Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Пермский государственный национальный исследовательский университет

На правах рукописи

Jof.

Фатталов Оскар Олегович

Экспериментальное исследование динамики твердых и газовых включений в жидкости в вибрационном и акустическом полях

1.1.9 – Механика жидкости, газа и плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Любимова Татьяна Петровна

Пермь – 2022

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Экспериментальное исследование динамики ансамбля твердых включений в	
жидкости под действием линейно-поляризованных неакустических вибраций1	0
1.1. Введение1	0
1.2. Экспериментальное исследование1	3
1.2.1 Методика эксперимента и экспериментальная установка1	3
1.2.2 Исследование режимов поведения двухфазной системы в зависимости от параметро	В
вибраций1	7
1.2.3 Зависимость пространственного периода структур от амплитуды вибраций2	2
1.2.4 Зависимость пространственного периода структур от частоты вибраций2	3
1.2.5 Зависимость пространственного периода структур от вязкости жидкости2	4
1.2.6 Зависимость безразмерного пространственного периода от безразмерной толщин	ы
вязкого слоя Стокса2	5
1.3 Численное исследование	6
1.3.1 Теоретическое описание2	6
1.3.2 Метод численного исследования2	8
1.3.3 Результаты численного моделирования для двумерного случая	0
1.3.4 Результаты трехмерного численного моделирования	1
1.4 Выводы по главе	4
Глава 2. Экспериментальное исследование динамики пузырьков в жидкости под	
действием вибраций ультразвуковой частоты3	5
2.1 Экспериментальное исследование поведения пузырьков в жидкостях с различными	
физико-химическими свойствами под действием вибраций ультразвуковой частоты3	5
2.1.1 Введение	5
2.1.2 Схемы экспериментальных установок	8
2.1.3 Методика обработки экспериментальных данных	9
2.1.4 Конфигурация акустического поля4	1
2.1.5 Образование, дрейф и коалесценция пузырьков в воде под действием УЗ4	2
2.1.6 Образование и динамика пузырьков под действием ультразвуковых вибраций в вод	e
при наличии ПАВ (SDS)4	6

2.1.7 Образование и динамика пузырьков под действием ультразвуковых вибраций в
водных растворах NaCl и KCl49
2.1.8 Динамика пузырьков в водном растворе NaCl при наличии ПАВ под действием УЗ
вибраций54
2.2 Экспериментальное исследование динамики пузырьков вблизи твердых поверхностей
под действием вибраций УЗ частоты в воде56
2.2.1 Введение
2.2.2 Описание экспериментальной установки и методика проведения экспериментов58
2.2.3 Результаты экспериментов61
2.3. Выводы по главе
Глава 3. Интенсификация флотационного разделения калийной руды с использованием
УЗ обработки
3.1 Введение
3.2 Экспериментальные установки и методика проведения экспериментов71
3.2.1 Подготовка руды перед флотацией71
3.2.2 Флотация
3.2.3 Подготовка к анализам75
3.2.4 Анализ проб77
3.2.5 Реагенты
3.3 Результаты флотационных исследований79
3.3.1 Влияние крупности частиц на флотируемость
3.3.2 Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на флотацию крупнозернистой
фракции
3.3.3 Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на флотацию класса крупности
0,25 - 0,5 мм
3.3.4 Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на флотацию класса крупности
0,25 - 0,1 мм
3.3.5 Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на рН пульпы85
3.3.6 Влияние ультразвукового кондиционирования на температуру
пульпы
3.4 Влияние УЗ на краевой угол смачивания91
3.5 Выволы по главе

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Диссертация посвящена экспериментальному исследованию динамики многофазных воздействии систем при неакустических и акустических вибраций. Большое число задач, возникающих в практических приложениях, связано с применением неакустических вибраций (когда можно пренебречь сжимаемостью сред) и акустического воздействия, для повышения эффективности технологических процессов. Использование переменных внешних воздействий на многофазные горнодобывающей, медицине, машиностроении, нефтеперерабатывающей, системы В фармацевтической и химической отраслях промышленности позволяет оптимизировать существующие процессы, снизить затраты на производство и обеспечить хорошие экономический и экологический эффекты.

Несмотря на глубокую проработанность различных задач, связанных с поиском фундаментальных закономерностей поведения многофазных систем при наличии вибраций, многие вопросы требуют дальнейшего развития, особенно в задачах, связанных с динамикой сложных многофазных гидродинамических систем в присутствии различных примесей. В случае неакустических вибраций, достаточно изученными являются вопросы взаимодействия различных включений в жидкости, однако требует дополнительного исследования вопрос о возникновении структур в суспензиях и эмульсиях. Для вибраций ультразвуковой (УЗ) частоты в литературе до сих пор появляются противоречивые выводы о динамике кавитационных пузырьков, возникающих в жидкостях. Имеется много работ по исследованию активности кавитационных процессов в жидкостях в сонохимических реакторах, однако вопросы о динамике пузырьков и кавитационных процессах при наличии включений до сих пор остаются недостаточно раскрытыми.

Особый интерес представляет задача о повышении эффективности обогащения минеральных руд методом флотации. В последнее десятилетие началось активное исследование возможности применения ультразвукового воздействия на флотационную пульпу непосредственно в процессе флотации с целью повышения извлечения ценных компонентов руды и снижения потребления химических реагентов.

Диссертационная работа посвящена исследованию поведения многофазных систем при вибрационных и акустических воздействиях и поиску путей повышения эффективности процессов разделения, в частности, флотационного, с помощью таких воздействий. Цель работы. Цель диссертационной работы заключается в определении закономерностей процессов, возникающих в жидкостях с твердыми и газовыми включениями при наличии неакустических вибраций и ультразвука.

Задачи:

1) Экспериментально и численно исследовать формирование структур в вязких жидкостях с твердыми включениями, подвергающихся неакустическим вибрациям;

2) Экспериментально исследовать процессы возникновения, дрейфа и коалесценции пузырьков в объеме жидкости и вблизи твердых поверхностей, погруженных в жидкости с различными физико-химическими свойствами, при наличии УЗ вибраций;

3) Экспериментально исследовать эффективность применения ультразвуковых вибраций в процессах обогащения руд методом флотации.

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационной работы применялись современные апробированные методы экспериментальных исследований с использованием высокоскоростных видеокамер для регистрации поведения многофазных сред. Обработка экспериментальных изображений производилась с помощью методов машинного зрения. В экспериментах по исследованию влияния УЗ воздействия на флотационное обогащение минеральных руд применялись методики и процедуры, аналогичные используемым в отсутствие УЗ воздействия.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые:

1. Обнаружено существование трех режимов поведения жидкостей с твердыми включениями при воздействии неакустических вибраций: 1) случайное распределение частиц по объёму, 2) наличие устойчивых пространственно-периодических структур, ориентированных ортогонально направлению вибраций, 3) режим с разделением фаз с границей раздела чистая жидкость – жидкость с включениями, перпендикулярной к направлению вибраций. Найдено, что определяющим параметром, ответственным за существование различных режимов, является амплитуда скорости вибраций.

2. Определены зависимости пространственного периода квазистационарных структур от вязкости жидкости, частоты и амплитуды вибраций. Показано, что пространственный период структур пропорционален толщине вязкого слоя Стокса.

3. В рамках трехмерного подхода численно исследовано поведение ансамбля твердых частиц в вязкой жидкости под действием линейно-поляризованных поступательных вибраций. Обнаружено формирование равноотстоящих друг от друга плоских слоев частиц, перпендикулярных к направлению вибраций.

6

4. Найдено, что диаметр пузырьков, возникающих в жидкости при УЗ воздействии, значительно уменьшается с увеличением концентрации солей NaCl и KCl вследствие ингибирования коалесценции. Обнаружено, что ультразвуковое воздействие приводит к повышению критической концентрации коалесценции (ККК) для водных растворов соли NaCl более чем в три раза по сравнению со случаем отсутствия УЗ воздействия.

5. Обнаружено, что изменение краевого угла смачивания твердой поверхности с 78 до 99 градусов приводит к увеличению более, чем в сто раз скорости роста относительной площади, занимаемой пузырьками, образовавшимися при УЗ воздействии, на погруженной в жидкость твердой пластине.

6. Исследовано влияние УЗ воздействия на процесс флотации калийных руд. Показано, что для частиц мелкой и средней крупности УЗ обработка увеличивает или оставляет неизменным извлечение КСl, но заметно уменьшает извлечение NaCl. Таким образом, применение УЗ повышает эффективность процесса флотации за счет увеличения селективности извлечения. Этот эффект связан с десорбцией ПАВ с поверхности NaCl под действием УЗ, что приводит к её гидрофилизации.

Теоретическая и практическая значимость. Разделение многофазных систем на фазы является одним из этапов многих технологических процессов. Поиск фундаментальных закономерностей процессов, протекающих в таких системах при неакустических вибрациях, может помочь решению задач сепарации суспензий, эмульсий и их смесей. Понимание и описание процессов, протекающих в многофазных системах при вибрациях ультразвуковой частоты, важно для решения задач оптимизации процессов обогащения руд методом флотации, в частности для разработки лабораторной флотационной машины с ультразвуковым блоком обработки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального и численного исследования динамики твердых частиц в вязкой жидкости под действием поступательных линейно-поляризованных неакустических вибраций.

2. Результаты экспериментального исследования динамики пузырьков, возникающих в водных растворах солей NaCl, KCl и ПАВ под действием УЗ вибраций.

3. Результаты экспериментального исследования динамики пузырьков, возникающих под действием УЗ вибраций вблизи погруженных в жидкости твердых пластин с различными поверхностными свойствами.

4. Результаты экспериментального исследования влияния УЗ на флотационное разделение калийных руд.

7

Достоверность результатов. Достоверность результатов исследования подтверждается использованием апробированных методик проведения экспериментов и численных расчетов и соответствием экспериментальных и численных данных имеющимся в литературе результатам в частных случаях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 14-ти различных конференциях: 1. V-th International congress of theoretical and applied mechanics ICTAM2020+1 2021 (Milan, 2021); 2. XXI и XXII Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2019, 2021); 3. Международный симпозиум «Неравновесные процессы в сплошных средах» (Пермь, 2017, 2021); 4. Всероссийская конференция молодых ученых-механиков (Сочи, 2019, 2020, 2021); 5. XV Всероссийская школаконференция для молодых ученых «Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии» (Шерегеш, 2020); 6. Региональная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Физика для Пермского края» (Пермь, 2020); 7. XXIV Международная конференция «Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и «НЕЗАТЕГИУС» (Москва, 2020); 8. VII Российская турбулентность» конференция «Многофазные системы: модели, эксперимент, приложения» (Уфа, 2020); 9. XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Уфа, 2019); 10. XI Международный форум-конкурс студентов и молодых учёных «Актуальные проблемы недропользования» под эгидой ЮНЕСКО (Санкт-Петербург, 2019); 11. XVI международная конференция «Поверхностные силы» (Казань, 2018); 12. Пермские гидродинамические научные чтения (Пермь, 2016, 2018, 2020); 13. Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2016); 14. V международная конференция «Новые достижения в области материаловедения и экологии» NAME'S (Nancy, 2016).

Помимо перечисленных выше конференций результаты исследований докладывались на: Пермском городском гидродинамическом семинаре имени проф. Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкого и Д.В. Любимова (Пермь, 2021, заседание № 1551) (рук. Любимова), семинаре ИМЕХ УФИЦ РАН (Уфа, 2021), научно-образовательном семинаре ПГГПУ (Пермь, 2021).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ [1-19]. Из них 9 — статьи в рецензируемых журналах, 8 из них в журналах, рекомендованных ВАК [1-8] и индексируемых в базах данных Scopus и WoS, одна статья в журнале, индексируемом в базе РИНЦ [9], 10 — материалы и тезисы докладов [10-19].

Личный вклад автора. Для исследований по неакустическим вибрациям автор самостоятельно разрабатывал и тестировал лабораторные установки и экспериментальные методики и проводил эксперименты, а также разрабатывал программы численных расчетов и проводил вычисления. Для экспериментов по акустическим вибрациям ультразвуковой частоты разработка экспериментальной установки, проведение экспериментов и последующая обработка экспериментальных данных проводились совместно с соавторами публикаций. При изучении влияния УЗ воздействия на флотацию калийных руд автор участвовал в подготовке проб и проведении экспериментов. Постановка задач, обсуждение и анализ результатов осуществлялись совместно с научным руководителем диссертационной работы Т.П. Любимовой и другими соавторами публикаций.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и приложения. Полный объем диссертации – 109 страниц текста с рисунками и таблицами. Список литературы содержит 193 наименования.

Глава 1. Экспериментальное исследование динамики ансамбля твердых включений в жидкости под действием линейно-поляризованных неакустических вибраций

1.1. Введение

Вибрации оказывают существенное воздействие на различные системы [20-37]. В работе [26] описаны эксперименты, демонстрирующие парадоксальное поведение тел, помещенных в сосуд с жидкостью, подвергающийся вертикальным вибрациям. В некоторых случаях наблюдалось всплывание тел, несмотря на то, что плотность тел была больше плотности жидкости, и, наоборот, тела менее плотные, чем жидкость, в которой они были взвешены, при некоторых условиях тонули. Теоретическое объяснение наблюдавшихся в [26] эффектов представлено в работах [38, 39], где проанализировано поведение твердого тела, взвешенного в невязкой жидкости, заполняющей сосуд, совершающий вибрации. Для случая высокочастотных вибраций возникающее под действием вибраций движение можно разделить на две компоненты – «медленную» компоненту, мало изменяющуюся за один период вибраций, и «быструю» компоненту, существенно меняющуюся за время порядка периода осцилляций. В [38, 39] выведены осредненные уравнения для случая высокочастотных малоамплитудных вибраций и показано, каким образом вибрации влияют на условия плавучести тел.

Аналитическое выражение для средней силы, действующей на твердую частицу, в неоднородном пульсационном потоке невязкой жидкости, получено в работе [40], аналитические выражения для средней силы и среднего момента сил, действующих на деформируемое включение в неоднородном пульсационном потоке - в работе [41].

В работах [42, 43] изучено поведение двух тел, погруженных в невязкую жидкость, подвергающуюся вибрациям. Найдено что тела притягиваются, если линия, соединяющая их центры, ортогональна направлению вибраций, и отталкиваются, если она параллельна направлению вибраций. При этом средняя сила взаимодействия между телами растет с увеличением амплитуды скорости вибраций и ослабевает при увеличении расстояния между телами.

В работах [44, 45] взаимодействие двух тел в колеблющейся жидкости изучено с учетом вязкости. В [44] исследовано взаимодействие двух цилиндрических тел с параллельными осями, обтекаемых пульсационным потоком вязкой жидкости, перпендикулярным плоскости, проходящей через оси цилиндров, в отсутствие тяжести. Найдено, что на больших расстояниях,

когда влияние вязкости мало, сила взаимодействия стремится сблизить тела. С увеличением относительной роли вязкости, т.е. при сближении тел или уменьшении частоты вибраций, тормозящее действие трения уменьшает перепад скоростей и уменьшает силу притяжения. При некотором критическом расстоянии, тормозящее действие вязкости становится настолько сильным, что сила взаимодействия меняет знак. При расстояниях, меньших критического, вместо эффекта притяжения наблюдается эффект отталкивания. Это критическое расстояние порядка стоксовской длины, оно растет с увеличением вязкости и/или уменьшением частоты. В [45] экспериментально и с помощью прямого численного моделирования определено критическое расстояних вибраций.

Имеется также большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию взаимодействия твердых тел различной формы, взвешенных в вязкой жидкости, с твердыми стенками сосуда, подвергающегося вибрациям [46-50].

В работе [46] экспериментально и теоретически исследуется влияние вибраций на твердое сферическое тело, подвешенное в вязкой жидкости, заполняющей контейнер. Предложенная в работе невязкая теоретическая модель хорошо согласуется с экспериментами. Найдено, для частот, меньших резонансной, амплитуда колебаний подвешенного тела прямо пропорциональна амплитуде вибраций сосуда. При превышении резонансной частоты амплитуда колебаний тела перестает зависеть от амплитуды вибраций сосуда.

В работе [47] приводятся результаты численного и экспериментального исследования взаимодействия твердого тела, подвешенного в вязкой жидкости, с колеблющейся твердой стенкой. Показано, что сила взаимодействия тела со стенкой растет с увеличением интенсивности вибраций и уменьшается с увеличением расстояния между стенкой и телом. Предсказанное теоретической моделью поведение хорошо соответствует экспериментальным данным.

В работе [48] экспериментально исследовалось взаимодействие металлической сферы с твердой стенкой в вязкой жидкости, совершающей горизонтальные линейно-поляризованные вибрации. Показано, что возникает сила отталкивания тела от стенки, способная в поле тяжести удерживать тяжелое тело на некотором расстоянии от нижней границы полости, а легкое тело на некотором расстоянии от нижней границы полости, а легкое тело на некотором расстоянии от нижней проявляется на расстоянии, сравнимом с толщиной пограничного слоя Стокса, и нарастает по мере приближения к стенке. Тот же самый эффект экспериментально и теоретически исследован для тела цилиндрической формы в [49] и тела в форме параллелепипеда в [50].

Существуют также работы, в которых численно или экспериментально исследовалось поведение ансамбля частиц, взвешенных в жидкости, в вибрационном поле [51-53]. В этих работах

11

найдено, что под действием поступательных вибраций высокой частоты частицы формируют кластеры (цепочки), состоящие из двух и более частиц и ориентированные перпендикулярно направлению вибраций. Ориентирующее действие вибраций на поверхности раздела впервые обнаружено в работе [36]. Показано, что под действием вибраций любые поверхности постоянной плотности ориентируются перпендикулярно направлению вибраций.

В работе [54], посвящённой изучению флуктуаций кластеров, сделан вывод о том, что силы взаимодействия между частицами не являются просто силами парного взаимодействия. Для объяснения упомянутых взаимодействий были предложены различные механизмы, включая влияние стационарного потока.

Взаимодействие небольшого числа частиц, помещенных в осциллирующий поток жидкости, рассмотрено в [55]. Проведена серия экспериментов, в которых небольшие металлические сферические частицы помещались в неглубокую кювету, совершающую горизонтальные гармонические вибрации. Оказалось, что частицы образуют равноотстоящие друг от друга параллельные цепочки, ориентированные перпендикулярно направлению вибраций. Зависимость пространственного периода структур от основных параметров системы не определялась.

Аналогичные явления исследовались для гранулированной среды в цикле работ [56-58]. Представлены результаты экспериментального исследования поведения мелкой гранулированной бинарной смеси шариков и маковых семян в воздухе, в котором частицы движутся за счет силы трения между поверхностью шариков и зерен и дном вибрирующей горизонтально кюветы. Найдено, что под действием вибраций частицы формируют горизонтальные слои, ориентированные ортогонально направлению вибраций. Обнаружены три возможных состояния смеси: 1) бинарный газ, когда частицы случайным образом распределены на дне кюветы и постоянно перемещаются, 2) сегрегированная жидкость, когда образуются малоустойчивые кластеры, хаотически ориентированные относительно направления вибраций, 3) сегрегированный кристалл, когда кластеры выстраиваются ортогонально направлению вибраций, и их ширина растет с течением времени.

Таким образом в литературе имеются работы, в которых исследуется процесс формирования периодических структур в жидкостях с твердыми включениями под действием вибраций, однако работы, посвященные исследованию диапазона параметров, при которых возможно существование квазистационарных структур, и определению зависимостей характеристик образующихся структур от параметров вибраций и вязкости жидкости, отсутствуют.

12

В диссертационной работе экспериментально и численно исследуется поведение большого числа твердых частиц в вязкой жидкости под действием поступательных линейнополяризованных вибраций. Основное внимание уделяется исследованию режимов поведения частиц и зависимостей пространственного периода структур от свойств жидкости и параметров вибраций.

1.2. Экспериментальное исследование

1.2.1 Методика эксперимента и экспериментальная установка

Для экспериментального исследования поведения ансамбля частиц в жидкости под действием вибраций была изготовлена герметичная кювета, представляющая из себя полость в форме параллелепипеда (Рис.1.1), ограниченную оргстеклянными стенками. Кювета имела размеры 110×200×15 мм³, объем рабочей полости составлял 90×180×5 мм³. Эта кювета, ориентированная строго горизонтально, прикреплялась к столу вибратора с помощью винтовых соединений.

Экспериментальная установка состояла из усилителя УМК-2000, генератора сигналов специальной формы GFG - 8219A, электродинамического вибратора V650 (Puc.1.2), вентиляционной установки, компрессора и соединительных кабелей. Схема экспериментальной установки представлена на Puc.1.3 а. Напряжение синусоидальной формы подавалось от внешнего генератора на выход усилителя и затем передавалось на подвижную катушку вибратора. Для создания постоянного магнитного поля вибратора использовалась катушка подмагничивания, расположенная в стойке усилителя, питающего катушку. Механические колебания стола вибратора, совпадающие по направлению с его горизонтальной осью и возникающие в результате взаимодействия переменного тока подвижной катушки с постоянным магнитным полем электромагнита, передавались закрепленной на столе кювете.



Рис.1.1 Кювета из оргстекла с габаритами 110×200×15 мм



Рис.1.2 Электродинамический вибратор V650

При работе установки частота колебаний стола вибратора изменялась с помощью генератора сигналов. Амплитуда вибраций варьировалась с помощью усилителя изменением его мощности с шагом 10%, она измерялась с помощью виброметра. В вибраторе применена электродинамическая приводная система, состоящая из электромагнита с воздушным кольцевым зазором и подвижной системы, подвешенной на упругих элементах. В корпус электромагнита из электротехнической стали, который вместе с крышкой и креном составлял магнитопровод вибратора, помещалась катушка подмагничивания, по которой пропускался постоянный ток. В воздушный зазор магнитопровода помещалась подвижная катушка, которая крепилась к валу. Вал

соединялся со столом вибратора. Стол имел резьбовые втулки для крепления кюветы. Над кюветой, на штативе, закреплялась цифровая камера Nikon D3500, позволяющая проследить динамику структур в объеме кюветы.

Для проведения части экспериментов был использован механический вибростенд лаборатории вибрационной гидромеханики Пермского Государственного Гуманитарно-Педагогического Университета (Рис.1.3 б). Амплитуда вибраций полости в этом случае изменялась за счет перемещения пальца кривошипа вдоль радиуса маховика. Измерение амплитуды осуществлялось по длине трека метки на экспериментальной кювете. Длина трека измерялась по фотографии, полученной с большой выдержкой. Частота поступательных вибраций столика изменялась за счет управления напряжением питания двигателя; в ходе каждого эксперимента круговая частота поддерживалась постоянной с точностью до 1 с⁻¹.

