 лет точное положение на небе неизвестной тогда планеты (Нептун) по отклонению планеты Уран от предписанной ей орбиты).

Следует заметить, что уравнение Лапласа в своем первоначальном виде (1806 г.) не могло быть использовано для вычисления координат контуров пузырьков. По просьбе Ф. Башфорта (в 1855 г.) Дж. Адамс преобразовал уравнение и разработал метод численного его решения для простого случая симметричных капель и пузырьков, а Лондонское королевское общество выделило 50 фунтов на эту работу. В 1883 г. таблицы [7] были опубликованы и содержали результаты решения для 30 положительных ($\beta > 0$) и 16 отрицательных ($\beta < 0$) форм. В пояснении к табли-

Таблица 3 Результаты расчета энергетической возможности перехода $A \to M$ для пузырька диаметром $d_e = 20$ мкм и формой $\beta = -1,4 \cdot 10^{-5}$, а также выбора методики расчета $P_{\kappa M}$

№ п/п	Пузырек	$-\beta$	$V_M, V_A, 10^{-15} \mathrm{m}^3$		<i>d_e, d_A,</i> 10 ⁻⁵ м		$\Pi_M, \Pi_A, 10^{-9} \mathrm{m}^2$		$\Pi_M + \Pi_{aM},$ 10^{-9} m^2		$\Pi_{aM},$ $10^{-15} \mathrm{m}^2$	
1	2	3	4		5		6		7		8	
1	<i>M</i> 1	$1,4.10^{-5}$	4,18884	77060	2,0000046666 1,256645		54636 1,256648513		85131	31 3,049477666		
4	A	0	4,18884	74625	2,0000091128 1,25664				_		_	
5	$5 K_M = V_M / V_A = 1,0000000581$											
№ п/п	Пузырек	θ _M , град	σ, Н/м	σ, <i>P_{KM}</i> , <i>I</i> Η/м Η/м		$P_{\kappa M}V_{M}; P_{\kappa A}V_{A},$ 10^{-11} Дж		σ <i>П_M</i> , σ <i>П_A</i> , 10 ⁻¹¹ Дж		$ σ(Π_M + Π_{aM}), $ $ 10^{-11} Дж $		
1	2	9	10	11	1	12		13		14		
1	<i>M</i> 1	0,35	0,070	14000,0	00000	5,8643867884		8,7965182452		8,7965395916		
2	М2	0,35	0,070	13999,9	67334	5,8643731052		8,7965182452		8,7965395916		
3	М3	0,35	0,070	13999,9	02078	5,8643457704		8,7965182452		8,7965395916		
4	A	0	0,070	13999,9	36211	5,8643597273		8,7965395910		_		
№ п/п	Пузырек	$G_{M\Gamma}$ 10 ⁻¹	, G_A , G_{MG} ⁰ Дж 10^{-10}		_ф , Дж	$\Delta G_{\Gamma} = 10$	= <i>G_{MT} - G_A</i> ,) ⁻¹⁷ Дж	$\Delta G_{\phi} = G_M$ 10^{-16}	$g_{\Phi} - G_A,$ Дж	∆ <i>G_Г/</i> Дж/	′ <i>V</i> , м ³	Δ <i>G</i> _Ф / <i>V</i> , Дж/м ³
1	2	1	5		6		17	18		19)	20
1	M 1	1,4660	905034	1,46609	4660926380		5,715 2,70)6	_		_
2	<i>M</i> 2	1,4660	891350	1,4660912697		-7,969		1,338		-0,01	190	0,0319
3	М3	1,4660	864016	1,46608	1,4660885362		-30,530	-1,396		_		_
4	A	1,4660	1,4660899318 -				_	_		_		_
Примечание. Радиус кривизны в куполе пузырька $b = 1 \cdot 10^{-5}$ м.												

цам Дж. Адамс изложил свой метод решения уравнения Лапласа, причем отдельно для $\beta > 0$ и $\beta < 0$.

По описанию в [7] для $\beta < 0$ метод Адамса был воспроизведен в работе [8, с. 161–165]. Учитывая трудоемкость расчета, он был снабжен поясняющим числовым примером ($\beta = -0,15$) и использован для получения большого числа таблиц от форм крупных сидячих пузырьков, содержащихся в [7], до весьма малых. Применительно к пенной флотации уравнение Лапласа рассмотрено также и в работе [1] с изображением контуров пузырьков с различными формами β .

