

浮选理论现状 与远景

[苏] B. Д. 萨梅金 等著

刘恩鸿 译

张宏福 校

冶金工业出版社

浮选理论现状与远景

〔苏〕B.Д. 萨梅金 等著

刘 恩 鸿 译

张 宏 福 校

冶 金 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书是根据苏联科学出版社1979年出版的«Современное состояние и перспективы развития теории и флотации»一书翻译的。

本书是论文集。书中反映了在浮选理论领域运用固体物理、物理化学、胶体化学和放射化学、电化学、流体动力学等基本学科的成就的现代趋势；指出了药剂与矿物相互作用的机理、矿物的半导体性质和电化学性质的作用；并探讨了选择药剂的科学基础。列举了在不同尺寸下研究矿粒与气泡碰撞条件的资料和在形成矿粒-气泡集体时流体动力学因素影响的资料。分析了粗粒浮选（特别是泡沫分选和附着分选以及沸腾层浮选）的特点与离子浮选的基本规律。提出了对浮选系统引入物理的、物理化学的、电化学的、电磁的和辐射的作用下，提高浮选效率与最佳化的理论前提。

本书适用于选矿和水冶企业的研究人员有实践经验的工作者。

浮选理论现状与远景

(苏)B.И.萨梅金 等著

刘 恩 鸿 译

张 宏 福 校

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 10.1/8 字数 286 千字

1984年3月第一版 1984年11月第一次印刷

印数 00,001~6,000册

统一书号: 15062·4009 定价1.30元

前 言

在解决矿物原料综合处理和环境保护的问题中，用物理化学方法从矿石和工业溶液中回收有价成分的工艺过程，得到了广泛的发展（见《苏联1976~1980年国民经济发展的基本方针》）。

浮选是在有用矿物选矿中应用最广的物理化学方法之一。但是，尽管在制定合理的选矿工艺流程方面和在寻求最佳的药剂制度方面取得了很多的成就，而浮选方法的潜力却远未能全部挖掘出来。这是由于药剂制度和其他浮选参数的选择，在很大程度上还带有凭经验的性质。在选厂浮选矿浆条件下，在相界面上发生的吸附现象和表面化学现象异常复杂性，要求用特别的实验方法来确定浮选过程的规律性。

目前，改善并强化选别有用矿物的浮选方法，是利用各种基本学科的最新成就，首先是固体物理学、物理化学、胶体化学和放射化学、电化学和流体动力学。

在本论文集中，反映了创立浮选过程定量理论方面的现代趋势，考虑到了在固-液-气界面上进行化学反应的特性，包括矿物粒子的力能状态、多分散性的浮选矿浆水相的结构性质与物理化学性质。

对于巯基药剂和羟基药剂与硫化物和氧化物的作用机理、极性药剂在浮选煤中的作用机理、矿物的半导体性质和电化学性质以及液相的氧化-还原电位值对吸附层组成和性质的影响、对选用药剂-疏水剂的科学基础、对于从现代配位化学角度预示捕收剂与矿物晶格化学键合的形式等方面，均给予很大的重视。对广泛的实验资料的分析证明，离子型捕收剂的官能团与矿物相互作用的特性，取决于固体表面层的性质和力能状态。

有一单独的篇章反映了有关浮选的物理原理和化学原理的材料。在该篇章中，研究了矿粒与气泡在不同尺寸比例条件下的碰

撞机理，研究了流体动力学因素、楔入压及其分量在形成矿粒-气泡集合体时的影响。分析了粗粒浮选（特别是泡沫分选和附着分选以及沸腾层浮选）的特点，还分析了离子浮选的基本规律。研究了用于分离溶液成分的浮选过程的命名问题。

文集的最后部分提出了对浮选系统运用物理的、物理化学的、电化学的、电磁力的和辐射的作用来提高浮选过程效率和最佳化的理论前提。正在发展的理论概念，不仅能够解释而且可以预见在工业浮选的具体条件下，使用各种强化方法的可能范围。

本文集中所阐述的材料，无疑会对浮选方面的专家们有着很大的学术意义，可反映出国民经济浮选领域中的最新成就，并有助于确定出浮选过程理论发展的基本远景和提出在工业现实的条件下进一步完善浮选过程。

