

表面科学研究系列丛书

5

丛书主编:

D.Möbius

R.Miller

Foam and Foam Films
—Theory, Experiment, Application

泡沫和泡沫液膜

——理论、实验及应用

【保加利亚】Dotchi Exerowa 著
【俄罗斯】Pyotr M. Kruglyakov

李兆敏 李宾飞 等 译



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

表面科学研究系列丛书

丛书主编: D. Möbius

R. Miller

泡沫和泡沫液膜

——理论、实验及应用

[保加利亚] Dotchi Exerowa

[俄罗斯] Pyotr M. Kruglyakov

李兆敏 李宾飞 等译

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统讨论了泡沫和泡沫液膜的理论、实验方法以及实际应用等有关问题。主要内容包括：泡沫的形成与结构，泡沫液膜研究的实验方法，泡沫液膜的相关物理化学知识，泡沫结构参数及相关特性，泡沫排液、泡沫破裂、泡沫的稳定以及表面活性剂稳定能力，泡沫的物理特性，消泡剂的消泡作用，泡沫应用的物理化学基础等，最后对医药中应用的黑膜进行了探讨。

本书可供从事胶体和表面化学专业、流体力学专业、应用化学专业、石油工程专业、精细化工专业等方面的科研人员和工程技术人员参考，也可作为研究生专业课程教材及泡沫流体培训班等的参考教材。

著作权合同登记 图字 01-2017-2193

This edition of *Foam and Foam Films Theory, Experiment, Application* by D. Exerowa, P. M. Kruglyakov is published by arrangement with ELSEVIER BV of Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, Netherlands.

中文版权为中国石化出版社所有。版权所有，不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

泡沫和泡沫液膜：理论、实验及应用 / (保)多特齐·艾克瑟罗娃，(俄罗斯)彼得 M·克鲁格历亚可夫编著；李兆敏等译．—北京：中国石化出版社，2018.2

书名原文：Foam and Foam Films: Theory, Experiment, Application
ISBN 978-7-5114-4783-8

I. ①泡… II. ①多… ②彼… ③李… III. ①泡沫-研究②压裂液-膜-研究 IV. ①O648.2②TE357.1+2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 018460 号

未经本社书面授权，本书任何部分不得被复制、抄袭，或者以任何形式或任何方式传播。版权所有，侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址：北京市朝阳区吉市口路 9 号
邮编：100020 电话：(010)59964500
发行部电话：(010)59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com
北京富泰印刷有限责任公司印刷
全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 25.75 印张 648 千字
2018 年 5 月第 1 版 2018 年 5 月第 1 次印刷
定价：98.00 元

序 言

有关肥皂泡沫和气泡的第一本书出现在 19 世纪末 (Boys, 1890 年)。其内容的主旨已经相当过时,但是多次的再版表明,直到今天其依然具有很强的吸引力和认知价值。有关宏观液膜正开展的研究已经在 K. J. Mysels 等人的专著中进行了系统总结,同时微观液膜的研究也在 Scheludko、I. S. Clunie 等人以及其他人的大量综述中进行了介绍。泡沫形成和破坏过程,特别是具有实用意义的那些过程,已经由 J. J. Bikerman 等 (1953 年)、E. Manegold (1953 年, 德国)、J. J. Bikerman (1973 年)、V. K. Tikhomirov (1975 年, 1983 年)、K. V. Kann (1989 年) 和 Kruglyakov 和 D. Exerowa (1990 年) 进行了讨论,后面三位的文章在俄罗斯发表。编者 R. J. Akers (1976 年)、L. L. Schramm (1984 年)、A. J. Wilson (1989 年)、N. R. Morrou (1990 年)、R. K. Prud'homme 和 S. A. Khan (1995 年) 等的一系列专辑也对这些主题进行了探讨。此外,有关泡沫在消防、浮选、原油开采、集尘等各种工业部门实际应用的大量书籍和手册在各个不同时期得以出版。在 J. N. Israelachvili (1985 年)、B. V. Dergaguin、N. V. Churaev 和 V. M. Muller (1987 年)、B. V. Derjaguin (1989 年) 等主要致力于表面作用力理论的书籍以及 S. S. Dukhin、G. Kretschmar 和 R. Miller (1995 年) 有关液体界面处吸附现象的专著中,存在大量案例,这使得我们这本书在研究上面所提及的情况时能更省力一些。