Вязкость водно-глицериновых растворов измерялась методом Стокса. Для каждой концентрации глицерина эксперимент проводился не менее 5 раз. Температура в экспериментах оставалась неизменной и составляла $T = 23 \pm 1$ °C.



a)



б)

Рис.1.3 Схема экспериментальной установки: а) 1 – усилитель УМК-2000, 2 – генератор сигналов специальной формы GFG-8219A, 3 – электродинамический вибратор V650, 4 – цифровая камера Nikon D3500, 5 – портативный виброметр BBM-311, б) 1 – столик вибратора, 2 – линейные подшипники, 3 – рельсовые направляющие, 4 – рама, 5 и 6 – кривошипно-шатунный механизм, 7 – ось, 8 – серводвигатель, 9 – серводрайвер

Методика измерения пространственного периода структур

Обработка фотографий производилась следующим образом: сначала из выборки фотографий для каждой серии экспериментов (более сотни фотографий) осуществлялся поиск кадров, на которых наблюдалось наибольшее число цепочек на одном кадре. Затем с помощью графического редактора вручную определялся размер шарика в пикселях. Измеренный диаметр шарика составлял 112 ÷ 130 пикселей при реальном диаметре 4,5 мм. После этого строились вертикальные линии вдоль кластеров. Кластеры были не всегда строго вертикальны, в некоторых местах происходило отклонение положения шариков от вертикальной линии. Измерения пространственного периода учитывались только, если линия, соединяющая центры двух шариков, была перпендикулярна кластеру из частиц.

На Рис.1.4 показана методика обработки экспериментальных фотографий и приведены полученные значения пространственного периода. В каждой серии экспериментов было получено более ста фотографий, это позволило провести более десяти измерений периода для каждой полученной экспериментальной точки. Абсолютная погрешность измерения пространственного периода для каждой экспериментальной точки не превышала $\Delta \lambda = 0,2$ см.



B)

г)

Рис.1.4 а) a = 2,0 мм, $\omega = 80$ с⁻¹, v = 1,8 сСт пространственный период $\lambda = 12$ мм; б) a = 2,0 мм, $\omega = 100$ с⁻¹, v = 5,8 сСт пространственный период $\lambda = 16$ мм; в) a = 2,0 мм, $\omega = 90$ с⁻¹, v = 10,2 сСт пространственный период $\lambda = 20$ мм; г) a = 2 мм, $\omega = 170$ с⁻¹, v = 39,6 сСт пространственный период $\lambda = 24$ мм. На фотографиях в правом верхнем углу масштабная линия длиной 1 см

1.2.2 Исследование режимов поведения двухфазной системы в зависимости от параметров вибраций

В данном разделе приводятся результаты экспериментального исследования режимов поведения ансамбля стальных шариков в водных растворах глицерина различной концентрации в сосуде, совершающем поступательные вибрации. Параметры системы были таковы: количество

шариков N = 150, радиус шариков $r_0 = 2,25$ мм, плотность жидкости $\rho = 1,1$ г/см³, плотность материала шариков $\rho_0 = 7,8$ г/см³. Вертикальный размер кюветы составлял 5 мм, таким образом, диаметр шариков был близок к вертикальному размеру кюветы, поэтому следовало ожидать формирование двумерных структур.

Эксперименты проводились при фиксированном значении вязкости жидкости v = 5,8 сСт, амплитудах вибраций в диапазоне от $a = 0,5 \div 4,8$ мм и частотах вибраций от $\omega = 30 \div 190$ с⁻¹. Найдено, что для a = 2,0 мм диапазон частот вибраций, при которых в жидкости формировались периодические квазистационарные структуры из твердых шариков, составлял $\omega = 50 \div 170$ с⁻¹. На первой достаточно короткой стадии действие вибраций приводило к формированию кластеров, состоящих из нескольких шариков. Дальнейшая эволюция системы заключалась в формировании линейных цепочек, ориентированных перпендикулярно направлению вибраций. На Рис.1.5 представлены экспериментальные фотографии квазистационарных состояний системы при частотах вибраций $\omega = 98$ с⁻¹ и $\omega = 132$ с⁻¹.



Рис.1.5 Экспериментальные фотографии структур в квазистационарном состоянии системы, образованной стальными шариками в водно-глицериновом растворе, при частотах вибраций ω = 98 с⁻¹ (сверху) и ω = 132 с⁻¹ (снизу), кинематическая вязкость v = 6,1 сСт, a = 2,0 мм



t = 0



t = 3 c



t = 6 c

t = 9 c

Рис.1.6 Экспериментальные фотография этапов формирования квазиравновесного состояния системы из металлических шариков с разделением фаз в водном растворе глицерина при a = 2,0 мм, частоте вибраций $\omega = 180$ с⁻¹, кинематической вязкостью жидкости v = 5,8 сСт

При частотах вибраций, больших ω ≥ 180 с-1, наблюдалось разделение фаз: шарики собирались у одной из стенок кюветы (Рис.1.6), при этом граница раздела чистая жидкость –

металлические шарики в жидкости ориентировалась перпендикулярно направлению вибраций. Однако, этот процесс занимал большее время, чем процесс образования единичной цепочки и происходил поэтапно.

Сначала единичные цепочки объединялись в кластер из двух цепочек, затем весь ансамбль плавно перемещался либо к правой, либо к левой стенке кюветы. На Рис.1.6 приведены экспериментальные фотографии, демонстрирующие описанный процесс, кадры сделаны с интервалом времени t = 3 с

Наблюдаемое в экспериментах квазиравновесное состояние, соответствующее разделению фаз, аналогично квазиравновесному состоянию двухслойной системы газ-жидкость в прямоугольном сосуде, подверженном высокочастотным горизонтальным вибрациям, обнаруженному и исследованному в [43], где это явление было названо «ориентирующим эффектом вибраций». Как показано в [43], такое состояние соответствует минимуму лагранжиана пульсационного движения.

Таким образом, возможны 3 различных режима поведения системы. При малых амплитудах и частотах вибраций частицы случайно распределены по объему (режим 1). При амплитудах вибраций в диапазоне $a_{min} \div a_{max}$ и частотах в диапазоне $\omega_{min} \div \omega_{max}$ в жидкости формируются устойчивые периодические структуры, представляющие собой цепочки из шариков, ориентированные перпендикулярно оси вибраций (режим 2). При больших амплитудах и частотах в вибраций все шарики собираются у одной из стенок кюветы, при этом граница раздела чистая жидкость – водоглицериновый раствор с плотно упакованными шариками, ориентируется перпендикулярно направлению вибраций (режим 3). Карта режимов на плоскости параметров частота вибраций - амплитуда вибраций приведена на Рис.1.7.



Рис.1.7 Карта режимов на плоскости параметров вибраций. Оранжевые символы - случайное распределение частиц по объёму (режим 1), серые символы – существование устойчивых

пространственно-периодических структур частиц (режим 2), оранжевые символы – разделение фаз с границей раздела чистая жидкость - водоглицериновый раствор с плотно упакованными шариками, перпендикулярной оси вибраций (режим 3).

Ориентирующий эффект вибраций, обнаруженный в [46], проявляется при высоких частотах вибраций, управляющим параметром при этом является амплитуда скорости вибраций. На Рис.1.8 а,б приведены карты режимов на плоскостях частота вибраций – амплитуда скорости вибраций, амплитуда вибраций – амплитуда скорости вибраций соответственно. Как видно из этих рисунков, области существования режимов 1, 2, 3 по амплитуде скорости вибраций близки к горизонтальным слоям, т.е. определяющим параметром действительно является амплитуда скорости вибраций.



Рис.1.8 Карты режимов на плоскостях: а) частота вибраций – амплитуда скорости вибраций, б) амплитуда вибраций – амплитуда скорости вибраций. Серые символы - случайное распределение частиц по объёму (режим 1), синие символы – существование устойчивых пространственнопериодических структур частиц (режим 2), оранжевые символы – разделение фаз с границей раздела чистая жидкость-плотная упаковка шариков, перпендикулярной оси вибраций (режим 3).

Необходимо отметить, что эти границы между режимами не представляют из себя тонкие линии, а являются переходными слоями. Так, переход от режима случайного распределения частиц по объему (режим 1) к режиму существования пространственно-периодических структур (режим 2) происходит в диапазоне амплитуд скорости вибраций $a\omega = 50 \div 100$ мм/сек. При амплитудах скорости вибраций, меньших 100 мм/с, шарики случайно распределены по объему

кюветы. При амплитудах скорости вибраций $a\omega = 100 \div 110$ мм/с образуются кластеры частиц, ориентированные перпендикулярно направлению вибраций, однако эти структуры неустойчивы, они возникают на короткое время порядка нескольких секунд и снова распадаются или примыкают к другим кластерам. При амплитудах скорости вибраций, больших $a\omega \ge 110$ мм/с, формирование периодических структур происходит в течение времени порядка секунды. Структуры при этом стабильны и не распадаются, они существуют в течение длительного времени. Пример таких структур изображен на Рис.1.5. При амплитудах скорости вибраций в диапазоне от $a\omega = 250 \div 275$ мм/с наблюдается переходный режим, при котором кластеры частиц становятся неустойчивыми, расстояние между ними хаотически меняется, они принимают нерегулярную форму. Картина перестает быть стационарной и можно наблюдать, как одни кластеры частиц сливаются с другими (Рис.1.8). При амплитудах скорости вибраций, больших $a\omega \ge 280$ мм/с, наблюдается полное разделение фаз: все шарики собираются у одной из стенок кюветы, так что граница раздела чистая жидкость – плотная упаковка шариков, ориентируется перендикулярно направлению вибраций. (Рис.1.8).

1.2.3 Зависимость пространственного периода структур от амплитуды вибраций

Эксперименты по изучению зависимости характеристик возникающих периодических структур от параметров вибраций проводились водно-глицериновым раствором с кинематической вязкостью v = 5,8 сСт с погруженными в него 150-ю стальными шариками радиусом $r_0 = 2,25$ мм и плотностью $\rho_0 = 7,8$ г/см⁻³.

На Рис.1.9 показаны зависимости пространственного периода сформировавшихся квазистационарных структур (расстояния между цепочками) от амплитуды вибраций для трех разных частот вибраций. Как видно, при фиксированной частоте вибраций пространственный период структур увеличивается с ростом амплитуды вибраций по закону, близкому к линейному.



Рис.1.9 Зависимости пространственного периода структур от амплитуды вибраций при частотах $\omega = 72 \text{ c}^{-1}$, 98 c⁻¹ и 132 c⁻¹

1.2.4 Зависимость пространственного периода структур от частоты вибраций

Эксперименты по изучению зависимости пространственного периода от частоты вибраций были поставлены при фиксированной амплитуде вибраций, составляющей a = 2,0 мм. На Рис.1.10 приведены зависимости пространственного периода структур от частоты вибраций для различных значений кинематической вязкости. В работе [44] сделан вывод о том, что пространственный период структур должен быть пропорционален толщине вязкого слоя Стокса $\delta = (2\nu/\omega)^{-1/2}$, т.е. пространственный период должен быть пропорционален $\omega^{-1/2}$. Результаты регрессионного анализа экспериментальных данных приведены на Рис.1.10 для трех значений вязкости: $\nu = 1,9$ сСт, $\nu = 5,8$ сСт $\nu = 29,6$ сСт. Как видно, во всех трех случаях зависимость пространственного периода от $\omega^{-1/2}$, хорошо описывается линейной функцией.



Рис.1.10 Зависимости пространственного периода структур от $\omega^{-1/2}$ при фиксированной амплитуде вибраций a = 2,0 мм

1.2.5 Зависимость пространственного периода структур от вязкости жидкости

Для изучения зависимости характеристик возникающих периодических структур от вязкости жидкости для каждой из частот вибраций в диапазоне $\omega = 90 \div 160 \text{ c}^{-1}$ проводилась серия экспериментов для жидкостей с различными кинематическими вязкостями в диапазоне $v = 1,9 \div 29,6$ сСт, амплитуда вибраций во всех этих экспериментах была неизменной и составляла a = 2,0 мм. На Рис.1.11 представлены зависимости пространственного периода структур от $v^{1/2}$ для пяти различных частот вибраций.



Рис.1.11 Зависимости пространственного периода структур от корня из кинематической вязкости для различных частот вибраций

Согласно выводу, сделанному в работе [44], зависимость пространственного периода должна быть пропорциональна $v^{1/2}$. Результаты регрессионного анализа экспериментальных данных приведены на Рис.1.11 для трех значений частоты: $\omega = 91 \text{ c}^{-1}$, $\omega = 119 \text{ c}^{-1}$, $\omega = 155 \text{ c}^{-1}$. Как видно, во всех трех случаях зависимость пространственного периода образующихся структур от $v^{1/2}$ хорошо описывается линейным законом.

1.2.6 Зависимость безразмерного пространственного периода структур от безразмерной толщины вязкого слоя Стокса

Как следует из описанных выше результатов, эксперименты подтверждают гипотезу о пропорциональности пространственного периода структур от толщины вязкого слоя Стокса. На Рис.1.12 приведена зависимость безразмерного пространственного периода структур $\delta_R = \delta/r_0$ от безразмерной толщины вязкого слоя Стокса $\lambda_R = \lambda/r_0$. Как видно полученные в экспериментах точки хорошо ложатся на единую прямую $\lambda_R = C\delta_R$, где C – константа. Результаты регрессионного анализа показали, что C = 45.



Рис.1.12 Зависимость безразмерного пространственного периода структур от безразмерной толщины вязкого слоя Стокса

1.3 Численное исследование

1.3.1 Теоретическое описание

В работах [39,41] было исследовано взаимодействие двух твердых частиц в колеблющейся невязкой жидкости. Получены аналитические выражения для силы взаимодействия между частицами. Для случая сферических частиц, формула для силы имеет вид:

$$\vec{f} = -\frac{3m_{eff}WA}{r^4} \left[\vec{n} + 2(\vec{j}\vec{n})\vec{j} - 5(\vec{j}\vec{n})^2\vec{n}\right],$$

$$m_{eff} = \rho_{eff}V, \quad \rho_{eff} = \frac{3}{2}\rho \frac{\rho_s - \rho}{\rho_s + \frac{1}{2}\rho}, \quad A = \frac{R^3}{2} \frac{\rho_s - \rho}{\rho_s + \frac{1}{2}\rho}W, \quad \vec{n} = \frac{\vec{r}}{r}, \quad W = a\omega,$$
(1.3.1)

где m_{eff} – присоединённая масса, W – амплитуда скорости вибраций, \vec{n} – единичный вектор вдоль \vec{r} , \vec{r} – радиус вектор, направленный от первой частицы ко второй, \vec{j} – единичный вектор по направлению вибраций, ρ_s – плотность материала тела, ρ – плотность жидкости, V – объем частицы, *R* – радиус частицы. Из этой формулы следует, что в случае, когда вибрации перпендикулярны линии, соединяющей центры частиц, они притягиваются друг к другу:

$$\vec{f} = -\frac{3m_{eff}WA}{r^4}\vec{n} , \qquad (1.3.2)$$

а в случае, когда направление вибраций сонаправлено с линией, соединяющей центры частиц, они отталкиваются:

$$\vec{f} = \frac{6m_{eff}WA}{r^4}\vec{n}.$$
(1.3.3)

В общем случае, когда линия, соединяющая центры частиц ориентирована под произвольным углом к направлению вибраций, происходит переориентация пары частиц таким образом, что линия, соединяющая их центры, становится перпендикулярной направлению вибраций.

В экспериментах и численных расчетах [44, 47], посвященных исследованию взаимодействия двух твердых частиц в колеблющейся вязкой жидкости при вибрациях, перпендикулярных линии соединяющих центры частиц, было найдено, что сила взаимодействия меняет знак при изменении расстояния между частицами или увеличении частоты вибраций. На Рис.1.13 приведена зависимость силы от расстояния, полученная в экспериментах [45].



Рис.1.13 Зависимость от расстояния r силы взаимодействия f между для двух сфер в колеблющейся жидкости, полученная в работе [42]. Частота вибраций f = 50 Гц, радиус сферы r = 1 мм и вязкость жидкости $4,5 \times 10^{-6}$ м²/с (число Рейнольдса Re = 20)

Д. В. Любимовым было предложено учитывать вязкость жидкости при исследовании взаимодействия между частицами введением в формулу для силы (1.3.1) аппроксимационного слагаемого, приводящего к смене знака силы на определенном расстоянии между частицами [51]:

$$\vec{f} = -\frac{3m_{eff}WA}{r^4} \left[\vec{n} + 2(\vec{j}\vec{n})\vec{j} - 5(\vec{j}\vec{n})^2\vec{n}\right] + \frac{k}{r^8}\vec{n}, \qquad (1.3.4)$$

где k – эмпирический коэффициент. Для оценки величины эмпирического коэффициента k, было предложено использовать имеющиеся экспериментальные и численные данные по зависимости силы от расстояния, используя точку на графике f(r), в которой f достигает максимума, то есть

производная $\frac{\partial f}{\partial r}$ становится равной нулю.

В случае нормальных вибраций сила (1.3.4) имеет вид

$$\vec{f} = \left(-\frac{3m_{eff}AW}{r^4} + \frac{k}{r^8} \right) \vec{n} \,. \tag{1.3.5}$$

Приравнивая производную силы по *r* нулю, получаем:

$$\frac{12m_{eff}AW}{r^5} - \frac{8k}{r^9} = 0.$$
 (1.3.6)

Отсюда:

$$k = \frac{3m_{eff}AW r_{max}^4}{2},$$
 (1.3.7)

где r_{max} – расстояние, на котором производная $\frac{\partial f}{\partial r}$ обращается в нуль. В эксперименте [42] максимальное значение силы достигалось при r_{max} = 0,5 см (Рис.1.15), подставляя в формулу (1.3.7) это значение, а также остальные параметры (радиус частицы, плотность частицы, плотность частицы, плотность жидкости, амплитуду и частоту вибраций) получаем $k = 2 \times 10^{-6}$ (г×см) / с².

1.3.2 Метод численного исследования

В работе [45] проводилось прямое численное моделирование ансамбля сферических частиц в колеблющейся вязкой жидкости. Обнаружено формирование цепочек, ориентированных ортогонально направлению вибраций. Однако прямое численное моделирование такой системы, требует значительных вычислительных ресурсов. В работе [51] численное исследование взаимодействия в ансамбле частиц в колеблющейся вязкой жидкости проводилось методом молекулярной динамики с использованием приближения парного взаимодействия. Задача решалась в рамках двумерного подхода. Для описания силы взаимодействия использовалось аппроксимационное выражение, учитывающее смену знака силы. Это выражение содержало большое количество эмпирических констант, которые подбирались в соответствии с экспериментальными и численными данными [51, 52].

В настоящей работе для численного исследования динамики ансамбля частиц в колеблющейся вязкой жидкости также применяется метод молекулярной динамики с использованием приближения парного взаимодействия. Расчеты проводятся в рамках двумерного и трехмерного подходов. Для описания силы взаимодействия так же, как и в [51], используется аппроксимационное выражение, учитывающее смену знака силы, однако это выражение содержит лишь одну эмпирическую константу, которую легко определить из экспериментальных данных. Рассматривается взаимодействие *N* одинаковых твердых частиц в жидкости под действием линейно-поляризованных вибраций. Для каждой частицы решаются уравнения:

$$\begin{cases} \dot{\vec{R}}_{s} = \vec{V}_{s} \\ m_{s} \dot{\vec{V}}_{s} = \vec{F}_{s} - b \vec{V}_{s} \end{cases}, \quad s = \overline{1, N};$$
(1.3.8)

где \vec{R}_s – радиус вектор s-й частицы, \vec{V}_s – скорость ее перемещения s-й частицы, b – коэффициент диссипации, m_s – эффективная масса частицы с учетом присоединенной массы, \vec{F}_s – полная сила, действующая на частицу со стороны остальных частиц.

Сила, действующая на частицу, вычисляется как сумма сил, действующих на неё со стороны всех остальных частиц:

$$\vec{F}_{s} = \sum_{i=1,i\neq s}^{N} \vec{f}_{si}$$
, (1.3.9)

где

$$\vec{f}_{si} = -\frac{3m_{eff}^{s}WA}{r_{i}^{4}} \left[\vec{n}_{i} + 2(\vec{j}\vec{n}_{i})\vec{j} - 5(\vec{j}\vec{n}_{i})^{2}\vec{n}_{i}\right] + \frac{k}{r_{i}^{8}}\vec{n}_{i}$$
(1.3.10)

Задача решалась методом Рунге-Кутты, для этого была написана программа на языке Fortran. Расчёты проводились для областей в форме куба и параллелепипеда. В случае, когда одна из частиц оказывалась на расстоянии $l \le r_0$ от стенки сосуда и вектор перемещения был направлен в сторону стенки, определялся угол между вектором скорости частицы и нормалью к поверхности стенки, проведенной в плоскости перемещения частицы. Затем моделировался абсолютно

упругий удар с сохранением импульса частицы, причем угол отражения (между вектором перемещения и нормалью) от поверхности принимался равным углу падения.

Расчеты проводились для следующих значений параметров: N = 100 количество частиц, $r_0 = 0.5$ см – радиус частицы, $\rho = 1.0$ г/см³– плотность жидкости, $\omega = 3000$ с⁻¹ – частота вибраций, a = 0.01 см – амплитуда вибраций, $\rho_s = 2$ г/см³ – плотность материала частиц, b = 0.6 г/с – коэффициент диссипации, $k = 2 \times 10^{-6}$ (г×см) /с² – эмпирический коэффициент, полученный из оценок, приведенных выше.

1.3.3 Результаты численного моделирования для двумерного случая

В двумерном случае расчёты проводились для прямоугольной области с размерами 6×5 см². На Рис.1.14 представлены результаты численного моделирования временной динамики ансамбля частиц. Распределение частиц в начальный момент времени t = 0 задавалось генератором случайных чисел. Как показали расчеты, сразу после включения вибраций частицы начинают движение и в момент времени t = 500 образуют цепочки из 3-7 частиц. К моменту времени t = 1000 цепочки состоят уже в среднем из 14 частиц и ориентированы строго ортогонально направлению вибраций. При t = 1500 система выходит на стационарный режим, после этого расстояние между цепочками не изменяется.



Рис.1.14 Временная эволюция системы, а) t = 0, б) t = 500, в) t = 1000 г) t = 1500. Синими стрелками указано направление вибраций

1.3.4 Результаты трехмерного численного моделирования

В трехмерном случае вначале рассматривалось поведение частиц в кубической ячейке с размерами $15 \times 15 \times 15$ см³. На Рис.1.15 а), б) приведены полученные в расчетах распределения частиц в разные моменты времени. Как видно, к моменту времени t = 1000 все частицы собираются в плоскости, ориентированной перпендикулярно направлению вибраций.