B. A. 羌图里亚

目 录

前言

第一部分 浮选过程的理论基础	1
一、B. Д. 萨梅金：浮选时气泡矿化基本行为的物理原理	1
二、B. И. 麦利克-盖卡京：泡沫浮选古典理论概念的缺陷	25
三、H. B. 马特文科：决定浮选综合体生成和随后平衡的接触角	44
四、B. A. 羌图里亚：在浮选过程中矿物的半导体性质和电化学性质的作用	53
五、A. Д. 库巴列夫、M. Я. 雷斯金、C. И. 米特罗凡诺夫、Ю. Г. 库利亚谢夫：在丁基黄原酸钾溶液中方铅矿和黄铜矿的极化对润湿接触角大小的影响	66
六、B. A. 格列姆鲍茨基：论在研究矿物与捕收剂相互作用方面浮选理论的几个迫切任务	71
七、M. M. 索罗金：离子型捕收剂官能团的性质对捕收剂与矿物表面相互作用特性的影响	77
八、П. M. 索洛仁金、H. И. 卡皮查、Ю. И. 科马罗夫、Ф. A. 斯温格列尔、M. C. 基尔切娃：关于在硫化矿物浮选过程中浮选药剂组合作用问题	93
九、C. И. 波立金、Э. B. 阿达莫夫、A. B. 库尔科夫：研究和制定从复杂组成的矿泥中浮选回收锡石的工艺	107
十、M. A. 爱格列斯：论浮选理论发展的几个方向	117
十一、Ю. B. 鲁宾斯金：浮选过程的动力学原理	120
第二部分 浮选理论的新方向	136
十二、Л. A. 阿尔塔莫诺娃、O. C. 包格丹诺夫、M. Ф. 叶缅利扬诺夫、A. C. 依戈申、И. И. 马克西莫夫、A. K. 波得涅克、B. И. 里利鲍依：研究浮选化学原理和物理原理方面的几个新方向	136
十三、A. M. 戈利曼：离子浮选的理论问题	151

十四、B. A. 马林诺夫斯基：粘附分选	177
十五、B. И. 麦利克-盖卡金、M. H. 兹洛宾、B. П. 库拉根、 H. П. 叶缅利扬诺夫：论泡沫分选机理的现代概念	188
十六、C. C. 沙赫马托夫：论矿浆紊流对浮选综合体完整性的影响	191
十七、Ю. B. 里亚鲍夫、H. Ф. 麦赛里亚科夫：粗粒浮选的现代方向	197
第三部分 完善和强化浮选过程的方法	208
十八、A. A. 阿勃拉莫夫：浮选过程的最佳化和强化的理论前提	208
✓十九、C. B. 列奥诺夫：硫化物浮选时的氧化-还原过程	226
二十、И. A. 卡科夫斯基、A. B. 马克西莫夫、Л. B. 沙布罗娃：论黄铁矿浮选的几个特点	234
二十一、H. И. 叶利谢耶夫、Г. М. 雅申娜、Ф. Ф. 鲍里斯科夫、 H. П. 沃罗比耶娃、A. B. 阿维尔布赫、B. A. 羌图里亚： p-型和n-型黄铁矿浮选行为的特点	240
二十二、B. И. 克拉辛：水系的结构及其对浮选理论与实践的可能贡献	247
二十三、A. M. 戈利曼：溶解物质浮选（吸附与粘附-气泡）法分离和富集的合理名称	261
✓二十四、H. C. 伏拉索娃：关于浮选煤时极性药剂的作用机理问题	273
二十五、Л. Д. 拉托贝利斯卡娅、B. M. 马斯连尼科夫、 H. H. 布舒耶夫、P. H. 莫依谢耶娃、B. H. 诺索夫、 ✓J. И. 卡依特马佐娃：论浮选时矿物的结晶化学和结构特点与药剂的相互关系	284
二十六、Г. B. 拉迪金娜、H. Ф. 麦赛里亚科夫、Л. H. 基里琴柯、 И. A. 巴拉基列夫：关于强化可溶性盐类浮选过程的问题	288
二十七、Г. М. 德米特里耶娃、A. M. 奥科洛维奇、Л. И. ✓ 菲古尔科娃：研究矿物性质以强化浮选药剂制度	298
附：论文摘要	311