Для пояснения проводимого ниже расчета энергетической возможности перехода $A \to M$ представлена табл. 1 для пузырька диаметром $d_e = 2$ мм и формой $\beta = -1, 4 \cdot 10^{-1}$. Она составлена почти так же, как и таблицы [7], но содержит не 6, а 7 граф: $s/b, b/\rho$, $\varphi, x/b, z/b, V/b^3$ и Π/b^2 . Смысл указанных в них параметров пузырька следующий: величина b – радиус кривизны формы в ее куполе – является масштабом к таблицам и вычисляется по преобразованному уравнению Лапласа; *s/b* – длина дуги, отсчитанная от купола в единицах b, и независимая переменная при решении уравнения для форм $\beta < 0$; b/ρ – второй главный радиус кривизны; ф – угол, который составляет с осью симметрии нормаль к контуру пузырька в точке с координатой s/b; x/b и z/b – декартовские координаты этой точки; V/b^3 и Π/b^2 – соответственно объем и площадь поверхности части пузырька, заключенной между куполом формы и уровнем, проходящим через точку с указанными параметрами s/b, x/b, z/b или ф. Дополнительной к таблицам [7] является графа Π/b^2 . Ее пришлось досчитать [8], поскольку площадь поверхности пузырька необходима для расчета его поверхностной энергии.

Чтобы оценить влияние размера пузырька и величины давления в нем ($P_{\kappa M}$) на переход $A \to M$, расчеты проводились также с пузырьками значительно меньшего размера с формами β , равными $-3.5 \cdot 10^{-2}$; -1,4·10⁻³; -3,5·10⁻⁴; -1,4·10⁻⁵; -1,4·10⁻⁷; -3,5·10⁻⁸; -1,26·10⁻⁸. Они соответствуют пузырькам диаметрами в 1 мм, 200, 100, 20, 2, 1 мкм и 600 нм. Все расчеты проводились по одной схеме, которая поясняется приведенным в п. 3 числовым примером, выполненным для пузырька диаметром 2 мм.

3. РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕХОДА $A \rightarrow M$ ПУЗЫРЬКА ДИАМЕТРОМ 2 мм И ФОРМОЙ $\beta = -1,4\cdot10^{-1}$ Числовой пример

Чтобы использовать для расчета безразмерные данные, содержащиеся в табл. 1, их надо умножить на масштаб, т.е. на величину *b* в соответствующей степени. Величина *b* вычисляется по уравнению Лапласа [1, ур-е (5)] после подстановки в него параметров, связанных с пузырьком *M*: $\beta = -1,4\cdot10^{-1}$; $\sigma =$ = 0,070 H/м; $D_1 = 0$ кг/м³ (для воздуха); $D_2 = 1\cdot10^3$ кг/м³ (для воды); g = 9,8 м/с²:

$$b = \sqrt{\frac{\beta\sigma}{g(D_1 - D_2)}} = \sqrt{\frac{(-1, 4 \cdot 10^{-1}) \cdot 0,070}{9,8 \cdot (0 - 1 \cdot 10^3)}} =$$
$$= \sqrt{1 \cdot 10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Вычисленные параметры пузырьков *M* и *A* вносятся в соответствующие графы и строки табл. 2.

Для расчета рационально из табл. 1 выбрать пузырек, основание которого соответствует точке перегиба на контуре формы. В этой точке второй главный радиус (b/ρ) кривизны поверхности пузырька меняет свой знак, угол ϕ максимален, а выбранный пузырек имеет минимальный краевой угол θ_M , с которым он может закрепиться на данной подложке, если $\theta_M \leq \theta_P$. Угол θ_P характеризует смачиваемость подложки и удовлетворяет закону Юнга.

В соответствии с вышесказанным находим в табл. 1 в графе *1* строку с s/b = 3,01, соответствующую уровню, ближайшему к точке перегиба, где значение b/p минимально или близко к нулю.

3.1. Вычисление объема пузырька V_м

Из графы 6 на уровне s/b = 3,01 берем значение V/b^3 и умножаем его на b^3 :

$$V_M = (V/b^3)b^3 = 4,8673463(1\cdot10^{-3})^3 = 4,867346\cdot10^{-9} \text{ m}^3.$$

Полученное число внесем в графу 4 в строку 1 табл. 2, а также и в строку 4, поскольку в соответствии с п. 1.1 для крупных пузырьков $V_A = V_M$.

