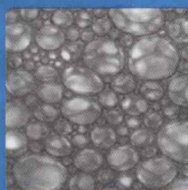
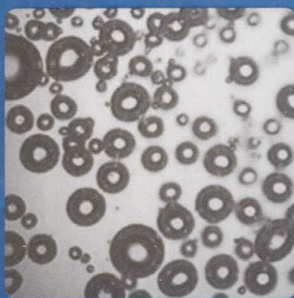
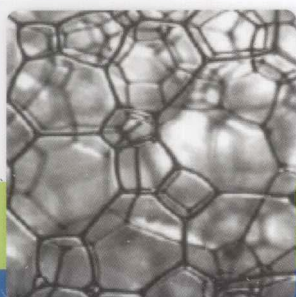


PAOMO RUZHUANGYE DE
WENDINGHUA JI QI YINGYONG

泡沫、乳状液的 稳定化及其应用

燕永利 著



化学工业出版社

013061108

0648.2
02

泡沫、乳状液的 稳定化及其应用

燕永利 著



化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1667970

0648.2

02

801120310

本书在介绍泡沫、乳状液基本原理的基础上,重点介绍了气/液、液/液界面微观结构对泡沫、乳状液分散体系的稳定作用机理研究,包括胶束、液晶、凝胶等对泡沫、乳状液的稳定作用;接着介绍了油-水-气三相复杂流体体系,泡沫、乳状液相互作用的机理研究;最后介绍了泡沫、乳状液体系在石油化工中的应用技术,主要包括泡沫、乳状液驱油,泡沫压裂,泡沫混排解堵,DNAPL 土壤修复及泡沫浮选等工艺技术研究。

希望借此专著的出版,能够对泡沫、乳状液体系的基础理论研究及其在石油化工中的应用提供有益的借鉴。本书可供石油、化学化工、胶体与界面化学等领域研究人员与技术人员、相关研究领域研究生等参考。

图书在版编目(CIP)数据

泡沫、乳状液的稳定化及其应用/燕永利著. —北京:化学工业出版社, 2013. 6

ISBN 978-7-122-17016-3

I. ①泡… II. ①燕… III. ①泡沫-稳定性-研究
②乳浊液-稳定性-研究 IV. ①O648. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 074880 号

责任编辑:宋林青
责任校对:边涛

文字编辑:刘志茹
装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张13½ 字数332千字 2013年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00 元

版权所有 违者必究

前言

泡沫、乳状液以其较小的粒径，较大的比表面积，良好的流动性，在食品加工、超声造影和医药传递、矿物分离、多孔材料制备、油气开采等领域有着广泛的应用，因而受到越来越多的重视。在上述工程应用过程中，泡沫/乳状液的稳定性起着制约性的重要作用。为了提高泡沫/乳状液的稳定性，利用表面活性剂、蛋白质、聚合物、纳米颗粒等自聚集形成纳米微结构以制得稳定泡沫/乳状液体系，可稳定储存数月甚至数年以上。可是，对于这些气/液、液/液分散体系，也称为复杂流体体系，其自身特点给测试、计算带来了困难，并且对其界面结构及稳定机理仍然没有完全了解与掌握。因此，开展这方面的研究仍然是物理化学学科的前沿领域。

本书是在作者多年的研究成果基础上，整理撰写而成。全书共分两大层次，即稳定化泡沫、乳状液的基础理论部分及其在油气开采中的应用技术，分五大部分介绍。第一部分分两章，第1章介绍当今泡沫、乳状液分散体系基础研究中存在的科学问题及研究热点。第2章介绍泡沫、乳状液的基本原理，主要包括气/液、液/液界面微观结构，稳定性机理。第二部分介绍气泡界面自聚集体的结构，从而实现泡沫体系稳定化的机理。共分五章，分别包括胶束、液晶、凝胶、液晶凝胶对泡沫的稳定作用，包括界面胶体聚集体的微结构与稳定性之间的关联。第三部分介绍胶质液体泡沫（高内相乳状液）的界面结构与稳定机理。共四章，包括胶质液体泡沫的形成、微观结构、稳定性及其流变性。第四部分介绍泡沫、乳状液共存的复杂体系，以及二者的相互作用。主要包括乳状液泡沫体系的微观结构、稳定性及流动性；原油对水相泡沫的稳定作用影响机制。第五部分介绍泡沫、乳状液体系在石油化工中的应用技术。主要包括泡沫、乳状液驱油、泡沫压裂、泡沫混排解堵、DNAPL土壤修复及泡沫浮选等工艺，详细介绍了每种工艺的特点、原理、现场施工流程。