第一部分 浮选过程的理论基础

一、浮选时气泡矿化基本行为的物理原理

B.Д.萨梅金

本文研究了矿粒与气泡互撞的机理和ДЛФО (捷良金-朗道-费尔维依-奥维尔贝克) 异凝聚理论的可能性, 以便分析矿粒向气泡的附着阶段^[1,2]。

1. 互撞机理

在气溶胶流体动力学的基础上, 发展了互撞理论、方法和概念。虽然A.M.高登和O.C.鲍格丹诺夫^[5,6]曾首先试用过这一理论, 但是颇有成效地应用这一理论来阐述浮选时矿粒与气泡的互撞阶段, 是从B.B.捷良金和C.C.杜辛^[3,4]的工作开始的。

现在, 对于计算在单相接近时矿粒气泡互撞或然率, 互撞的流体动力学方法能够得出定量的关系; 这里没有考虑到气泡和矿粒对流体动力学参数的互相影响。但是, 根据互撞理论, 可以得出关于进行过程的实质的精确物理概念, 并能定量地计算出特殊的典型浮选实验。

1-1 基本定义

视矿粒与气泡的尺寸关系以及流体动力学运动状态, 可分成四种主要的互撞机理: 即惯性机理、在气泡表面力场的无惯性机理、紊流-扩散机理和胶体-或分子-扩散机理。互撞的流体动力学状态, 可同时由两个以上的参数作同一表述, 即常用如下方式:

$$Re_q = dU/\nu \text{ 和 } Re_n = DU/\nu \quad (1)$$

$$\text{以及 } K = 2Ud^2\Delta\rho/9D\eta \quad (2)$$

式中 d 和 D ——矿粒和气泡的直径； Re_s 和 Re_n ——矿粒和气泡的雷诺数； K ——斯托克斯数值或准数； U ——气泡上升速度； ν ——运动粘度； $\nu = \eta / \rho$ ， η ——水的粘度， ρ ——水的密度； $\Delta\rho$ ——矿物和水的密度差。

矿粒大小的整个范围，由两种粒级——细粒级和粗粒级组成。粗颗粒称为惯性粒子。粗粒相对于液流线来说具有自身的运动轨迹。而细粒子或无惯性粒子，则只沿着液流线在没有非流体动力学性质力的条件下运动。

1-2 惯性机理

惯性粒子与气泡的互撞是由于惯性力。矿粒与气泡的相对速度越大、矿粒的质量越大，显然，矿粒与气泡相撞的或然率也就越大。

当液体绕着气泡流动时（或如在流体动力学中通常说的障碍物），液流线就会歪曲，产生一种将粒子从障碍物旁引向一边去的力。在纯惯性接近时，粒子轨迹取决于惯性力和粘滞力的平衡。显然，还由于粒子离开障碍物被移向一边，其与气泡的相撞，只能发生在当气泡上升至泡沫层处在悬浮液中被气泡所隔开那一部分的粒子上。这一部分粒子，或者是碰撞的或然率 P_c 决定于最大直径液流管的截面积 S_c （其中该直径的全部粒子与障碍物相撞），与气泡沿直径的截面积之比（图1, a）。

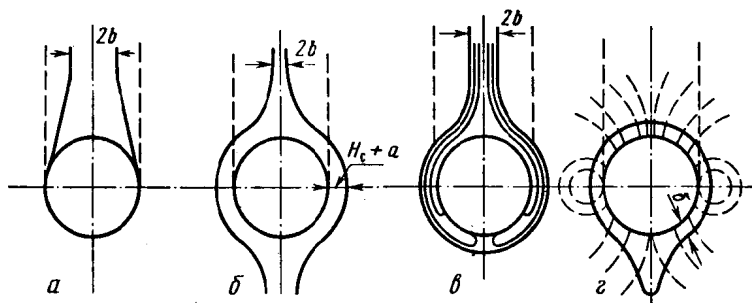


图 1 矿粒与气泡的互撞机理

机理：a—惯性机理；b—在表面力场中的无惯性机理；c—紊流-扩散机理；z—分子-或胶体-扩散机理

$$P_c = 4S_c / \pi D^2 \quad (3)$$

P_c 表示在该条件下实际存在的碰撞次数与粒子呈直线运动 (不考虑粒子在气泡表面处的偏离) 时所发生的碰撞次数之比。

表 1 在纯惯性沉淀接近下 P_c 的理论值

K	Re				K	Re			
	0	2.5	20	∞		0	2.5	20	∞
0.35	—	—	—	0.14	2	0.16	0.33	0.49	0.65
0.5	—	—	0.09	0.24	3.5	0.35	0.51	0.64	0.77
0.65	—	—	0.14	0.32	5	0.46	0.62	0.72	0.84
0.8	—	—	0.2	0.39	1	0.64	0.75	0.82	0.91
1	—	0.12	0.26	0.46	2	0.76	0.81	0.87	0.96
1.5	0.08	0.24	0.41	0.58	—	—	—	—	—