а) Начальное распределение



б) *t* = 1000

Рис.1.15 Временная эволюция системы из ста сферических частиц под действием вибраций в сосуде кубической формы

После этого рассматривался сосуд, имеющий форму параллелепипеда со сторонами $20 \times 10 \times 5$ см³. На Рис.1.16 показана временная эволюция распределения частиц в жидкости при указанных выше значениях параметров системы. Как видно, при t = 100 начинается процесс формирования двух слоев из приблизительно одинакового количества частиц. К моменту времени t = 1000 формируются два плоских слоя, отстоящих друг от друга на расстояние 7 см, ориентированных ортогонально направлению вибраций.



а) Начальное распределение t = 0



б) *t* = 100



в) *t* = 1000

Рис.1.16 Временная эволюция системы из ста сферических частиц под действием вибраций в сосуде, имеющем форму параллелепипеда. Синими стрелками указано направление вибраций

Численное исследование зависимости пространственного периода структур от параметров задачи требует значительных вычислительных ресурсов и планируется в дальнейшем.

1.4 Выводы по главе

Исследовано поведение двухфазной системы металлические шарики - водные растворы глицерина под действием поступательных линейно-поляризованных вибраций. Впервые получена карта режимов поведения системы. Обнаружено существование трех режимов поведения: 1) случайное распределение твердых включений по объёму; 2) существование устойчивых пространственно-периодических структур, ориентированных перпендикулярно направлению вибраций; 3) разделение фаз с границей раздела чистая жидкость - плотная упаковка твердых включений, перпендикулярной к направлению вибраций. Найдено что определяющим параметром, ответственным за существование различных режимов является амплитуда скорости вибраций.

Впервые определены зависимости пространственного периода квазистационарных структур от частоты и амплитуды вибраций и вязкости жидкости. Подтверждена гипотеза о том, что пространственный период образующихся структур прямо пропорционален толщине вязкого слоя Стокса.

Методом молекулярной динамики исследовано поведение ансамбля твердых сферических частиц в колеблющейся вязкой жидкости. Для двумерного случая показано формирование равноотстоящих линейных цепочек, ориентированных перпендикулярно направлению вибраций.

Впервые в рамках трехмерного подхода численно исследовано поведение ансамбля твердых сферических частиц в колеблющейся вязкой жидкости. Обнаружено формирование равноотстоящих плоских слоев частиц, ортогональных направлению вибраций.

Глава 2. Экспериментальное исследование динамики пузырьков в жидкости под действием вибраций ультразвуковой частоты

Во второй и третьей главах диссертации исследуется влияние акустических вибраций ультразвуковой частоты на поведение многофазных сред. Актуальность этого исследования связана с применением УЗ воздействия на процесс флотации. Флотация представляет из себя процесс разделения мелких твёрдых частиц (чаще всего минералов) в водной суспензии (пульпе) или растворе, основанный на избирательном закреплении твердых частиц на пузырьках. Флотационная пульпа представляет из себя многофазную систему, состоящую из твердых частиц руды, жидкости (как правило воды), газовых пузырьков и реагентов (ПАВ). Во второй главе исследуется поведение такой системы при УЗ воздействии, а в третьей главе - изучаются возможности интенсификации процесса флотации с помощью УЗ. Вторая глава состоит из двух разделов, в первом из которых изучается поведение пузырьков в объеме жидкости, во втором поведение пузырьков вблизи помещенных в жидкость твердых пластин. При флотации гидрофобные (плохо смачиваемые водой) частицы прикрепляются к пузырькам и всплывают на поверхность, концентрируясь во флотационной пене. Гидрофильные частицы (хорошо смачиваемые водой) не способны закрепиться на пузырьках и остаются во флотационной пульпе. Для гидрофобизации частиц в процессе флотации используются различные ПАВ, которые сорбируются на твёрдых частицах. Поэтому второй раздел этой главы посвящен взаимодействию пузырьков с твердыми поверхностями различной степенью гидрофобности, так как закрепление частиц на пузырьке зависит от гидрофобности минеральных частиц. Исследование ориентировано прежде всего на флотацию калийных руд, поэтому в обоих разделах сначала исследуются процессы, происходящие при наличии УЗ в воде, а затем в водных растворах ПАВ и соли.

2.1 Экспериментальное исследование поведения пузырьков в жидкостях с различными физико-химическими свойствами под действием вибраций ультразвуковой частоты

2.1.1 Введение

Ультразвук, проходя через жидкость, вызывает её колебания и генерирует акустические течения в жидкости. Если жидкость содержит зародыши растворенного газа, (в жидкости при нормальных условиях их достаточно много), они могут расти за счет процесса выпрямленной диффузии и схлопываться под действием УЗ за счет возникновения внутри пузырька «отрицательного» давления, меньшего, чем парциальное давление пара. Явления роста и схлопывания микропузырьков под действием ультразвукового поля известны, как «акустическая кавитация» [59]. При колебаниях и схлопывании кавитационных пузырьков наблюдаются ударные волны, микроструи, локальное повышение температуры и т. д. Воздействие ультразвука используется во множестве приложений, включающих эмульгирование, экстракцию, очистку поверхностей и т. д. [60]. Коллапс акустических кавитационных пузырьков близок к адиабатическому процессу и приводит к разогреву пара внутри пузырьков до температуры в тысячи градусов в течение короткого периода времени [61]. В этих экстремальных температурных условиях образуются высокореактивные радикалы, их гененерация за счет УЗ является технологической основой сонохимических реакторов [62-64]. Например, если среда является водой, то в результате её гомолиза образуются радикалы Н и ОН. Эти радикалы используются для проведения химических реакций, включая синтез наноматериалов, полимеров, разложение органической и терапевтической медицине [66]. В настоящее время особое внимание уделяется интенсификации образования гидроксидных радикалов путем изменения различных параметров, таких как форма и размеры реактора, вязкость и поверхностное натяжение жидкости, мощность и частота УЗ воздействия и др. [67-70].

Для оптимизации работы сонохимических реакторов важной задачей является управление образованием инерционных кавитационных пузырьков [70-85]. В качестве основных методов определения активности кавитации используются физические, химические и биологические методы. Некоторые из этих методов пригодны только для регистрации кавитации в биологических суспензиях. Такими являются, например, методы, основанные на визуальной регистрации отдельных кавитационных полостей, исследовании изменений интенсивности светового потока, проходящего через среду с кавитационными пузырьками, регистрации химических изменений в среде, исследовании деградации макромолекул, активности люминесценции и т.д. [60]. Так, в работе [86] образование кавитационных пузырьков наблюдалось за счет эффекта сонолюминисценции люминола. Изучено влияние мощности УЗ воздействия и добавления ПАВ (SDS) на популяцию кавитационных пузырьков в объеме жидкости.

На кавитационную активность также оказывают влияние соли [87-92]. В работе [93] исследовалась активность кавитационных процессов при наличии соли NaCl. Обнаружено, что интенсивность сонолюминесценции увеличивается с ростом концентрации соли из-за уменьшения растворимости газа в жидкости и снижения интенсивности коалесценции пузырьков. Все эти эффекты способствуют увеличению количества сонолюминесцирующих пузырьков, по крайней мере, до определенной концентрации.

Благодаря своим уникальным особенностям воздействия на поверхности тел ультразвук широко используется в промышленности и в научно-исследовательских лабораториях для
очистки и обработки поверхностей [94, 95]. Эти особенности проявляются не только для плоских поверхностей, но и для поверхностей микрочастиц, например, для смешанных твердых частиц, где один компонент должен быть диспергирован в жидкость независимо от другого. В этом случае УЗ может быть использован для сегрегации компонент или для подготовки микропористых твердых веществ [96].

Активно развивается область, связанная с применением УЗ воздействия в процессах флотации [97-99]. Найдено, что эффекты, возникающие в жидкостях под действием УЗ, способны повышать селективность извлечения ценной руды из пульпы (измеренная в массовых процентах степень содержания ценного продукта в пенном продукте, полученном в процессе флотации) [100, 101]. При поиске оптимальных технологических схем флотации было предложено применить УЗ непосредственно на этапе обесшламливания, когда УЗ может очищать ценную руду от глинистых примесей [102]. Согласно результатам некоторых исследований, повышается не только селективность извлечения, но и общий процент извлечения ценной руды [103, 104]. Положительный эффект УЗ воздействия при флотации может быть обусловлен генерацией микропузырьков, возникающих в результате воздействия УЗ на жидкость и прикрепляющихся к поверхности частиц. Микропузырьки увеличивают вероятность закрепления частиц минерала на поверхности больших флотационных пузырьков (порядка одного миллиметра) [104]. УЗ воздействие создает в жидкости области пониженного давления [105-109], в которые затягиваются частицы и пузырьки под действием первичной силы Бьёркнеса, это также приводит к увеличению вероятности столкновения частиц с пузырьками, что положительно влияет на процесс флотации.

В упомянутых работах, посвященных исследованию влияния УЗ на процесс флотации, говорится о положительном эффекте УЗ, хотя в некоторых работах для определенных параметров УЗ воздействия описывается и негативное влияние [81]. Таким образом, вопрос о влиянии УЗ на флотацию до сих пор является дискуссионным, что является показателем актуальности исследования.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что явления, возникающие в жидкостях при наличии УЗ, требуют дополнительного исследования. Выявление закономерностей этих явлений позволит в частности расширить спектр знаний о применении УЗ к процессу флотации.

Первый раздел настоящей главы посвящен изучению процессов образования и эволюции пузырьков в водных растворах ПАВ и солей NaCl и KCl под действием УЗ вибраций. В отличие от предшествующих исследований применяется оптический метод, основанный на измерении

относительной площади, засвеченной пузырьками в плоскости лазерного ножа. Этот метод позволяет изучить режимы поведения популяции пузырьков в различные интервалы времени воздействия УЗ. По сравнению с другими методами этот метод является менее дорогостоящим и не вносит возмущений в исследуемую систему.

2.1.2 Схемы экспериментальных установок

В экспериментах использовалась кювета, имеющая форму параллелепипеда, с внешними размерами 110×116×160 мм³ (Рис.2.1). Кювета была изготовлена из оргстекла толщиной 3 мм.

Для проведения экспериментов были изготовлены две установки. Для наблюдения поведения ансамбля пузырьков использовалась установка 1 (Рис.2.1 слева). В этой установке для визуализации пузырьков использовался лазерный нож, создаваемый цилиндрической линзой и зеленым лазером KLM-532, а для регистрации динамики пузырьков - высокоскоростная камера Basler. Для отслеживания процессов коалесценции единичных пузырьков использовалась установка 2, изображённая справа на Рис.2.1. В этой установке для регистрации пузырьков использовалась установка 2, изображённая справа на Рис.2.1. В этой установке для регистрации пузырьков использовалась установка 2, изображённая справа на Рис.2.1. В этой установке для регистрации пузырьков использовалось устройство, состоящее из камеры Basler асА1920-155um (размер сенсора $11,3 \times 7,1$ мм², разрешение 1920 пк × 1200 пк, размер пикселя 5,86 мкм × 5,86 мкм, максимальная скорость съемки 164 кадров/с), оснащенных телецентрическими макрообъективами. Для освещения использовался коллимированный источник контрового света Telecentric HP illuminator (длина волны 460 нм, мощность P < 2.5 Вт). При исследовании поведения пузырьков вблизи и на твердой поверхности в плоскость лазерного ножа (см., 3 на Рис.2.1) помещалась твердая пластина.

Во всех экспериментах в качестве источника ультразвука использовался пьезокерамический излучатель прикрепленной к металлическому диску из нержавеющей стали диаметром 88 мм, размещенный на дне кюветы внутри её так, чтобы центр излучателя совпадал с центром дна ячейки. Он подключался к генератору УЗ вибраций с частотой f = 28 кГц или 40 кГц и максимальной мощностью P = 60 Вт. По фотографиям, полученным в ходе экспериментов, анализировалась временная динамика возникновения, дрейфа и коалесценции пузырьков.



Рис.2.1 Схемы экспериментальной установки и методики измерений: 1 - генератор ультразвука f = 28, 40 кГц, P = 60 Вт, 2 – пьезокерамический излучатель УЗ прикрепленный к металлическому диску d = 88 мм, 3 – лазер КLM-532 нм, 4 – высокоскоростная камера, 5 – коллимировнный источник контрового света, 6 –камера с макрообъективом

2.1.3 Методика обработки экспериментальных данных

Для обработки фотографий, полученных в ходе экспериментов, был использован алгоритм, состоящий из следующих последовательных действий (Рис.2.2):

- Бинаризация изображения, в результате которой изображение превращается в массив данных, состоящий из 0 и 1. Пузырьки соответствуют пикселю со значением 1, а чистое пространство пикселю со значением 0.
- Суммирование общего количества пикселей со значением 1, число которых соответствовало площади пузырьков в некоторый момент времени.

Анализ временной последовательности изображений обеспечивал построение зависимости относительной площади, засвеченной пузырьками, от времени на основе 2300 фотографий.

39



Рис.2.2 а) Пример изображения после обрезки, б) пример изображения после использования бинаризации, в) алгоритм получения зависимости относительной площади, засвеченной пузырьками, от времени УЗ воздействия

До включения УЗ, по методике, описанной выше, с использованием коллимированного контрового освещения и камеры с телецентрическим объективом наблюдалось фоновое количество различных включений, всегда присутствующих в воде (Рис.2.3). В качестве жидкости использовалась дистиллированная вода, в качестве соли - использовались химически чистые NaCl и KCl, в качестве ПАВ – SDS. После подготовки дистилированной воды она отстаивалась не менее суток при нормальном атмосферном давлении и температуре 21±1 °C градуса, для достижения одной и той же степени дегазации перед каждым экспериментом.



Рис.2.3 а) Объединенные фотографии с высокоскоростной камеры после бинаризации, б) «фоновое» количество пузырьков, в) возникновение пузырьков под действием ультразвука

2.1.4 Конфигурация акустического поля

Известно (см., например, [110]) что ультразвуковое поле дискового излучателя сосредоточено в цилиндрическом объеме диаметром D и высотой Z_0 (Рис.2.4 а). Начиная с расстояния Z_0 , поле конусообразно расширяется. Интервал от излучателя до Z_0 называется ближней зоной или зоной Френеля. Область $Z > Z_0$, называют дальней зоной, или зоной Фраунгофера. В этой зоне амплитуда давления УЗ падает пропорционально расстоянию от излучателя. На Рис.2.4 б приведена экспериментальная фотография, визуализирующая структуру течения, возникающего от дискового источника УЗ в плоскости лазерного ножа в воде.

В случае дистиллированной воды при частоте 40 кГц, скорость распространения звука составляет $u = 1,5 \times 10^3$ м/с, длина волны $\lambda = 37,5$ мм. Ширина зоны Френеля при этом составляет $Z_0 = 2,34$ см, зона Фраунгофера начинается уже на расстоянии от источника, примерно равном 2 см, после чего ультразвуковое поле начинает конусообразно расширяться. Синус угла α между направлением распространения ультразвуковой волны и образующей пучка связан с геометрическими параметрами излучателя формулой sin $\alpha = B^{\lambda}/D$, где для круглой пластины B = 1.22, в этом случае sin $\alpha = 0.18$, откуда $\alpha = 10^0$.



Рис.2.4 а) Схематическое изображение распространения акустических волн в жидкости от плоского кругового источника УЗ, б) визуализация структуры акустического УЗ течения методом ϕ луоресцентной визуализации. Фотография получена при *P* = 60 Вт, *f* = 40 кГц

Проводились также эксперименты с насыщенными солевыми растворами NaCl и KCl [9], концентрация соли в этом случае составляет 7 М при температуре 21 °C [101]. Скорость акустической волны при этом равна $u = 1,87 \times 10^3$ м/с, длина волны $\lambda = 46,7$ мм, а зона Френеля для кругового излучателя ограничена расстоянием от излучателя $Z_0 = 1,46$ см. Угол отклонения направления распространения ультразвуковой волны от образующей пучка в насыщенных солевых растворах составляет $\alpha = 15^{\circ}$. На процесс распространения акустической волны также влияют возникающие в жидкости кавитационные пузырьки [75,76, 78, 79, 80-82].

2.1.5 Образование, дрейф и коалесценция пузырьков в воде под действием ультразвука

Эксперименты с дистиллированной водой, проведенные в [112,113], выявили наличие двух типов ультразвуковой кавитации. Первый из них — инерционная кавитация, которая характеризуется быстрым ростом пузырька в фазе отрицательного давления. При наступлении полупериода сжатия инерционные пузырьки схлопываются, при этом могут возникнуть локальный разогрев и гидродинамические возмущения в виде микроударных волн, кумулятивных струек и микро-потоков жидкости. На Рис.2.5 а представлена полученная при выполнении диссертационной работы экспериментальная фотография, демонстрирующая кометообразные

пузырьковые стримеры, возникающие в результате схлопывания инерционных кавитационных пузырьков.

Второй тип УЗ кавитации это неинерционная (или стационарная, стабильная) кавитация, при которой пузырьки растут за счет ректификационной диффузии (переноса массы газовой фракции из жидкости в кавитационный пузырек, через границу раздела пузырек-жидкость) [114], а затем осциллируют в течение длительного времени (фотография из эксперимента приведена на Рис.2.5 б).



б)

Рис.2.5 а) Стример, состоящий из инерционных кавитационных пузырьков, б) неинерционный пузырек в дистиллированной воде. Фотографии получены при P = 60 Вт, f = 40 кГц

a)

На Рис.2.6 приведены фотографии процесса дрейфа и слияния двух пузырьков в воде под действием УЗ. Слева показан результат наложения пяти последовательных снимков, сделанных с интервалом 30 мс. Видно, что траектории пузырьков (зеленая и синяя штриховые линии) являются криволинейными, что является следствием действия первичной силы Бьёркнеса, которая вынуждает пузырьки переместиться в область низкого давления. По-видимому, колебания пузырьков оказались в одной фазе при резонансной частоте колебаний, что привело к их сближению с последующей коалесценцией (притяжение двух пузырьков является следствием действия в воде под ействия вторичной силы Бьёркнеса). Образовавшийся в результате коалесценции пузырек (траектория движения обозначена черной штриховой линией) диаметром d = 1,2 мм всплывает строго вертикально. Помимо сил Бьеркнеса, на процесс дрейфа пузырьков оказывают влияние силы вязкого трения и сила Архимеда.

Справа на Рис.2.6 представлена последовательность тех же пяти кадров, результат наложения которых показан слева, в период времени, когда происходит коалесценция пузырьков с номерами 1.1 и 1.2. Красная штриховая линия показывает траектории движения пузырьков

перед коалесценцией. Показана также коалесценция пузырьков 2.1 и 2.2, для которых сила Архимеда превалирует над вязкими силами. В этом случае при всплытии расположенный вначале ниже большой пузырек 2.2 диаметром d = 0,7 мм, догоняет пузырек под номером 2.1 диаметром d = 0,4 мм, после чего происходит их коалесценция.



Рис.2.6 Стадии процесса коалесценции двух пузырьков, показанные с временным интервалом 30 мс. Штриховыми линиями на левом изображении показаны траектории движения пузырьков

Далее в эксперименте наблюдалось возникновение популяции пузырьков в объеме жидкости и измерялась зафиксированная камерой относительная площадь, засвеченная пузырьками в плоскости лазерного ножа. На Рис.2.7 схематически изображены режимы поведения пузырьков, а также представлена зависимость относительной площади, засвеченной пузырьками, от времени УЗ воздействия. Разными цветами показаны четыре обнаруженные в эксперименте зоны, в которых наблюдаются различные режимы поведения.

На участке $t = 0 \div 50$ с (желтая зона) УЗ не включен и наблюдается фоновое количество пузырьков в воде. В момент времени t = 50 включается УЗ. На участке $t = 50 \div 62$ с (белая зона) происходят процессы коалесценции, диаметр пузырьков растет и в некоторых случаях достигает величины $d \approx 1$ мм. В результате, площадь, засвеченная пузырьками, увеличивается. В интервале $t = 62 \div 170$ с (зеленая зона), пузырьки, достигнув критического размера, всплывают на поверхность под действием силы Архимеда, площадь, засвеченная пузырьками, уменьшается. Зависимость относительной площади, засвеченной пузырьками, на этом участке близка к обратно пропорциональной (т.е. наблюдается «быстрая» дегазация). При $t \ge 170$ (розовая зона) площадь, засвеченная пузырьками, не меняется.



Рис.2.7 Эволюция популяции пузырьков, возникающих под действием УЗ, в воде

Как видно, из Рис.2.7 имеется очень короткий участок, на котором происходит рост относительной площади (белая зона). Для получения более подробной информации об этом участке были проведены дополнительные эксперименты протяженностью 12 с, в интервале *t* = 50 ÷ 62 с, при скорости съемки 40 кадров/с. На Рис.2.8 представлены результаты этих экспериментов (масштаб по вертикальной оси на этом графике изменение по сравнению с Рис.2.7 для большей наглядности).



Рис.2.8 Зависимость от времени относительной площади, засвеченной пузырьками, для воды в интервале $t = 50 \div 62$ с – фрагмент Рис.2.7

2.1.6 Образование и динамика пузырьков под действием ультразвуковых вибраций в воде при наличии ПАВ (SDS)

В этом разделе обсуждаются результаты экспериментов по исследованию процессов возникновения, дрейфа и коалесценции пузырьков в водных растворах SDS разной концентрации. Известно [99], что добавление ПАВ может приводить к изменению процесса генерации и динамики пузырьков за счет формирования сорбционного слоя молекул ПАВ на границе раздела газовый пузырёк-жидкость. Наши эксперименты показали, что в этом случае, в отличие от дистиллированной воды, выход системы на стационарный режим, при котором количество наблюдаемых в жидкости пузырьков остается постоянным, наблюдается значительно раньше. На Рис.2.9 представлена полученная в экспериментах зависимость относительной площади поверхности, засвеченной пузырьками, от времени при наличии C = 5 мM SDS в воде.



Рис.2.9 Эволюция популяции пузырьков, возникающих под действием УЗ, для водного раствора, содержащего C = 5 мМ SDS

Сравнение Рис.2.7 и Рис.2.9 показывает, что при наличии ПАВ, в отличие от чистой воды, существуют только три различных временных интервала в процессе формирования популяции пузырьков. При этом, на участке роста, при $t = 50 \div 62$ с (белая зона) достигаются гораздо меньшие значения относительной площади, чем для воды: при наличии ПАВ максимальное значение $(S/S^*)_{\text{макс}} = 2 \times 10^{-4}$, а для воды $(S/S^*)_{\text{макс}} = 15 \times 10^{-4}$. Такое различие обусловлено наличием крупных пузырьков диаметром порядка одного миллиметра в чистой воде и отсутствием таких крупных пузырьков при наличии ПАВ. Это связано с тем, что добавление ПАВ приводит к ингибированию процесса коалесценции пузырьков, в результате чего диаметр пузырьков не может превышать 500 мкм [115].