有关泡沫、乳状液理论的书籍，在国外相对较多，更多地集中在该体系的基本原理及应用介绍。国内有关这方面的书籍或专著少之又少，仅有梁文平教授撰写的《乳状液科学与技术基础》一书。笔者十余年来坚持泡沫、乳状液体系的基础理论研究，特别是对这两种分散体系的微观结构、稳定性机理及稳定化取得了一些新的认识，从而实现对气/液、液/液分散体系稳定性的可控性。希望借此专著的出版，能够对泡沫、乳状液体系的基础理论研究及其在石油化工中的应用提供有益的借鉴。

本书的研究工作得到国家自然科学基金委〔原油对水相泡沫的稳定作用机理研究，国家自然科学基金（No. 21073140）〕，陕西省教育厅〔原油对水相泡沫的稳定作用机理研究，陕西省

教育厅自然科学研究计划 (No. 2010JK789); 胶质液体泡沫治理地下 DNAPLs 污染的修复技术及机理研究, 陕西省教育厅自然科学研究计划 (No. 07JK367)], 中国博士后科学基金 [胶质液体泡沫 (CLA) 治理地下土壤重质非水相流体 (DNAPLs) 污染的修复技术及其机理研究, 中国博士后科学基金一等资助 (No. 20060400299)], 西安石油大学博士启动基金 (胶质液体泡沫的微观结构, 稳定性和流变性研究), 长庆油田分公司采气二厂 (非水相泡沫的研究及在天然气开采过程中的应用, 长庆油田采气二厂横向项目) 等单位的纵向或横向项目经费支持, 作者在此表示感谢。

作者还要特别感谢母校西安交通大学, 本书的一部分工作也是在那个阶段 (博士和博士后工作) 完成的, 那是一个辛勤但美妙、愉快且终生难忘的人生时段。

本书在撰写过程中, 参阅了国内外众多泡沫、乳状液研究的专著和文献, 在此仅向这些专著和文献的作者表示感谢。同时, 化学工业出版社给予了大力支持和帮助, 在此表示诚挚的谢意和敬意。

泡沫、乳状液属于典型的复杂流体, 涉及多学科交叉, 书中不足之处在所难免, 恳请读者多提宝贵意见。

燕永利

2012 年 12 月 20 日于西安

目 录

第一部分 绪 论 / 1

◆ 第 1 章 泡沫、乳状液是物理化学研究领域的前沿科学	2
1.1 泡沫、乳状液的特性	2
1.2 泡沫、乳状液的应用领域	3
1.3 泡沫、乳状液具有相似性	3
1.4 泡沫、乳状液体系的研究现状	4
参考文献	6
◆ 第 2 章 泡沫、乳状液的基本原理	7
2.1 泡沫、乳状液的结构特征	7
2.2 泡沫、乳状液的稳定性	8
2.2.1 泡沫排液	8
2.2.2 液膜破裂	9
2.2.3 气体扩散	10
参考文献	11

第二部分 稳定化泡沫界面微观结构与稳定性 / 13

◆ 第 3 章 泡沫气/液界面微观形貌的形成与稳定性机理	14
3.1 稳定气泡界面微观形貌的形成机理	14
3.1.1 多边形形貌	15
3.1.2 菜豆形、雪花形及网状形貌	16
3.1.3 峰谷形貌	17
3.2 前景与展望	17
参考文献	18
◆ 第 4 章 泡沫的排液动力学	19
4.1 液态泡沫排液	19