为了计算纯惯性碰撞的或然率, 兰格缪尔提出了如下的近似公式:

$$\text{当 } K > 1/12 \text{ 和 } Re \gg 1 \text{ 时, } P_c = K^2 / (K + 0.5)^2 \quad (4)$$

$$\text{当 } K > 1.214 \text{ 和 } Re \ll 1 \text{ 时, } P_c = [(1 + 3 \ln 2K) / 4(K - 1.214)]^{-2} \quad (5)$$

惯性力随矿粒尺寸的减小而减小, 当 K 量达到一定的临界值时, 惯性力就不能克服粘滞力。在 $K_{\text{临界}}$ 的条件下, 仅靠惯性力矿粒不能碰到气泡。仅靠惯性力不能产生碰撞的矿粒的临界直径, 可按兰格缪尔的公式计算:

$$d_{\text{临界}} = \frac{18}{\sqrt{24}} \sqrt{\nu \eta / (g \Delta \rho D)} \quad (6)$$

为进行更精确的计算, 必须考虑到 $K_{\text{临界}}$ 与 Re 的关系:

Re	0	2.5	5	10	20	∞
$K_{\text{临界}}$	1.214	0.55	0.48	0.4	0.34	0.083

在最后的这个小栏中, 是球体连续的假想环流条件下的 $K_{\text{临界}}$ 值。计算纯惯性互撞接近的互撞或然率, 在 $K = 1.5 \sim 2K_{\text{临界}}$ 的范围内得出了良好的结果。在所有的 Re 数值范围内, 根据表 1, 文献[7]提出一种 P_c 的内插法。

细的无惯性矿粒与气泡的碰撞，只能在非流体动力学性质的力如表面力的影响下产生。

1-3 在表面力场中的无惯性碰撞

计算纯惯性互撞下的 P_c ，是在假定矿粒中心与气泡表面相接触的条件下进行的。更确切的互撞概念应是矿粒与气泡表面接近到一定的距离，在这一距离下表面引力能起到明显的作用。计算较小互撞物的最终尺寸，导出了啮合效应。但是在表面间最小距离的情况下，流体动力学互作用力开始产生作用，这种互作用力随着间隙的减小而无限地增大，以致于妨碍着互撞作用。

根据文献[8]所提出的理论，无惯性粒子能被在运动着的气泡上所产生的远程作用的扩散-电力所吸引。这种扩散-电力的存在，曾为文献[9,10]的实验证明。但在浮选的实际条件下，当电解质的浓度超过 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$ 克当量/升时，这种力会大大减小，无助于无惯性粒子与气泡的直接碰撞。

文献[4]曾用最简单的方式计算过表面引力：利用引入现象学参数——临界厚度 H_c ，当达到这一厚度时，表膜自行破裂，形成了三相润湿周边，变薄过程随告结束。

当矿粒与气泡两者表面间的间隙减小时，由于流体动力学互作用力无限的增大，理应有碍于互撞作用。引入 H_c 在原则上能够说明无惯性粒子与气泡互撞的可能性（图1,6）。与气泡直径相比由于 H_c 较小，所以，互撞的或然率值因为矿粒难以接近气泡表面，不可能很大。必须指出，所谓液体中的啮合效应，由于其粘度比气体的大，所以可能性不大。对于斯托克（粘性）状态 and 假想状态来说，无惯性粒子互撞的或然率，可按以下公式[4]计算：

$$\text{当 } Re \ll 1 \text{ 时, } P_c \sim \frac{\alpha^2}{R^2} \left(\ln \frac{\alpha}{H_c} \right)^{-2/(1+3\Delta\rho/6.46\rho)} \quad (7)$$

$$\text{当 } Re \gg 1 \text{ 时, } P_c \simeq 1.78(\alpha/R_n)(\alpha/H_c)^{0.121} \quad (8)$$

