

Книга издана при содействии:



Национальной Ассоциации  
Углеобогатителей (НАУ)



Инвестиционного фонда поддержки  
горного книгоиздания, проект ГК-2523-13

## **РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ГОРНАЯ КНИГА»**

*Председатель  
Л.А. ПУЧКОВ*

*чл.-корр. РАН*

*Зам. председателя  
Л.Х. ГИТИС*

*директор  
Издательства  
«Горная книга»*

*Члены редсовета  
А.А. БАРЯХ*

*директор ГИ УрО РАН*

*А.П. ДМИТРИЕВ*

*академик РАЕН*

*В.Н. ЗАХАРОВ*

*директор ИПКОН РАН*

*Д.Р. КАПЛУНОВ*

*чл.-корр. РАН*

*Б.А. КАРТОЗИЯ*

*академик РАЕН*

*А.В. КОРЧАК*

*академик МАН ВШ*

*М.В. КУРЛЕНЯ*

*академик РАН*

*В.Н. ОПАРИН*

*чл.-корр. РАН*

*В.Л. ПЕТРОВ*

*академик МАН ВШ*

*И.Ю. РАССКАЗОВ*

*директор ИГД ДВО РАН*

*К.Н. ТРУБЕЦКОЙ*

*академик РАН*

*В.А. ЧАНТУРИЯ*

*академик РАН*

*В.Л. ШКУРАТНИК*

*зав. кафедрой МГГУ*

**В.И. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН  
Н.П. ЕМЕЛЬЯНОВА  
Т.И. ЮШИНА**

**МЕТОДЫ  
РЕШЕНИЯ  
ЗАДАЧ ТЕОРИИ  
И ПРАКТИКИ  
ФЛОТАЦИИ**

*Допущено Учебно-методическим объединением  
вузов Российской Федерации по образованию  
в области горного дела в качестве учебного  
пособия для студентов вузов, обучающихся  
по специальности «Обогащение полезных  
ископаемых» направления подготовки «Горное  
дело» и по направлению подготовки  
(специальности) «Горное дело» (специализация  
«Обогащение полезных ископаемых»)*



**МОСКВА**

◆  
**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ГОРНАЯ КНИГА»**

◆  
**2013**

УДК 622.765:532.61.04  
ББК 33.4  
М47

*Книга соответствует «Гигиеническим требованиям к изданиям книжным для взрослых» СанПиН 1.2.1253–03, утвержденным Главным государственным санитарным врачом России 30 марта 2003 г. (ОСТ 29.124–94). Санитарно-эпидемиологическое заключение Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека № 77.99.60.953.Д.014367.12.12*

*Экспертиза проведена Учебно-методическим объединением высших учебных заведений Российской Федерации по образованию в области горного дела (письмо № 51-16/315 от 26.03.13)*

*Рецензенты:*

- д-р техн. наук, проф. *Б.Е. Горячев* (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»);
- д-р техн. наук, проф. *В.Е. Вигдергауз* (Институт проблем комплексного освоения недр РАН)

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

**М47** Методы решения задач теории и практики флотации: Учебное пособие. — М.: Издательство «Горная книга», 2013. — 363 с.: ил. (ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ)

ISBN 978-5-98672-351-8 (в пер.)

Предложены методы решения задач теории и практики пенной флотации на основе уравнений капиллярной физики. Это позволило проводить прецизионные расчеты и регистрировать локальный рост поверхностного натяжения на вытягиваемых участках поверхностей пузырьков у периметра контакта с отрываемыми частицами и прийти к капиллярному механизму действия реагентов в динамических условиях пенной флотации. Приведены таблицы типа таблиц Башфорта и Адамса, позволяющие рассчитывать многие задачи, связанные с пенной флотацией, а также таблицы, позволяющие бесконтактно определять статическое поверхностное натяжение жидкостей по форме меридионального сечения лежащих и висящих капель (пузырьков) по методу Андреса, Хаузера и Туккера по десяти горизонтальным сечениям вместо одного.

Для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых» направления подготовки «Горное дело» и по направлению подготовки (специальности) «Горное дело» (специализация «Обогащение полезных ископаемых»). Может быть полезно широкому кругу специалистов, аспирантов, занимающихся не только вопросами флотации, но и физико-химией поверхностных явлений.

ISBN 978-5-98672-351-8

УДК 622.765:532.61.04  
ББК 33.4

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

© Издательство «Горная книга», 2013

© Дизайн книги. Издательство  
«Горная книга», 2013



9 785986 172351 8

## ПРЕДИСЛОВИЕ

После 100 лет успешного и широкого промышленного применения пенной флотации для нее характерны развитая практика, противоречивые теоретические представления о механизме процесса, эмпирический подбор реагентов. Причин такого положения, по крайней мере, две: малость структурного элемента системы частица–пузырек и несоответствие между сложностью изучаемого процесса и методами, используемыми для исследования его механизма.

Сложность процесса побуждала исследователей к принятию упрощающих допущений. Их было много и, более того, практически всем они казались вполне приемлемыми. Рассмотрим для примера два наиболее распространенных из них: допущение о сферичности маленького флотационного пузырька и пренебрежение действием капиллярного давления  $P_k$  газа в пузырьке на прилипшие к нему частицы. Первое приводит к тому, что процесс, протекающий в гравитационном поле Земли, рассматривается в условиях невесомости (только при невесомости нагруженный пузырек имеет сферическую форму), а второе отождествляет пенную флотацию с пленочной, протекающей по другому механизму [1–3]. Работ с ошибочными допущениями было много. Их изначальная бесполезность для решения задач практики пенной флотации показана в [1].

Необходимо отметить, что когда одному из авторов было настоятельно предложено в 1952 г. в Томском политехническом институте читать курс флотации и организовать исследовательскую работу в этой области с привлечением студентов, академик Александр Наумович Фрумкин заметил, что чего-либо серьезного в этом направлении можно добиться только на основе использования соотношений капиллярной физики.

Эти слова оказались пророческими, и читатель убедится в этом сам, знакомясь с задачами и их решениями в каждой из последующих глав.

Все соотношения капиллярной физики содержат поверхностные натяжения  $\sigma$  на границах раздела фаз. В первую очередь — это законы Лапласа и Юнга, а также уравнение Лапласа, результаты численного решения которого (см. Приложение) являются основой для решения рассматриваемых задач пенной флотации.

Поскольку обычно в учебной литературе по флотации вопросы капиллярной физики не рассматриваются настолько, чтобы было возможным решить хоть какую-либо из задач пенной флотации, то в первой главе этого задачника данный пробел по возможности устраняется. Во второй главе кратко изложены представления о процессе пенной флотации, действующих силах и принципы, которых придерживаются авторы. Даны первые задачи. В третьей главе приведены вспомогательные расчеты общего характера, элементы методик ключевых измерений, а также задачи для решения. Далее в каждой из последующих глав, посвященных какой-либо одной задаче, изложена методика ее решения с использованием таблиц Приложения и приведен числовой пример с пояснениями, схемами, графиками и с данными экспериментального подтверждения полученных результатов. В конце главы даны задачи, аналогичные решенной, которые для практики студент должен решить самостоятельно. Все это совсем несложно, хотя трудоемко и кропотливо, но зато приводит к понятному, однозначному результату.

Пособие содержит 13 глав и около двухсот задач, число которых при необходимости может быть увеличено.

Решение задач позволит узнать, что во флотации многое можно сравнительно точно рассчитать, например:

условия энергетической возможности самопроизвольного прилипания пузырька к подложке-частице, т.е. элементарный акт флотации;

рост влияния капиллярного давления  $P_k$  газа в пузырьке с уменьшением его размера на процессы коалесценции пузырьков, прилипания пузырька к подложке-частице, растека-

ния прилипшего пузырька по подложке, повышения селективности и затруднения прилипания к пузырькам породных и шламистых частиц при пенной флотации;

возможное упрочнение контакта частица–пузырек при условиях, созданных в пульпе;

конкретные условия измерения определенных параметров, например, краевого угла или силы отрыва частицы от пузырька, чтобы не получать ошибочных результатов.

Необходимо заметить, что довольно большой пласт задач может быть составлен по вопросам механизма действия реагентов, расчета их дозировки, оценки активности реагентов в динамических условиях пенной флотации, подбора оптимальных сочетаний реагентов и т.д. Авторы надеются, что задачник будет дополнен и это будет очень полезно для студентов и молодых исследователей.

Авторы будут благодарны всем читателям за конструктивную критику настоящего пособия и за предложение новых задач, методики решения которых следует разработать.

Ниже приводится литература, чтение которой, возможно, расширит представления студентов о пенной флотации и путях ее развития.

1. *Мелик-Гайказян В.И.* Недостатки классических представлений теории пенной флотации // Современное состояние и перспективы развития теории флотации. — М.: Наука, 1979. — С. 28–45.

2. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П.* Конкурирующие представления в работах по пенной флотации и перспективы их применения для подбора реагентов // ГИАБ. — 2008. — № 5. — С. 358–370; № 6. — С. 355–365.

3. *Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P.* Competitive Representations in Studies on Froth Flotation and Prospects of Their Application for Selection of Reagents // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. Allerton Press, Inc. N.Y. — 2007. — Vol. 48. — No 4. — P. 237–251.

4. *Мелик-Гайказян В.И.* Викторина «Знаете ли Вы флотацию?» // ГИАБ. — 2005. — № 12. — С. 290–297.

Поскольку все уравнения капиллярной физики содержат поверхностное натяжение  $\sigma$ , то прежде всего охарактеризуем эту величину.

### 1.1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение — это краткое название удельной свободной поверхностной энергии, равной работе обратимого изотермического образования единицы площади поверхности на границе раздела фаз. Величина  $\sigma$  является основной энергетической характеристикой поверхности раздела и обусловлена некомпенсированностью взаимодействий молекул и ионов граничащих фаз. Чем больше это взаимодействие, тем меньше  $\sigma$ , вплоть до исчезновения границы раздела, когда  $\sigma = 0$ , и наоборот, чем меньше взаимодействие, тем больше  $\sigma$ . Поэтому искусственная гидрофобизация твердой поверхности — это энергозатратный процесс, который не может идти самопроизвольно.