4.1.1 排液行为及实验技术	19
4.1.2 排液理论	20
4.2 排液动力学	21
4.2.1 实验部分	21
4.2.2 结果与讨论	22
4.2.3 结论	28
参考文献	28

◆ 第5章 液晶对泡沫的稳定作用 30

5.1 实验部分	31
5.1.1 试剂与仪器	31
5.1.2 实验过程	31
5.2 结果与讨论	31
5.2.1 微泡沫稳定性	31
5.2.2 $C_{12}EO_n$ 非离子表面活性剂水溶液相态结构	32
5.2.3 微泡沫微观结构	33
5.2.4 微泡沫流变性	34
5.3 结论	36
参考文献	36

◆ 第6章 凝胶对泡沫的稳定作用 38

6.1 实验部分	39
6.1.1 主要试剂与仪器	39
6.1.2 实验过程	39
6.1.3 表征方法	39
6.2 结果与讨论	40
6.2.1 硅酸溶胶的制备	40
6.2.2 硅酸凝胶泡沫的特性	41
6.3 结论	42
参考文献	43

◆ 第7章 液晶凝胶对泡沫的稳定作用 44

7.1 实验部分	44
7.1.1 试剂与仪器	44
7.1.2 实验过程	45
7.2 结果与讨论	46
7.2.1 微泡沫特性	46
7.2.2 表面活性剂溶液相态结构	46

7.2.3 微泡沫微观结构	50
7.2.4 微泡沫流变性	51
7.2.5 层状液晶凝胶的稳泡机理	52
7.3 结论	54
参考文献	54

第三部分 胶质液体泡沫 (CLA) 微观结构与稳定性 / 57

◆ 第 8 章 胶质液体泡沫的形成机理	58
8.1 胶质液体泡沫 (CLA) 的制备	58
8.2 胶质液体泡沫 (CLA) 的形成机理	60
8.2.1 实验部分	60
8.2.2 结果与讨论	61
8.2.3 小结	65
参考文献	65
◆ 第 9 章 胶质液体泡沫的微观结构	67
9.1 胶质液体泡沫 (CLA) 宏观结构表征	68
9.1.1 实验部分	69
9.1.2 结果与讨论	69
9.1.3 小结	71
9.2 胶质液体泡沫 (CLA) 的冷冻蚀刻电镜 (FF-TEM) 研究	72
9.2.1 实验部分	73
9.2.2 结果与讨论	74
9.2.3 小结	82
9.3 ATR-FTIR 和 DSC 研究胶质液体泡沫 (CLA) 的微观结构	82
9.3.1 实验部分	83
9.3.2 结果与讨论	83
9.3.3 小结	88
9.4 胶质液体泡沫 (CLA) 的结构模型	88
参考文献	88
◆ 第 10 章 胶质液体泡沫的稳定动力学及其稳定性机理	94
10.1 实验部分	95
10.2 结果与讨论	96
10.3 小结	98
参考文献	99

◆ 第 11 章 胶质液体泡沫的流变特性	101
11.1 实验部分	102
11.2 结果与讨论	103
11.3 小结	114
参考文献	114

第四部分 泡沫与乳状液共存的复杂流体体系 / 117

◆ 第 12 章 原油对水相泡沫稳定作用机理	118
12.1 原油对泡沫稳定性的影响及相关理论	118
12.1.1 原油在水相泡沫中的存在构型	118
12.1.2 假乳状液膜的结构与稳定性	121
12.2 原油对泡沫的消泡机理	125
12.3 小结	131
参考文献	132
◆ 第 13 章 乳状液泡沫的微观结构与稳定性	136
13.1 原油对水相泡沫制备的影响	136
13.1.1 发泡性能	136
13.1.2 油水气三相泡沫的微观形貌	141
13.1.3 油水气三相泡沫流变性	142
13.1.4 小结	142
13.2 轻质油对水相泡沫制备的影响	143
13.2.1 发泡性能	143
13.2.2 显微观察照片	148
13.2.3 流变性测试	149
13.2.4 小结	150
13.3 油水气三相泡沫界面结构	150
13.3.1 显微镜观察	150
13.3.2 发泡机理	152
13.3.3 FF-TEM 观察	155
13.4 油水气三相泡沫排液动力学	156
13.4.1 煤油对表面活性剂溶液发泡量的影响	156
13.4.2 煤油对泡沫排液行为的影响	156
13.4.3 排液机理	161
13.4.4 小结	161
13.5 结论	162