式中 α ——粒子半径； R_n ——气泡半径。

文献[4]指出，与纯啮合效应相比，流体动力学互作用使

P_c 减小到 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{5}$ 。在 $Re > 1$ 的情况下, 无惯性粒子的 P_c 绝对值约为 $(0.75 \sim 1) \times 10^{-3}$, 而在 $Re < 1$ 的情况下, 约为 $(0.1 \sim 0.2) \times 10^{-3}$ 。 P_c 与 H_c 的关系不密切, 总的来说, 这一点甚至在可能存在远程作用的表面引力的情况下, 都不能保证无惯性粒子与气泡的有效碰撞。在气泡上升的两种状态下, P_c 随着气泡半径的减小而增大; 这样, 在斯托克状态下, 这种关系是呈平方的, 而在假想的状态下, 则是直线性关系。公式 (7) 和 (8) 的引用, 是针对完全被搅扰的气泡表面。如果气泡表面不完全受到搅扰, 则 P_c 按下式计算

$$P_c = 0.318 \frac{\eta_s}{\gamma R_n} \left(\frac{\alpha}{H_c} \right)^{0.32} \quad (9)$$

当 $Re \ll 1$ 时, P_c 与 α/R_n 呈线性关系, 式中 $\gamma = 2RT\delta\Gamma^2/(3D_nRC)$ (R ——通用气体常数, T ——绝对温度, δ ——扩散层厚度, D_n ——扩散系数, Γ ——表面活性物质在气泡上的吸附, C ——表面活性物质的容积浓度)。

1-4 紊流-扩散机理

当雷诺准数值很小 (小于 1) 时, 在固体周围的液体流动性与固体的形状无关, 而是具有薄层和连续的性质。对于流线性不好的固体 (球体、圆柱体) 来说, 雷诺数即使较小的增加 (大于 20), 也会导致流动的破坏, 形成往复式的涡流, 这种涡流能将粒子吸到尾端上 (图 1, e)。随着 Re 的增大, 流动的破坏点会从球体移向球体的正面部分。这时液体的往复涡流占据着越来越大的球体尾部。当 Re 进一步增大 (大于 500) 时, 涡流被球体外部紊流轨迹区中液体的激流所破坏^[11]。在 $30 < Re < 750$ 的范围内 (误差 $\pm 14\%$), 固球体引起的流动破坏角可用公式 (12) 修正:

$$\Theta - 83 = 262 Re^{-0.372} \quad (10)$$

液滴和气泡的运动与球固体的运动不同, 它有很多的特点。在液体的相界面上, 切线的速度分量不会转变为零; 在运动着的液滴和气泡情况下, 产生了能促进更好环流的液体循环。因

此, 对于液滴来说, 在更高的 Re 值下观察到流动的断开, 而对于气泡来说, 即使在没有表面活性物质的条件下, 也会实现连续的运动。

当有表面活性物质吸附在界面上时, 其流动性会降低。由于这点, 液体在气泡表面上的循环强度受到了限制, 在极端情况下会完全停止, 气泡(或液滴)开始像固体的球体一样地运动。

在 Re 固定不变的条件下, 液滴物质粘度增加时, 连续相液体往复涡流运动的范围会增大。这样, 由于液体的往复-涡流运动, 矿粒被吸到气泡的尾部上的情况, 只能在有表面活性物质的参与下和 Re 大于20时发生。

从文献[13]的研究中得出, 在产生不变的涡流情况下, 在球形障碍物的尾部上造成了特别的纯流体动力学碰撞条件。在带有半径 $r=0.25 \times 10^{-4}$ 厘米粒子的急流下, 对于半径 $a=2$ 毫米的蜡制小球来说, 啮合系数 P_c 等于 $0.01 \sim 0.02$, 即比在表面力场中的无惯性沉淀的情况下大一个数量级。

根据所研究的紊流-扩散机理, 在低于断裂点下的气泡尾部上, 只能沉淀这样一些粒子, 即它们的直径小于气泡表面粘性边界层的厚度(δ_0)

$$\delta_0 = (\eta D / 2 \rho U)^{1/2} \quad (11)$$

根据对半径为1毫米气泡的 δ_0 值计算矿粒的尺寸表明, 要实现紊流扩散机理, 粒子应小于3微米。因此, 直径在 $\delta_0 < d < d_{\text{临界}}$ 范围的矿粒不应与气泡碰撞的原因, 仅是由于流体动力学性质力的作用。很可能, 在这个颗粒尺寸范围内, P_c 值将是最小的。必须指出, 还没有在浮选时研究这种机理的实验数据。