В системе СИ  $\sigma$  удобно выражать в  $[\text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}]$  или в  $[\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}]$ , так как в этом случае значения  $\sigma$  совпадают со значениями, измеренными в  $[\text{эрг}/\text{см}^2]$  и  $[\text{дин}/\text{см}]$ , использовавшимися в системе СГС ранее. Это облегчает сопоставление результатов новых измерений  $\sigma$  с измерениями, проводившимися ранее в течение многих лет. Хотя эти размерности не противоречивы, но  $[\text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}]$  используется в случае двухфазных границ раздела, а  $[\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}]$  — для трехфазных, когда  $\sigma$  действительно создает силы, направленные по нормали к линии соприкосновения трех фаз и касательно к двухфазной границе раздела у периметра их соприкосновения.

В расчетах следует использовать  $\sigma$  с размерностью  $[\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}]$  или  $[\text{Н}\cdot\text{м}^{-1}]$ .

Рассмотрим свойства поверхности жидкости (воды), важные для флотации. Для наглядности воспользуемся кюветой Поккельс–Лэнгмюра [1, с. 76–80]. Кювета — это расположенная горизонтально неглубокая прямоугольная ванна с широкими бортами, выполненная из несмачиваемого материала и заполненная водой, уровень которой несколько превышает борта ванны. На борта положены два параллельных друг другу барьера из того же материала, нижняя сторона которых слегка погружена в воду. Молекулы воды на рис. 1.1 изображены тремя слоями соприкасающихся маленьких кружочков, верхний слой которых затемнен. Схема на рис. 1.1, *a* иллюстрирует часть вертикального разреза ванны между барьерами *A* и *B*. Обозначим равновесное значение поверхностного натяжения воды в ванне между барьерами через  $\sigma_p$ .

Если переместить барьер *B* вправо (рис. 1.1, *b*), то это растянёт поверхность воды между барьерами и в верхнем слое появятся молекулы воды из нижних слоев. И хотя поверхностное натяжение уже будет динамическим (поскольку поверхность воды растягивается) и его следует обозначать через  $\sigma_d$ , величина его останется неизменной. Действительно  $\sigma_p$  и  $\sigma_d$  у чистых жидкостей одинаковые.

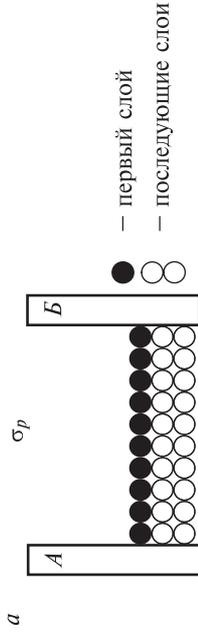
Положение изменится, если на поверхность воды в ванне нанести слой молекул ПАВ. На рис. 1.1, *в* они показаны более крупными кружками. Равновесное поверхностное натяжение понизится. Обозначим его, как и ранее, через  $\sigma_p$ . Если теперь переместить барьер *B* вправо (рис. 1.1, *г*), растянув поверхность воды, то это понизит адсорбцию молекул ПАВ и повысит  $\sigma_p$  до  $\sigma_d$ , а разность

$$\Delta\sigma = \sigma_d - \sigma_p \quad (1.1)$$

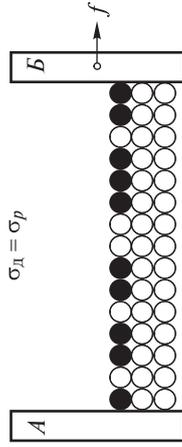
покажет количественно величину **неравновесности**, возникшую на поверхности воды. Эта неравновесность зависит от многих факторов, в том числе и от скорости растяжения поверхности.

Необходимо заметить, что поверхность чистой жидкости не обладает свойством упругой деформации, т.е. с ее растяжением сопротивление растяжению не возрастает, как это было бы при растяжении полоски резины. Однако запачканная поверхность

Чистая поверхность жидкости

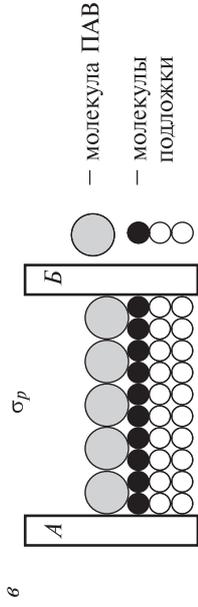


*б*

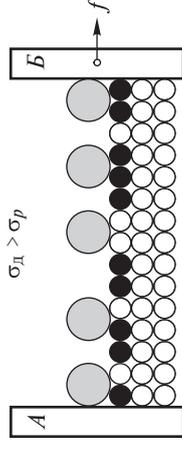


Растяжение поверхности жидкости не увеличивает  $\sigma$ , так как поверхность пополняется такими же молекулами из объема.

Жидкость, покрытая молекулами ПАВ



*г*



Растяжение поверхности ведет к снижению адсорбции и к росту  $\sigma_p$  до  $\sigma_d$ .

На поверхности возникает неравновесность, характеризуемая величиной  $\Delta\sigma = \sigma_d - \sigma_p$

**Рис. 1.1.** К механизму возникновения **неравновесности** на вытягиваемой поверхности жидкости в присутствии ПАВ:

*a, б, в* — неравновесность отсутствует; *г* — неравновесность возникает и  $\Delta\sigma > 0$

жидкости с пониженным  $\sigma_p$  таким свойством обладает, и величина  $\Delta\sigma$  это свойство отражает.

В динамических условиях пенной флотации инерционные силы  $f$  в местах завихрений в потоках пульпы оттягивают прилипшие к пузырьку частицы и таким образом, вытягивая поверхность пузырька у периметра их контакта, локально повышают  $\sigma$  на кольцевом участке поверхности пузырька. Последнее, естественно, приводит к выгибанию поверхности пузырька и росту угла контакта  $\theta$ . Одновременное увеличение  $\sigma$  и  $\theta$  приводит к многократному временному упрочнению контакта у системы частица–пузырек. Если деминерализация пузырьков при этом все же происходит, то это означает, что следует повысить дозировку реагентов или добавить в пульпу масляную фазу, которая, как показала Агнес Поккельс еще в 1891 г., приводит к быстрому росту  $\sigma$  даже при малом растяжении подложки [2].

## 1.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН КАПИЛЛЯРНОСТИ, ИЛИ ЗАКОН ЛАПЛАСА (1806 г.)

Пьер Симон Лаплас — выдающийся французский астроном, математик и физик, записал в 1806 г. соотношение, известное как первый закон капиллярности. Закон связывает кривизну поверхности жидкости (пузырька) и поверхностное натяжение  $\sigma$  на ней с величиной капиллярного давления  $P_k$ , создаваемого этой поверхностью,

$$P_k = \sigma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\rho} \right), \quad (1.2)$$

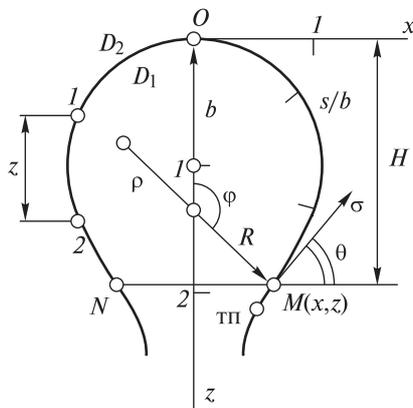
где  $R$  и  $\rho$  — главные радиусы кривизны в выбранной точке  $M$  поверхности (рис. 1.2), причем обычно через  $\rho$  обозначается больший радиус, лежащий в плоскости чертежа, а через  $R$  — в плоскости, нормальной к ней.

## 1.3. УРАВНЕНИЕ ЛАПЛАСА (1806 г.)

Уравнение Лапласа в общем виде записывается так:

$$P_{k1} - P_{k2} = P_\Gamma, \quad (1.3)$$

где  $P_{k1}$  и  $P_{k2}$  — капиллярные давления, создаваемые легкоподвижной поверхностью жидкости на уровнях 1 и 2 пузырька



**Рис. 1.2.** Схема к расчету параметров и отдельных точек контура пузырька, использованных в уравнениях (1.2)–(1.8) и в тексте (для примера взята одна из приведенных на рис. 1.3,  $a$  регулярных форм с  $\beta = -0,2$ )

(рис. 1.2), а  $P_{\Gamma}$  — гидростатическое давление столба жидкости высотой  $z$  между этими уровнями. Давления  $P_{к1}$  и  $P_{к2}$  вычисляются по уравнению (1.2), а  $P_{\Gamma}$  — как произведение высоты  $z$  на разность плотностей ( $\delta = D_1 - D_2$ ) жидкости ( $D_2$ ) и газа ( $D_1$ ) в пузырьке и на ускорение свободного падения  $g$ , т.е.  $P_{\Gamma} = z\delta g$ .

На рис. 1.2 приняты следующие обозначения:  $\rho$  и  $R$  — главные радиусы кривизны поверхности в произвольно выбранной точке  $M$  с координатами  $x$  и  $z$ ;  $b$  — радиус кривизны поверхности в точке  $O$ , лежащей на оси симметрии, где  $b = \rho = R$ ;  $s/b$  — длина дуги контура пузырька в единицах  $b$ , отсчитанная от точки  $O$ ;  $\varphi$  — угол между осью симметрии  $Oz$  и нормалью к поверхности в точке  $M$ ;  $\theta$  — угол наклона поверхности к горизонту в точке  $M$  ( $\theta = 180^\circ - \varphi$ );  $H$  — высота пузырька с данной формой и диаметром основания  $MN = 2x$ ; «тп» — точка перегиба на контуре формы, в которой  $1/\rho = 0$ .