3.2. Расчет диаметра пузырька А

$$d_A = (6V_A/\pi)^{1/3} = (6.4,867346\cdot10^{-9}/\pi)^{1/3} =$$

= 2,102638\cdot10^{-3} m.

Полученное значение помещаем в строку 4 графы 5 табл. 2.

3.3. Определение площади поверхности пузырька *А*

$$\Pi_A = \pi d_A^2 = \pi (2,102638 \cdot 10^{-3})^2 = 1,388925 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2.$$

Заносим этот результат в графу 6 в строку 4.

3.4. Вычисление площади поверхности пузырька *М*

$$\Pi_M = (\Pi/b^2)b^2 = 13,537250(1\cdot10^{-3})^2 = 1,353725\cdot10^{-5} \text{ m}^2.$$

Помещаем этот результат в графу 6 в строку 1.

3.5. Расчет площади контакта пузырька *М* с подложкой

$$\Pi_{aM} = \pi [(x/b)b]^2 = \pi (0.35786804 \cdot 1 \cdot 10^{-3})^2 =$$

= 4.023423 \cdot 10^{-7} m^2.

Запишем полученное значение в графу 8 в строку 1.

3.6. Определение общей площади поверхности пузырька *М*

$$\Pi_M + \Pi_{aM} = 1,353725 \cdot 10^{-5} + 4,023422 \cdot 10^{-7} = 1,393959 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2.$$

Это число занесем в графу 7 в строку 1.

3.7. Вычисление экваториального диаметра d_е пузырька M

Этот параметр можно определить по значению x/b на уровне s/b = 1,64 посредством тригонометрического соотношения

$$d_e = \frac{2(x/b)b}{\sin\varphi} = \frac{2 \cdot 1,02526096 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{\sin 89,908457} = 2,050525 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Полученный результат внесем в графу 5 в строку 1.

3.8. Нахождение величины краевого угла θ_м

 $\theta_M = 180 - \varphi = 180 - 142,705441 \approx 37,3^\circ$.

Это значение заносим в графу 9 в строку 1.

3.9. Расчет капиллярного давления *P_{кM}* для трех уровней в пузырьке *M*

$$P_{\kappa M1} = 2\sigma/b = 2.0,070/(1.10^{-3}) =$$

= 140,0000 H/м² – в куполе пузырька;

 $P_{\kappa M2} = 4\sigma/d_e = 4.0,070/(2,050525\cdot10^{-3}) =$ = 136,5504 Н/м² – между куполом и экватором;

$$P_{\kappa M3} = 2\sigma/b - (z/b)_{3}bD_{2}g =$$

= 140 - 1,0611579.1.10⁻³.1.10³.9,8 =

 $= 129,6007 \text{ H/м}^2 -$ на уровне экватора.

Полученные результаты приведены в графе *11* в строках *1–3*.

3.10. Определение капиллярного давления *Р_{кА}* в пузырьке *А*

$$P_{\kappa A} = 4\sigma/d_A = 4.0,070/(2,102638\cdot10^{-3}) =$$

= 133,1661 Н/м² – по закону Лапласа.

Это значение включаем в графу 11 в строку 4.

3.11. Вычисление объемной энергии газа в пузырьке *М* для выбранных трех уровней

 $P_{\kappa M l} V_M = 140,0000 \cdot 4,867346 \cdot 10^{-9} = 6,814284 \cdot 10^{-7} \, \text{Дж},$

 $P_{\kappa M2}V_M = 136,5504 \cdot 4,867346 \cdot 10^{-9} = 6,646380 \cdot 10^{-7} \, \text{Дж},$

 $P_{\kappa M3}V_M = 129,6007.4,867346.10^{-9} = 6,308114.10^{-7} \,\mathrm{Дж}.$

Полученные результаты введем в графу *12* в строки *1, 2* и *3*.

3.12. Расчет объемной энергии газа в пузырьке А

 $P_{\kappa A}V_A = 133,1661 \cdot 4,867346 \cdot 10^{-9} = 6,481655 \cdot 10^{-7} \, \text{Дж}.$

Это число представлено в графе 12 в строке 4.