参考文献	162
------------	-----

第五部分 泡沫、乳状液在石油化工中的应用技术 / 163

◆ 第 14 章 泡沫、乳状液在石油化工中的应用技术	164
14.1 泡沫的结构及其稳定性	164
14.2 泡沫在地层多孔介质中的破裂及渗流特性	164
14.3 泡沫的应用	166
14.4 乳状液在油气开采中的应用	168
14.5 胶质气体/液体泡沫在生物化工分离和材料工程中的应用	170
14.5.1 预分散溶剂萃取技术 (PDSE)	170
14.5.2 多孔材料的制备	173
参考文献	173
◆ 第 15 章 胶质液体泡沫治理地下土壤重质非水相流体污染的修复技术	176
15.1 含水层修复	177
15.1.1 含水层污染及其修复技术	177
15.1.2 密度调节技术	179
15.2 重质非水相流体在土壤中的吸附状态	180
15.2.1 实验部分	181
15.2.2 结果与讨论	183
15.2.3 小结	186
15.3 电解质溶液破乳胶质液体泡沫	186
15.3.1 实验部分	187
15.3.2 结果与讨论	187
15.3.3 小结	191
15.4 胶质液体泡沫对重质非水相流体密度调节	192
15.4.1 实验部分	192
15.4.2 结果与讨论	195
15.4.3 小结	201
15.5 展望	201
参考文献	201

◆ 第一部分 ◆

绪 论

第 1 章 泡沫、乳状液是物理化学研究领域的前沿科学 /2

第 2 章 泡沫、乳状液的基本原理 /7

第 1 章

泡沫、乳状液是物理化学研究领域的前沿科学

1.1 泡沫、乳状液的特性

在纷繁复杂的软物质世界里，泡沫是人们日常生活中最为常见的，却又很难理解和掌握的物质体系。比如几乎完全由空气组成的泡沫，既能像固体一样发生弹性形变，又能像流体一样发生流动，这也正是丰富的软物质科学的研究内容之一。液态泡沫由大量气泡堆积在微量表面活性剂溶液中形成，是典型的非平衡复杂系统^[1]。图 1-1 是处于亚稳态的液态泡沫照片。可以看出，泡沫内的气泡间缝隙形成了微量液体流动的通道网络。在上部，泡沫内的液体大部分都流失掉了，气泡相互挤压，被很薄的液膜分开，基本上呈多面体，此时液体体积

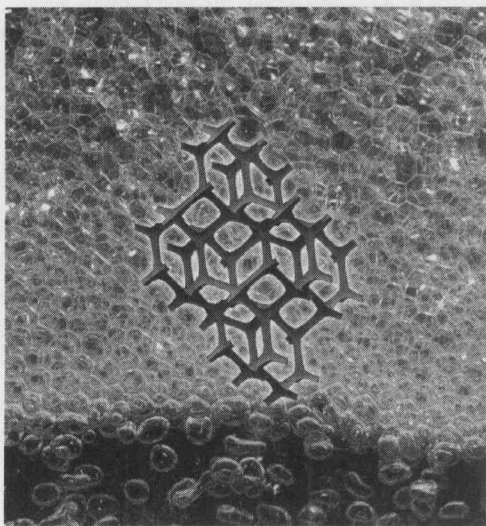


图 1-1 液态泡沫及其基本结构^[1]



图 1-2 微流控技术制备的微泡沫^[2]