Уравнение (1.3) есть простое и понятное равенство, означающее, что поскольку с погружением давление  $P_{\Gamma}$  рядом с пузырьком растет (например, с переходом от точки 1 к точке 2 или от точки  $O$  к произвольной точке  $M$  на рис. 1.2), то именно на такую же величину должно уменьшиться капиллярное давление  $P_{кМ}$  по сравнению с  $P_{кО}$  внутри пузырька.

Заменим капиллярное давление в уравнении (1.3) значением  $P_k$  из уравнения (1.2):

$$\sigma(1/R_1 + 1/\rho_1) - \sigma(1/R_2 + 1/\rho_2) = z\delta g. \quad (1.4)$$

При кажущейся внешней простоте уравнения (1.4) оно долгое время не могло использоваться из-за трудностей его решения и точного определения радиусов кривизны. В 1855 г. по инициативе проф. баллистики Френсиса Башфорта (увлекавшегося капиллярными явлениями) оно было преобразовано знаменитым английским астрономом Джоном Каучем Адамсом для простого случая симметричных капель (пузырьков), численно решено по разработанному им способу и опубликовано в 1883 г. в виде удобных для использования безразмерных 5–6-значных таблиц, известных под названием таблиц Башфорта и Адамса [3].

Поскольку эти таблицы (или аналогичные им, полученные позже) применяются для решения задач флотации с 1933 г. (первым был проф. И.В. Уорк), то целесообразно рассмотреть несложные преобразования Адамса. Кроме того, в таблицах приняты введенные им обозначения, да и само уравнение Лапласа в литературе большей частью записывается в этом преобразованном виде.

Адамсом были введены следующие обозначения:

$b$  — радиус кривизны поверхности в точке  $O$ , т.е. в точке пересечения поверхности пузырька с осью симметрии. Величина  $b$  принята в безразмерных таблицах за единицу масштаба;

$1/R = (\sin \varphi)/x$  — поскольку рассматриваются тела вращения, то главный радиус кривизны  $R$  равен расстоянию по нормали от выбранной точки контура (например, точки  $M$ ) до оси  $Oz$ ;

$D_2$  — плотность фазы над куполом формы, а под куполом —  $D_1$ .

Совместим точку  $I$  (см. рис. 1.2) с началом координат, введем обозначения, принятые Адамсом, и, поделив все на  $\sigma$ , получим вместо уравнения (1.4) уравнение

$$\frac{1}{\rho} + \frac{\sin \varphi}{x} = \frac{2}{b} + \frac{z\delta g}{\sigma}. \quad (1.5)$$

Умножив обе части уравнения (1.5) на  $b$  и записав  $\rho$ ,  $x$  и  $z$  в безразмерном виде, получим

$$\frac{1}{\rho/b} + \frac{\sin \varphi}{x/b} = 2 + \frac{(z/b)\delta g b^2}{\sigma}. \quad (1.6)$$

Далее Адамс вводит коэффициент  $\beta$ , характеризующий форму пузырька, и опускает букву  $b$  для простоты записи уравнения, получая уравнение (1.7), в котором  $\rho$ ,  $x$  и  $z$  по-прежнему безразмерные:

$$\frac{1}{\rho} + \frac{\sin \varphi}{x} = 2 + \beta z, \quad (1.7)$$

где

$$\beta = \frac{\delta g b^2}{\sigma}. \quad (1.8)$$

Уравнения (1.7) и (1.8) представляют собой преобразованное уравнение Лапласа (1.4).

Уравнение (1.7) было проверено Башфортом и Адамсом путем сопоставления контуров пяти лежащих капель ртути, имеющих экваториальные диаметры от 4,018 до 7,823 мм, с контурами рассчитанных по уравнению Лапласа капель с установленными для них формами  $\beta$ . Совпадение оказалось полным. Таким образом, теоретическое уравнение Лапласа, являющееся основой математической теории капиллярности, получило через 77 лет экспериментальное подтверждение.

Величина и знак  $\beta$  однозначно характеризуют размер и форму симметричных капель и пузырьков. Знак у  $\beta$  зависит от соотношения величин  $D_1$  и  $D_2$ , определяющего знак в выражении  $\delta = (D_1 - D_2)$ .

Все многообразие симметричных форм капель и пузырьков посредством уравнения (1.8) может быть разделено на три группы:

при  $D_1 = D_2$  (например, в невесомости)  $\beta = 0$ . Это означает, что сферы всех диаметров имеют форму  $\beta = 0$ ;

при  $D_1 < D_2$  разность  $D_1 - D_2 < 0$ ,  $\beta$  — отрицательно и соответствует форме сидячих пузырьков (см. рис. 1.2) или висячих капель. С ростом их размеров  $b$  и  $\beta$  увеличиваются по абсолютной величине и одновременно усиливается их отличие от сферы;

при  $D_1 > D_2$  разность  $D_1 - D_2 > 0$ ,  $\beta$  — положительно и соответствует форме плененных пузырьков или лежачих капель.

Уравнения (1.3), (1.7) и (1.8) носят название уравнений Лапласа. Первое из них отражает его принципиальную сущность, второе — позволяет рассчитать параметры пузырьков (капель) с заданными  $\beta$  (координаты  $x$  и  $z$ , радиусы кривизны  $R$  и  $\rho$ , объемы  $V$ , площади  $\Pi$  криволинейной поверхности и т.д.), третье — используется при вычислении  $b$  для заданных формы, плотности, температуры, широты и высоты местности над уровнем моря, а также для экспериментального бесконтактного определения  $\sigma$  по форме симметричных пузырьков и капель.

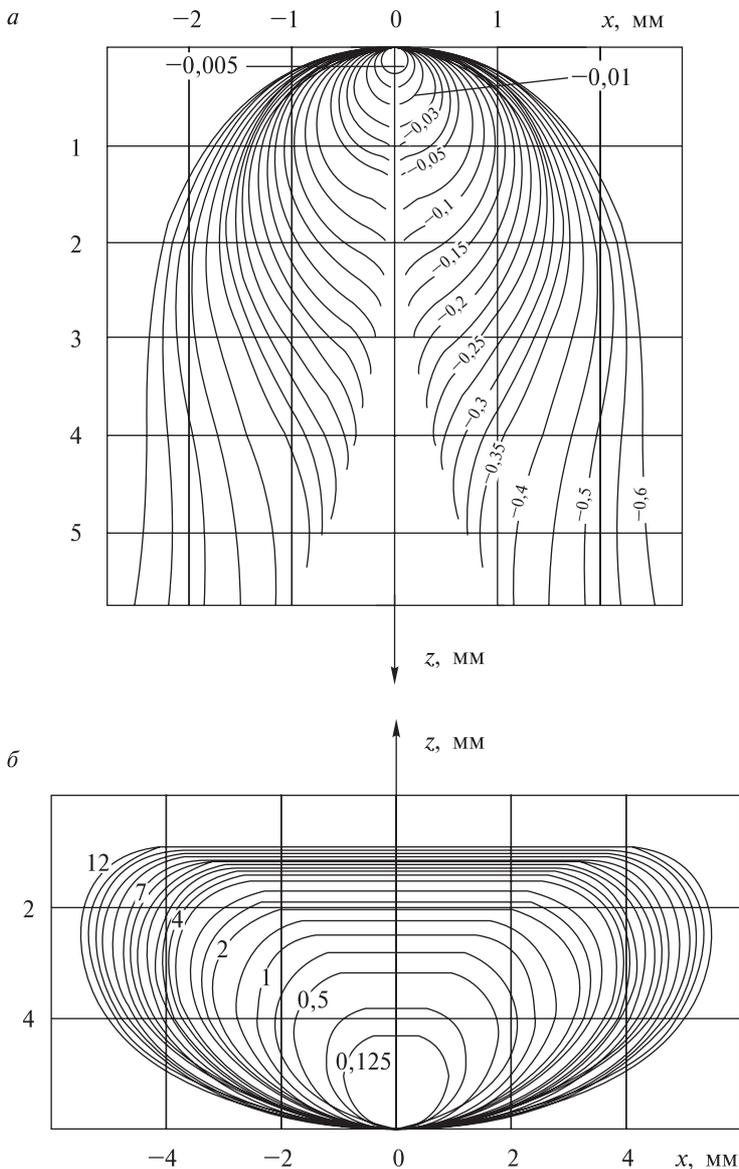
На рис. 1.3, *a* приведены различные формы сидячих пузырьков, вычисленные по уравнению (1.7) для значений  $\beta$  от  $-0,0025$  до  $-0,6$ , а на рис. 1.3, *б* — формы плененных пузырьков с  $\beta$ , равными от  $0,125$  до  $12,0$ . Если повернуть все изображения на  $180^\circ$ , получатся соответственно контуры висячих и лежачих капель чистой воды в воздухе, закрепившихся на конце державки или подложки соответственно (державка и подложка на рис. 1.3 не показаны).

На основе кривых рис. 1.3, *a* можно сделать следующие взаимно дополняющие выводы.

**1.3.1.** Чем меньше форма  $\beta$ , тем больше она приближается к сфере и тем под бóльшим углом  $\varphi$  контур пузырька подходит к оси симметрии  $Oz$  и затем плавно переходит в «шейку» с минимальным  $x/b$ .

**1.3.2.** На определенных ординатах  $z$  кривые обрываются, так как длительное существование на подложке (это любая горизонтальная линия между ветвями выбранной кривой, являющаяся как бы следом от подложки, на которой покоится пузырек с данной формой) пузырьков с данной формой и с большей высотой становится невозможным, когда разность между капиллярным давлением в куполе пузырька и у его основания становится меньше растущего с высотой  $H$  гидростатического давления  $P_r$ . Пузырек сгоняется с подложки наступающей на него водой (жидкостью).