Вторым отличием процесса временной эволюции пузырьков при наличии ПАВ по сравнению со случаем чистой воды является то, что участок уменьшения относительной площади, засвеченной пузырьками, отсутствует. Сразу после участка роста наблюдается стационарный

47

режим (розовая зона). При $t \ge 62$ с, величина относительной площади, засвеченной пузырьками, практически не меняется и составляет примерно $S/S^* = 2 \times 10^{-4}$.

На Рис.2.10 приведены результаты экспериментов для различных концентраций SDS при одинаковой длительности УЗ воздействия, составляющей 1 минуту. Как видно, относительная площадь, засвеченная пузырьками, убывает с ростом концентрации SDS. На фрагменте Puc.2.10 показаны результаты работы [116] по исследованию зависимости от концентрации SDS дзетапотенциала пузырьков в отсутствие УЗ воздействия (дзета-потециал определяет устойчивость диспергированной фазы для двухфазных систем к процессам коалесценции и формирования флоккул; известно, что, при значениях модуля дзета-потенциала для пузырьков из атмосферного газа, меньших 20 мВ, они будут коалесцировать при столкновении, а, при значениях, больших 50 мВ, для пузырьков порядка нескольких сотен микрон при pH = 7 наблюдается снижение вероятности коалесценции до 90% [117-119]).



Рис.2.10 Относительная площадь, засвеченная пузырьками, в зависимости от концентрации SDS. Синими символами обозначены измеренные значение относительной площади, засвеченной пузырьками. Синяя штриховая линия - аппроксимирующая кривая

Сравнивая полученную в диссертационной работе зависимость относительной площади, засвеченной пузырьками, от концентрации SDS при наличии УЗ воздействия (синяя линия на Puc.2.10) и приведенную на фрагменте этого рисунка зависимость дзета-потенциала газового пузырька от концентрации SDS, полученную в работе [116] в отсутствие УЗ воздействия, можно сделать вывод о существовании корреляции между изменениями при увеличении концентрации SDS относительной площади, засвеченной пузырьками, и дзета-потенциала газового пузырька. Наиболее резкое снижение относительной площади наблюдается при изменении концентрации SDS в интервале $C = 0 \div 1$ мМ, в этом диапазоне концентраций ПАВ величина *S/S** уменьшается от 8×10^{-4} до 2×10^{-4} . Это коррелирует с тем, что в данном диапазоне концентраций происходит значительное увеличение модуля величины дзета-потенциала пузырька с увеличением концентрации ПАВ: для чистой воды он составляет $-17 \div -20$ мВ, а для водного раствора 1 мМ SDS – $-60 \div -65$ мВ. В интервале концентраций $C = 2 \div 20$ мМ также наблюдается отмеченная выше корреляция: согласно [116] величина дзета-потенциала пузырька меняется незначительно, согласно нашим результатам, площадь, засвеченная пузырьками, также остается неизменной в пределах погрешности измерений.

2.1.7 Образование и динамика пузырьков под действием ультразвуковых вибраций в водных растворах NaCl и KCl

В литературе имеется ряд работ по изучению зависимости размера инерционных кавитационных пузырьков, находящихся в пучностях звуковой волны, от концентрации соли при наличии УЗ воздействия [99, 101, 121]. Работы, посвященные исследованию размера неинерционных кавитационных пузырьков в солевых растворах, в научной литературе отсутствуют.

Данный раздел посвящен изучению динамики инерционных и неинерционных кавитационных пузырьков в водных растворах солей NaCl и KCl при наличии V3 вибраций. Исследуются процессы, происходящие в объеме жидкости. Применяется метод визуализации кавитационных процессов с помощью высокоскоростной съемки. Концентрация соли варьируется в диапазоне $C = 0,1 \div 2,2$ M, рассматривается также случай насыщенного C = 7 M раствора NaCl и KCl.

Эксперименты с насыщенными растворами солей NaCl и KCl (при комнатной температуре и атмосферном давлении) показали, что при любой заданной мощности ультразвука наблюдались только инерционные кавитационные пузырьки. На Рис.2.11 показан результат объединения 300 кадров, полученных со скоростью съемки 10 кадров/с, для воды и насыщенного раствора солей NaCl и KCl в соотношении 4:6 соответственно (такое соотношение массовых долей соответствует флотационному рассолу при обогащении калийных руд). Как отмечалось выше, длина волны УЗ в насыщенном солевом растворе при частоте f = 40 кГц составляет $\lambda = 47$ мм. Расстояние между

расположенными над источником ультразвукового излучения пучностями стоячей волны, которые являются локальными источниками пузырьковых стримеров, в эксперименте составляло $\lambda = 47$ мм. Видно, что пузырьковые стримеры образуются даже в случае насыщенных солевых растворов (Рис.2.11 б).



Рис.2.11 Возникновение кавитационных пузырьков: а) вода, б) насыщенный раствор солей NaCl и KCl, *P* = 100 Bt, *f* = 40 кГц. Длина масштабной линии 1,5 см

Эксперименты по изучению образования и динамики кавитационных пузырьков в растворах с разными концентрациями NaCl и KCl показали, что при низких концентрациях солей $C \le 0.5$ M существуют одновременно два типа кавитации. С увеличением концентрации в интервале $C = 0.5 \div 2.1$ M частота появления стримеров увеличивается, а средний диаметр левитирующих пузырьков уменьшается. При концентрации соли $C \ge 2.2$ M размер левитирующих пузырьков использованных средств наблюдения они не могли быть зарегистрированы.

Эксперименты показали, что в случае чистой воды неинерционные кавитационные пузырьки, левитирующие в узлах стоячей волны, растут со временем, достигают диаметра d = 1,3 $\div 1,5$ мм, после чего всплывают. Увеличение концентрации соли приводит к уменьшению диаметра пузырьков. В случае раствора NaCl и KCl с концентрацией C = 2 M диаметр пузырьков уменьшается до d = 0,2 мм. При дальнейшем увеличении концентрации происходит образование агломератов из мелких пузырьков, которые всплывают на поверхность, достигая критического размера. На Рис.2.12 представлена последовательность четырех экспериментальных кадров, с промежутком $\Delta t = 0,1$ с, демонстрирующая динамику пузырькового агломерата, состоящего из пузырьков диаметром $d \approx 0,2$ мм, в узле стоячей волны. В момент времени t = 0,3 с от начала съемки, к пузырьковому агломерату подлетает еще один агломерат, после чего образовавшийся в результате слияния агломерат всплывает на поверхность.



Рис.2.12 Фотографии левитирующего агломерата из пузырьков диаметром порядка 0,2 мм при концентрации соли *C* = 2 M NaCl. Длина масштабной линии 1 см

В работе [122] определялась критическая концентрация коалесценции (ККК) для водных растворов солей NaCl и KCl в отсутствие УЗ воздействия (обычно ККК определяют, как оптимальную концентрацию собирателя при флотации; при концентрациях выше ККК и фиксированных прочих параметрах эксперимента (относительной скорости сближения пузырьков перед моментом удара, внешнем давлении, температуре, pH и др.), коалесценция пузырьков

невозможна). В рассматриваемой работе генерация пузырьков осуществлялась с помощью капилляров. Найдено, что при $C \ge 0,5$ М средний диаметр пузырьков составляет $0,5 \div 0,6$ мм, а в случае чистой воды $2,5 \div 3$ мм.

Исследованию ККК для водных растворов соли NaCl в отсутствие УЗ посвящена также работа [124]. Показано что ингибирование процесса коалесценции, выраженное в процентах (процентное отношение количества коалесцирующих пузырьков к общему числу соприкасающихся пузырьков из пары капилляров) снижается в пять раз со 100 до 20% при изменении концентрации соли в диапазоне $C = 0,15 \div 0,3$ М.

Эксперименты по исследованию размера пузырьков в водных растворах солей NaCl и KCl, выполненные в рамках диссертационного исследования, показали, что при наличии УЗ воздействия критическая концентрация коалесценции увеличивается до C = 1,7 M: при этом пузырьки уменьшаются в диаметре до 0,3 мм, а при дальнейшем увеличении концентрации практически не изменяются в размере. Уменьшение минимального размера пузырька в два раза по сравнению с [122] может быть объяснено наличием УЗ воздействия, которое, как отмечается в недавно опубликованном обзоре [123], приводит к утончению двойного диффузионного слоя изза пульсаций пузырьков и возникающих микротечений жидкости, вследствие чего пузырьки в некоторых случаях могут коалесцировать при концентрации соли выше, чем ККК.

Для определения зависимости диаметра пузырьков от концентрации соли была выбрана область в центральной части кюветы в которой располагался узел стоячей волны. В результате съемки регистрировались пузырьки, попадающие в поле наблюдения камеры. Измерялся размер пузырьков и строилось распределение по размеру, после чего определялся средний диаметр пузырька. На Рис.2.13 представлены фотографии, полученные в экспериментах с чистой водой и 12% раствором соли, а также приведены распределения пузырьков по размеру.



Рис.2.13 Фотографии пузырьков и распределения их по размеру: а) чистая вода б) 12% солевой раствор. Распределения по размеру приведены для диаметра пузырька, измеренного в пикселях, один пиксель равен 0,056 мм

На Рис.2.14 представлена полученная в эксперименте зависимость от массовой концентрации соли *C* нормированного диаметра пузырька $D = d/d_0$, где d – диаметр пузырька в растворе соли, d_0 – диаметр свободно левитирующего неинерционного кавитационного пузырька в дистиллированной воде ($d \approx 1$ мм). Как видно, нормированный диаметр пузырька уменьшается с ростом концентрации соли, что может быть объяснено ингибированием процесса коалесценции пузырьков. В соответствии с [122, 124], в отсутствие УЗ данные кривые должны были выйти на плато при концентрации соли C = 0,5 М.



Рис.2.14 Зависимости нормированного диаметра пузырька от массовой концентрации солей NaCl и KCl

2.1.8 Образование и динамика пузырьков под действием УЗ вибраций в водном растворе NaCl при наличии ПАВ

В этом подразделе рассматривается динамика пузырьков, возникающих в объеме жидкости при УЗ воздействии, в растворе NaCl при наличии ПАВ. В экспериментах использовался водный раствор NaCl с концентрацией 0,1 M, концентрация SDS варьировалась в интервале 0,05 \div 0,2 мM. На Рис.2.15 представлены изображения, полученные в результате объединения 500 кадров, для чистой воды и при наличии соли NaCl с концентрацией 0,1 M и с концентрацией SDS 0,05 мM. В случае чистой воды хорошо видны узлы образовавшейся стоячей УЗ волны (в них наблюдается максимальная концентрация газовых пузырьков), расстояние между которыми примерно составляет $\lambda/2 = 18,8$ мм.



Рис.2.15 Фотографии полученные в результате объединения 500 кадров: а) для чистой воды, б) при наличии C = 0,1 M NaCl и C = 0,05 мM SDS. Длина масштабной линии 1 см

На Рис.2.16 представлена зависимость относительной площади, засвеченной пузырьками, от времени при концентрации NaCl, равной 0,1 M, для различных концентраций SDS. Максимальное значение относительной площади, засвеченной пузырьками, наблюдается при концентрации SDS 1 мМ. В этом случае на поверхности образуется пена, которая при включении УЗ перемещается в узлы стоячей волны вблизи свободной поверхности. При уменьшении концентрации SDS до 0,2 мМ относительная площадь, засвеченная пузырьками в момент включения УЗ, резко уменьшается по сравнению с C = 1 мМ, так как в этом случае пена на поверхности не образуется. В случае концентрации SDS 0,1 мМ ситуация аналогичная. Наличие ПАВ с концентрацией C = 0,05 мМ, как и в случае чистой воды не приводит к ингибированию коалесценции, поэтому наблюдается максимальное значение величины относительной площади, засвеченной пузырьками, $S/S^* = 20 \times 10^{-4}$ из-за возникновения крупных газовых пузырьков порядка одного миллиметра.



Рис.2.16 Временная зависимость относительной площади, засвеченной пузырьками, при наличии *C* = 0,1 M NaCl и различных концентраций SDS

2.2 Экспериментальное исследование динамики пузырьков под действием УЗ вибраций вблизи твердых поверхностей, погруженных в жидкость

В данном разделе экспериментально исследуется динамика пузырьков, возникающих в дистиллированной воде под действием ультразвука (УЗ), вблизи и на поверхности погруженных в жидкость твердых пластин с различными свойствами. В экспериментах использовались пластины из тефлона, акрилового стекла и аморфного кварца с различными степенями гидрофобности.

2.2.1 Введение

Исследованию взаимодействия пузырьков с твердыми поверхностями в отсутствие УЗ посвящено большое число работ. В работе [126] исследуется взаимодействие пузырьков с твердой горизонтальной поверхностью в отсутствие УЗ воздействия. Показано, что в случае гидрофобной поверхности тефлона пузырек закрепляется на поверхности даже при наличии ПАВ, в случае гидрофильной поверхности кварца наблюдается отскок пузырька от твердой поверхности.

В работе [127] исследовался рост пузырьков, спонтанно зарождающихся на гидрофобной поверхности в результате понижения давления. Показано что пузырьки образуются в результате роста газовых зародышей на границе жидкость-твердое тело и увеличиваются в размере без изменения краевого угла смачивания.

В работах [126, 128] исследовалось взаимодействие всплывающего пузырька с расположенной над ним твердой горизонтальной поверхностью. В [128] показано, что имеются различия во взаимодействии пузырька с твердой поверхностью в отсутствие и при наличии ПАВ.

Скорость затухания колебаний пузырька после удара о поверхность снижается с увеличением концентрации ПАВ, что связано с уменьшением поверхностного натяжения. В работе [129] описаны особенности процесса закрепления единичного пузырька в момент его соприкосновения с твёрдой поверхностью. Показано, что результат столкновения пузырька с поверхностью, отскок или закрепление, определяется балансом сил плавучести, вязкого трения и поверхностных сил.

В работе [130] исследовалось взаимодействие пузырьков с искривленными твердыми поверхностями в процессе флотационного разделения. Использовались пластины из кварца и тефлона. Обнаружено, что время трехфазного контакта сильно зависит от концентрации ПАВ и гидрофобности поверхности, а также от диаметра пузырька. Другой важный вывод заключается в том, что прикрепление пузырька к твердой поверхности наблюдалось только для гидрофобной поверхности тефлона при концентрациях ниже критической концентрации мицеллооборазования.

В работе [131] исследовалось влияние гидрофобных сил на взаимодействие пузырька с поверхностью слюды. Обнаружено, что в случае гидрофобизированной слюды пузырьки притягивались к поверхности и закреплялись на ней, тогда как в случае необработанной гидрофильной слюды наблюдался отскок пузырька от поверхности пластины.

При наличии в жидкости твердых включений УЗ воздействие может способствовать образованию пузырьков на границе жидкости с твердой поверхностью [78,133-135]. В работе [78] было обнаружено, что гидрофильная поверхность способна некоторое время препятствовать ультразвуковой эрозии поверхности вследствие отсутствия газовых зародышей на границе жидкости с твердой поверхностью. В работе [134] показано, что при низкой интенсивности УЗ на гидрофобной поверхности формируются пузырьковые агломераты из микропузырьков.

В последнее десятилетие активно исследуется использование УЗ в процессе флотации различных руд [136-139]. Актуальность этих исследований связана с тем, что возникающие при воздействии УЗ микропузырьки, закрепившиеся на твердых частицах, могут играть роль вторичного собирателя и повышать эффективность флотации [140].

В некоторых случаях кавитационные микропузырьки способны закрепляться на твердых поверхностях и расти за счет процесса коалесценции. В работе [141] измерялась сила Бьёркнеса, действующая на одиночный пузырёк, а также скорость пузырька генерируемого с помощью капилляра, вблизи поверхности кварца под действием УЗ вибраций. Показано, что с помощью УЗ вибраций можно управлять движением пузырька (траекторией, скоростью движения) вблизи твердой поверхности.

В работе [142] теоретически и экспериментально исследовалось поведение пузырьков вблизи пластины из кварца при наличии УЗ вибраций. Было обнаружено, что крупный пузырек,

закрепившийся на поверхности кварца в узле стоячей волны, начинает притягивать к себе более мелкие пузырьки, что объясняется доминированием вторичной силы Бьёркнеса над подъёмной и вязкой силами.

В данном разделе исследуется поведение популяции неинерционных кавитационных пузырьков вблизи твердых поверхностей в дистиллированной воде, при наличии УЗ воздействия. Вопрос о поведении неинерционных пузырьков, вблизи твердых поверхностей, в зависимости от их свойств в научной литературе освещен недостаточно. Исследуется процесс избирательного прикрепления пузырьков к твердым поверхностям с разной степенью гидрофобности при наличии УЗ вибраций. Определяется оптимальное время УЗ воздействия, что будет полезным при совершенствовании технологии разделения руд флотацией.

2.2.2 Описание экспериментальной установки и метода обработки экспериментальных данных

В экспериментах использовалась кювета в форме параллелепипеда с внешними размерами $110 \times 116 \times 160 \text{ мм}^3$. Кювета была изготовлена из акрилового стекла толщиной 3 мм. Для визуализации пузырьков использовался зеленый лазер KLM-532 с линзой для формирования лазерного ножа. Для регистрации поведения пузырьков использовалась высокоскоростная камера Basler a504kc. В качестве источника ультразвука использовался пьезокерамический излучатель, прикрепленный к металлической пластине диаметром 88 мм, размещенной на дне кюветы таким образом, чтобы центр излучателя совпадал с центром дна кюветы. Он был подключен к генератору ультразвуковых колебаний с частотой $f = 40 \text{ к}\Gamma\mu$ и максимальной мощностью P = 100 Bt (см. Рис.2.1 раздел 2.1.2). В центральную часть кюветы над источником УЗ, на высоте 12 см помещалось твердые пластины размером 75 × 25 мм изготовленных из кварца, акрила и тефлона. Пластины располагались вертикально, на расстоянии 15 мм друг от друга, на Рис.2.17 приведено схематическое изображение зафиксированных пластин в экспериментальной кювете, их расположение выделено штриховыми линиями.



Рис.2.17 Схематическое расположение пластин в кювете. На схеме также представлены: 1 – экспериментальная кювета, 2 – скоростная камера, 3 – лазерный нож, 4 – источник УЗ воздействия, 5 – твердые пластины

Каждая серия экспериментов, проводилась 5 раз, в каждом из экспериментов использовались новые пластины. Необходимость этого, была обусловлена тем, что в результате УЗ кавитации поверхность пластины меняется с течением времени. Все точки на представленных ниже графиках были получены путем усреднения результатов пяти экспериментов. Перед каждым экспериментом пластины очищали смесью пероксида аммония (APM), которая представляет собой комбинацию NH4OH, H_2O_2 и H_2O в массовом соотношении 1: 1: 5, а затем промывали дистиллированной водой. После подготовки дистилированной воды она отстаивалась не менее суток при нормальном атмосферном давлении и температуре 21 ± 1 °C градуса, для получения одной и той же концентрации газа в жидкости перед каждым экспериментом.

По фотографиям, полученным в экспериментах, анализировалась временная динамика относительной площади, занимаемой пузырьками, на твердой поверхности под действием УЗ и после его выключения. На Рис.2.18 и Рис.2.19 приведены типичные фотографии, полученные в экспериментах.

59



Рис.2.18 Последовательные фотографии пузырьковых агломератов на поверхности пластины из акрила в воде под действием УЗ



Рис.2.19 Последовательные фотографии пузырьковых агломератов на поверхности пластины из тефлона в воде под действием УЗ

Статический краевой угол смачивания измерялся методом лежащей капли. Для этого капли деионизованной воды объемом V = 8 мкл помещались на поверхности пластин с разными степенями гидрофобности. Значения краевого угла измерялись с использованием гониометрической системы DSA-100 (KRUSS), оснащенной программным обеспечением KRUSS ADVANCE.

2.2.3 Результаты экспериментов

На Рис.2.20 справа показана полученная с помощью установки 2 на Рис.2.1, в разделе 2.1.2, траектория движения пузырька, приблизившегося к другому пузырьку, закрепившемуся на поверхности акрила (красная штриховая линия, проведенная через центр пузырька). Колебания приблизившегося пузырька являются следствием действия первичной и вторичной сил Бьёркнеса, возникающих в результате УЗ воздействия. Часть из приблизившихся пузырьков некоторое время осциллировала вблизи закрепившихся пузырьков, а затем всплывала, но большинство из них коалесцировало с закрепившимися пузырьками. Такое поведение пузырьков приводило к увеличению размера закрепившихся пузырьков (Рис.2.20 слева).



Рис.2.20 Экспериментальные фотографии, демонстрирующие процесс роста пузырька со временем в результате коалесценции. Справа - траектория одиночного пузырька, образовавшегося в жидкости и приближающегося к неподвижному пузырьку под действием сил Бьёркнеса

Для исследованных образцов пластин были получены следующие углы смачивания: аморфный кварц $31,3 \pm 5,5$ °, акриловое стекло $77,9 \pm 8,5$ °, тефлон $99,3 \pm 13,1$ ° (Рис.2.21).



Рис.2.21 Капля воды, нанесенная на поверхность плстины с помощью дозатора для: а) - кварца, б) - акрилового стекла, в) – тефлона. Синие масштабирующие линии имеют длину 1 мм

На Рис2.22 а, б, в показаны фотографии, полученные в экспериментах с пластинами из кварца, акрилового стекла и тефлона в дистиллированной воде. Фотографии наглядно демонстрируют разницу в прикреплении пузырьков к поверхностям с разными свойствами при воздействии ультразвука. В экспериментах наблюдалось несколько сценариев взаимодействия пузырька с твердой поверхностью.

Первый сценарий наблюдается в случае кварцевой пластины. После включения источника V3 в воде появляется много кавитационных пузырьков, которые из-за активного дрейфа под воздействием ультразвука и коалесценции приводят к образованию видимых пузырьков. Акустические колебания, создаваемые источником ультразвука, за счет отражения от поверхности воды и стенок экспериментальной полости накладываются друг на друга, что приводит к появлению стоячей волны в центральной части полости. Под действием первичной силы Бьеркнесса [147], силы сопротивления и силы плавучести пузырьки диаметром около 1 мм, превышающим резонансный размер, перемещаются к узлам стоячей волны [148]. После попадания пузырьков в узлы, их диаметр непрерывно увеличивается в результате слияния с более мелкими пузырьками, которые притягиваются к ним из-за вторичной силы Бьеркнесса, возникающей при колебаниях микропузырьков [147]. Когда достигается критический диаметр, сила плавучести увеличивается настолько, что пузырек всплывает на поверхность жидкости или попадает в другой узел, в котором он также может оставаться в течение некоторого времени или может быть зафиксирован на твердой поверхности, что, в свою очередь, связано с тем, что поверхность находится вблизи пузырька.

Второй сценарий наблюдается для пузырьков вблизи и на пластине из тефлона. Как показали эксперименты, в этом случае левитирующие пузырьки фактически не наблюдаются, поскольку сила сцепления пузырьков с поверхностью тефлона преобладает над другими силами, и пузырьки фиксируются на поверхности пластины.