分率小于1%，称为干泡沫；而在底部，泡沫内液体分率较高，气泡接近圆球形，此时 $\varphi \approx 36\%$ ，称为临界液体分率，泡沫结构和力学特性在该临界分率发生突变，因此在泡沫物理的研究中极其重要。

液态泡沫中的气泡大小从100nm到1cm不等，不同的制备泡沫方式得到的气泡平均直径不同。比如在气速很低的情况下，通过喷嘴向液体里通气可以得到气泡大小比较均一的泡沫；或通过多孔塞往液体中吹气生成泡沫，这两种方法得到的泡沫较适合进行实验研究。另外，过饱和溶液中的气泡成核过程或者摇晃瓶中的液体等方法也能产生泡沫。最近几年，利用微流控技术制备颗粒均一的纳米气泡或乳状液得到很好的发展，已有相关综述报道(见图1-2)^[2]。

1.2 泡沫、乳状液的应用领域

液态泡沫广泛应用在洗涤剂、化妆品、食品（如面包）、灭火、石油开采以及物理和化学的分离技术中，如图1-3所示；在一些涉及液体混合和多组份液体的搅动过程中，泡沫的存在会影响工业过程的效率和速度，因此泡沫结构稳定性的控制具有明确的应用价值和理论研究意义^[3]，具体来说就是研究液体分率、气泡结构、气泡和微量溶液界面上的物化特性对泡沫结构的影响。



图 1-3 泡沫、乳状液的应用实例

1.3 泡沫、乳状液具有相似性

乳状液是由两种（或两种以上）互不相溶（或微量互溶）的液体组成的，其中一种液体以极小液滴的形式分散于另一种液体中，形成具有一定稳定性的非均相体系。乳状液总有一

相是水（或水溶液），简称水相，另一相是与水不相溶的有机液体，简称油相。外相为水、内相为油的乳状液称为水包油型乳状液，用“O/W”来表示；外相为油、内相为水的乳状液称为油包水型乳状液，用“W/O”来表示；当分散相的水滴中含有油，或分散相的油滴中含有水时称为复合乳状液（亦称多重乳状液）。

泡沫是气/液分散体系，而乳状液是液/液分散体系，二者在微观结构、稳定性机理和流变特性等方面具有许多的共同点或相似性^[4]。

1.4 泡沫、乳状液体系的研究现状

尽管我们对这样的分散体系司空见惯，但对其内在更深层次的基础理论研究却受到很大的阻碍，有关泡沫、乳状液的微观结构、稳定性及流变性专著在欧洲相继有专著出版。见表 1-1 所示。

表 1-1 泡沫、乳状液专著出版情况

书 名	作 者	出版商	出版时间
泡沫			
Foams	Jacob J. Bikerman	Springer-Verlag	1973
Foams and Biliquid Foams-Aphrons	Felix Sebba	John Wiley & Sons	1987
Foams, Physics, Chemistry and Structure	A. H. Wilson	Springer-Verlag	1989
Foams, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry	Laurier L. Schramm	ACS	1994
Foams: Theory, Measurements, and Applications	Robert K. Prud'homme	Marcel Dekker Inc	1996
Foams and Foam Films	Dotchi Exerowa, Pyotr M. Kruglyakov	Elsevier	1998
The Physics of Foams	Denis Weaire, Stefan Hutzler	Oxford University Press	1999
Emulsions, Foams, and Suspensions; Fundamentals and Applications	Laurier L. Schramm	Wiley-Blackwell	2005
Foam Engineering	Paul Stevenson	Wiley-Blackwell	2012
乳状液			
Emulsions; Theory and Practice	Paul Becher	ACS	1965
Emulsions; Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry	Laurier L. Schramm	ACS	1992
Food Emulsions	Stig E. Friberg, Kåre Larsson, Johan Sjöblom	Marcel Dekker Inc.	1997
Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology	Johan Sjöblom,	Marcel Dekker Inc.	2001
Emulsions and Emulsion Stability	Johan Sjöblom	Taylor & Francis	2006
Emulsion Science; Basic Principles	Fernando Leal-Calderon, Véronique Schmitt, Jérôme Bibette	Springer	2007
乳状液科学与技术基础	梁文平	科学出版社	2002