3.13. Определение поверхностной энергии пузырька *М*

 $\sigma \Pi_M = 0,070 \cdot 1,353725 \cdot 10^{-5} = 9,476075 \cdot 10^{-7} \, \text{Дж.}$

Вносим этот результат в графу 13 в строку 1.

3.14. Вычисление поверхностной энергии пузырька *А*

 $\sigma \Pi_A = 0,070 \cdot 1,388925 \cdot 10^{-5} = 9,722475 \cdot 10^{-7} \, \text{Дж}.$

Данное значение включено в графу 13 в строку 4.

3.15. Расчет полной поверхностной энергии пузырька *М*

$$σ(ΠM + ΠaM) = 0,070 \cdot 1,393959 \cdot 10^{-5} = = 9,757713 \cdot 10^{-7} Дж.$$

Запишем этот результат в графу 14 в строку 1.

3.16. Определение энергии G_M пузырька *M* по уравнению (1)

 $G_{M\Gamma 1} = P_{\kappa M 1} V_M + \sigma \Pi_M =$ = 6,814284 \cdot 10^{-7} + 9,476075 \cdot 10^{-7} = 1,629036 \cdot 10^{-6} \mathcal{L}\mathcal{m},

 $G_{M\Gamma 2} = P_{\kappa M2} V_M + \sigma \Pi_M =$ = 6,646380 \cdot 10^{-7} + 9,476075 \cdot 10^{-7} = 1,612246 \cdot 10^{-6} \mathcal{L}\mathcal{m},

 $G_{MI3} = P_{\kappa M3} V_M + \sigma \Pi_M =$ = 6,308114 \cdot 10^{-7} + 9,476075 \cdot 10^{-7} = 1,578419 \cdot 10^{-6} \mathcal{L}\mathcal{m}.

Значения этих показателей даны в графе 15 в строках 1, 2 и 3.

3.17. Вычисление энергии G_A

$$G_A = P_{\kappa A} V_A + \sigma \Pi_A = 6,481655 \cdot 10^{-7} + 9,722475 \cdot 10^{-7} =$$

= 1,620413 \cdot 10^{-6} \,\mathcar{L}\text{x}.

Данный результат приведен графе 15 в строке 4.

3.18. Расчет энергии G_{MФ} по уравнению (2)

Суммируем значения граф *12* и *14* и заносим результат в графу *16*.

3.19. Определение приращения энергии ∆G_Г по уравнению (4)

$$\Delta G_{\Gamma 1} = G_{M\Gamma 1} - G_A = 1,629036 \cdot 10^{-6} - 1,620413 \cdot 10^{-6} = 8,623 \cdot 10^{-9} \,\mathrm{JJw}.$$

$$\Delta G_{\Gamma 2} = G_{M\Gamma 2} - G_A = 1,612244 \cdot 10^{-6} - 1,620413 \cdot 10^{-6} = -8,168 \cdot 10^{-9} \,\mathrm{Дж},$$

$$\Delta G_{\Gamma 3} = G_{M\Gamma 3} - G_A = 1,578416 \cdot 10^{-6} - 1,620413 \cdot 10^{-6} = -41,994 \cdot 10^{-9} \, \text{Jx}.$$

Полученные результаты помещаем в графу 17 в строки 1, 2 и 3.

3.20. Вычисление приращения энергии ΔG_{ϕ} по уравнению (5)

 $\Delta G_{\phi 1} = G_{M\phi 1} - G_A =$ = 1,657200 \cdot 10^{-6} - 1,620413 \cdot 10^{-6} = = 36,787 \cdot 10^{-9} \mathcal{L}\text{x}, $\Delta G_{\Phi 2} = G_{M\Phi 2} - G_A = 1,640407 \cdot 10^{-6} - 1,620413 \cdot 10^{-6} =$ = 19,996 \cdot 10^{-9} \Delta \text{x},

$$\Delta G_{\Phi 3} = G_{M\Phi 3} - G_A = 1,606579 \cdot 10^{-6} - 1,620413 \cdot 10^{-6} =$$

= -13,830 \cdot 10^{-9} \,\mathcar{L}\tilde{x}.

Эти числа представлены в графе 18 в строках 1, 2 и 3.

4. РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕХОДА $A \rightarrow M$ ПУЗЫРЬКА ДИАМЕТРОМ 20 мкм И ФОРМОЙ $\beta = -1, 4.10^{-5}$

Схема расчета перехода $A \to M$ для пузырьков диаметром 20 мкм отличается от описанной в п. 3 для пузырька диаметром 2 мм только вычислением параметров пузырька A (Π_A , d_A и V_A). Для относительно крупных пузырьков с $d_e > 20$ мкм началом для расчета является равенство $V_M = V_A$ (см. пп. 1.1 и 1.5), а для пузырька с $d_e \le 20$ мкм исходным является равенство $\Pi_A = (\Pi_M + \Pi_{aM}) - x$. Значения всех вычисленных параметров помещаются в табл. 3, аналогичную табл. 2.

Приведем рекомендуемую последовательность расчета, принятую для пузырьков диаметром $d_e \le 20$ мкм:

1) вычисление V_M (по п. 3.1);

2) нахождение П_М (по п. 3.4);

3) определение П_{аМ} (по п. 3.5);

4) расчет ($\Pi_M + \Pi_{aM}$) (по п. 3.6);

- 5) вычисление $\Pi_A = (\Pi_M + \Pi_{aM}) x$ (вместо п. 3.3);
- 6) определение $d_A = (\Pi_A / \pi)^{0.5}$ (вместо п. 3.2);

7) вычисление $V_A = \pi d_A^3 / 6$ (вместо п. 3.1).

Далее весь расчет ведется в последовательности, принятой в п. 3.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА ПЕРЕХОДА *А* → *М* ДЛЯ ПУЗЫРЬКОВ ДИАМЕТРОМ 2 мм И 20 мкм

Обсуждение начнем с результатов, полученных в п. 3 для пузырьков диаметром 2 мм и приведенных в табл. 2.

Рассмотрим поначалу данные, которые можно считать приемлемыми, – это $\Delta G_{\Gamma} = -8,168 \cdot 10^{-9}$ Дж (гр. *17*) и $\Delta G_{\Phi} = 19,996 \cdot 10^{-9}$ Дж (гр. *18*). Согласно им пузырек диаметром 2 мм может прилипнуть ($\Delta G < 0$) к гидрофобной подложке и не может прилип-

нуть ($\Delta G > 0$) к предельно гидрофильной подложке. Отсюда следует, что именно давление $P_{\kappa M2} =$ = 136,5504 Н/м², использованное при расчете величин ΔG_{Γ} и ΔG_{Φ} , является капиллярным давлением, действующим в пузырьке *M*.

Рассмотрим результаты, которые абсурдны, – это $\Delta G_{\Gamma} = 8,623 \cdot 10^{-9}$ Дж (гр. 17) и $\Delta G_{\Phi} = -13,830 \cdot 10^{-9}$ Дж (гр. 18). Согласно им пузырек не может прилипнуть ($\Delta G > 0$) к гидрофобной подложке и может прилипнуть ($\Delta G < 0$) к гидрофильной подложке. Очевидно, что такой вердикт ошибочен и приведшие к нему давления $P_{\kappa M1}$ и $P_{\kappa M3}$ должны расцениваться как нереальные для пузырька M. Тем не менее они необходимы в познавательном отношении, ибо иллюстрируют то, как небольшие отклонения от $P_{\kappa M2}$ могут привести к ошибочным результатам.

Итак, абсурдные результаты являются индикатором того, какие из использованных в расчете значения $P_{\kappa M}$ не соответствуют реальности.

Поскольку абсолютные значения приращений энергий ΔG очень зависимы от размеров пузырьков, то для удобства сравнения величин ΔG , полученных для разных по крупности пузырьков, их следует делить на объем пузырька и сравнивать полученные удельные значения $\Delta G_{\Gamma}/V$ и $\Delta G_{\Phi}/V$, помещенные в гр. 19 и 20 табл. 2 соответственно.

Теперь проанализируем данные табл. 3 для пузырьков диаметром 20 мкм.