В случае акриловой пластины наблюдается промежуточное поведение, при котором силы сцепления пузырьков с поверхностью конкурируют с вибрационными силами и силой плавучести. Однако получение точных оценок вклада различных сил в динамику наблюдаемого процесса затруднено и является предметом обсуждения [144–146].



Рис.2.22 Фотографии поверхностей в дистиллированной воде после t = 800 с воздействия ультразвука: a) - кварц, б) - акриловое стекло, в) – тефлон

На гидрофильной поверхности аморфного кварца большинство пузырьков колеблются в узлах стоячих акустических волн, возникающих в жидкости, преодолевая расстояние примерно 5-10 их диаметров за одну секунду, быстро увеличиваются в размере за счет коалесценции и всплывают. Лишь некоторые из них продолжают долго колебаться и держатся вблизи твердой поверхности. Мгновенная фотография таких пузырьков вблизи поверхности кварца представлена на Рис.2.22 а.

В случаях пластин из акрилового стекла и тефлона динамика пузырьков качественно другая. Наблюдается образование протяженных кластеров (скоплений) пузырьков, вмороженных в поверхность. Эти кластеры ориентированы перпендикулярно направлению распространения ультразвука, т.е. наблюдается ориентирующий эффект вибраций, впервые обнаруженный в работе [143] (Рис.2.22 б, в).

На Рис.2.23 представлены зависимости относительной площади поверхности, покрытой пузырьками, от времени УЗ воздействия для случаев тефлона и акрилового стекла для различного содержания газа в воде. На поверхности акрилового стекла пузырьки покрывали около 5% общей площади пластины (Рис.2.23 а). На более гидрофобной поверхности тефлона общее количество пузырьков, прикрепленных к поверхности, оказалось в четыре раза больше, чем на поверхности акрилового стекла: пузырьков, прикрепленных к поверхности.

Скорость роста относительной площади поверхности, покрытой пузырьками, в случаях тефлона и акрила, как видно из Рис.2.23 а существенно различается. Коэффициент наклона линейного участка кривой в первые 200 с эксперимента был равен k = 211·10⁻⁵ для тефлона и k = 1,7·10⁻⁵ для акрилового стекла.

Во всех сериях экспериментов гидрофобность поверхности способствовала прикреплению к ней пузырьков. Диаметр прикрепленных пузырьков непрерывно увеличивался в течение всего времени ультразвукового воздействия из-за слияния с пузырьками, возникающими в результате акустической кавитации. Средний диаметр пузырьков составлял $1,4 \pm 0,3$ мм для кварца (в этом случае пузырьки левитируют у поверхности, не взаимодействуя с ней), $0,19 \pm 0,02$ мм для тефлона (этот размер совпадает с размером пузырьков, прикрепившихся к поверхности тефлона) и $2,3 \pm 0,3$ мм для акрила (в этом случае пузырек движется по поверхности, увлекая при этом другие пузырьки, прикрепившиеся к нему).



Рис.2.23 Зависимости относительной площади поверхности, покрытой пузырьками от времени УЗ воздействия в дистиллированной воде (нормальной газированной и частично дегазированной) для пластин из тефлона и акрила

Из зависимости на Рис.2.23 видно, что оптимальное время воздействия УЗ составляет t = 200 с, после чего величина относительной площади, засвеченной пузырьками S/S^* не изменяется, в независимости от краевого угла смачивания. Можно сделать вывод, что через 200 с УЗ воздействия твердая поверхность, погруженная в жидкость, покрывается пузырьками, после чего их количество и размер практически не изменяется вследствие дегазации жидкости.

Во всех экспериментах гидрофобность поверхности способствовала прикреплению к ней пузырьков. Диаметр прикрепившихся пузырьков непрерывно увеличивался в течение всего времени ультразвукового воздействия из-за коалесценции с пузырьками, возникающими в объеме жидкости в результате акустической кавитации пока жидкость не дегазировалась. В момент выключения УЗ пузырьки оставались прикрепленными к гидрофобной поверхности и не всплывали, так как поверхностные силы и силы адгезии превышали силу Архимеда (Рис.2.24).



Рис.2.24 а) Треки всплывающих пузырьков, появляющихся возле кварцевой пластины. Почти все пузырьки покидают кварцевую пластину в момент выключения УЗ. б) Поверхность тефлона. Наблюдаются одиночные восходящие пузырьковые треки

В момент выключения ультразвука пузырьки оставались прикрепленными к гидрофобной поверхности и не всплывали, поскольку силы сцепления превышали силу плавучести. Динамика пузырьков на гидрофильной поверхности кварца качественно отличалась от динамики пузырьков на гидрофобной поверхности тефлона. При этом одиночные пузырьки, образующиеся в пучностях акустической волны, колебались до выключения ультразвука. Очевидно, что в этом случае сила плавучести не превышала суммы первичной и вторичной сил Бьеркнесса [147,148], что позволяло пузырьку оставаться у поверхности в течение длительного времени. Следует отметить, что пузырьки располагались вдоль направления распространения ультразвука. После

выключения ультразвука пузырьки, колеблющиеся у твердой поверхности кварца, поднимались вверх (Рис.2.24).

2.3. Выводы по главе

С помощью оптических методов исследовано поведение пузырьков в воде, водных растворах солей и ПАВ при УЗ воздействии. Показано, что относительная площадь, засвеченная пузырьками в плоскости лазерного ножа, уменьшается с увеличением концентрации ПАВ, что аналогично зависимости дзета-потенциала пузырьков от концентрации ПАВ, полученной ранее в других работах.

Найдено, что диаметр возникающих при наличии УЗ воздействия пузырьков уменьшается с увеличением концентрации солей NaCl и KCl в результате ингибирования коалесценции. Обнаружено, что ультразвуковое воздействие может приводить к значительному повышению критической концентрации коалесценции (ККК) для водных растворов соли NaCl по сравнению со случаем отсутствия УЗ воздействия. Обнаружено, что формирование пузырьковых стримеров наблюдается даже для насыщенных растворов солей.

Показано, что существуют различия в эволюции популяции инерционных пузырьков в чистой воде и растворах солей и ПАВ. В случае чистой воды, относительная площадь, засвеченная пузырьками, растет после включения УЗ на протяжении 12 секунд, а затем медленно спадает. В растворах солей и ПАВ относительная площадь остается неизменной на протяжении всего эксперимента, что связано с процессом ингибирования коалесценции.

Обнаружено, что под действием ультразвука около гидрофильной поверхности кварца образуются пузырьки, большая часть которых всплывает при выключении УЗ. В случае гидрофобной поверхности тефлона пузырьки остаются прикрепленными к поверхности на всех этапах эксперимента, образуя кластеры. Скорость роста пузырьковой популяции на гидрофобной поверхности тефлона (краевой угол смачивания 99°) более чем на два порядка выше, чем на поверхности акрила (краевой угол смачивания 78°).

Найдено, что на скорость роста относительной площади, занимаемой пузырьками, существенно влияет концентрация газа в воде. В отсутствие предварительной дегазации площадь поверхности, покрытая пузырьками, быстро растет до насыщения. В частично дегазированной воде зависимость от времени относительной площади, занимаемой пузырьками на поверхности акрила, близка к линейной. В случае длительной дегазации воды пузырьки не закрепляются на поверхностях акрилового стекла и кварца, тогда как на поверхности тефлона они остаются прикрепленными на всех этапах эксперимента.

Глава 3. Интенсификация флотационного разделения калийной руды с использованием УЗ обработки

Данная глава посвящена изучению особенностей процесса флотации калийной руд при УЗ воздействии.

3.1 Введение

Флотационный метод разделения применяется при обогащении калийных руд, с целью разделения силвита (KCl) и галита (NaCl). Изучение флотации калийных руд и других минералов в соленой воде является актуальной задачей. Это связано как со снижением качества перерабатываемых сильвинитовых руд и необходимостью оптимизации существующих методов и технологий их обогащения, так и с необходимостью понимания процессов, происходящих с различными фазами в соленой воде. Такой подход позволяет приблизиться к решению практических задач, связанных с флотацией руд в морской воде и позволит рационально использовать постоянно уменьшающиеся ресурсы пресной воды [149].

Калийные руды считаются основным источником калийных удобрений в мире из-за большого размера месторождений их доступности [150]. Тем не менее, неравномерное распределение месторождений калийной руды в мире требует работ по поиску нетрадиционных ресурсов калийных удобрений, включая агроминералы, такие как калиевый полевой шпат, цеолит, нефелин и т.д. [151].

Калийные руды представляют собой смесь сильвина (KCl), галита (NaCl) и других сложных двойных солей, таких как карналлит (KMgCl₃), с нерастворимыми в воде минералами (глина, карбонат, сульфаты, ангидрит или безводный кальций и др.) [150,152]. Около 80% от общего количества калийных удобрений производится обычной пенной флотацией, иногда дополняемой разделением в тяжелых средах [150].

Поскольку два основных компонента сильвинитовых руд, сильвин (KCl) и галит (NaCl), растворимы в воде, процесс флотации с катионными ПАВ осушествляется в насыщенных растворах солей NaCl – KCl, концентрация которых превышает 6-7 М [149] и в десять раз выше, чем концентрация морской воды. В качестве коллекторов флотации, обычно используются первичные амины с длиной углеводородной цепи C₁₆ – C₂₂.

Для прояснения разницы в литературе было предложено и обсуждено несколько моделей адсорбции во флотационном поведении двух структурно схожих солевых минералов, несмотря на использование одного и того же катионного или анионного коллектора. Модель ионного обмена предполагает специфическую адсорбцию иона аммония на поверхности сильвина из-за структурной конформации иона RNH_3^+ с поверхностным центром K^+ в решетке KCl, в то время как адсорбция на поверхности NaCl не может быть достигнута из-за различия в размерах ионов аммония и натрия в решетке галита [153]. Дальнейшая эволюция в понимании моделей адсорбции была связана с моделью поверхностного заряда [154], в которой говорилось о преимущественной адсорбции катионного коллектора на отрицательно заряженной поверхности сильвина за счет электростатического притяжения к поверхности минерала в рассоле [155-159]. Эта гипотеза была подтверждена исследованиями Миллера и соавторов [155], которые использовали лазернодоплеровский электрофорез, чтобы доказать, что частицы сильвина в рассоле несут отрицательный электрический заряд, а частицы галита были заряжены положительно и, таким образом, не адсорбировали положительно заряженные ионные формы собирателя.

Дозировка аминов на промышленных предприятиях находится в диапазоне от 60 до 95 г/т, что соответствует приблизительно 10⁻⁴ М и значительно превышает предел растворимости амина [160]. При низких температурах применяются аминосмеси с короткими цепями, при высоких температурах – с более длинными [152]. Перед использованием амины расплавляют, нагревая их до 70–90°С, а затем нейтрализуют соляной или уксусной кислотой, после чего горячая эмульсия собирателя вводится во флотационную пульпу комнатной температуры [161].

Поскольку флотация происходит в насыщенных солевых растворах, то из-за их повышенной вязкости и высокого поверхностного натяжения, может происходить высаливание реагентов, сопровождающееся ослаблением или даже полной потерей собирательных и пенящих свойств аминов, что резко снижает эффективность флотационного разделения [152,161]. Поскольку температура пульпы намного ниже точки Краффта для используемых длинноцепочечных аминов, то происходит их осаждение [161], когда горячая эмульсия амина добавляется в пульпу калийной флотации. Осадки накапливаются на поверхности пузырьков и распространяются в молекулярные пленки на границе раздела жидкость/газ [162,163]. Таким образом коллектор в этом процессе транспортируется в точку столкновения пузырька и частицы.

Применение плохо растворимых аминов и наличие в рудах легкошламующихся глинистокарбонатных примесей (обладающих большой удельной поверхностью, значительной емкостью обмена и активно сорбирующих катионные ПАВ), приводит к неселективной адсорбции собирателя на шламах, значительному увеличению его расхода и нарушению мономинеральной флотации сильвина, если не применять специальных технологических и реагентных режимов переработки руды. Ссопоставление данных по сорбции амина на хлористом калии в присутствии глинистого шлама показывает, что уже при содержании глин 0,4-0,6% резко уменьшается сорбция и ухудшается флотации сильвина [164].

69

Другим фактором, нарушающим селективность флотационного разделения, может быть коагуляция тонких частиц сильвина и галита за счет разноименного электрического заряда [164].

Неселективная коагуляция солевых минеральных частиц из-за противоположного электрического заряда и покрытия поверхности шламов может регулироваться с помощью внешних энергетических воздействий, таких как обработка ультразвуком.

Возможности использования ультразвуковых колебаний при флотационном разделении минеральных комплексов исследуются в течение многих лет для разных стадий флотации (до или во время флотации) [155,172]. УЗ с частотой 20 – 40 кГц может улучшить эффективность флотации (сильвина KCl) за счет разрушения полиминеральных агрегатов NaCl и KCl [173], диспергируя пульпу и освобождая поры и трещины от посторонних примесных компонентов, присутствующих в минеральных зернах, увеличивая межфазную поверхность, улучшая эффекты взаимодействия минералов с реагентами, применяемыми при флотации калийных руд [168,172,174,175]. Возможность эмульгирования нерастворимых в солевых растворах аминов, используемых при флотации калийных солей, может способствовать улучшению процессов селекции.

В литературе есть несколько исследований по влиянию УЗ обработки на присоединение пузырьков / частиц и подпроцессы флотации. Обработка ультразвуком влияет на процессы массопереноса и способствует образованию мелкодисперсных пузырьков воздуха посредством кавитации, в то время как микропузырьки могут образовываться непосредственно на минеральных поверхностях из растворенного газа [176]. Эффект от ультразвука увеличивается со временем обработки [177]. Использование ультразвука во время флотации может повысить эффективность разделения за счет образования микронано-пузырьков, которые увеличивают эффективность прикрепления частиц к пузырькам из-за их небольшого размера, и может быть полезно при флотации очень мелких частиц. Изменение частоты колебаний способствует встряхиванию пузырьков воздуха и избирательному отрыву слабогидрофобных частиц [178]. Утверждалось, что кавитация может существенно влиять на физико-химические свойства минералов, а также на взаимодействие между жидкой и твердой фазами в пульпе [179]. В литературе показано, что ультразвуковые колебания могут влиять на все фазы процесса флотации и их взаимодействие, а также на все субпроцессы флотации. Однако имеющиеся данные и выполненные работы не дают достаточной информации для понимания комбинированного воздействия обработки ультразвуком на физико-химические параметры пульпы в зависимости от флотационного поведения частиц различного размера.

Данная глава посвящена применению ультразвуковой обработки при флотации водорастворимых солей с использованием катионного собирателя для повышения селективности разделения двух структурно близких минералов, галита и сильвина. Исследуется также влияние ультразвука на физико-химические параметры (pH, температура) двухфазных и реальных систем флотации для определения интервала мощности ультразвука, в котором структура адсорбционного слоя на поверхности солевых минералов дестабилизируется. Основная цель исследования заключается в том, чтобы продемонстрировать роль вибрационного поля, создаваемого ультразвуком, для усиления избирательного отделения слабогидрофобных частиц галита от пузырьков, в то время как более гидрофобные частицы сильвина остаются прикрепленными.

Монтаж флотационной камеры со встроенным источником УЗ, пробоподготовка руды к флотации, эксперименты по флотации, и подготовка полученных продуктов к химическим анализам проводились в Universite de Lorraine, GeoRessources Laboratory, Nancy, France.

3.2 Экспериментальные установки и методика проведения экспериментов

3.2.1 Подготовка руды перед флотацией

Для достижения рабочих целей была разработана экспериментальная процедура для проведения лабораторных экспериментов по флотации при обработке ультразвуком с фракциями различного размера в реальной пробе руды. Минеральный и химический составы исходной пробы руды и продуктов флотации характеризовались с помощью рентгеновской дифракции и ренгенофазный анализ (РФА). Для отслеживания изменений в адсорбционном слое и для связи их с изменением рН и температуры в зависимости от мощности и продолжительности воздействия ультразвука использовалась инфракрасная спектроскопия с диффузным отражением с преобразованием Фурье. Все полученные результаты были проанализированы и обсуждены в связи с доступной литературой.

Пробы сильвинитовой руды Верхнекамского месторождения, состояла из смешанных и чередующихся слоев бело-розового галита (NaCl) и кирпично-красного сильвина (KCl), а также некоторых примесей других минералов, способных оказывать негативное влияние на флотацию сильвина (глин, алюмосиликатов, кварца, ангидрита, карбонатов, гидроокислов и окислов железа). Структура образцов неизмельченной руды, используемых после дробления для флотационных опытов, отличалась неравномерностью и микрозернистостью. Первый этап подготовки руды заключался в доведении ее крупности до необходимой для флотации. Общая масса пробы руды в виде кусков разной крупности составляла около 9,5 кг. Куски (размер которых иногда достигал 30

и более см в длину) сначала вручную разбивали стальным молотком в закрытых плотных пластиковых пакетах, после чего более мелкие образцы подвергали сухому дроблению с использованием щековой, конусной и валковой дробилок, а затем сухому просеиванию на ситах на механическом встряхивателе (схема подготовки пробы и фотографии аппаратов представлены на Рис.3.1). Недоизмельченная руда снова подвергалась дроблению и просеиванию. Каждый этап дробления контролировался отсеиванием тонкого материала (>1 мм) во избежание переизмельчения руды и образования шламов. После дробления материал был разделен на несколько фракций, для чего пробы были просеяны через сита разного размера на вибропросеивателях.

Из просеянного материала были отобраны фракции руды трех разных крупностей, которые использовались во флотационных экспериментах: крупная 1 – 0,5 мм, средняя 0,5 – 0,25 мм, мелкая 0,25 – 0,1 мм.



Рис.3.1 Схема подготовки проб руды для флотации и фотографии аппаратов

Исследование по степени раскрытия, проведенное на фракциях разного размера, показало, что извлечение сильвина варьируется от 96,3 до 98,5% в крупной фракции 0,5 – 1,0 мм, а полное раскрытие достигается для более мелких фракций 0,25 – 0,5 мм и 0,1 – 0,25 мм. Фракция размером 0,25 – 0,1 мм была изучена, чтобы установить, может ли обработка ультразвуком улучшить селективность флотации мелких частиц для извлечения дополнительного количества КСІ. Каждая фракция руды отдельно обрабатывалась реагентами, и было проведено исследование флотации для определения наилучших рабочих параметров.
3.2.2 Флотация

Флотацию с применением УЗ обработки осуществляли в механической флотационной машине «МІNEMET» (Рис.3.2) с объемом камеры V = 50 см³ с содержанием 30% твердой фазы при вращении ротора $\omega = 1780$ об/мин и температуре $T = 25 \div 28$ °C. Опыты включали в себя одну операцию флотации сильвина и проводились по следующей схеме: навеска измельченной руды массой около $m = 130 \pm 5$ г разной крупности (0,1 – 0,25 мм, 0,25 – 0,5 мм или 0,5 – 1 мм) помещалась во флотационную камеру, добавлялся насыщенный солевой раствор, объем которого составлял V = 300 мЛ, после чего осуществлялось кондиционирование пульпы с последовательно дозируемыми реагентами. Расход реагентов был постоянным: крахмал – 250 г/т, собиратель - 100 г/т. Время кондиционирования с крахмалом составляло 3 минуты, с собирателем – 2 минуты, время флотации – 3 мин.



Рис.3.2 Флотационная машина «MINIMET» для проведения экспериментов со встроенным в камеру флотационной машины УЗ генератором (правая стенка камеры на нижней фотографии)

Во время флотации осуществлялся постоянный и непрерывный контроль pH пульпы и ее температуры. Во время проведения опытов в камеру лабораторной флотационной машины добавляли необходимое количество солевого раствора для поддержания постоянного уровня пены во время флотации. Типичная схема опытов представлена на Рис.3.3.



Рис.3.3 Схема проведения опытов по флотации с применением УЗ обработки

Для исследования влияния УЗ воздействия на флотацию частиц сильвина, карналлита и галита различной крупности был использован высокотехнологичный лабораторный ультразвуковой генератор SONOPLUS HD3100 (Германия) (для объемов растворов от $V = 1 \div 500$ мл) с излучателем погружного типа со стержневым волноводом (Рис.3.4). Прибор обладает специальной системой AMPLICHRON®, обеспечивающей воспроизводимость результатов, не зависящих от изменений, происходящих в исследуемой пробе. Измерение энергии осуществляется в единицах кДж. При необходимости также возможно измерение температуры в диапазоне $T = 0 \div 120$ °C. Рабочая частота УЗ излучателя составила f = 20 кГц. Интервал мощности генератора прибора $P = 10 \div 75$ Вт.

УЗ обработка минеральной суспензии (пульпы) осуществлялась непосредственно в камере флотационной машины при постоянном контролируемом вращении ротора флотомашины с помощью излучателя круглого сечения диаметром $d_{us} = 13$ мм, встроенного в стенку флотационной камеры, но не погружаемого во внутренний объем камеры. В качестве контрольных экспериментов проводили опыты без ультразвуковой обработки.



Рис.3.4 Лабораторный ультразвуковой генератор SONOPLUS HD 3100

3.2.3 Подготовка к анализам

По окончании каждого опыта пенный и камерный продукты сразу же фильтровали через бумажный фильтр (для количественного анализа), установленный на плоское дно фарфоровой воронки с отверстиями (воронка Бюхнера). Фильтрация проводилась с помощью вакуумного насоса (Рис.3.5) до полусухого состояния проб (< 20 % влажности), которые затем высушивали до постоянного веса в лабораторных печах с вентиляцией в течение 24 часов при температуре 105°С.



Рис.3.5 Лабораторная установки для фильтрации с вакуумным насосом

Высушенные продукты флотации взвешивали, рассчитывали выход пенного и камерного продуктов в процентах от исходной массы навески. Затем, для получения представительной пробы, каждую исходную навеску делили с помощью делителя проб (каждая итерация уменьшала

вес пробы в два раза) до тех пор, пока масса навески не уменьшалась до $m = 5 \div 10$ г. После этого представительные пробы измельчали с помощью дисковой вибромельницы (марки SiebTechnik, Puc.3.6) в течение 40 секунд и получали однородный и мелкодисперсный порошок с размером частиц менее 10 мкм, который анализировали на элементное содержание калия и натрия. Общая схема флотации и подготовки проб к анализам представлена на Puc.3.7.



Рис.3.6 Дисковая вибромельница (марки SiebTechnik)



Рис.3.7 Общая схема флотации и подготовки проб к анализам с экспериментальными фотографиями

3.2.4 Анализ проб

Для определения химического состава проб использовался атомно-адсорбционный спектрометр Analyst 800 марки Perkin Elmer (для определения K, Na) и рентгено-флюоресцентный портативный экспресс анализатор Niton XL3 Thermo Scientific (для определения K и Cl). Фотографии приборов представлены на Рис.3.8 и Рис.3.9.