所出版的专著涵盖了泡沫、乳状液分散体系的基础理论，包括物理、化学、结构及其在工程中的应用。但是，现有的理论成果尚不够完整，还需从不同侧面、多层次做大量的研究工作，因此可以说，泡沫、乳状液的基础理论研究仍然是物理化学学科的前沿领域（见图 1-4）^[5,6]。

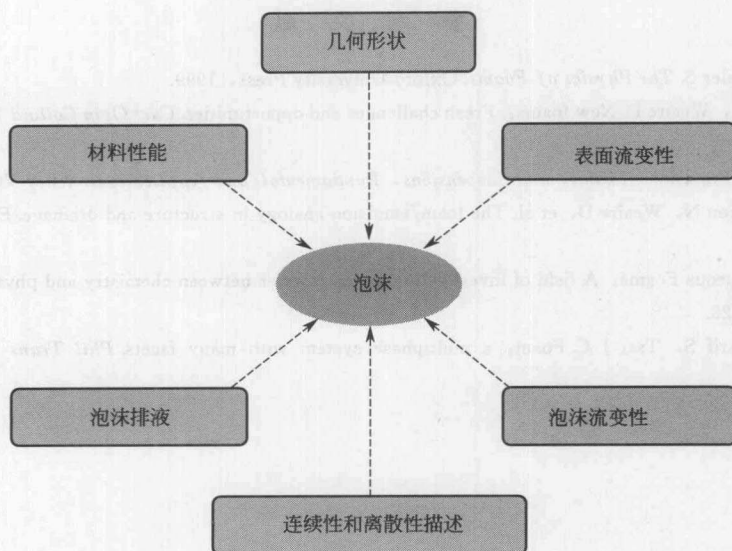


图 1-4 泡沫复杂流体的多个方面^[6]

自 1970 年后，泡沫动力学的研究逐渐被重视起来。一方面受益于相关学科的发展，比如流体力学、微观显像技术和计算技术，另一方面是材料科学和工业生产的驱动，比如航空航天材料需要轻质、高强度的泡沫材料，而泡沫材料内部结构均匀是尤为关键的，同时在工业生产，无论是消除泡沫（比如化工中）还是保留泡沫（比如泡沫灭火剂），泡沫稳定性的控制是关键，这样就大大促进了泡沫动力学的研究。

泡沫动力学的研究主要涉及排液（foam drainage）、粗化（bubble coarsening）、液膜破裂（film rupture）和流变性能（foam rheology）等方面，每个方面都很艰难。液态泡沫是一个非平衡系统，表现为它的结构随着时间发生演化，一般涉及三个机制：①重力作用下气泡间的液体渗出，使得气泡与液体分离，称为泡沫排液；②气泡间液膜的破裂造成相邻气泡合并，称为液膜破裂；③分子通过液膜从内部高压力的气泡中向相邻低压力的大气泡扩散所造成的气泡合并，称为气泡粗化。在以上三个非平衡机制中，气体扩散过程比较缓慢，液膜破裂可以采用合适的表面活性剂予以消除，重力驱使的泡沫排液则不可避免，直接影响泡沫稳定性，因而泡沫排液的调控具有明确的应用价值和理论意义。这三个机制又相互关联：当排液发生时，液膜内微量液体的流动会影响气泡间的气体扩散，同时液膜破裂和气体扩散过程导致气泡平均直径增加，又会加快微量液体排液。这三种机制相互关联，使得液态泡沫呈现出随时间不断变化的非平衡特性。目前，人们对于这些影响泡沫稳定性的机制没有完全了解。

泡沫动力学的研究是我们力攻的堡垒。泡沫流变特性和排液的研究是目前和今后很长一段时间内的研究热点，加强泡沫排液机制的理论和实验研究将是我们追赶国际水平的一个很好的切入点。