Сопоставим величины ΔG_{Γ} и ΔG_{Φ} , помещенные в гр. 17 и 18 табл. 3, с аналогичными данными табл. 2, относящимися к пузырьку диаметром 2 мм. Хотя сравниваемые числа различаются на 8 порядков, однако знаки у ΔG_{Γ} и ΔG_{Φ} , полученные при использовании $P_{\kappa M1}$, $P_{\kappa M2}$ и $P_{\kappa M3}$, в обеих таблицах одинаковые. Отсюда можно сделать два вывода:

1) найден способ расчета величины реального капиллярного давления $P_{\kappa M2}$ в пузырьке M (см. п. 3.9);

2) установлено, что $P_{\kappa M}$ является влиятельным фактором в процессе прилипания пузырька к подложке (неправильная величина $P_{\kappa M}$, принятая при расчете, может привести к ошибочным выводам [2]).

Из анализа данных гр. *19* и *20* табл. 2 и 3 следует третий вывод:

3) энергетический барьер на пути перехода $A \rightarrow M$ заметно падает с уменьшением размера пузырька, или чем меньше пузырек (начиная с микрометрового размера), тем он легче может прилипнуть к гидрофильной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найден способ расчета величины реального капиллярного давления $P_{\kappa M2}$ в пузырьке *M*. Установлено, что этот показатель является влиятельным фактором в процессе прилипания пузырька к подложке.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Козлов П.С.* и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2009. № 2. С. 7.
- 2. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянов В.М., Емельянова Н.П.* и др. // Там же. 2011. № 4. С. 3.
- 3. *Фрумкин А.Н., Городецкая А.В., Кабанов Б.Н., Некрасов Н.И. // Журн.* физ. химии. 1932. Т. 3, № 5-6. С. 351.

- Фрумкин А.Н., Городецкая А.В. // Там же. 1938. Т. 12, № 5-6. С. 511.
- 5. Фрумкин А.Н. // Там же. № 4. С. 337.
- 6. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 4 С. 4.
- 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.
- Мелик-Гайказян В.И. Исследование механизма действия аполярных флотореагентов при флотации частиц с гидрофобными и гидрофобизированными поверхностями: Дис. ... докт. хим. наук. Томский политехн. ин-т, Ин-т физ. химии АН СССР, 1966.

УДК 620.19

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕМЕНТАЦИИ ОЛОВА В ДИСПЕРСНОЙ ФОРМЕ

© 2013 г. В.В. Артамонов, Д.Р. Мороз, А.О. Быков, В.П. Артамонов

Павлодарский государственный университет (ПГУ) им. С. Торайгырова, Респ. Казахстан

Изложены результаты экспериментальных исследований цементационного извлечения олова в дисперсной форме из сернокислых растворов. Показана зависимость стационарного потенциала алюминия от концентрации ионов хлора в сернокислом растворе двухвалентного олова. Проведены поляризационные измерения электродных процессов гальванопары Al–Sn. Установлена зависимость дисперсности и насыпной плотности оловянного порошка от условий проведения цементации.

Ключевые слова: цементация, олово, алюминий, сернокислый раствор, дисперсность, насыпная плотность.

The results of experimental investigations related to cementation extraction of tin in the dispersion form from sulfate solutions are described. The dependence of stationary aluminum potential on chlorine ion concentration in sulfate solution of divalent tin is shown. The polarization measurements of electrode processes of the Al–Sn galvanic cell have been carried out. The cementation conditions dependence of the dispersivity and bulk density of tin powder is established.

Key words: cementation, tin, aluminum, sulfate solution, dispersivity, bulk density.

Цементационное извлечение металлов из растворов широко применяется в гидрометаллургии [1, 2]. Известно, что на процесс цементации значительное влияние оказывает кристаллизующийся на поверхности металла-цементатора слой (осадок) цементируемого металла. Компактный слой изолирует поверхность металла-цементатора от раствора, и реакция цементации сильно замедляется или

Артамонов В.В. – канд. техн. наук, специалист отдела неразрушающего контроля спецуправления «Леноргэнергогаз» (196247, г. Санкт-Петербург, ул. Краснопутиловская, 70). E-mail: vaart1@mail.ru. Мороз Д.Р. – студент ПГУ (140008, Респ. Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64). E-mail: supe_89@mail.ru. Быков А.О. – специалист АО «Алюминий Казахстана» (140013, Респ. Казахстан, г. Павлодар, Восточная промзона). E-mail: bykov_andrey_o@mail.ru.

Артамонов В.П. – канд. хим. наук, профессор кафедры металлургии ПГУ. E-mail: 273_art@mail.ru.