在本专著中,我们在静电作用力、分子间作用力及物理化学、流体力学和其他表面现象基础上,尝试去解释与描述泡沫中的流动过程以及它们的平衡特性。然而,考虑到泡沫特性的复杂性,已经证明对于大量的特性和过程是不可能的,它们仍然期待定量解释。

泡沫液膜处理在其本身作为一个有效工具的薄液膜和表面与胶体科学中的吸引人的科学课题中都很重要。我们必须公正地说,目前这个科学领域完全存在于自己的考虑中而且它的大量实际应用仅仅是一个证明。薄液膜尤其是泡沫液膜允许在其内部直接进行表面作用力的测量 (DLVO 作用力或非 DLVO 作用力),确定它们相互影响等,得出表面作用力理论最关键的潜在应用,同时在另一方面促进了理论分析。薄液膜中短程分子相互作用力到长程分子相互作用力的转变得特别关注,它不断提供有关表面作用力作用的正确信息。根据短程分子作用力研究,两亲双层 (泡沫、乳液和膜) 的新方法已经得到详尽的解释,这使得作者根据一个统一的关系通过改进的孔洞成核理论研究双层的稳定与渗透性。这也使通过实验测量宏观参数来确定双层的分子参数成为了可能。

本专著的内容主要来自作者与合作者的研究成果,包括那些来自 P. M. Kruglyakov、Khr. Khristov 和 D. Exerowa 发展的泡沫压降方法的成果;并且结合过去的杰出工作与泡沫、其他分散系 (尤其是乳液) 和表面现象研究的最新进展,本书相当全面地研究了泡沫和泡沫液膜的物理化学特性。完全可以理解,各种泡沫与液膜特性并不完全一致,这与技术发展水平和作者的兴趣有关。作者确信在科学进展中传统与连续性同等重要,由此尝试在本书中囊括了作者在这个领域的开创性贡献。除了英文文献,本专著比其他文献更多地利用了保加利亚语和俄语发表的科研成果与方法,它们对于大多数读者来说是无法获得的,尽管这并不会

对将来的作品有重要影响，但是可能需要进一步阐述。本专著的一个突出特点是泡沫本身在各种过程与现象中作用的详细阐明以及不同方面的泡沫与泡沫液膜特性比较。本书的另一个新颖特点是一般科学原理的公式化，它们构成泡沫和泡沫液膜物理化学参数调控以及泡沫的技术应用的基础。当然，泡沫的应用如此之多，以至于无法在一本书中完全列出。由于这个原因，泡沫应用的描述限制到一个有限的领域，主要是原则上可调控技术参数的领域或到目前为止仍未触碰到的领域。考虑到泡沫最本质的特性，也有分为“有用”泡沫的一个简短评述，以证明在某些应用领域的不可或缺。值得一提的是，泡沫液膜领域中所列出的原理规律可能会作为模型系统用于研究表面现象、进行两亲分子(表面活性剂、磷脂和聚合物)的物理化学描述以及应用于生物医药等领域。

最后，需要记住的是：贪多嚼不烂。我们不得不遗憾地表示，本书内容比我们原来预期的要更多。

简介

泡沫是一种广为人知的气/液分散体系。与其他分散体系类似,如悬浮液和乳液,泡沫由一个高度发展的界面表征和决定其特性。很大范围表面现象的有价值的研究可以根据泡沫与泡沫液膜进行,从而建立一般规律和描述各种与水/气界面有关的界面和特殊界面,这些界面同样也与涉及胶体科学的生物学、生态学、地质学和大量其他科学技术领域。

当形成气泡时,液体中气泡间的接触以及乳液液滴和悬浮液颗粒之间的接触往往通过含表面活性剂的各种厚的和薄的液体层(液膜)产生。分散体系(泡沫、乳液、悬浮液)的特性大部分是由这些液膜的特性决定的。此外,泡沫稳定性问题不同于胶体溶液和乳液稳定性,它们的行为主要取决于颗粒碰撞过程。与其他分散体系相比,泡沫中单独的气泡在其产生后立即接触,导致泡沫重要结构元素泡沫液膜的形成,很大程度上决定了泡沫稳定。具有 Plateau 边界和顶点,液膜形成一个统一的毛细管体系。所有最本质的泡沫过程,包括那些决定气泡膨胀与寿命的泡沫过程,都会对泡沫液膜的厚度、结构和物理化学特性产生影响。