① 利用多尺度方法，在整个泡沫对应的宏观尺度检测液体排液，验证和改进现有的理论；

② 在多气泡的介观尺度（因为泡沫中的拓扑变化主要发生在局部）观测泡沫中微流动引起的气泡协调变形，甚至拓扑变化；

③ 在单气泡微观尺度分析排液时柏拉图通道和交汇点的位移；

④ 探索非常规重力环境下的泡沫体系的结构和力学特性演变等方面。

参 考 文 献

- [1] Weaire D, Hutzler S. *The Physics of Foams*. Oxford University Press, 1999.
- [2] Vignes-Adler M, Weaire D. New foams: Fresh challenges and opportunities. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2008, 13, 141-149.
- [3] Schramm L L, Emulsions. *Foams, and Suspensions, Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, 2005.
- [4] Hutzler S, Péron N, Weaire D, et al. The foam/emulsion analogy in structure and drainage. *Eur Phys J E*, 2004, 14, 381-386.
- [5] Langevin D. Aqueous Foams: A field of investigation at the frontier between chemistry and physics. *ChemPhysChem*, 2008, 9, 510-522.
- [6] Hilgenfeld S, Arif S, Tsai J C. Foam: a multiphase system with many facets. *Phil Trans R Soc*, 2008, 366, 2145-2159.

第 2 章

泡沫、乳状液的基本原理

2.1 泡沫、乳状液的结构特征

液态泡沫内部是高度组织化的，并且具有多尺度结构特征。目前对微观尺度的表面活性剂和溶体性质对气/液界面的影响比较清晰，而对介观尺度的气泡动态行为知之甚少，比如如何定量描述外界作用（如剪切力或压差力）与内在表面张力相协调控制的气泡运动和变形，又如何把这些信息与宏观尺度的泡沫流变特性、平均结构特征（如液体分率、气泡大小及其分布等）有机地联系起来，这些问题正是泡沫物理学研究的重点（见图 2-1）^[1]。

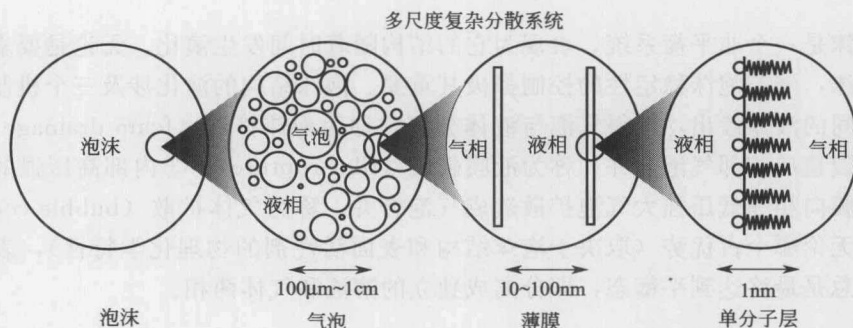


图 2-1 液态泡沫的多尺度结构及泡沫物理化学研究范畴

在实验可以测量的时间尺度内，稳定的液态泡沫既不是固体、液体，又不是气体，而是典型的软凝聚态物质^[2~4]，或许是最简单的软物质，因为泡沫内基本单元——气泡的惯性可以忽略；气泡间的作用力仅仅存在于法向，没有切向力，这一点与颗粒物质、乳浊液和固体颗粒悬浮液等不同。若对泡沫施加小的剪切外力，它像固体一样发生弹性形变；随着剪切力的增加，泡沫却像流体一样能够流动并随意变形；适当减小压强或提高温度，泡沫体积像气体一样线性膨胀，反之亦然。因此液态泡沫的性质复杂而独特。

液态泡沫看似杂乱无章，而事实上具有相当规则的结构（见图 2-2），遵循 Plateau 平衡条件，首先，有（而且只有）4 个气泡形成一组相互作用的基本单元（气泡大小为 100nm~1cm）。这 4 个气泡共用一个交汇点（vertex, junction 或 node），其中每三个气泡围成一个