**1.3.3.** На всех кривых имеется точка перегиба (на контуре формы, приведенной на рис. 1.2, она помечена буквами «тп»),



**Рис. 1.3.** Контуры пузырьков воздуха в чистой воде при температуре 25 °С: *a* — для 24 форм сидячих пузырьков ( $\beta = -0,0025 \div -0,6$ ), построенных по результатам численного решения уравнения Лапласа (1.7); *б* — для 22 форм плененных пузырьков ( $\beta = 0,125 \div 12,0$ ), определенных по таблицам Башфорта и Адамса [3] или аналогичным им

в которой угол  $\varphi$  приобретает максимальное значение,  $\theta$  — минимальное значение, а  $1/\rho$  становится равным нулю. Ниже этой точки поверхность выгибается, значения  $\rho$  становятся отрицательными и плавно уменьшаются. В соответствии с уравнением (1.2) уменьшается и  $P_k$ , и у формы появляется «шейка».

На рис. 1.3, *б* у всех форм с  $\beta > 0$  в точке  $O$  капиллярное и гидростатическое давления уравновешены, так же как и в «кормовой» части у всплывающего ненагруженного пузырька. Однако после прилипания к нему частицы вес последней оттягивает поверхность пузырька и создает некоторое выгибание, симбатное величине приложенной внешней силы  $f$ . Это иллюстрируется микрофотографией на рис. 1.11, *а* и может быть исследовано посредством соотношения (1.31), которое специально выводится на основе уравнений (1.3) и (1.26) (см. п. 1.8).

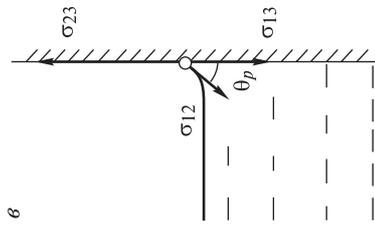
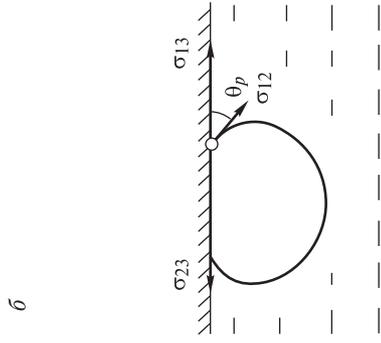
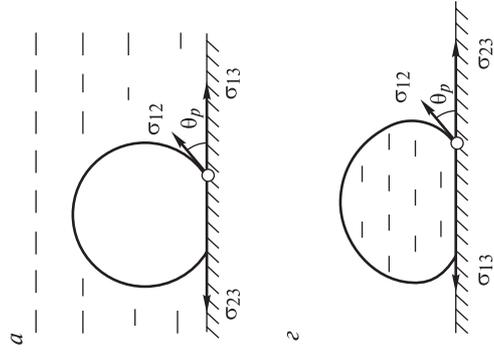
Необходимо также отметить, что поскольку на формах с  $\beta < 0$  имеется точка перегиба и потому у разных точек контура могут быть одинаковые углы  $\varphi$ , то при разработке метода решения уравнения (1.7) Дж. Адамс в качестве независимой переменной был вынужден выбрать длину дуги  $s/b$  (см. рис. 1.2), тогда как для  $\beta > 0$  использовал угол  $\varphi$ . Это обстоятельство отразилось на внешней форме составленных им таблиц [3].

#### 1.4.           **ВТОРОЙ ЗАКОН КАПИЛЛЯРНОСТИ, ИЛИ ЗАКОН ЮНГА (1805 г.)**

Томас Юнг — английский физик, врач и астроном, предложил в 1805 г. соотношение, ставшее впоследствии вторым законом капиллярности.

Рассмотрим закон Юнга для случая твердой подложки и подложки из ртути, имеющей в экспериментальном отношении ряд неоченимых преимуществ как с позиций чистоты и гладкости поверхности, так и с позиции возможности легкого изменения ее смачиваемости путем поляризации.

**1.4.1. Случай твердой подложки.** Закон выражает условие равновесия трех направленных сил, которыми являются векторы поверхностного натяжения на трехфазной границе раздела. В простейшем случае плоской подложки (рис. 1.4, *а–г*) это условие равновесия имеет вид



**Рис. 1.4.** Схемы, поясняющие инвариантность краевого угла смачивания  $\theta_p$  от взаимного расположения фаз у периметра контакта жидкость–газ–твёрдое тело

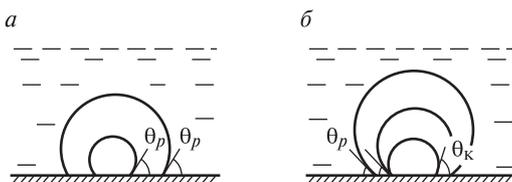
$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta_p, \text{ или } \cos \theta_p = (\sigma_{23} - \sigma_{13})/\sigma_{12}, \quad (1.9)$$

где  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{23}$  — поверхностные натяжения между водной (1), газообразной (2) и твердой (3) фазами;  $\theta_p$  — равновесный краевой угол.

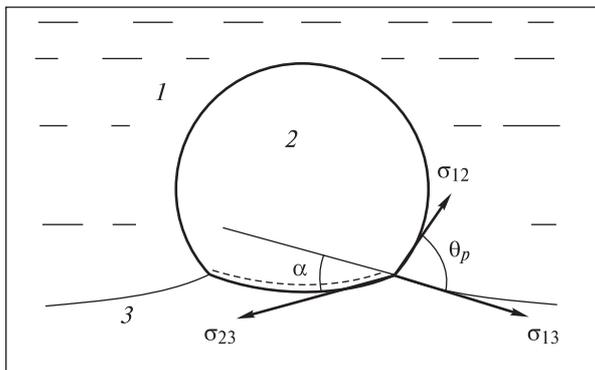
Характерной особенностью  $\theta_p$  является его полная независимость от размеров граничащих фаз (если их размер превышает 1 мкм), от взаимного расположения фаз, действия гравитационных и прочих факторов, не оказывающих влияния на значения  $\sigma$  на трех границах раздела. Эта независимость  $\theta_p$  от объема пузырька может быть использована для диагностирования вида наблюдаемого угла, т.е. установления того, является он равновесным или гистерезисным.

Для этого над исследуемой поверхностью с посаженной на нее пузырьком создается разрежение. Пузырек при этом увеличивается в объеме, и если при этом угол  $\theta$  сохраняется неизменным (рис. 1.5, а), то наблюдаемый угол равновесный и удовлетворяет закону Юнга. Если реализуется схема, изображенная на рис. 1.5, б, то наблюдаемый угол неравновесный. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в гл. 4, посвященной задачам, связанным с пленочной флотацией.

**1.4.2. Случай деформируемой подложки из ртути.** Пусть на поверхности поляризованной ртути в растворе электролита сидит пузырек водорода. Избыточное капиллярное давление газа в пузырьке, действуя на ртутную подложку, слегка продавливает ее под собой. На этом участке ртуть слегка приподнимается, поскольку под вогнутой поверхностью жидкость находится под меньшим капиллярным давлением, чем под остальной слегка выпуклой поверхностью. В результате трехфазная система принимает равновесную форму, изображенную схематически на рис. 1.6.



**Рис. 1.5.** Схемы, иллюстрирующие диагностические признаки равновесного угла смачивания  $\theta_p$  (а) и гистерезисного угла  $\theta_k$  (б)



**Рис. 1.6.** Пузырек, сидящий на жидкой подложке 3 из ртути. Пунктиром показана прослойка воды, обнаруженная между ртутью и пузырьком

Было интересно узнать, чему равно  $\sigma_{23}$  на границе пузырек–подложка. Если подложка под пузырьком сухая, то величина  $\sigma_{23}$  должна быть равной  $485 \text{ мДж/м}^2$ , как на границе между ртутью и вакуумом или сухим воздухом. Проецируя силы  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{23}$  на взаимно перпендикулярные оси:

$$\sigma_{23} \cos \alpha = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta_p \quad (1.10)$$

и

$$\sigma_{23} \sin \alpha = \sigma_{12} \sin \theta_p, \quad (1.11)$$

А.Н. Фрумкин [4] вывел соотношение (1.12), являющееся вариантом закона Юнга для деформированной подложки:

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta_p + \frac{(\sigma_{12} \sin \theta_p)^2}{2(\sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta_p)}, \quad (1.12)$$

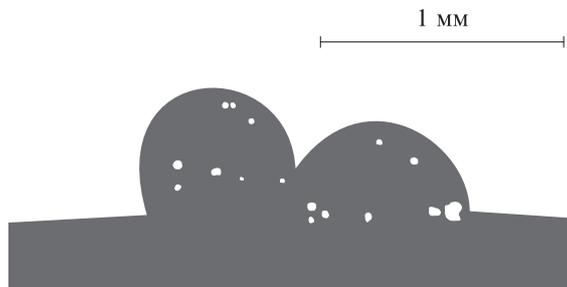
где  $\theta_p$  — краевой угол смачивания, т.е. угол, удовлетворяющий закону Юнга и не зависящий от размера и взаимного расположения фаз.

Для вычисления  $\sigma_{23}$  проводились измерения  $\sigma_{12}$ , а также  $\sigma_{13}$  и  $\theta_p$  при различных потенциалах  $\varphi$  ртути. В частности, для незаряженной поверхности ртути, граничащей с вакуумом, пузырьком водорода и водным раствором электролита, были соответственно получены значения  $\sigma_{23}$ , равные 485, **461** и 432 мДж/м<sup>2</sup> [5, № 5, с. 364–365]. Величина **461** указывает, что поверхность

ртути под пузырьком не сухая, а содержит адсорбционный слой жидкости, и потому  $\sigma_{23}$  меньше 485. Поскольку величина  $\sigma_{23}$ , так же как и  $\sigma_{13}$ , зависит от потенциала  $\phi$ , то, следовательно, в жидкой прослойке под пузырьком имеется двойной слой зарядов. Дополнительное понижение  $\sigma_{23}$  в присутствии ПАВ указывает, что молекулы последних проникают в прослойку под пузырьком.