泡沫本身内部薄液膜物理化学特性的研究是一个极其困难的任务。根据来自泡沫研究的成果,只能近似评估液膜厚度、结构和组成,而无法决定泡沫中液膜和边界中的液体分布。大量基本的热力学参数,如液膜张力、液膜与本体相之间的接触角、薄液膜与厚液膜中表面活性剂吸附量的差别以及很多其他直接可测的泡沫(和乳液)特征等,仍然与我们的研究不符。根据微观液膜模型的研究,即通过特殊技术得到并证明是多面体泡沫中液膜结构是与实际相符的单一薄液膜模型,最近对于薄液膜特性研究包括它们的稳定原因等取得了相当大的进步。各种液膜参数(厚度、张力、接触角、扩散电层电势等)进行直接和准确测量已经成为可能。模型体系的应用可以对非平衡液膜的流体动力学,不同起源如静电的、范德华力、水化作用、空间阻力、憎水性等的表面作用力,黑膜厚度和组成与表面活性剂类型、电解质浓度、pH 值和温度的关系充分研究。此外,不同泡沫液膜类型的存在以及它们之间的转变已经得到确定,双层黑泡沫液膜破裂的理论也得到了发展。

已经发现,最薄黑膜在高度稳定泡沫形成中起到极其重要的作用。它们在各种界面上的表面现象研究、短距离包括双层接触处两个接触相之间分子相互作用研究中作为模型。黑膜中的这个事实在研究浓分散系的形成与稳定和两个生物膜之间接触的模拟研究中极为重要。由于这个原因,本书讨论了黑泡沫液膜的各个方面和一些未来发展中令人感兴趣的方面,例如已经指出的纳米分子体系的自组装。

泡沫和泡沫液膜的物理化学特性引起人们的科学兴趣可以回溯到一百多年前,虽然一些肥皂泡沫的研究在 17 世纪就已经进行了。一些泡沫形成配方一定在更早以前就已经被人知道。泡沫液膜与泡沫的研究基础由 Hook、Newton、Kelvin 和 Gibbs 等这些杰出科学家完成。Hook 和 Newton 的工作包含肥皂液膜中黑点的原始观测。

肥皂液膜各种特性的最早系统研究是比利时科学家 Plateau 进行的。他使用不同形状液膜的结构和特性观测结果,首先将注意力吸引到与维持液膜的表面接触的液膜部分,称为

Plateau 边界。Plateau 研究了各种外在因素(如气流、挥发等)对泡沫液膜行为的影响(1861年)。在他看来,肥皂液膜长寿命即它们高度稳定的原因与它们的表面黏度有关,并且提出了一个特殊的测量它的方法。Maragoni(1871年)是通过表面活性剂单层的压缩或膨胀对来自 Plateau 观察得出结论进行解释的人之一,这些单层特性即现在被广泛接受的 Marangoni 效应(动态黏弹性)。液膜稳定的另一原因(平衡弹性)由 Gibbs(1878年)确定,也是与考虑肥皂液膜稳定性的大量想法有关。肥皂液膜破裂的第一个理论由 Dupre(1869年)提出。在20世纪早期,Johonnot(1906年)、Richenbacher(1916年)和 Perrin(1918年)的工作通过说明两种黑膜类型存在但并未说明它们的形成与稳定原因。首先是 Plateau 然后是 Reynolds 尝试研究液膜表面张力与厚度关系来确定分子作用的半径。然而,所采用技术的灵敏度不够且没有正确选择研究目标,因此他们在研究张力差时没能成功。

随着 Derjaguin、Mysels、Scheludko 以及其他科学家的研究,在20世纪下半叶泡沫液膜研究有了进一步进展。他们的工作在本书中反复提到,为当代人理解泡沫液膜和泡沫做出了贡献。