Рис.3.8 Атомно-адсорбционный спектрометр Analyst 800 (фирмы Perkin Elmer).

Содержание необходимых элементов определяли на основании предварительных калибровок приборов по стандартным растворам (для K и Na) в случае атомно-адсорбционный анализа (AAA) или порошкам хлоридов калия и натрия в случае рентгено-флюоресцентного анализа (РФА). Результаты анализов, полученных с помощью Niton XL3t (Puc.3.9), систематически корректировались в соответствии с определяемыми элементами и были сосредоточены, в основном, на определении содержаний калия и хлора. Для этого была выполнена серия исследований для построения калибровочных кривых для каждого из вышеперечисленных элементов на основании анализа синтетических смесей химически чистых солей KCl и NaCl в разных весовых соотношениях. Эти же смеси и продукты флотации были также проанализированы РФА методом. Результаты двух видов анализов сравнивались и корректировались.



Рис.3.9 Портативный рентгено-флуоресцентный спектрометр Thermo NITON (Niton XL3 Thermo Scientific)

Содержание химических элементов (калия и хлора) на флюоресцентном спектрометре получали с очень высокими коэффициентами корреляции R2=0,99 по K и R2=0,98 по Cl и затем пересчитывали в KCl. Натрий не был обнаружен портативным РФ анализатором (из-за поглощения воздухом рентгеновских квантов с малой энергией, испускаемых лёгкими элементами с порядковым номером, меньшим 20).

Проводилась также FTIR-спектроскопия, которая была использована для изучения устойчивости адсорбционного слоя амина NORAM SH на поверхности KCl и NaCl к изменению интенсивности УЗ обработки минералов в насыщенном растворе солей. Для исследования использовали мономинеральные фракции сильвина и галита, выделенные из руды и подтвержденные XRD и XRF анализом. Насыщенные рассолы солей KCl и NaCl готовили растворением каждой соли в деионизированной воде (40 г /100 мЛ) при подогреве и перемешивании в течение 24 часов. Затем насыщенные растворы охлаждали и хранили при комнатной температуре в течение ночи. Наличие кристаллов соли свидетельствовало о насыщении рассола. Перед использованием рассолы фильтровали. Минералы, массой m = 5 г, обрабатывались собирателем в насыщенном растворе одноименной соли объемом V = 50 мЛ в течение 3 минут, после чего проводилась обработка минералоной суспензии УЗ разной интенсивности в течение 1 минуты. Затем раствор с минералом фильтровали, промывая 5-ти кратным объемом рассола одноименной соли, сушили при комнатной температуре и анализировали с помощью инфракрасной спектроскопии.

Инфракрасные спектры диффузного отражения с преобразованием Фурье (DRIFT) регистрировали со спектральным разрешением 2 см⁻¹ с использованием инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье (BRUKER IFS 55, США), оснащенного широкополосным

детектором на основе теллурида кадмия и ртути (МСТ), охлаждаемым до T = 77 К и связан с аксессуаром для диффузного отражения (Harrick Scientific Products Inc., США). Подготовка образца включала смешивание m = 50 мг образца с m = 280 мг KBr. Каждый образец сканировался 200 раз (90 с), и всегда вычиталось влияние атмосферной воды.

Площадь поверхности CH₃ – CH₂ амина между 3045 и 2750 см⁻¹, рассчитанная путем вычитания эталонного спектра каждого минерала из спектра минерала, обработанного коллектором, предоставила качественную информацию о различиях в адсорбции между разными тестами.

3.2.5 Реагенты

В качестве собирателя использовали нейтрализованный амин марки NORAM SH (CECA) S (фирма CECA, France, первичный алифатический амин с длиной углеводородного радикала C_{16} - C_{18}). Реагент подвергался нейтрализации с соляной кислотой с получением рабочих растворов с содержанием C = 0,25% активного вещества. В качестве депрессора породных минералов использовали C = 1% гидролизованный раствор кукурузного крахмала (Sigma-Aldrich) при соотношении крахмал/NaOH = 4:1. Крахмал и собиратели готовили в день проведения опытов. Реагенты перед дозировкой и кондиционированием с рудой во флотационной машине тщательно перемешивали.

В качестве жидкой фазы в опытах на руде использовали насыщенный солевой раствор с плотностью $\rho = 1.2$ г/см³, приготовленный из m = 342 г KCl (химически чистый хлористый калий, 99.0-100%, Marques: VWR Chemicals) и 514 г NaCl (химически чистый хлористый натрий, 99.5-100%, Marques: VWR Chemicals) в объеме V = 2 л водопроводной воды (pH=7.42), что соответствует следующим массовым долям KCl = 17,1% и NaCl = 25, 7%.

3.3 Результаты флотационных исследований

3.3.1 Влияние крупности частиц на флотируемость

Для флотации KCl с использованием только аминов верхний предел размера флотируемого сильвина обычно не превышает 1 ÷ 1,2 мм [152]. Флотационные испытания показали, что при одинаковой дозировке коллектора 100 г / т флотируемость сильвина и галита без ультразвуковой обработки изменяется в зависимости от размера (Рис.3.10). При уменьшении размера частиц извлечение KCl в пенный продукт увеличивалось в с 82% до 97%, что, вероятно, было связано с низкой интенсивностью отрыва от пузырьков по сравнению с крупными частицами, что

увеличивает общую вероятность фиксации на пузырьках. Эти результаты согласуются с ранее опубликованными результатами, полученными с помощью CFD моделирования [180]. В этой работе увеличение скорости отрыва было выявлено как субпроцесс флотации, управляющий флотацией крупных частиц при постоянной диссипации энергии во флотационной машине.



Рис. 3.10 Извлечение сильвина и галита из фракций разного размера

Одновременно с этим, извлечение NaCl увеличилось более чем в три раза, с 5,71% (для крупной фракции) до 17,91% (для мелкой фракции), а извлечение сильвина снизилось до 94% (Рис.3.10). Таким образом, уменьшение размера частиц приводит к снижению селективности между галитом и сильвином. Можно предположить, что мелкозернистые фракции галита продемонстрировали повышенную адсорбцию собирателем и, как следствие, повышенную флотационную активность по сравнению с крупнозернистыми частицами галита (Табл. 1).

		Содержание (%)		Извлечение (%)	
Класс крупности (мм)	Выход (%)				
		KCl	NaCl	KCl	NaCl
1+0.5	50.85	97.32		3.96 82.15	5.71
0.5+0.25	67.16	94.37		6.55 97.21	13.52
0.25+0.1	62.32	92.49		9.75 93.99	17.91

Таблица 1. Флотация проб калийной руды разной крупности с собирателем NORAM SH (100 г / т, без ультразвуковой обработки).

По результатам флотации был сделан вывод о предпочтительной адсорбция амина на поверхности сильвина, независимо от крупности исходного материала, этот вывод хорошо согласуется с практикой флотации калийных руд и результатами флотационного разделения сильвина и галита первичными аминами, представленными в литературе [152,161]. Наибольшая

флотируемость сильвина наблюдалась для частиц размером 0,5 – 0,25 мм, а наименьшая - для фракции размером 1,0 – 0,5 мм.

Самая низкая флотируемость галита наблюдалась для фракции 1,0 – 0,5 мм, а самая высокая – для фракции 0,25 – 0,1 мм. Слабая гидрофобность крупнозернистых частиц галита, несомненно, была основной причиной снижения его флотируемости (Таблица 1), что привело к снижению скорости прикрепления крупных минеральных частиц к пузырькам газа во время флотации. Увеличение содержания мелкозернистых частиц с повышенной адсорбционной способностью привело к ухудшению селективности флотации.

Разное снижение степени извлечения сильвина флотацией и селективности в зависимости от крупности фракций может быть связано с изменением скорости прикрепления, описанной в литературе [181,182].

Это также может быть связано с флокуляцией разноименно заряженных частиц сильвина (отрицательно заряженных) и галита (положительно заряженных), что может приводить к увеличению неселективной флотации минеральных агрегатов и увеличению содержания частиц галита в пенном продукте [154,183]. Крупные частицы галита требовали высокой степени гидрофобизации для стабильного прикрепления к пузырькам воздуха по сравнению с фракцией более мелкого размера. Следовательно, даже несмотря на то, что удельные плотности адсорбции были одинаковыми для фракций разного размера, общий результат флотации (то есть селективность) контролировался размером частиц.

3.3.2 Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на флотацию крупнозернистой фракции

Увеличение интенсивности ультразвуковой обработки при флотации крупнозернистого материала (0,5 – 1 мм) привело к резкому снижению извлечения хлорида калия на 40% (с 82% до 42%) (Рис.3.11). Одновременно произошло снижение флотации галита с 5,71% до 1,99%.

Таким образом, было продемонстрировано неселективное влияние ультразвуковой обработки на флотацию солей из фракции 0,5 – 1,0 мм, что может быть связано с понижением устойчивости агрегатов пузырь-частица и, как следствие, отрывом крупных частиц под действием вибрационного поля. Можно предположить более низкую адсорбционную плотность амина на крупнозернистом сильвине, чем на мелкозернистом сильвине, что было подтверждено результатами флотации, представленными в Таблице 1. Увеличение расхода коллектора могло бы улучшить флотационную способность крупных частиц сильвина при обработке ультразвуком.



Рис.3.11 Влияние комбинированной ультразвуковой обработки (флотации) на извлечение KCl и NaCl в пенный продукт (0,5-1,0 мм; NORAM SH: 100 г / т)

3.3.3 Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на флотацию класса крупности 0.25 – 0.5 мм

Были исследованы два метода ультразвуковой обработки минеральных суспензий: 1) только во время флотации, 2) во время кондиционирования с реагентами и флотации (комбинированная ультразвуковая обработка). Увеличение интенсивности ультразвукового воздействия на минеральную суспензию средней крупности (0,25 - 0,5 мм) при комбинированной обработке (при кондиционировании реагентами и флотации) способствовало неселективному снижению флотации обеих солей (Рис.3.12). Длительная ультразвуковая обработка явно увеличивала растворение солей, влияла на взаимодействие коллектора с сильвином во время кондиционирования и дестабилизировала адсорбционный слой, снижая извлечение KCl с 99,41% для мощности ультразвука (P = 0%) до 63,87% (P = 65%) и NaCl от 6,91% (P = 0%) до 1,83% (P = 65%).

При этом использование ультразвука только во флотации не оказало отрицательного влияния на флотацию сильвина и привело к снижению извлечения галита в пенный продукт при низких (<25%) и средних (25–45%) значениях интенсивности ультразвукового воздействия.



Рис.3.12 Влияние комбинированной ультразвуковой обработки (реагенты + флотация) на извлечение KCl - NaCl в пенный продукт (0,25 – 0,5 мм; NORAM SH: 50 г / т)

Извлечение KCl оставалось высоким (92%), в то время как отделение слабогидрофильных частиц NaCl увеличилось, а их извлечение в пенный продукт снизилось в 1,8 раза: с 13,5% (P = 0%) до 8,0 – 7,6% (P = 25% - 45%). Однако увеличение мощности ультразвука до значений больших 45% приводило к снижению извлечения как сильвина, так и галита во флотируемый продукт более чем на 20% для KCl (с 97,2% до 76% при изменении мощности ультразвука от 0% до 73%) и более чем в 3 раза для NaCl (с 13,5% до 4,2%). Конечные извлечения при максимальной мощности ультразвукового генератора 73% при переработке пульпы во флотации были значительно выше (KCl = 76,3% и NaCl = 4,2%), чем в серии экспериментов с комбинированной ультразвуковой обработкой реагентов и флотации (KCl = 63,9% и NaCl = 1,8%) (Puc.3.12).



Рис.3.13 Влияние ультразвуковой обработки на флотацию солей KCl-NaCl (0,25 – 0,5 мм; расход NORAM SH: 100 г / т)

Анализ кривых флотируемости галита и сильвина, представленных на Рис.3.12 и Рис.3.13, позволил сделать вывод о том, что за снижение флотируемости KCl и NaCl в пенный продукт при использовании УЗ обработки на всех стадиях кондиционирования с реагентами и флотации ответственны два явления. Во-первых, комбинированная ультразвуковая обработка увеличивала растворение солей, влияла на адсорбцию коллектора минералом и дестабилизировала адсорбционный слой, снижая извлечение KCl с 99,4% (P = 0%) до 63,9% (P = 65%) и NaCl от 6,9% (P = 0) до 1,8% (P = 65%). Во-вторых, использование УЗ во флотации при высоких мощностях обработки снизило устойчивость агрегатов «пузырек-частица» и привело к увеличению степени осыпания слабогидрофильных частиц.

3.3.4 Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на флотацию класса крупности 0.25 – 0.1 мм

Другие тенденции флотации сильвина наблюдались при УЗ обработке мелкозернистых фракций руды (0,1 – 0,25 мм). Извлечение КСІ не зависело от режима, продолжительности и мощности ультразвуковой обработки и оставалось на уровне 94 ÷ 97% (Рис.3.14). При этом извлечение галита снизилось с 17,91% (в отсутствие ультразвука) до 9,91% при комбинированном режиме ультразвукового воздействия мощностью P = 45%. При той же самой мощности, в случае воздействия ультразвука только во время флотации не оказало существенного влияния на

извлечение галита в пенный продукт, которое осталось на уровне 15,2%, аналогично извлечению в отсутствие ультразвуковой обработки (16,47%).



Рис.3.14 Сравнение двух методов ультразвуковой обработки минеральной суспензии для флотации солей KCl и NaCl: (0,1 – 0,25 мм; расход NORAM SH: 100 г / т)

3.3.5 Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на рН пульпы

К настоящему времени выяснено, что ультразвуковая обработка влияет на технологические параметры процесса флотации [184,185]. В ранее опубликованных работах сообщалось, что под действием ультразвуковых колебаний с частотой f = 20 кГц происходит частичное изменение основных физико-химических свойств как водопроводной, так и дистиллированной воды [184]. Роль обработки ультразвуком в изменении pH зависит от природы и содержания газа, состава раствора и наличия твердых частиц (включений). Сообщалось, что pH воды, насыщенной воздухом, O₂ и N₂, снизился примерно на 0,5 единиц [186,187], в то время как pH ненасыщенной газом воды и минеральной суспензии увеличился как функция времени и мощности обработки ультразвуком [178-180].



Рис.3.15 Кинетика изменения pH в зависимости от мощности ультразвуковой обработки (от 15 до 65%) насыщенных солевых растворов хлоридов натрия и калия, используемых при флотации калийных руд. Общее время ультразвукового воздействия 8 мин

В настоящей работе, наряду с изучением влияния ультразвука на флотацию калийной руды и его влияния на минеральную суспензию и реагенты, были проведены дополнительные исследования с дистиллированной водой и концентрированных растворов хлоридов калия и натрия. Чтобы избежать воздействия ультразвуковой обработки на процедуру измерения pH, значения pH регистрировались, когда обработка ультразвуком была остановлена.

Ультразвуковая обработка в течение 3 мин изменяла значение pH на 0,23–0,55 ед. Изменение длительности обработки до 8 мин приводило к увеличению значения pH на 0,7 ед. при увеличении мощности ультразвука до P = 65% (Рис.3.15). Эти результаты согласуются с данными [188] для чистой воды (увеличение pH \approx 0,22 ед.) и угольной пульпы (увеличение pH \approx 0,6 ед.) в течение 8 минут обработки ультразвуком при f = 20 кГц.

За период времени (3 мин), соответствующий времени флотации сильвиновой руды, значение pH пульпы с реагентами изменилось с 7,53 ед. (до обработки ультразвуком) до 8,07 ед. (P = 45% от максимальной мощности), что соответствовало изменению при абсолютном значении pH = 0,54 ед. (Рис.3.16). Мониторинг pH флотационной пульпы для фракций разного размера в зависимости от мощности ультразвука показал одинаковые тенденции и аналогичные абсолютные значения изменения pH, то есть зарегистрированное изменение pH составляло только 0,43 ед. для класса крупности 0,25 – 0,5 мм.

Обработка воды ультразвуком может привести к образованию гидроксильных ОН ⁻ и водородных Н ⁺ радикалов [184,186], которые образуются при диссоциации молекул воды. При рекомбинации радикалов, возможно также образование перекиси водорода и других соединений. Об изменении степени окисления сульфидных минералов (пирита) в угольной руде и эффекте очистки поверхности из-за этих явлений сообщалось в [167,168].



Рис.3.16 Кинетика изменения pH в зависимости от мощности ультразвуковой обработки минеральной взвеси при флотации калийной руды (0,25 – 0,5 мм). Общее время ультразвукового воздействия - 3 мин.

В литературе имеется множество данных о влиянии pH растворов на коллоидные свойства и флотационную активность аминов [159]. В работе [164] при изучении свойств аминов на примере лаурил- и гексадециламина показано, что ионная форма амина является наиболее активной во время флотации сильвина. Флотацию растворимых солей аминами обычно проводят при pH от 2 до 8, когда амины находятся в ионной форме RNH₃⁺, что соответствует максимальному значению их сорбции на KCl и его флотационной активности. Молекулярные формы аминов менее эффективны в качестве собирателя. Увеличение pH по сравнению с pH первичного амина может привести к уменьшению концентрации RNH₃⁺ и снижению флотируемости сильвина, что повлияет на селективность разделения.

Наблюдаемые в данной работе значения изменения pH флотационной пульпы под воздействием ультразвука не имеют существенного значения для изменения состояния коллектора и механизма адсорбции.

3.3.6 Влияние ультразвукового кондиционирования на температуру пульпы

Повышение температуры пульпы из-за схлопывания кавитационных пузырьков во время обработки ультразвуком хорошо описано в литературе [173,188,191,192]. Этот нагрев является почти адиабатическим, а это означает, что для эффективной передачи тепла недостаточно времени [191]. Взрыв кавитационных пузырьков может привести к высоким локальным температурам примерно 5000 К и давлению до 2000 атм [173]. Однако среднее повышение температуры зависит от многих параметров, и, согласно [191], по оценкам, составляла 2–3 °C в реальной флотационной пульпе, содержащей пузырьки, в то время как повышение температуры могло быть выше в минеральной суспензии [188] или в экспериментах по микрофлотации, как сообщалось в [189].

Зависимость температуры рассолов от времени УЗ воздействия показана на Рис.3.17. Солевые рассолы обрабатывали ультразвуком, начиная с комнатной температуры (18–18,5° C), в течение разных периодов времени. Как видно из Рис.3.17, температура рассолов повышалась со временем и, в большей степени, с увеличением интенсивности ультразвука. Температура достигала 29–30,5° C для мощности ультразвука 45–65% (34–50 Вт), что соответствует ранее опубликованным данным для того же диапазона мощности обработки ультразвуком. На повышение температуры влияло присутствие пузырьков, когда обработка ультразвуком проводилась во время стадии кондиционирования и флотации или только флотации. Это повлияло и на флотацию солевых минералов, поскольку наблюдаемые изменения находились в диапазоне, в котором адсорбция амина и флотация сильвина были чувствительны к температуре.

По данным [152], повышение температуры жидкой фазы с 20 до 30 °C влияло на флотацию KCl; при температурах выше 30 °C наблюдалось уменьшение адсорбции амина на поверхности KCl и времени индукции частиц сильвина в пузырьки воздуха. Кроме того, при повышении температуры от 20 до 26 °C [193], наблюдалось резкое уменьшение предельных значений краевого угла смачивания при что приводило к снижению извлечения сильвина при высоких температурах.

Это объясняется, с одной стороны, возможным увеличением гидратации поверхности KCl за счет изменения гидратации иона хлора с отрицательной на положительную при температуре раствора 27 ± 3° C [193], с другой стороны, ослаблением дисперсионного взаимодействия углеводородных цепей, приводящего к дестабилизации структуры адсорбционного слоя (монослоя) на поверхности минерала.



Рис.3.17 Влияние ультразвуковой обработки на температуру солевых рассолов в зависимости от мощности и времени ультразвуковой обработки. Общее время ультразвукового воздействия 8 мин. Точка 0 на графике соответствует температуре 18 ± 1 °C

Повышение температуры может ускорить растворение солей в пульпе, и в большей степени сильвина. Известно, что при температуре 20 ° С растворимости KCl и NaCl примерно одинаковы. Однако с повышением температуры (> 35 ° C) растворимость хлорида калия резко возрастает, а растворимость хлорида натрия увеличивается незначительно. Это может привести к снижению гидрофобности минерала из-за отслоения пленки коллектора.

Повышение температуры рассолов выше 27 ± 3 °C также может резко повысить сорбционную активность ультрамелких частиц, присутствующих в руде. Когда температура поднимается выше 30 ° C, размер агрегатов частиц шлама увеличивается из-за увеличения концентрации электролитов, вызывающих коагуляцию частиц шлама. Это обстоятельство может привести к усилению образования на минерале шламовых покрытий, что отрицательно сказывается на флотации сильвина.

Чтобы избежать растворения минералов, флотацию растворимых солей обычно проводят в насыщенных растворах. Вязкость насыщенных растворов при флотации в $2 \div 5$ раз выше, чем у воды, а поверхностное натяжение увеличивается до $8 \div 9 \times 10^{-2}$ Дж / м² в зависимости от типа солей, составляющих жидкую фазу. Повышение температуры в результате УЗ обработки может снизить вязкость и межфазное натяжение суспензии, что может быть благоприятным для флотации мелкозернистого сильвина.

Кроме того, эффективность флотации сильвина во многом зависит от температуры раствора амина, дозированного в пульпу. Незначительный нагрев пульпы в результате воздействия ультразвука может увеличить дисперсию амина в растворе, что повысит гидрофобизацию поверхности сильвина. В этих условиях образование монослоя амина может происходить быстрее, чем образование мицелл.

Из приведенных выше результатов ясно, что роль изменения pH и температуры очень сложна (Puc.3.18), и адсорбция/флотация сильвина для коллектора контролируется этими взаимозависимыми явлениями. Таким образом, необходимы более подробные исследования, чтобы изолировать и исследовать роль каждого фактора, на который влияют изменения температуры при УЗ обработке, по отношению к другим физико-химическим и гидродинамическим факторам.



Рис.3.18 Влияние ультразвукового кондиционирования на температуру пульпы. Разница в изменении температуры (ΔT °C) минеральной суспензии в зависимости от мощности ультразвуковой обработки при флотации и при кондиционировании реагентами. Точка 0 на графике соответствует температуре T = 26 °C. Синие точки – при комбинированной обработка УЗ, зеленые и красные – при воздействии УЗ только во время флотации

3.4 Влияние УЗ на краевой угол смачивания

Таким образом, из результатов экспериментов по флотационному разделению калийной руды можно сделать вывод о том, что ультразвуковое воздействие приводит к повышению селективности извлечения, за счет изменения степени гидрофобности NaCl. Были проведены предварительные эксперименты, в которых краевой угол для газового пузырька, закрепившегося на кварцевой подложке, горизонтально закреплённой над источником УЗ воздействия, измерялся методом пленённой капли. Подложка располагалась на высоте 15 см над источником УЗ мощностью P = 60% и частотой f = 40 КГц. Измерения подтвердили, что краевой угол смачивания изменяется в результате УЗ воздействия. В отсутствие УЗ воздействия он составлял 128°, а при наличии УЗ воздействия с указанными параметрами - 115° (Рис.3.19).