Необходимо заметить, что по ряду причин академик А.Н. Фрумкин поручил одному из нас повторить экспериментальную часть работы [4] с контролем чистоты поверхности ртути и раствора. Такой контроль стал возможен после того, как в 1935 г. было показано [6], что величина дифференциальной емкости электрического двойного слоя может быть индикатором чистоты поверхности используемых электрода и раствора. Работа была проведена. Были подтверждены основные результаты [4]: под пузырьком действительно имеется прослойка жидкости, в которой существует двойной слой зарядов. Была обнаружена также исключительная чувствительность формы пузырька к значению  $\sigma$  на ее поверхности в полном соответствии с уравнением Лапласа (1.8).

Отметим, что закон Юнга постоянно подвергался критике, поскольку измерения многих авторов не подтверждали его. Рассмотрим причины несоответствия. На рис. 1.7 приведены фотографии двух сидящих на поверхности ртути пузырьков водорода одинакового объема с заметно различными краевыми углами ( $62^\circ$  и  $92^\circ$ ). Поверхность правого пузырька слегка за-



**Рис. 1.7.** Микрофотография пузырьков водорода на поверхности ртути в растворе  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  при потенциале  $-0,8 \text{ В}$  против н.к.э. Угол у левого пузырька  $\theta_p = 62^\circ$ , угол у правого со слегка загрязненной поверхностью  $\theta = 92^\circ$ . Условия опыта описаны в [7]



**Рис. 1.8.** Микрофотография пузырьков, сидящих на поверхности ртути при потенциале  $-0,8$  В против н.к.э. Все пузырьки, находящиеся в области меридионального сечения несколько выпуклой поверхности ртути, обладают одинаковыми углами  $62^\circ$ , хотя различаются по объему более чем в 1000 раз

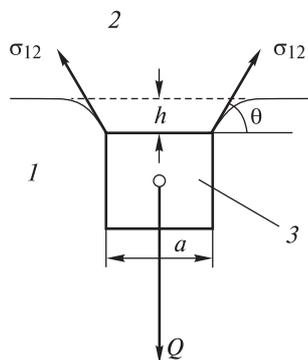
грязнена,  $\sigma$  понижено и, в соответствии с уравнением Лапласа (1.8), форма  $\beta$  пузырька должна быть более растекшейся и с бóльшим углом  $\theta$ . Угол у левого пузырька соответствует  $\theta_p$  при установленной поляризации.

Это обстоятельство рассмотрено потому, что не всегда значения  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{23}$ , входящие в выражение закона Юнга, соответствуют значениям, которые им приписывают авторы работ. То есть нарушения закона Юнга могут быть результатом недостаточной чистоты исследуемой поверхности, раствора и условий проведения измерений. Доказательством справедливости закона Юнга может быть микрофотография рис. 1.8, приведенная в [7], с большим числом пузырьков, сидящих на ртути при потенциале  $-0,8$  В. Пузырьки имеют одинаковые углы при том, что их объемы различаются более чем в 1000 раз.

### 1.5. УРАВНЕНИЕ ВАЛЕНТИНЕРА (1914 г.)

Немецкий физик Зигфрид Валентинер [8] первым показал роль капиллярных сил при плавании тяжелых частиц минералов на поверхности воды. До него процесс пленочной флотации, широко применявшийся в промышленности, не имел научного обоснования и более 10 лет протекал как бы в нарушение закона Архимеда. Другие объяснения процесса приведены в п. 4.1.

**Рис. 1.9.** Схема пленочной флотации, поясняющая обозначения в уравнении Валентинера и условия проведенного расчета



Рассмотрим вслед за Валентином условие плавания кубической частицы галенита на поверхности воды по схеме, приведенной на рис. 1.9. На схеме приняты следующие обозначения: 1; 2; 3 — водная, воздушная и твердая фазы соответственно;  $\sigma_{12}$  — поверхностное натяжение границы раздела вода–воздух;  $\theta$  — угол наклона поверхности воды к горизонту у периметра контакта частица–вода–воздух;  $a$  — длина ребра частицы;  $h$  — глубина погружения поверхности частицы ниже уровня воды.

На частицу действуют три силы: сила прилипания  $F_1$ , архимедова сила углубления над частицей  $F_A$  и сила веса частицы в воде  $Q$ . Состоянию равновесия соответствует уравнение (1.13)

$$F_1 + F_A = Q, \quad (1.13)$$

которое является уравнением Валентинера.

Чтобы показать вклад силы  $F_1$  в баланс сил, действующих в соответствии с уравнением (1.13), рассмотрим числовой пример. Пусть кубическая частица галенита с плотностью  $\delta_3 = 7,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  и длиной ребра в 2 мм плавает на поверхности воды с  $\delta_1 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $\sigma = 70 \text{ мН/м}$  при  $\theta = 58,64^\circ$ .

$$F_1 = 4a \sigma_{12} \sin \theta = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,07 \sin 58,64^\circ = 478,2 \text{ мкН}; \quad (1.14)$$

$$F_A = a^2 h \delta_1 g = (2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^3 \cdot 9,8 = 39,2 \text{ мкН}; \quad (1.15)$$

$$Q = a^3 (\delta_3 - \delta_1) g = (2 \cdot 10^{-3})^3 \cdot (7,6 - 1) \cdot 10^3 \cdot 9,8 = 517,4 \text{ мкН}. \quad (1.16)$$

Подставив вычисленные значения сил в уравнение (1.13), получим тождество

$$478,2 + 39,2 = 517,4, \quad (1.17)$$

из которого следует, что поправкой в виде  $F_A$  в уравнении (1.13) можно пренебречь и тогда уравнение Валентинера примет вид

$$F_1 = Q. \quad (1.18)$$

Таким образом, Валентинер научно обосновал процесс пленочной флотации, показав, что плавание тяжелых частиц на поверхности воды вполне возможно из-за действия поверхностных или капиллярных сил.

Кроме того, из практики пленочной флотации было известно, что для устойчивого плавания частиц на колеблющейся поверхности воды необходима возможность роста угла  $\theta$  на некоторую величину. То есть для пленочной флотации явление гистерезиса краевого угла или некоторая трудноподвижность периметра контакта жизненно необходимы.

К этому вопросу мы вернемся в гл. 4, посвященной задачам пленочной флотации. Там же в п. 4.4 рассмотрены соотношения, учитывающие явление гистерезиса смачивания. В настоящей главе это явление не рассматривается, поскольку при пенной флотации явление гистерезиса смачивания скорее вредит процессу, чем способствует ему [5].

#### **1.6. УСЛОВИЕ ФЛОТАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ РЕБИНДЕРА (1928 г.)**

Уравнение (1.18) было представлено Петром Александровичем Ребиндером в 1928 г. в виде неравенства (1.19)

$$\left| \frac{F_1}{Q} \right| \geq 1 \quad (1.19)$$

и названо **условием флотационного равновесия** [9]. Это условие позволило более наглядно показать влияние размера и формы частиц на их плавучесть, в частности, что измельчением всегда можно достичь такой крупности, при которой частицы практически любой плотности будут плавать на поверхности воды. Это пояснено в гл. 4 на рис. 4.2.

#### **1.7. УРАВНЕНИЯ ФРУМКИНА–КАБАНОВА И УОРКА (1933 г.)**

Уравнение Александра Наумовича Фрумкина и Бориса Николаевича Кабанова [10], а также уравнение Яна Вильяма Уорка [11] были записаны независимо и из разных предпосылок, но оказались тождественными по выводам, сле-

ланным авторами. Они выдержали как экспериментальную, так и расчетную проверку.

Уравнения связывают три силы, действующие между пузырьком и прилипшей к нему подложкой, державкой или частицей — это: капиллярные силы прилипания  $F_1$ , отрыва  $F_3$  и гравитационная сила  $F_2$ , численно равная архимедовой силе пузырька. В случае подложки  $F_2$  действует как сила отрыва, в случае державки — как сила прилипания, а в случае частицы — обычно заменяется ее весом  $q$  в воде или инерционной силой отрыва  $f$  и другими силами. В связи с этим существуют несколько видов записи указанных уравнений.

Для примера рассмотрим контур сидячего пузырька на рис. 1.2, ограниченный криволинейной поверхностью  $NOM$  и подложкой в виде линии  $NM$ . Уравнение для этого случая имеет вид (1.20):

$$F_1 = F_2 + F_3, \quad (1.20)$$

где

$$F_1 = 2\pi x\sigma \sin \theta, \quad (1.21)$$

$$F_2 = V\delta g, \quad (1.22)$$

$$F_3 = \pi x^2 P_k = \pi x^2 \sigma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\rho} \right) = \pi x^2 \left( \frac{2\sigma}{b} - H\delta g \right). \quad (1.23)$$

В случае плененных пузырьков (см. рис. 1.3, б) уравнение (1.20) преобразуется в уравнение (1.24), поскольку архимедова сила  $F_2$  пузырька превращается из силы, отрывающей пузырек от подложки, в силу, прижимающую его к расположенной над ним державке.

$$F_1 + F_2 = F_3. \quad (1.24)$$

При появлении дополнительной отрывающей силы  $f$  уравнение (1.24) примет вид

$$F_1 + F_2 = F_3 + f. \quad (1.25)$$

Сила  $f$  несколько уменьшает силу  $F_3$ , поскольку снижает кривизну поверхности пузырька.

Решим это уравнение относительно  $F_3$ :

$$F_3 = F_1 + F_2 - f. \quad (1.26)$$

Уравнения (1.20)–(1.26) используются при введении силы  $f$  в уравнение Лапласа (см. п. 1.8) и при разработке метода исследования взаимодействия реагентов с поверхностью минералов путем измерения силы ее отрыва от пузырька (см. гл. 7).