1-5 分子-扩散或胶体-扩散机理

由于发生表面活性物质的吸附, 分子和离子都能与气泡表面很好地互撞, 这点是无可置疑的。依靠扩散作用, 胶体粒子也能到达气泡的表面(图1,1)。

在分子-扩散机理的条件下, 可按下面对流线型圆柱体^[14]提出的公式计算 P_c :

$$\text{当 } Re \leq 1 \text{ 时, } P_c = 2.32(W/U)^{1/3}(2D_n/UD)^{2/3} \quad (12a)$$

$$\text{当 } Re \gg 1 \text{ 时, } P_c = 4/\sqrt{\pi} (2D_n/UD)^{1/2} \quad (126)$$

式中 $W = U/2(2 - \ln Re)$; D_n ——扩散系数。

在层流和紊流流体动力学状态下, 对四种碰撞机理, P_c 随粒子尺寸的变化示于图 2 中。

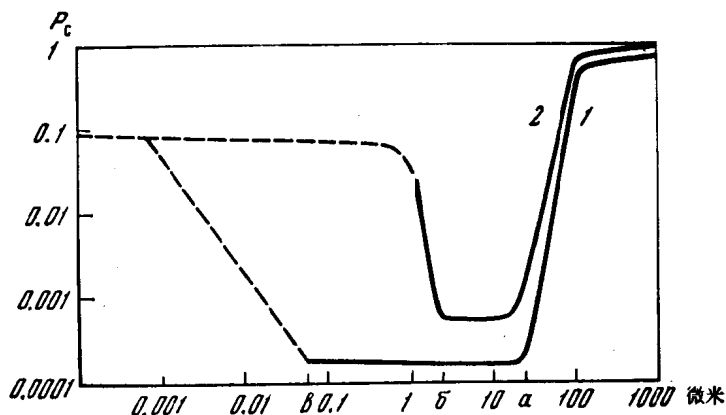


图 2 互撞的几率与矿粒尺寸的关系

1— $Re < 1$; 2— $Re > 1$; $d_0 = d_{\text{临界}}$, $a \sim B$ —矿粒的极限尺寸

1-6 碰撞机理的实验验证

在矿粒尺寸从15~20到2~3微米的范围内, 观察到 P_c 的最小值 (图 2)。浮选实践表明, 正是从这种颗粒尺寸范围开始, 可浮性急剧变坏 (表 2)。

对不同粒度方铅矿颗粒在分散作用和絮凝作用条件下所做的浮选试验^[15]也证明存在有这种临界尺寸, 就是从这一临界尺寸开始, 碰撞作用急剧变坏 (图 3)。在分散作用区中, 小于15~20微米, 即小于 $d_{\text{临界}}$ 尺寸的方铅矿粒子回收的不多, 而对于较粗的或是惯性的矿粒来说, 在分散区中捕收剂浓度的增加, 会使回收率急剧增长大约3~4倍。对于小于5微米的粒子甚至在絮凝区中回收率也增加不大, 这是由于在搅拌的条件下, 不能形成大量大絮凝体的缘故。大多数聚集体由两种单独的粒子组成。

表 2 粒子临界直径 $d_{\text{临界}}$ 的实测值与计算值(微米)的比较

比 重 克/厘米 ³	$d_{\text{临界}}$ 值		测定临界尺寸的 条 件
	实 验 的	按(6)式计算的	
	方 铅 矿		
7.5	20	14.6~20.5	实验室的, 考虑到絮凝 工 业 的 " " "
7.5	5	14.6~20.5	
7.5	9.3	14.6~20.5	
7.5	10	14.6~20.4	
	黑 钨 矿		
7.3	10~20	15~21	实验室的 工 业 的
7.3	10~20	15~21	
	白 钨 矿		
6	20	16.7~23.4	实验室的
	赤 铁 矿		
5.1	100~20	18.4~25.8	实验室的 工 业 的
5.1	60	18.4~25.8	
	重 晶 石		
4.4	10	20.8~28.4	实验室的 " " 高速摄影
4.4	20	20.8~28.4	
4.4	40	20.8~28.4	
	明 矾 石		
2.6~2.8	44	28.5~40.2	实验室的
	硫		
2.08	20~60	36~50.3	工 业 的
	煤		
1.6	60	48.3~67.6	工 业 的 " " "
1.6	40	48.3~67.6	
1.6	60	48.3~67.6	