Таким образом, УЗ приводит к изменению краевого угла смачивания, что может влиять на процесс прикрепления твердых частиц руды к пузырькам. В дальнейшем планируется исследовать влияние УЗ на краевой угол смачивания в различных гетерогенных системах с различными физико-химическими свойствами.



a)



б)

Рис.3.19 Измерение краевого угла смачивания для газового пузырька: а) в воде б) в воде при наличии УЗ воздействия

3.5 Выводы по главе

Результаты флотации зависят от размера частиц и контролируются комбинированным влиянием интенсивности вибраций (т.е. мощности ультразвука) и продолжительности воздействия, а также физико-химических изменений, вызванных обработкой ультразвуком.

Ультразвук оказывает значительное влияние на флотацию крупных частиц за счет усиления отрыва частиц от пузырьков. Обработка ультразвуком высокой интенсивности приводит к значительному увеличению селективности средней (0,5 – 0,25 мм) и мелкой (0,25 – 0,1 мм)

фракций с соответствующим снижением извлечения сильвина из-за уменьшения поверхностной гидрофобизации и усиленному отрыву частиц от пузырьков. При мощности обработки ультразвуком до P = 45%, извлечение сильвина из фракции среднего размера остается неизменным и высоким (90 – 92%), в то время как извлечение галита снижается. На флотацию сильвина из мелкозернистой фракции (0,25 – 0,1 мм) обработка ультразвуком не влияет, в то время как извлечение галита снижается фракцию такой крупности, которая, по традиционной схеме переработки калийной руды, сбрасывается в хвосты.

Полученные экспериментальные данные, могут помочь инженерам отрасли оптимизировать параметры обработки ультразвуком, когда требуется повышение селективности между сильвином и галитом. Уменьшение содержания NaCl в концентрате при обработке ультразвуком может разблокировать руду с низким содержанием или уменьшить потери сильвина с фракциями шлама.

Повышение температуры пульпы в процессе обработки является основной причиной неэффективности длительной ультразвуковой обработки пульпы, так как это приводит к селективной десорбции амина с поверхности сильвина из-за его большей растворимости и, следовательно, к нарушению селективности разделения. Изменение pH пульпы приводит к изменению соотношения ионной и молекулярной форм амина, что также способствует неселективной адсорбции на поверхности минералов.

Повышение растворимости сильвина при длительной обработке или при высокой мощности ультразвуковой обработки нейтрализует эффект увеличения гидрофобности его поверхности из-за кавитации микро- и / или нанопузырьков, которые, по данным литературы, должны образовываться преимущественно на гидрофобной поверхности (исследованию данного эффекта посвящена вторая глава диссертации).

92

Заключение

Итоги выполненного исследования

1. Экспериментально исследовано поведение жидкости с твердыми включениями под действием поступательных линейно поляризованных вибраций. Впервые обнаружено существование трех режимов системы: 1) случайное распределение частиц по объёму; 2) существование устойчивых пространственно-периодических структур, ориентированных перпендикулярно направлению вибраций; 3) разделение фаз с границей раздела чистая жидкость – плотная упаковка частиц, с границей перпендикулярной к направлению вибраций. Построена карта режимов. Показано, что определяющим параметром, ответственным за существование различных режимов является амплитуда скорости вибраций.

2. Впервые определены зависимости пространственного периода квазистационарных структур от частоты и амплитуды вибраций и вязкости жидкости. Подтверждена гипотеза о том, что пространственный период образующихся структур пропорционален толщине вязкого слоя Стокса.

3. Численно исследована динамика ансамбля твердых сферических частиц в колеблющейся вязкой жидкости. В случае двумерной задачи обнаружено формирование равноотстоящих линейных цепочек частиц, ориентированных перпендикулярно направлению вибраций.

4. Впервые численно исследовано поведение ансамбля твердых сферических частиц в колеблющейся вязкой жидкости в рамках трехмерного подхода. Обнаружено формирование равноотстоящих плоских слоев частиц, ортогональных направлению вибраций.

5. Экспериментально, оптическими методами исследовано поведение пузырьков в воде, водных растворах солей и ПАВ в объеме жидкости и вблизи погруженных в жидкость твердых пластин с различной степенью смачиваемости, при наличии УЗ воздействия. Показано, что зависимость относительной площади, засвеченной пузырьками, от концентрации ПАВ аналогична зависимости дзета-потенциала пузырьков от концентрации ПАВ.

6. Найдено, что диаметр пузырьков, формирующихся в жидкости при УЗ воздействии, уменьшается с увеличением концентрации солей NaCl и KCl в результате ингибирования коалесценции. Обнаружено, что УЗ-воздействие может приводить к значительному повышению критической концентрации коалесценции (ККК) для водных растворов NaCl.

7. Показано, что в дистиллированной воде под действием ультразвука вблизи гидрофильной поверхности кварца образуются пузырьки, большая часть которых всплывает при выключении УЗ. На гидрофобных поверхностях пузырьки остаются прикрепленными на всех этапах эксперимента, образуя кластеры.

8. Скорость роста пузырьковой популяции на гидрофобной поверхности тефлона с краевым углом смачивания 99° более чем на два порядка выше, чем на менее гидрофобной поверхности акрила с краевым углом смачивания 78°.

9. Экспериментально исследована возможность интенсификации флотационного разделения калийной руды с использованием УЗ обработки. Показано, что эффективность флотации зависит от размера частиц, мощности ультразвука и продолжительности воздействия. Обработка ультразвуком приводит к значительному увеличению селективности средней и мелкой фракций руды из-за уменьшения поверхностной гидрофобизации NaCl и усиленного отрыва частиц NaCl от пузырьков.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшим шагом в исследовании многофазных систем под действием поступательных линейно-поляризованных неакустических вибраций может стать поиск закономерностей в формировании пространственно-периодических структур для частиц различной формы. Дальнейшее исследование динамики пузырьков вблизи твердых поверхностей, погруженных в жидкость, при наличии УЗ воздействия может включать изучение влияния добавления ПАВ и солей, а также исследование влияния шероховатости твердых поверхностей одного и того же материала на поведение пузырьков и скорость роста пузырьковой популяции. Дальнейшее развитие исследований по влиянию УЗ на процесс флотации может быть направлено на изучение механизма изменения гидрофобности NaCl при воздействии УЗ, разработку технологических основ флотации ультратонких фракций руды с применением УЗ обработки, создание опытного образца флотационной машины с дополнительным блоком УЗ обработки.

Список литературы

- Filippov L. O., Filippova I. V., Barres O., Lyubimova T. P., Fattalov O. O. Intensification of the flotation separation of potash ore using ultrasound treatment // Minerals Engineering. – 2021. – T. 171. – C. 107092.
- Lyubimova T., Rybkin K., Fattalov O., Kuchinskiy M., Filippov L. Experimental study of temporal dynamics of cavitation bubbles selectively attached to the solid surfaces of different hydrophobicity under the action of ultrasound // Ultrasonics. – 2021. – T. 117. – C. 106516.
- Fattalov O., Lyubimova T., Rybkin K., Kuchinskiy M. Experimental Study of the Processes of Formation, Drift and Levitation of Vapor–Gas Bubbles in Water Containing Surfactant Under the Action of Ultrasound //Microgravity Science and Technology. – 2021. – T. 33. – №. 2. – C. 1-7.
- Fattalov O., Lyubimova T., Rybkin K., Kozlov M., Kuchinskiy M. Experimental Study of the Processes of Formation, Drift and Coalescence of Vapor-Gas Bubbles in Aqueous Solutions of Salts and Surfactants in a Sonochemical Reactor // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – T. 1945. – №. 1. – C. 012004.
- Lyubimova T. P., Rybkin K. A., Fattalov O. O., Kuchinskiy M. O., Kozlov M. V., & Kugaevskaya A. A. On the mechanism of selective fixation of bubbles under the action of ultrasound in NaCl and KCl solutions during degassing // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2021.
 T. 1809. №. 1. C. 012029.
- Lyubimova T. P., Rybkin K. A., Fattalov O. O., Filippov L. O. Dynamics of Vapor-Gas Bubbles in a Liquid Near Solid Surfaces with Different Properties // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – T. 581. – №. 1. – C. 012041.
- Rybkin K. A., Bratukhin Y. K., Lyubimova T. P., Fatallov O., Filippov L. O. Experimental study of formation and dynamics of cavitation bubbles and acoustic flows in NaCl, KCl water solutions // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2017. T. 879. №. 1. C. 012026.
- Lyubimova T. P., Maslova Y. M., Fattalov O. O. Dynamics of an ensemble of spherical particles under translational vibrations of linear polarisation // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – T. 879. – №. 1. – C. 012025
- Любимов Д. В., Любимова Т. П., Торсунова Е. С., Фатталов О. О. Динамика частиц в жидкости под действием вибраций // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. – 2012. – №. 4. – С. 122-125.

- Рыбкин К. А., Фатталов О. О., Любимова Т. П., Кугаевская А. А. Экспериментальное исследование динамики парогазовых пузырьков в жидких средах под действием ультразвука // Теория, эксперимент и новые технологии. – 2020. – с. 166.
- Кугаевская А. А., Любимова Т. П., Рыбкин К. А., Фатталов О. О., Козлов М. В. Экспериментальное исследование возникновения парогазовых пузырьков в воде и расстворах солей, под действием ультразвука // Пермские гидродинамические научные чтения. – 2020. – С. 253-256.
- Любимова Т. П., Фатталов О. О. Динамика двухфазных систем под действием горизонтальных вибраций линейной поляризации // Многофазные системы. 2020. Т. 15. №. 1-2. С. 60-60.
- Козлов М. В., Любимова Т. П., Рыбкин К. А., Фатталов О. О., Кугаевская А. А. О механизме селективного закрепления пузырьков под действием ультразвука в растворах NaCl и KCl при дегазации // Пермские гидродинамические научные чтения. – 2020. – С. 238-240.
- Любимова Т. П., Рыбкин К. А., Фатталов О. О., Филиппов, Л. О. Динамика парогазовых пузырьков в жидкости вблизи твердых поверхностей с различными свойствами // XXI Зимняя школа по механике сплошных сред. – 2019. – С. 183-183.
- Филиппова И. В., Филиппов Л. О., Любимова Т. П., Фатталов О. О. Интенсификация процесса флотационного разделения калийных солей с применением внешних воздействий // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения-2019). – 2019. – С. 195-198.
- Любимова Т. П., Рыбкин К. А., Фатталов О. О., Филиппов Л. О. Взаимодействие парогазовых пузырьков в растворах NaCl с твердыми поверхностями различной степени смачиваемости // XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. – 2019. – С. 1058-1060.
- Любимова Т. П., Фатталов О. О. Динамика твердых частиц, взвешенных в жидкости, под действием горизонтальных вибраций линейной поляризации // Неравновесные процессы в сплошных средах. – 2017. – С. 67-70.
- 18. Рыбкин К. А., Филлипов, Л. О., Любимова Т. П., Фатталов О. О. Экспериментальное исследование формирования и динамики кавитационных пузырьков в водных растворах солей NaCl и KCl под действием ультразвука // Всероссийская конференция молодых ученых-механиков. 2017. С. 101-101.

- Фатталов О. О., Маслова Ю. М., Любимова Т. П. Динамика ансамбля сферических частиц под действием поступательных вибраций линейной поляризации // Математическое моделирование в естественных науках. – 2016. – Т. 1. – С. 392-396.
- 20. Челомей В. Н. О возможности повышения устойчивости упругих систем при помощи вибраций // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. №. 3. С. 345-347.
- Челомей В. Н., Диментберга Ф. М., Колесникова К. С. Вибрации в технике. Колебания машин, конструкций и их элементов. Москва // Машиностроение. – 1980. – Т. 3. – С. 544.
- 22. Челомей В. Н. Вибрации в технике // М.: Машиностроение. 1981.
- Блехман Л. и др. Вибрационное взвешивание твердых тел в жидкости и сыпучей среде // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2013. – №. 2..
- Блехман И. И. и др. Нелинейные эффекты при истечении жидкости из вибрирующих сосудов
 // Доклады Академии наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение"
 Российская академия наук", 2003. Т. 391. №. 2. С. 185-188.
- 25. Блехман И. И. и др. «Аномальные» явления в жидкости при действии вибрации // Доклады академии наук. Механика. 2008. Т. 422. №. 4. С. 470-474.
- Челомей В. Н. Парадоксы в механике, вызываемые вибрациями // Доклады Академии наук.
 Российская академия наук, 1983. Т. 270. №. 1. С. 62-67.
- Кубенко В. Д. и др. Динамика упругогазожидкостных систем при вибрационных воздействиях. – Наукова думка, 1988.
- 28. Присняков В. Ф. и др. Тепломассообмен и вибрация. 2001.
- 29. Ламб Г. Гидродинамика. М.; Л.: Гостехиздат, 1947. 928 с.
- 30. Бетчелор Дж. Введение в динамику жидкости. М: Мир, 1973.760 с.
- 31. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М.:Наука, 1973.848 с.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. том VI. Гидродинамика // М: Наука. 1986.
- Блехман И. И., Бутенин Н. В., Ганиев Р. Ф., Горюнов В. И., Кобринский А. А., Кобринский Вибрации в технике. – 1979.
- Ганиев Р. Ф., Украинский Л. Е. Динамика частиц при воздействии вибраций. Наукова думка, 1975.
- 35. Ганиев Р.Ф., Кононенко В.О. Колебания твердых тел. М.: Наука, Физматгиз, 1976. 432
 с.

- Любимов Д. В., Любимова Т. П., Черепанов А. А. Динамика поверхностей раздела в вибрационных полях. – Физматлит, 2003.
- Ganiev R. F., Ukrainskiy L. E. Nonlinear Wave Mechanics and Technologies. Begell House, 2012.
- Любимов Д. В., Любимова Т. П., Черепанов А. А. О движении твердого тела в вибрирующей жидкости // Конвективные течения. Пермь: Перм. пед. ин-т. – 1987. – С. 61-71.
- Луговцов Б. А., Сенницкий В. Л. О движении тела в вибрирующей жидкости //Доклады Академии наук. – Российская академия наук, 1986. – Т. 289. – №. 2. – С. 314-317.
- 40. Заичкин Е. В., Любимов Д. В. Поведение взвешенного в жидкости тела в поле торсионных вибраций // Вибрационные эффекты в гидродинамике. Пермь. 2001. №. 2. С. 97-109.
- 41. Lyubimov D., Cherepanov A., Lyubimova T. Behavior of a drop (bubble) in a non-uniform pulsating flow // Advances in Space Research. 2002. T. 29. №. 4. C. 667-672.
- 42. Lyubimov D. V., Cherepanov A. A., Lyubimova T. P. The motion of solid body in a liquid under the influence of a vibrational field // Reviewed Proc. of the First Int. Symp. Hydromechanics and Heat/Mass Transfer in Microgravity, Gordon and Breach. – 1992. – C.247-251.
- 43. Lyubimov D. V., Cherepanov A. A., Lyubimova T. P., Roux B. Vibration influence on the dynamics of a two-phase system in weightlessness conditions // Le Journal de Physique IV. 2001.
 T. 11. №. PR6. C.83-90.
- 44. Lyubimova T., Lyubimov D., Shardin M. The interaction of rigid cylinders in a low Reynolds number pulsational flow // Microgravity Science and Technology. 2011. T. 23. №. 3. C. 305-309.
- 45. Klotsa D., Swift M. R., Bowley R. M., King P. J. Interaction of spheres in oscillatory fluid flows // Physical Review E. 2007. T. 76. №. 5. C. 056314.
- 46. Hassan, S., Lyubimova, T. P., Lyubimov, D. V., & Kawaji, M. (2006). Motion of a sphere suspended in a vibrating liquid-filled container.
- 47. Hassan, S., Kawaji, M., Lyubimova, T. P., & Lyubimov, D. V. (2006). The effects of vibrations on particle motion near a wall in a semi-infinite fluid cell.
- Ivanova A. A., Kozlov V. G., Kuzaev A. F. Vibrational lift force acting on a body in a fluid near a solid surface //Doklady Physics. Nauka/Interperiodica, 2005. T. 50. №. 6. C. 311-314.
- 49. Иванова А. А., Козлов В. Г., Щипицын В. Д. Подъемная сила, действующая на цилиндрическое тело в жидкости вблизи границы полости, совершающей поступательные колебания //Прикладная механика и техническая физика. – 2014. – Т. 55. – №. 5. – С. 55-64.

- 50. Kozlov V., Vlasova O. The repulsion of flat body from the wall of vibrating container filled with liquid //Microgravity Science and Technology. 2015. T. 27. №. 4. C. 297-303
- 51. Lyubimov D. V., Baydin A. Y., Lyubimova T. P. Particle dynamics in a fluid under high frequency vibrations of linear polarization // Microgravity Science and Technology. 2013. T. 25. №. 2. C. 121-126.
- Klotsa D., Swift M. R., Bowley R. M., King P. J. Chain formation of spheres in oscillatory fluid flows // Physical Review E. – 2009. – T. 79. – №. 2. – C. 021302.
- Voth G. A., Bigger B., Buckley M. R., Losert W., Brenner M. P., Stone H. A., Gollub J. P. Ordered clusters and dynamical states of particles in a vibrated fluid //Physical review letters. 2002. T. 88. №. 23. C. 234301.
- 54. Thomas C. C., Gollub J. P. Structures and chaotic fluctuations of granular clusters in a vibrated fluid layer // Physical Review E. – 2004. – T. 70. – №. 6. – C. 061305.
- Wunenburger R., Carrier V., Garrabos Y. Periodic order induced by horizontal vibrations in a twodimensional assembly of heavy beads in water //Physics of Fluids. – 2002. – T. 14. – №. 7. – C. 2350-2359.
- 56. Reis P. M., Mullin T. Granular segregation as a critical phenomenon // Physical review letters. –
 2002. T. 89. №. 24. C. 244301.
- 57. Mullin T. Mixing and de-mixing //Science. 2002. T. 295. №. 5561. C. 1851-1851.
- Reis P. M., Sykes T., Mullin T. Phases of granular segregation in a binary mixture // Physical Review E. – 2006. – T. 74. – №. 5. – C. 051306.
- Ashokkumar M., Mason T. J. Sonochemistry. Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. y On-Line. 2007.
- 60. Mason T. J. Advances in sonochemistry. Elsevier, 1996.
- Young F. R. Cavitation McGraw-Hill, London, 1989. 16 CE Brennen //Cavitation and Bubble Dynamics. – 1995.
- 62. Suslick K. S. Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects. VCH Publishers, 1988.
- Leeman S., Vaughan P. W., Price G. J. Current Trends in Sonochemistry //by GJ Price, The Royal Society of Chemistry. – 1992. – C. 26.
- 64. Yusof N. S. M., Ashokkumar M. Sonochemical synthesis of gold nanoparticles by using high intensity focused ultrasound // ChemPhysChem. – 2015. – T. 16. – №. 4. – C. 775-781.
- Muthukumaran S., Kentish S. E., Ashokkumar M. Application of ultrasound in membrane separation processes: a review // Reviews in chemical engineering. – 2006. – T. 22. – №. 3. – C. 155-194.

- Bremond N. et al. Controlled multibubble surface cavitation // Physical review letters. 2006. T.
 96. №. 22. C. 224501.
- Esrafili L. et al. Ultrasound and solvothermal synthesis of a new urea-based metal-organic framework as a precursor for fabrication of cadmium (II) oxide nanostructures // Inorganica Chimica Acta. – 2019. – T. 484. – C.386-393.
- Safarifard V., Morsali A. Facile preparation of nanocubes zinc-based metal-organic framework by an ultrasound-assisted synthesis method; precursor for the fabrication of zinc oxide octahedral nanostructures // Ultrasonics sonochemistry. – 2018. – T. 40. – C.921-928.
- Thangaraj P. et al. Ultrasound assisted synthesis of morphology tunable rGO: ZnO hybrid nanostructures and their optical and UV-A light driven photocatalysis // Journal of Luminescence.
 2017. T. 186. C.53-61.
- Zhu H., Cavalieri F., Ashokkumar M. Ultrasound-Assisted Synthesis of Cross-Linked Poly (ethylene glycol) Nanostructures with Hydrophobic Core and Hydrophilic Shell // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2018. – T. 219. – №. 23. – C. 1800353.
- Chakraborty J., Sarkar J., Kumar R., Madras G. Ultrasonic degradation of polybutadiene and isotactic polypropylene // Polymer Degradation and Stability. – 2004. – T. 85. – №. 1. – C. 555-558.
- 72. Harkal U. D., Gogate P. R., Pandit A. B., Shenoy M. A. Ultrasonic degradation of poly (vinyl alcohol) in aqueous solution // Ultrasonics sonochemistry. 2006. T. 13. №. 5. C. 423-428.
- Hu Y., Zhang Z., Yang C. Measurement of hydroxyl radical production in ultrasonic aqueous solutions by a novel chemiluminescence method // Ultrasonics sonochemistry. 2008. T. 15. No. 5. C. 665-672.
- 74. Yasuda K., Torii T., Yasui K., Iida Y., Tuziuti T., Nakamura M., Asakura Y. Enhancement of sonochemical reaction of terephthalate ion by superposition of ultrasonic fields of various frequencies // Ultrasonics sonochemistry. – 2007. – T. 14. – №. 6. – C. 699-704.
- 75. Asakura Y., Nishida T., Matsuoka T., Koda S. Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors // Ultrasonics Sonochemistry. 2008.
 T. 15. №. 3. C. 244-250.
- 76. Khanal S. K., Grewell D., Sung S., Van Leeuwen J. Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment: a review // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2007. T. 37. №. 4. C. 277-313.
- McKenzie T. G. et al. Ultrasound and sonochemistry for radical polymerization: sound synthesis // Chemistry–A European Journal. – 2019. – T. 25. – №. 21. – C. 5372-5388.