### 1.8. УРАВНЕНИЕ (1.31), ОПИСЫВАЮЩЕЕ КОНТУР ПУЗЫРЬКА, ДЕФОРМИРОВАННОГО РАСТЯГИВАЮЩЕЙ ВНЕШНЕЙ СИЛОЙ, — УКДП (1972 г.)

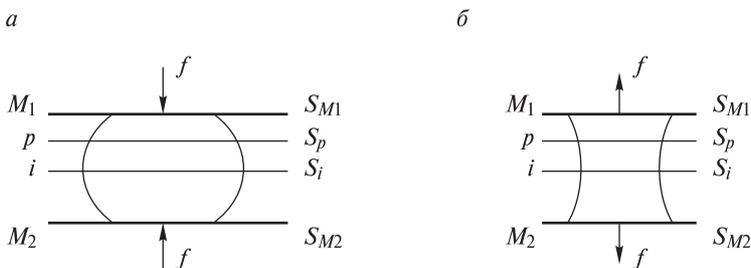
Деформированный контур пузырька можно легко создать, если к любому из контуров плененных пузырьков на рис. 1.3,  $b$  с  $\beta > 0$  прилепить в точке  $O$  торцом цилиндрическую частицу и с силой  $f$  тянуть ее вниз. Для вывода уравнения, описывающего такой контур, необходимо сделать некоторые допущения.

**1.8.1.** Рассмотрим механизм передачи силы  $f$  от плоскости  $M_1$ , прилипшей к пузырьку с одной стороны, к параллельной ей плоскости  $M_2$ , прилипшей к нему с другой стороны (рис. 1.10).

Проведем через пузырек секущие плоскости  $p$  и  $i$ , параллельные  $M_1$ , и допустим, что для каждого слоя пузырька их можно рассматривать как поверхности, аналогичные  $M_1$  и  $M_2$  с соответствующими периметрами контакта пузырька, краевыми углами  $\theta$  и векторами поверхностного натяжения  $\sigma$ .

Из простых рассуждений с соблюдением размерности силы  $f$  запишем уравнение

$$f = P_{кM1} S_{M1} = P_{кP} S_P = P_{ки} S_i = P_{кM2} S_{M2}, \quad (1.27)$$



**Рис. 1.10.** Схемы, поясняющие механизм передачи силы  $f$  через пузырек от прилипшей к нему плоскости  $M_1$  к плоскости  $M_2$ , для случая сжатия (а) и растяжения (б) пузырька

где  $P_k$  — капиллярное давление в пузырьке на уровнях  $M_1, p, i, M_2$ ;  $S$  — площади сечений пузырька на тех же уровнях.

Из (1.27) следует, что под воздействием силы  $f$ , сжимающей (рис. 1.10, а) или растягивающей (рис. 1.10, б) пузырек, изменяется форма пузырька. Вследствие этого на каждом из его уровней меняются капиллярное давление  $P_k$  и площадь сечения  $S$  так, что их произведение  $P_k S$  всякий раз остается равным величине силы  $f$ .

**1.8.2.** Запишем уравнение Лапласа [см. формулу (1.3)] для данного случая в виде

$$P_{kp} - P_{ki} = \Delta z \delta g$$

и выразим капиллярное давление  $P_k$  на уровнях  $M_1, p, i, M_2$ , отстоящих друг от друга по высоте на расстоянии  $\Delta z$ , через капиллярную силу  $F_3$  в уравнении Фрумкина—Кабанова (1.26), поделенную на площадь сечения  $S$  пузырька на данном уровне,

$$P_{ki} = \frac{F_{3i}}{S_i} = \frac{F_{1i} + F_{2i} - f}{S_i}, \quad (1.28)$$

где  $F_{1i}$  — сила прилипания нижнего слоя пузырька к  $i$ -му уровню, равная произведению длины периметра контакта на вертикальную составляющую  $\sigma_i$  на этом уровне, т. е.,  $F_{1i} = 2\pi x_i \sigma_i \sin \varphi_i$ ;  $F_{2i}$  — архимедова сила слоя пузырька  $V_i$  между плоскостью  $M_2$  и  $i$ -м уровнем, т. е.  $F_{2i} = V_i \delta g$ ;  $S_i$  — площадь сечения пузырька на  $i$ -м уровне, равная  $S_i = \pi x_i^2$ .

Таким образом, капиллярное давление на  $i$ -м уровне

$$P_{ki} = (2\pi x_i \sigma_i \sin \varphi_i + V_i \delta g - f) / \pi x_i^2. \quad (1.29)$$

Аналогичным образом записывается выражение  $P_{kp}$  для расположенного у экватора уровня  $p$ , на котором сечение пузырька максимальное, как в случае плененного пузырька на рис. 1.11, а, и из-за этого растяжение его поверхности силой  $f$  минимальное, а поверхностное натяжение предполагается равновесным ( $\sigma_p$ ). Оно может быть определено по форме недеформированного пузырька [1, с. 66], т.е. до или после его контактирования с отрывателем

$$P_{kp} = (2\pi x_p \sigma_p \sin \varphi_p + V_p \delta g - f) / \pi x_p^2. \quad (1.30)$$

Подставляя в уравнение Лапласа (1.3) значения  $P_{ki}$  и  $P_{kp}$ , из уравнений (1.29) и (1.30), получим после некоторых упрощений уравнение

$$\sigma_i = \frac{x_i}{\sin \varphi_i} \left[ \frac{\sigma_p \sin \varphi_p}{x_p} + \frac{\delta g}{2} \left( \frac{V_p}{S_p} - \frac{V_i}{S_i} \right) + \frac{f}{2} \left( \frac{1}{S_i} - \frac{1}{S_p} \right) + \frac{(z_i - z_p) \delta g}{2} \right]. \quad (1.31)$$

Уравнение (1.31) сыграло важную роль в обосновании капиллярного механизма действия реагентов при пенной флотации [12, 13]. Посредством этого уравнения на основе измерения сил отрыва частиц от пузырьков было показано, что на кольцевом участке пузырька вокруг периметра контакта отрываемой от него прилипшей частицы возможен довольно заметный локальный рост  $\sigma$ , который обеспечивает упрочнение контакта частица-пузырек. Возросшее значение  $\sigma$  **сохраняется** в течение всего времени действия отрывающей силы  $f$  (см. гл. 7).

Уравнение (1.31) подверглось тщательной расчетной и экспериментальной проверкам. Для краткости уравнение контура деформированного пузырька назовем УКДП.

**1.8.3. Расчетная проверка уравнения (1.31) или УКДП.** Проверка сводится к следующему. Допускается, что  $f = 0$ . При этом пузырек не вытягивается,  $\sigma_i = \sigma_p = \sigma$  и пузырек приобретает равновесную форму, которая описывается уравнением Лапласа. Если удастся показать, что при  $f = 0$  уравнение (1.31) становится тождественным уравнению Лапласа, то это будет означать, что допущения, принятые при его выводе в п. 1.8.1 и 1.8.2, правомерны.

Перепишем уравнение (1.31) при  $f = 0$  так:

$$\frac{\sin \varphi_i}{x_i} - \frac{\sin \varphi_p}{x_p} = \frac{\delta g}{2\sigma} \left( \frac{V_p}{S_p} - \frac{V_i}{S_i} \right) + \frac{(z_i - z_p) \delta g}{2\sigma}. \quad (1.32)$$

Запишем уравнение Лапласа в форме уравнения (1.5) для двух уровней  $i$  и  $p$  и вычтем из первого второе:

$$\frac{\sin \varphi_i}{x_i} - \frac{\sin \varphi_p}{x_p} = \left( \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_i} \right) + \frac{(z_i - z_p) \delta g}{\sigma}. \quad (1.33)$$

Четвертый член в уравнении (1.32) отличается от четвертого члена в уравнении (1.33) двойкой в знаменателе. Чтобы устранить это различие, добавим и вычтем в уравнении (1.32) такой же член. Двойки в числителе и знаменателе сократим, а вычитаемый член введем в скобку третьего члена уравнения (1.32). Получим:

$$\frac{\sin \varphi_i}{x_i} - \frac{\sin \varphi_p}{x_p} = \frac{\delta g}{2\sigma} \left[ \left( \frac{V_p}{S_p} - \frac{V_i}{S_i} \right) - (z_i - z_p) \right] + \frac{(z_i - z_p) \delta g}{\sigma}. \quad (1.34)$$

Уравнения (1.33) и (1.34) отличаются друг от друга подчеркнутыми членами, которые в случае правильности уравнения (1.31) должны быть равны друг другу, т.е.

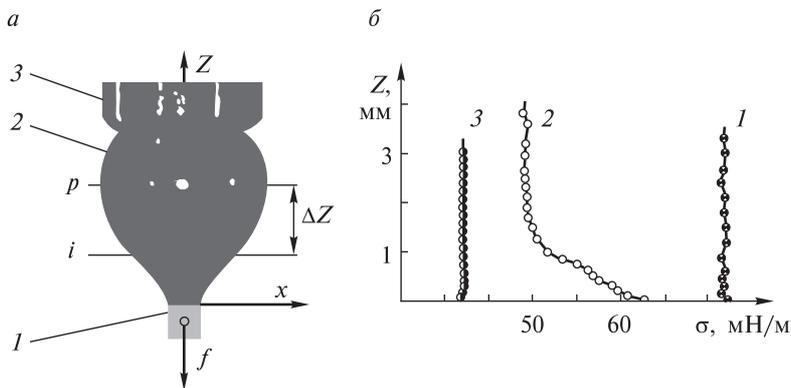
$$\left( \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_i} \right) = \frac{\delta g}{2\sigma} \left[ \left( \frac{V_p}{S_p} - \frac{V_i}{S_i} \right) - (z_i - z_p) \right]. \quad (1.35)$$

Чтобы не перегружать данную главу, расчетная проверка приведена с некоторыми пояснениями в гл. 3 с использованием таблиц Башфорта и Адамса для  $\beta = 2,0$  в п. 3.3 и для  $\beta = -0,20$  в п. 3.5. Расчеты проведены соответственно в табл. 3.1 и в табл. 3.2, чтобы все детали расчета с промежуточными и конечными результатами были перед глазами читателя. Расхождения между правой и левой частями уравнения (1.35) при  $\beta = 2,0$  оказалось 0,17%, а в случае  $\beta = -0,20$  — 0,0003%.