注: 见文献[19]。

在无泡沫条件下和在给定颗粒和气泡的尺寸条件下, 所做的直接浮选试验证明, 兰格缪尔公式适用于计算惯性粒子的 P_c [16]。

当矿粒尺寸为40~160微米的范围、其表面呈最大疏水性的条件下，黄铁矿惯性粒子回收率的差异，可用 P_c 随颗粒直径而变化的过程进行定量解释。

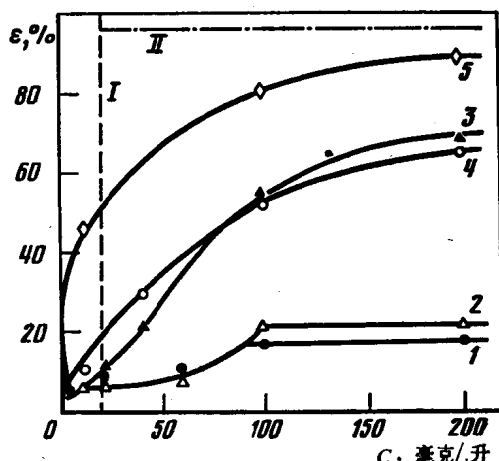


图 3 不同粒度方铅矿粒子的回收率与捕收剂浓度的关系

在 $\text{pH} = 8.1$ 的条件下用乙基黄原酸钾的无泡沫浮选
矿粒粒度(微米): 1—2.5+1; 2—5+2.5; 3—10+5; 4—20+
10; 5—44+20

I—分散区; II—絮凝区

文献[17]指出，在气泡呈粘性运动状态的条件下，即使对于无惯性粒子， P_c 与 a/R 比率也呈现一种平方的关系，文献[18]的作者们认为，这点证明了气泡表面在实验条件下完全的受限制性。

2. 粘附阶段的分析

模入压力的概念 [2, 20~22]

在任何的相界面上，其容积性质都不呈突然的变化，而是在厚度为 h 的过渡区中逐渐地变化。过渡区的存在，给测定容积相

间的精确界面，带来一定的不明确性。因此，吉布斯引入一个几何学分离表面的概念，在这种表面上，相的容积性质呈飞跃式的变化。为了保持与真实系统（包括过渡区）的相应性，必须将热力学量值适当的余量或“浓缩”加到分离表面上。

目前有两种主要的研究表面现象的热力学方法：吉布斯法——基于几何学表面的概念，该表面能够分离共存相——和荷兰物理学家所制定的方法——他们利用断裂表面的概念，将其作为具有最终厚度的表面层。

这里必须区别开过渡层与薄膜的概念。薄膜是1、2相之间的不均匀部分。这一定义，在形式上与吉布斯的断裂表面定义相吻合，对其可以补充薄膜的特征：1、2相间的不均匀部分，可具有比一般断裂表面大得多的厚度，也可以是均匀部分，并可含有在1相和2相中实际上不存在的成分。在薄膜中必定包括两个断裂表面，而且在1相和2相相同时，薄膜也可存在。

相间过渡层和薄膜的表面性质，属于吉布斯的毛细现象基本方程式，根据所用的方法和薄膜的厚度该方程式有几种不同的形式。

针对所有上述情况，引出毛细现象的基本方程式如下：

- 1) 带有断裂表面的表面层（按基比斯）

$$d\epsilon_r = Td\eta_r + \sum (\mu_i dm_i)_r + \sigma dS \quad (13a)$$

- 2) 带有两个断裂面的薄膜（按基比斯）

$$d\epsilon_r = Td\eta_r + \sum (\mu_i dm_i)_r + \gamma dS \quad (13b)$$

- 3) 最终厚度的表面层

$$d\epsilon = Td\eta - PdV + \sum \mu_i dm_i + \sigma dS \quad (14a)$$

- 4) 最终厚度的薄膜

$$d\epsilon = Td\eta - PdV + \sum \mu_i dm_i + \gamma dS \quad (14b)$$

式中 ϵ_r ——属于断裂表面的表面层和薄膜的剩余能量； m_i 和 η_r ——与容积相比断裂表面上物质的质量和熵的相应剩余量值； μ_i —— i 成分的化学位； σ ——相界面的表面张力； γ ——薄膜张力； ϵ 、 η 、 V 和 m ——相应为薄膜 i 成分的能量、熵、容积和