- Kauer M., Belova-Magri V., Cairós C., Schreier H. J., Mettin R. Visualization and optimization of cavitation activity at a solid surface in high frequency ultrasound fields // Ultrasonics sonochemistry. – 2017. – T. 34. – C.474-483.
- Jaschke M. et al. Surfactant aggregates at a metal surface //Langmuir. 1997. T. 13. №. 6. C. 1381-1384.
- Xiong H. M. et al. Sonochemical synthesis of highly luminescent zinc oxide nanoparticles doped with magnesium (II) // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – T. 48. – №. 15. – C. 2727-2731.
- Ozkan S. G. Effects of simultaneous ultrasonic treatment on flotation of hard coal slimes // Fuel. 2012. – T. 93. – C.576-580.
- 82. Shu K. et al. Effects of ultrasonic pre-treatment on the flotation of ilmenite and collector adsorption
 // Minerals Engineering. 2019. T. 137. C.124-132.
- Wu H. et al. Selective flotation and adsorption of ilmenite from titanaugite by a novel method: Ultrasonic treatment // Powder Technology. – 2020. – T. 363. – C.38-47.
- 84. Altun N. E., Hwang J. Y., Hicyilmaz C. Enhancement of flotation performance of oil shale cleaning by ultrasonic treatment // International Journal of Mineral Processing. 2009. T. 91. №. 1-2. C. 1-13.
- Zimmerman W. B., Tesar, V., Butler, S., Bandulasena, H. C. Microbubble generation // Recent patents on engineering. 2008. T. 2. №. 1. C. 1-8.
- Sarac B. E. et al. Cavitation bubble dynamics and sonochemiluminescence activity inside sonicated submerged flow tubes // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. – 2020. – T. 150. – C. 107872.
- Yusuf L., Symes M. D., Prentice P. Characterising the cavitation activity generated by an ultrasonic horn at varying tip-vibration amplitudes // Ultrasonics Sonochemistry. – 2021. – T. 70. – C. 105273.
- Goddard J. P., Malacria M., Ollivier C. (ed.). Activation Methods: Sonochemistry and High Pressure. – John Wiley & Sons, 2020.
- Giannakoudakis D. A., Łomot D., Colmenares J. C. When sonochemistry meets heterogeneous photocatalysis: designing a sonophotoreactor towards sustainable selective oxidation // Green Chemistry. – 2020. – T. 22. – №. 15. – C. 4896-4905.
- 90. Kerboua K., Hamdaoui O. Oxygen-argon acoustic cavitation bubble in a water-methanol mixture: Effects of medium composition on sonochemical activity // Ultrasonics sonochemistry. – 2020. – T. 61. – C. 104811.

- 91. Price G. J., Harris N. K., Stewart A. J. Direct observation of cavitation fields at 23 and 515 kHz // Ultrasonics sonochemistry. – 2010. – T. 17. – №. 1. – C. 30-33.
- 92. Naseri H. et al. Turbulence and cavitation suppression by quaternary ammonium salt additives //
 Scientific reports. 2018. T. 8. №. 1. C. 1-15.
- Firouzi M., Howes T., Nguyen A. V. A quantitative review of the transition salt concentration for inhibiting bubble coalescence // Advances in colloid and interface science. – 2015. – T. 222. – C.305-318.
- 94. Anandan S., Grieser F., Ashokkumar M. Sonochemical synthesis of Au– Ag core– shell bimetallic nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry C. 2008. T. 112. №. 39. C. 15102-15105.
- 95. Ashokkumar M., Mason T. J. Sonochemistry. Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. y On-Line. 2007.
- 96. Hu Y., Zhang Z., Yang C. Measurement of hydroxyl radical production in ultrasonic aqueous solutions by a novel chemiluminescence method // Ultrasonics sonochemistry. 2008. T. 15. No. 5. C. 665-672.
- Gungoren C. et al. Effect of ultrasound on bubble-particle interaction in quartz-amine flotation system // Ultrasonics sonochemistry. – 2019. – T. 52. – C.446-454.
- 98. Lee J., Kentish S., Ashokkumar M. Effect of surfactants on the rate of growth of an air bubble by rectified diffusion // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – T. 109. – №. 30. – C. 14595-14598.
- 99. Sammalkorpi M., Karttunen M., Haataja M. Ionic surfactant aggregates in saline solutions: sodium dodecyl sulfate (SDS) in the presence of excess sodium chloride (NaCl) or calcium chloride (CaCl2)
 // The Journal of Physical Chemistry B. 2009. T. 113. №. 17. C. 5863-5870.
- 100. Khanal S. K., Grewell D., Sung S., Van Leeuwen J. Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment: a review // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2007. T. 37. №. 4. C. 277-313.
- 101. Uddin M. H., Nanzai B., Okitsu K. Effects of Na₂SO₄ or NaCl on sonochemical degradation of phenolic compounds in an aqueous solution under Ar: Positive and negative effects induced by the presence of salts // Ultrasonics sonochemistry. – 2016. – T. 28. – C.144-149.
- 102. Shu K., Xu L., Wu H., Fang S., Wang Z., Xu Y., Zhang Z. Effects of ultrasonic pre-treatment on the flotation of ilmenite and collector adsorption // Minerals Engineering. – 2019. – T. 137. – C.124-132.
- 103. Wu H. et al. Selective flotation and adsorption of ilmenite from titanaugite by a novel method:
 Ultrasonic treatment // Powder Technology. 2020. T. 363. C.38-47.

- 104. Chen Y. et al. A review of effects and applications of ultrasound in mineral flotation // Ultrasonics sonochemistry. – 2020. – T. 60. – C. 104739.
- 105. Ghadyani A., Noaparast M., Shafaei Tonkaboni S. Z. A study on the effects of ultrasonic irradiation as pretreatment method on high-ash coal flotation and kinetics // International Journal of Coal Preparation and Utilization. – 2018. – T. 38. – №. 7. – C. 374-391.
- 106. Wang W. et al. Enrichment of residual carbon in entrained-flow gasification coal fine slag by ultrasonic flotation // Fuel. 2020. T. 278. C. 118195.
- 107. Chen Y. et al. A review of effects and applications of ultrasound in mineral flotation // Ultrasonics sonochemistry. – 2020. – T. 60. – C. 104739.
- 108. Hassanzadeh A. et al. An improvement on selective separation by applying ultrasound to rougher and re-cleaner stages of copper flotation // Minerals. 2020. T. 10. №. 7. C. 619.
- 109. Hossein E., Mohammad K. Effect of ultrasonic irradiation on particle size, reagents consumption, and feed ash content in coal flotation // International Journal of Coal Science & Technology. 2020.
 T. 7. №. 4. C. 787-795.
- Sprawls P. Ultrasound production and interactions //Ultrasound Production and Interactions Web site. – 1989.
- 111. Kleis S. J., Sanchez L. A. Dependence of speed of sound on salinity and temperature in concentrated NaCl solutions // Solar Energy. – 1990. – T. 45. – №. 4. – C. 201-206.
- 112. Zijlstra A. et al. Enhancing acoustic cavitation using artificial crevice bubbles // Ultrasonics. 2015.
 T. 56. C.512-523.
- 113. Ashokkumar M. The characterization of acoustic cavitation bubbles–an overview // Ultrasonics sonochemistry. 2011. T. 18. №. 4. C. 864-872.
- 114. Leong T., Ashokkumar M., Kentish S. The growth of bubbles in an acoustic field by rectified diffusion //Handbook of ultrasonics and sonochemistry. – 2016. – T. 10. – C.978-981.
- 115. Choi P. K., Deno S. High-speed observation of bubble dynamics influenced by surfactant molecules
 // The Journal of the Acoustical Society of America. 2012. T. 131. №. 4. C. 3385-3385.
- 116. Najafi A. S. et al. A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles //Journal of colloid and interface science. 2007. T. 308. №. 2. C. 344-350.
- 117. Ushikubo F. Y. et al. Zeta-potential of Micro-and/or Nano-bubbles in Water Produced by Some Kinds of Gases //IFAC Proceedings Volumes. – 2010. – T. 43. – №. 26. – C. 283-288.
- 118. Meegoda J. N., Aluthgun Hewage S., Batagoda J. H. Stability of nanobubbles // Environmental Engineering Science. – 2018. – T. 35. – №. 11. – C. 1216-1227.

- 119. Kobayashi D., Hayashida Y., Terasaka K. Agglomeration and coalescence behavior of microbubbles under ultrasonic irradiation // Kagaku Kogaku Ronbunshu. 2011. T. 37. №. 4. C. 291-295
- 120. Manglik R. M., Wasekar V. M., Zhang J. Dynamic and equilibrium surface tension of aqueous surfactant and polymeric solutions // Experimental thermal and fluid science. — 2001. — Vol. 25, no. 1-2. — P. 55–64
- 121. Pflieger R. et al. Influence of He and Ar flow rates and NaCl concentration on the size distribution of bubbles generated by power ultrasound // The Journal of Physical Chemistry B. 2015. T. 119. №. 39. C.12682-12688
- 122. Quinn J. J. et al. Critical coalescence concentration of inorganic salt solutions // Minerals Engineering. – 2014. – T. 58. – C.1-6
- 123. Alheshibri M. The effect of ultrasound on bulk and surface nanobubbles: a review of the current status // Ultrasonics Sonochemistry. – 2021. – C.105629
- 124. Firouzi M., Nguyen A. V. Critical salt concentration in bubble coalescence inhibition: effect of dissolved gases and hydrophobic attraction // Drainage and Stability of Foam Films during Bubble Coalescence in Aqueous Salt Solutions. – C.105.
- 125. Bournival G., Pugh R. J., Ata S. Examination of NaCl and MIBC as bubble coalescence inhibitor in relation to froth flotation // Minerals Engineering. – 2012. – T. 25. – №. 1. – C.47-53.
- 126. Fujasová-Zedníková M., Vobecká L., Vejrazka J. Effect of solid material and surfactant presence on interactions of bubbles with horizontal solid surface // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2010. – T. 88. – №. 4. – C.473-481
- 127. Li J. et al. Growth of bubbles on a solid surface in response to a pressure reduction // Langmuir. –
 2014. T. 30. №. 15. C.4223-4228.
- 128. Zednikova M. et al. Collision of Bubbles with Solid Surface in the Presence of Specific Surfactants
 // Minerals. 2021. T. 11. №. 5. C.442
- 129. Manica R., Klaseboer E., Chan D. Y. C. The hydrodynamics of bubble rise and impact with solid surfaces // Advances in colloid and interface science. – 2016. – T. 235. – C.214-232.
- 130. Yang L. et al. Visualized study on the interaction between single bubbles and curved solid surface in flotation separation process // Water science and technology. 2014. T. 70. №. 4. C.627-633.
- 131. Shi C. et al. Probing the hydrophobic interaction between air bubbles and partially hydrophobic surfaces using atomic force microscopy // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. T. 118. №. 43. C.25000-25008.

- 132. Shchukin D. G., Skorb E., Belova V., Moehwald H. Ultrasonic cavitation at solid surfaces // Advanced Materials. – 2011. – T. 23. – №. 17. – C.1922-1934.
- 133. Reuter F., Kaiser S. A. High-speed film-thickness measurements between a collapsing cavitation bubble and a solid surface with total internal reflection shadowmetry // Physics of Fluids. 2019.
 T. 31. №. 9. C.097108.
- 134. Kauer M., Belova-Magri V., Cairo's C., Schreier H.J., Mettin R. Visualization and optimization of cavitation activity at a solid surface in high frequency ultrasound fields // Ultrasonics sonochemistry. – 2017. – T. 34. – C.474-483.
- 135. Zhang Y., Xie X., Zhang Y., Du Zhang X.Y. Experimental study of influences of a particle on the collapsing dynamics of a laser-induced cavitation bubble near a solid wall // Experimental Thermal and Fluid Science. – 2019. – T. 105. – C.289-306.
- 136. Ghadyani A., Noaparast M., Shafaei Tonkaboni S. Z. A study on the effects of ultrasonic irradiation as pretreatment method on high-ash coal flotation and kinetics // International Journal of Coal Preparation and Utilization. – 2018. – T. 38. – №. 7. – C.374-391.
- 137. Mao Y., Xia W., Peng Y., Xie G. Ultrasonic-assisted flotation of fine coal: A review // Fuel Processing Technology. – 2019. – T. 195. – C.106150.
- 138. Wu H., Fang S., Shu K., Xu Y., Wang Z., Luo L., Yang J., Xu L. Selective flotation and adsorption of ilmenite from titanaugite by a novel method: Ultrasonic treatment // Powder Technology. – 2020. – T. 363. – C.38-47.
- 139. Wang W., Liu D., Tu Y., Jin L., Wang H. Enrichment of residual carbon in entrained-flow gasification coal fine slag by ultrasonic flotation // Fuel. – 2020. – T. 278. – C. 118195.
- 140. Tan K. A. et al. Development of an effective cleaning method for metallic parts using microbubbles
 // Journal of Cleaner Production. 2020. T. 261. C. 121076.
- 141. Xi X. et al. Collective bubble dynamics near a surface in a weak acoustic standing wave field // The Journal of the Acoustical Society of America. 2012. T. 132. №. 1. C.37-47.
- 142. Mettin R. et al. Acoustic bubbles: control and interaction with particles adhered to a solid substrate
 //Solid State Phenomena. Trans Tech Publications Ltd, 2013. T. 195. C.161-164.
- 143. Lyubimov D. V., Cherepanov A. A., Lyubimova T. P., Roux B. Interface orienting by vibration // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIB-Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy. – 1997. – T. 325. – №. 7. – C. 391-396.
- 144. Zimon A. D. Fluid adhesion and wetting // Chemistry. 1974. T. 413..
- 145. Kibar A. et al. Air bubble movement over and under hydrophobic surfaces in water // 8th International Conference on Multiphase Flow ICMF. 2013. №. 1. C. 1-5.

- 146. Hirose E., Mayama H., Miyauchi A. Does the aquatic invertebrate nipple array prevent bubble adhesion? An experiment-using nanopillar sheets //Biology letters. 2013. T. 9. №. 5. C. 20130552.
- 147. Ida M. Alternative interpretation of the sign reversal of secondary Bjerknes force acting between two pulsating gas bubbles //Physical Review E. 2003. T. 67. №. 5. C. 056617.
- 148. Yamakoshi Y. et al. Effects of Bjerknes forces on gas-filled microbubble trapping by ultrasonic waves // Japanese Journal of Applied Physics. 2001. T. 40. №. 5S. C. 3852.
- Laskowski J., Castro S. Flotation in concentrated electrolyte solutions // International Journal of Mineral Processing. – 2015. – Vol. 144. – P. 50-55.
- 150. Ozdemir O., Du H., Karakashev S. I., Nguyen A. V., Celik M. S., Mille, J. D. Understanding the role of ion interactions in soluble salt flotation with alkylammonium and alkylsulfate collectors // Advances in Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 163 (1). P. 1-22.
- 151. Ciceri D., Allanore A. Local Fertilizers to Achieve Food Self-Sufficiency in Africa // Science of the Total Environment. – 2019. – Vol. 648. – P. 669-680.
- 152. Titkov S. N., Mamedov A. I., Soloviev E. I. Enrichment of potash ores // EI-Nedra. 1982.
- 153. Fuerstenau D. W., Fuerstenau M. C. Ionic size in flotation collection of alkali halides // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. – 1956. – T. 205. – C.302-306.
- 154. Roman R. J., Fuerstenau M. C., Seidel D. C. Mechanism of soluble salt flotation // Transactions of the American Institute of Mining Engineers. – 1968. – Vol. 241. – P. 56-64.
- 155. Yalamanchili M. R., Kellar J. J., Miller J. D. Adsorption of collector colloids in the flotation of alkali halide particles // International Journal of Mineral Processing. – 1993. – Vol. 39. – P. 137.
- 156. Hancer M., Miller J. D. The flotation chemistry of potassium double salts: schoenite, kainite, and carnallite // Minerals Engineering. 2000. T. 13. №. 14-15. C. 1483-1493.
- 157. Hancer M., Celik M. S., Miller J. D. The significance of interfacial water structure in soluble salt flotation systems // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. T. 235. №. 1. C. 150-161.
- 158. Du H., Miller J. D. Interfacial water structure and surface charge of selected alkali chloride salt crystals in saturated solutions: a molecular dynamics modeling study // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 27. – C.10013-10022.
- 159. Ozdemir O., Çelik M. S., Nickolov Z. S., Miller J. D. Ozdemir O. Water structure and its influence on the flotation of carbonate and bicarbonate salts //Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – T. 314. – №. 2. – C. 545-551.

- 160. Strathdee G. G., Haryett C. R., Douglas C. A., Senior M. V., Mitchell J. Strathdee G. G. The processing of potash ore by PCS // Cim bulletin. 101 6th ave sw, ste 320, calgary ab tzp 3p4, Canada: canadian inst mining metallurgy petroleum, 1982. T. 75. №. 845. C.82-82.
- 161. Laskowski J.S. From amine molecules adsorption to amine precipitate transport by bubbles: A potash ore flotation mechanism // Minerals Engineering. 2013. Vol. 45. P. 170-179.
- 162. Arsentiev V. A., Leja J. Interaction of alkali halides with insoluble films of fatty amines and acids
 // Journal of Colloid and Interface Science. 1976. Vol. 5. P. 251-270.
- 163. Leja J. On the action of long chain amines in potash flotation // Potash Technology: Mining, Processing, Maintenance, Transportation, Occupational Health and Safety, Environment. – 1983. – C.623-629.
- 164. Alexandrovich H. M., Makhlyankin I. B. Adsorption and flotation properties of potassium chloride of various sizes // Report of the Academy of Sciences of the BSSR. 1971. Vol. 15. P. 2-4.
- 165. Aldrich C., Feng D. Effect of ultrasonic preconditioning of pulp on the flotation of sulphide ores // Minerals Engineering. – 1999. –Vol. 12 (6), – P. 701-707.
- 166. Ozkan S. G. Beneficiation of magnesite slime with ultrasonic treatment // Minerals Engineering. –
 2002. –Vol. 15 (1-2). P. 99-101.
- 167. Ozkan S. G., Kuyumcu H. Z. Investigation of mechanism of ultrasound on coal flotation // International Journal of Mineral Processing. – 2006. – Vol. 81 (3). – P. 201-203.
- 168. Özkan Ş. G. Kuyumcu H. Z. Design of a flotation cell equipped with ultrasound transducers to enhance coal flotation // Ultrasonics Sonochemistry. 2007. Vol. 14 (5). P. 639-645.
- 169. Filippov L. O., Samygin V., Severov V., Matinin A. Influence of ultrasonic treatment on the flotation of various contrasts degree ores in the machine of reactor-separator type // Tsvetnye Metally. – 2012. – Vol. 6. P. 15-23.
- 170. Filippov L. O., Matinin A. S., Samiguin V. D., Filippova I. V. Effect of ultrasound on flotation kinetics in the reactor-separator // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – Vol. 416. – 012016.
- 171. Filippov L. O., Royer J. J., Filippova I. V. Improvement of ore recovery efficiency in a flotation column cell using ultra-sonic enhanced bubbles // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 879. 012023.
- 172. Chen Y., Truong V. N. T., Bu X., Xie G. A review of effects and applications of ultrasound in mineral flotation // Ultrasonics Sonochemistry. – 2020. – Vol. 60. – 104739.
- 173. Loos M. Processing of polymer matrix composites containing CNTs, In: Carbon Nanotube Reinforced Composites. S.l.: Elsevier. – 2015, pp. 171-188.

- 174. Bandini P., Prestidge C. A., Ralston J. Colloidal iron oxide slime coatings and galena particle flotation // Minerals Engineering. – 2001. – Vol. 14 (5). – P. 487-497.
- 175. Cao Q., Cheng J., Feng Q., Wen S., Luo B. Surface cleaning and oxidative effects of ultrasonication on the flotation of oxidized pyrite // Powder Technology. – 2017. – Vol. 311. – P. 390-397.
- 176. Zhou Z. A., Zhenghe X., Finch J. A., Masliyah J. H., Chow R. S. On the role of cavitation in particle collection in flotation – A critical review // Minerals Engineering II. – 2009. – Vol. 22 (5). – P. 419-433.
- 177. Zhang H. X., Ma X. Y., Dong X. S., Wang Z. Z., Bai H. Enhanced desulfurizing flotation of high sulfur coal by sonoelectrochemical method // Fuel Processing Technology. 2012. Vol. 93 (1). P. 13-17.
- 178. Кондратьев С. А. Способ флотационного обогащения полезных ископаемых. 2005.
- 179. Shu K., Xu L., Wu H., Wang Z., Xu Y., Fang S. Influence of ultrasound pre-treatment on ilmenite surface chemical properties and collectors' adsorption behaviour // Ultrasonics Chemistry. 2019.
 Vol. 57. P. 98-107.
- Koh P., Schwarz M. CFD modelling of bubble-particleattachments in flotation cells // Minerals Engineering. – 2006. – Vol. 19. – P. 619–626.
- 181. Fornasiero D., Filippov L. O. Innovations in the flotation of fine and coarse particles // J. Phys. Conf. Ser. – 2017. – Vol. 879. – 012002.
- 182. Farrokhpay S., Filippov L., Fornasiero D. Flotation of Fine Particles: A Review // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2020. – P.1-11.
- 183. Miller J. D., Yalamanchili M. R., Kellar J. J. Surface charge of alkali halide particles as determined by Laser-Doppler electrophoresis // Langmuir. – 1992. – Vol. 8 (5). – P. 1464-1469.
- 184. Glembotskiy V. A. et al. Ultrazvuk v obogashchenii poleznykh iskopaemykh [Ultrasonic in mineral processing] // Alma-Ata: Nauka. 1974. C. 229.
- 185. Gaete-Garretón L. et al. Development of an ultrasonic high-pressure roller press // Chemical engineering science. 2003. T. 58. №. 19. C. 4317-4322.
- 186. Mead E. L., Sutherland R. G., Verrall R. E. The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases // Canadian Journal of Chemistry. – 1976. – Vol. 54 (7). – P. 1114-1120.
- 187. Koda K., Endo K., Kojima Y., Nomura H. Effect of power ultrasound on pH change in water waturated with air, oxygen, nitrogen, rgaon and mixtures // Kagaku Kogaku Ronbunshu. – 1999. – Vol. 25 (2). – P. 290-293.
- 188. Kang W. Z., Xun H. X., Kong X. H., Li M. M. Effects from changes in pulp nature after ultrasonic conditioning on high-sulfur coal flotation // Mining Science and Technology. 2009. Vol. 19 (4). P. 498-507.
- 189. Gungoren C., Ozdemir O., Ozkan S. G. Effects of temperature during ultrasonic conditioning in quartz-amine flotation // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2017. Vol. 53 (2). 687-698.
- 190. Vikulin P., Vikulina V. Influence of ultrasound on the concentration of hydrogen ions in water // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 869. – P.0420071.
- 191. Royer J. J., Monnin N., Pailot-Bonnetat N., Filippov L. O., Filippova I. V., Lyubimova T. P. Thermodynamics of ultra-sonic cavitation bubbles in flotation ore processes // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 879. – P.012024.
- 192. Gungoren C., Ozdemir O., Wang X., Ozkan S. G., Miller J. D. Effect of ultrasound on bubbleparticle interaction in quartz-amine flotation system // Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – Vol. 52. – P. 446-454.
- 193. Titkov S. Flotation of water-soluble mineral resources. International Journal of Mineral Processing.
 2004. –Vol. 74 (1-4). P. 107-113