Из проверки следует, что уравнение (1.31), или УКДП, правильное, а допущения, сделанные при его выводе (пп. 1.8.1 и 1.8.2), справедливы.

В пп. 3.4 и 3.6 приведены задачи для решения, чтобы учащиеся приобрели навык проведения таких расчетов, основанных на приведенных в Приложении I и Приложении II таблицах Башфорта и Адамса.

Необходимо заметить, что таких задач каждый желающий может придумать неограниченное множество. Можно, например, оценить, влияет ли расстояние между выбранными уровнями в таблицах Башфорта и Адамса на величину расхождения между значениями правой и левой частей уравнения (1.35).



**Рис. 1.11.** Микрофотография плененного пузырька 2, удерживаемого в державке 3 и деформированного силой  $f$ , приложенной к отрывателю 1 (а), и кривые  $\sigma(z)$ , вычисленные по контуру пузырька, деформированного в чистой воде (кривая 1), в 1М растворе *n*-пропилового спирта (кривая 3) и в присутствии ксантогената и осветительного керосина (кривая 2) (б)

**1.8.4. Экспериментальная проверка уравнения (1.31) или УКДП.** Проверка состоит в том, что посредством уравнения вычисляются значения  $\sigma$  на различных уровнях пузырька, деформированного в чистой воде, когда никакого роста  $\sigma$  произойти не может. Подробнее этот вопрос рассмотрен в гл. 3, п. 3.7, а результаты иллюстрируются на рис. 1.11, б кривой 1 с практически вертикальным расположением точек, отвечающим значениям  $\sigma$  на различных уровнях пузырька.

То же самое происходит в случае растворов короткоцепочечных спиртов, молекулы которых быстро мигрируют как из раствора на растягиваемую поверхность пузырька, так и по его поверхности, и потому роста  $\sigma$  на растягиваемых участках поверхности ждать не приходится. Результат проверки приведен на рис. 1.11, б в виде кривой 3.

**1.8.5. Практическое применение уравнения (1.31) или УКДП.** Практическое применение рассмотрено в гл. 7, посвященной измерению сил отрыва. На рис. 1.11, б приведена кривая 2, иллюстрирующая рост  $\sigma$  на наиболее вытягиваемой части пузырька у периметра его контакта с отрывателем в растворе технического ксантогената с эмульсией осветительного керосина (см. п. 7.2).

## Список литературы

1. *Методы* исследования флотационного процесса / В.И. Мелик-Гайказян, А.А. Абрамов, Ю.Б. Рубинштейн, В.М. Авдохин, П.М. Соложенкин. — М.: Недра, 1990. — 301 с.
2. *Pockels A.T.* Surface tension // *Nature*. — 1891. — Vol. 43, N 1115. — P. 437–439.
3. *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, 1883. — 140 p.
4. *Электрокапиллярные явления и смачиваемость металлов электролитами* / А.Н. Фрумкин, А.В. Городецкая, Б.Н. Кабанов, Н.И. Некрасов // *Журн. физ. химии*. — 1932. — Т. 3. — № 5–6. — С. 351–367.
5. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П.* Конкурирующие представления в работах по пенной флотации и перспективы их применения для подбора реагентов // *ГИАБ*. — 2008. — № 5. — С. 358–370; № 6. — С. 355–366.
6. *Proskurnin M.A., Frumkin A.N.* A new determination of the capacity of the electrical double layer // *Transactions of the Faraday Society*. — London. — 1935. — Vol. 31. — N 164. — P. 110–115.
7. *Мелик-Гайказян В.И., Ворончихина В.В.* Выяснение некоторых причин кажущегося нарушения закона Юнга // *Электрохимия*. — 1969. — Т. 5. — Вып. 4. — С. 418–425.
8. *Valentiner S.* Über Randwinkel und Schwimmvermögen // *Met. und Erz*. — 1916. — Bd. 11. — S. 455–461; *Phys. Zeit*. — 1914. — Bd. 15. — N 9. — S. 425–430.
9. *Физико-химия флотационных процессов* / П.А. Ребиндер, М.Е. Липец, М.М. Римская, А.Б. Таубман. — М.: Metallurgizdat, 1933. — 230 с.
10. *Кабанов Б.Н., Фрумкин А.Н.* Величина пузырьков газа, выделяющихся при электролизе // *Журн. физ. химии*. — 1933. — Т. 4. — Вып. 5. — С. 338–348.
11. *Wark I.W.* The physical chemistry of flotation // *J. Phys. Chem*. — 1933. — Vol. 37. — N 5. — P. 623–644.
12. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П.* К вычислению поверхностного натяжения на растяжимых участках поверхности пузырьков // *Докл. АН СССР*. — 1972. — Т. 204. — № 5. — С. 1168–1170.
13. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Глазунова З.И.* О капиллярном механизме упрочнения контакта частица–пузырек при пенной флотации // *Обогащение руд*. — 1976. — № 1. — С. 25–31.

Недостаточная изученность процесса порождает большое число представлений (гипотез) о причинах его протекания и нерациональных подходов к его исследованию [1].

### **2.1. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ, БАЗИРУЮЩИЕСЯ НА ОБЩЕИЗВЕСТНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ, КОТОРЫЕ ОТРАЖАЮТ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ ЖИДКОСТИ**

**2.1.1.** Весьма просто оторвать одну сухую, плоскую, гладкую пластинку от другой и довольно трудно, если между пластинками имеется тонкий слой жидкости (рис. 2.1, *а*). Почему? (Ответ см. п. 2.1.4)

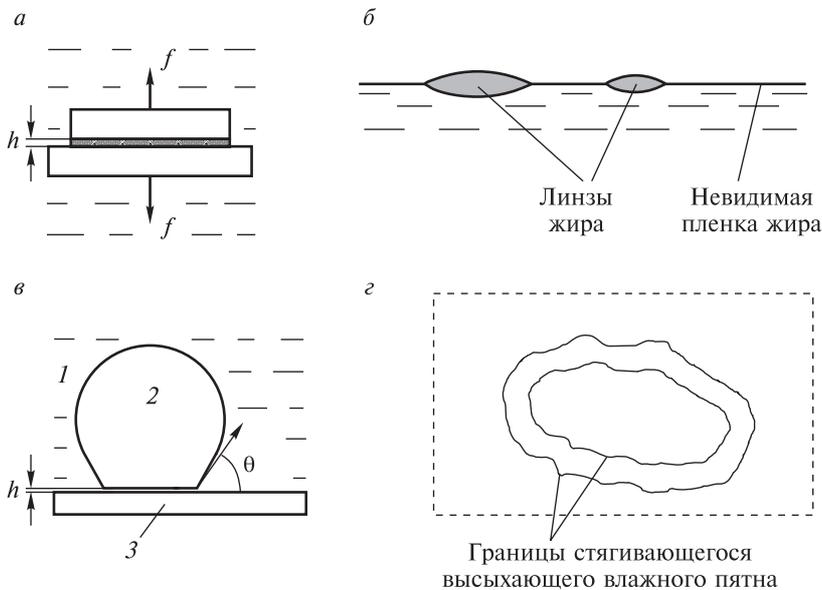
**2.1.2.** Линзочки жира на поверхности воды (например, мясного бульона) находятся в равновесии с тонким слоем того же жира, невидимого глазу на остальной поверхности воды (рис. 2.1, *б*). Почему жир из линзы не растекается, утолщая пленку? (Ответ см. п. 2.1.4.)

Объяснение этим и другим аналогичным явлениям было дано в 1938 г. А.Н. Фрумкиным термодинамическим путем [3]. Рассмотрим качественную сторону этого вопроса.

**2.1.3.** Пусть на горизонтальную, гладкую и неограниченную поверхность *A* с поверхностным натяжением  $\sigma_A$  наносится капля жидкости *B* с поверхностным натяжением  $\sigma_B$ . Обозначим пограничное натяжение между фазами *A* и *B* через  $\sigma_{AB}$ . Рассмотрим два случая.

**2.1.3.1.** Случай полного смачивания поверхности *A* жидкостью *B*, когда между значениями  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  и  $\sigma_{AB}$  действует неравенство

$$\sigma_A > \sigma_B + \sigma_{AB}. \quad (2.1)$$



**Рис. 2.1.** Схемы, иллюстрирующие примеры проявления особых свойств тонких слоев жидкости:

*a* — трудность отрыва одной пластинки от другой, если между ними имеется прослойка жидкости; *б* — линзочки жира на поверхности воды (бульона) и находящаяся в равновесии с ним невидимая тонкая пленка того же жира; *в* — прослойка жидкости под пузырьком, находящаяся в равновесии со слоем жидкости макроскопической толщины вокруг пузырька (прослойка обнаружена в 1932 г.[2]); *г* — стягивающееся как шагренева кожа влажное пятно на темной поверхности высыхающей сковороды или другой высыхающей поверхности

Допустим, что первая и последующие капли  $B$ , нанесенные на поверхность  $A$ , снижая величину  $\sigma_A$ , не нарушат, однако, неравенства (2.1) и потому полностью растекутся по поверхности  $A$ , утолщая на ней пленку из  $B$ . Этот процесс иллюстрируется участком  $nm$  кривой  $\sigma(s)$  на рис. 2.2, *a*, где  $s$  — площадь, приходящаяся на 1 моль вещества  $B$  на поверхности  $A$ , т.е., чем меньше  $s$ , тем толще пленка  $B$ , и наоборот.

Такое выражение толщины пленки имеет глубокий смысл, поскольку при этом площадь под кривой  $\sigma(s)$  представляет работу и может быть применено правило Д.К. Максвелла для проведения альтернативной кривой между двумя точками на графике (рис. 2.2, *г*).

$\sigma$  — это поначалу поверхностное натяжение  $\sigma_A$ , но с ростом толщины пленки  $B$  на  $A$  оно переходит в поверхностную энергию пленки, имеющей две поверхности (как у всех пленок) с поверхностным натяжением  $\sigma_B$  и  $\sigma_{AB}$ . Такое произойдет в точке  $m$ , когда толщина пленки превысит радиус  $r$  действия поверхностных сил, исходящих от поверхности  $A$  (рис. 2.2, б)

$$\sigma_m = \sigma_B + \sigma_{AB}. \quad (2.2)$$

Естественно, что после точки  $m$  кривую  $\sigma(s)$  можно влево не продолжать, но для подчеркивания того, что дальнейшее утолщение пленки не изменит ее поверхностную энергию, кривая  $\sigma(s)$  немного продолжена в виде **горизонтального** отрезка  $mc$  до оси ординат.

**2.1.3.2. Случай неполного смачивания поверхности А жидкостью В.** Пусть поначалу  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  и  $\sigma_{AB}$  связаны уравнением

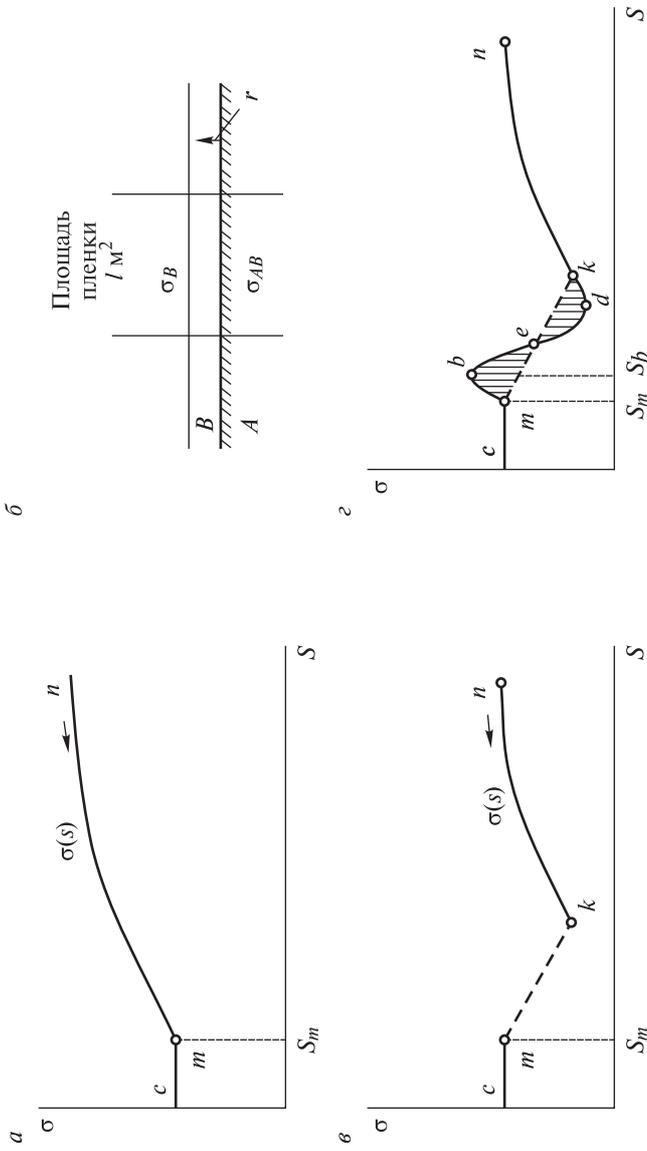
$$\sigma_A = \sigma_B + \sigma_{AB}, \quad (2.3)$$

но после первой же капли  $B$ , растекшейся по  $A$ , и снижения  $\sigma_A$ , уравнение (2.3) превратится в неравенство (2.4)

$$\sigma_A < \sigma_B + \sigma_{AB}. \quad (2.4)$$

Возрастающие количества  $B$ , нанесенные на  $A$ , приведут к дальнейшему снижению  $\sigma$  на участке  $nk$  кривой  $\sigma(s)$  на рис. 2.2, в, а затем и к участку  $mc$ . Связывающий их наклонный участок  $km$  проведен пунктиром, поскольку соответствует не совсем изученным еще процессам, но в том то и преимущество термодинамики, что она может дать правильное направление поиска без знания механизма процесса. Каким видом кривой следует заменить пунктирный участок между точками  $m$  и  $k$  на рис. 2.2, в, можно установить на основе следующих рассуждений.

Если часть пленки  $B$  толщиной, соответствующей  $s_m$ , утолстится (т.е., на кривой  $\sigma(s)$  абсцисса этой части пленки, иллюстрирующая ее толщину, сдвинется влево от точки  $m$  к точке  $c$ ), а другая из-за этого станет тоньше (т.е. ее абсцисса сдвинется вправо от точки  $m$  к точке  $k$ ), то это должно произойти самопроизвольно, и снизит общую свободную энергию, заключенную



**Рис. 2.2.** Схемы, иллюстрирующие операции, связанные с термодинамическим установлением свойств тонких слоев жидкости на поверхности с неполной смачиваемостью в соответствии с работой [3]:

*a* — схемы, иллюстрирующие ход кривой  $\sigma(s)$  в случае полной смачиваемости; *б* — схема, поясняющая уравнение (2.2), связанное с определением поверхностной энергии пленки толщиной, превышающей радиус  $r$  действующих поверхностных сил; *в* — схема, иллюстрирующая ход кривой  $\sigma(s)$  в случае неполной смачиваемости; *г* — результирующая кривая  $\sigma(s)$  проводится по точкам *m*, *b*, *e*, *d*, *k* вместо пунктирной прямой *mk*. Должно быть равенство площадей *mbet* и *ekde* (правило Максвелла). В результате на кривой  $\sigma(s)$  появится максимум в точке *b* и минимум в точке *d*

в пленке, так как утолщение пленки ее энергию не изменит, а утоньшение — понизит (так как точка  $k$  на графике находится ниже точки  $m$ ).

Однако такого не происходит, и значит на пути данного процесса имеется потенциальный барьер, и кривую  $\sigma(s)$  на участке  $km$  следует провести, пользуясь правилом Максвелла, так, как это сделано на рис. 2.2,  $z$  с равенством заштрихованных площадей, расположенных выше и ниже пунктирной прямой: **площадь  $mbem$  = площади  $ekde$** . Тогда толстым слоям на рис. 2.1,  $b$ , например, линзе или слою жидкости макроскопической толщины рядом с пузырьком на рис. 2.1,  $b$  будет отвечать участок  $mc$ , а тонким слоям, например, пленке рядом с линзой или прослойке под пузырьком — участок  $dk$ , и между ними будут расположены слои неустойчивой толщины с максимумом энергии в окрестностях  $s_b$ .

Дальнейшее рассмотрение вопроса привело к заключению, что поверхностное натяжение на границе газ–прослойка (см. рис. 2.1,  $b$ ) должно быть несколько выше (на доли  $\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$ ), чем на границе пузырек–жидкость, чтобы жидкость, соприкасающаяся с искривленной поверхностью пузырька, находясь под меньшим капиллярным давлением, не «высосала» жидкость из прослойки под пузырьком. Более детально этот вопрос изложен в [3].

**2.1.4.** Главное в проведенном рассмотрении состоит в том, что слои жидкости промежуточной толщины обладают большей энергией, чем более толстые и более тонкие слои. Это отражает кривая  $\sigma(s)$  на рис. 2.2,  $z$  — максимум энергии в точке  $b$ , более толстые слои, соответствующие толщинам от  $m$  до  $c$ , обладают меньшей энергией, а энергия более тонких слоев проходит через минимум в точке  $d$ .

В приложении к флотации (см. рис. 2.1,  $b$ ) это означает, что минимуму энергии отвечает толщина  $h$  прослойки жидкости под пузырьком. Это точка  $d$  на кривой  $\sigma(s)$  на рис. 2.2,  $z$ . Толстому слою жидкости рядом с пузырьком соответствует участок кривой от  $e$  до  $c$ , а между ними находится максимум в точке  $b$ . Поэтому при отрыве частицы от пузырька прослойка под пузырьком

должна сильно утолститься и пройти через энергетический максимум, а это требует совершения работы.

Таким образом, неизбежный рост энергии прослойки с ее утолщением перед отрывом частицы от пузырька является тем «клеем», который удерживает частицу на пузырьке.

Применительно к линзам жира на поверхности воды (см. рис. 2.1, б) и тонкой пленке жира между ними то же самое. Слой промежуточной толщины отсутствует. Если бы он образовался, то тут же распался на линзы и тонкую пленку.

То же самое и с высыхающей пленкой жидкости (см. рис. 2.1, в), которая стягивается, чтобы сохранить свою толщину, соответствующую минимуму энергии, поскольку при высыхании и утоньшении пленки она в энергетическом отношении должна двигаться вправо от точки  $d$  по кривой  $\sigma(s)$ , а это тоже требует работы, так как кривая имеет восходящий ход. Поэтому пленка и стягивается, чтобы сохранить свою толщину, которая отвечает минимуму энергии.

## 2.2. ПРИРОДА СИЛ, УДЕРЖИВАЮЩИХ ЧАСТИЦЫ НА ПУЗЫРЬКАХ

Вопрос о природе сил, удерживающих частицы на пузырьках, был дискуссионным практически с самого начала промышленного применения флотации [1]. Вопрос важный как для теории флотации, так и с позиций принципа подбора реагентов, а именно нужны ли вообще для нее реагенты, а если нужны, то какие. Сторонники электростатической теории выдвигали одни требования, а сторонники других теорий — другие.

**2.2.1. Решение задачи п. 2.2 на основе уравнений капиллярной физики.** На рис. 2.3, а изображен контур пузырька в воде с экваториальным диаметром в 1 мм, построенный по данным таблицы для  $\beta = -0,035$  (Приложение I), а на рис. 2.3, б — вычисленные силы  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$ , входящие в уравнения Фрумкина–Кабанова и Уорка (п. 1.7).

Эти силы связаны уравнением (2.5), в котором дополнительно введена еще сила  $F_x$  неизвестной природы

$$F_1 = F_2 + F_3 + F_x. \quad (2.5)$$