泡沫广泛应用在大量的工业部门,并且对它提出的要求主要取决于经常无法兼顾的技术应用。浮选泡沫就是一个恰当的例子:一般说来,浮选泡沫非常不稳定并且含有溶解物质,从而保证了从悬浮液中提取出选择的矿物微粒。在油漆底漆用作热绝缘的冷冻泡沫则希望在结晶化之前具有低膨胀比和低排液速度。与此相反,涉及用来进行吸附浓缩或泡沫色谱分析的泡沫应该易于干燥且高度稳定。耐强烈快速变形以及有机液体和各种类型固体微粒影响的泡沫已经证明在气体管线冲刷、油脂产品清洁、提高原油采收率以及集尘等方面非常有用。

以产生泡沫、拥有不可或缺的技术和开发质量为目的的泡沫物理化学特性调节的科学原理已经有效地建立。这个问题可以通过确定基本泡沫结构参数(膨胀比、分散度、气泡形状、液膜厚度和毛细管压力)与控制泡沫稳定(排液、气体扩散进泡沫、聚并和液膜破裂以及泡沫整体破坏)过程的动态规律之间的定量关系解决。因此,为了使泡沫特性最优化,需要在对应其应用的条件下,例如与有机液体接触、多孔介质中流动、冷冻等,形成一个有效方法研究泡沫中的结构参数和过程。

众所周知,由于胶体科学与生物结构和材料研究之间的有效连接,科学已经向前迈进了一大步。因此,通过产生新的诊断方法和得到关键生理过程与生物功能所必需的生物体结构的深入了解,将这些成果应用于医药的机会已经出现。正是这些本书最后一章所涉及的事情,使得读者更清醒地认识到这样的事实:黑泡沫液膜在机体中有肺泡相似体表明在这个领域未来的发展方向是什么。通过从一开始是黑泡沫液膜的薄液膜得到的分子相互作用的很多结果,是理解生物结构体形成与稳定的基础。

致 谢

D. Exerowa 是 A. Scheludko 的一位学生, A. Scheludko 的名字已被写入了薄液膜定量研究先驱者之列。作者对 A. Scheludko 先生表示感谢, 感激他无价的知识 and 原创的科学探索方法, 并对他的记忆力表示深深敬意。作者感到非常愉快并将记住与 B. V. Derjaguin 先生的频繁对话, 他给了我们无价的知识并启迪了我们研究中的定量方法。D. Exerowa 还特别感谢 K. Mysels 先生, 因为他给出了朝着科学探索先锋不断奋斗的方向。

作者特别想对来自保加利亚的 Khr. Khristov、T. Kolarov、R. Cohen、Z. Lalchev、A. Nicolova、B. Balinov、R. Sedev、R. Ivanova、R. Yankov 以及来自俄罗斯的 L. L. Kuznetsova、A. I. Bulavchenko、V. A. Safonov、N. G. Vilkova、T. N. Khaskova 等所有人表示感谢, 感谢他们在本书成为可能的研究中所做的大量工作和有益的参与。作者对与国外同事 T. Yamanak(日本)、K. Malysa(波兰)、V. M. Muller 和 Z. M. Zorin(俄罗斯)、H. J. Muller(德国)的合作工作深深感激, 他们的研究成果囊括在本书之中。作者对我们的同事 D. Platanov、B. Radoev 和 E. Manev 也表示感谢, 感谢他们在编写与他们各自研究或联合研究有关的章节时的宝贵帮助与无价的讨论。D. Exerowa 对 D. Kashchiev 表达感谢, 感谢他在双亲分子双层破裂的孔洞成核理论发展中的合作和令人愉快与富有成果的讨论。

我们对 Borislav Toshev 编写本书 3.1 节部分表示深深感谢, 即泡沫液膜热力学基础, 其中他发展了一种处理薄液膜动力学的新方法。

最后但同样重要的, 我们希望对 R. Stoyanova 和 Khr. Khristov 所做的翻译与排版以及 E. Manev 所做的编辑工作表示最深与最诚挚的感谢。

D. Exerowa

P. M. Kruglyakov

目 录

第1章 泡沫的形成与结构——泡沫中液相与气相的压力	1
1.1 产生泡沫的方法	2
1.2 泡沫中液膜及气泡的形状	7
1.3 泡沫分散性	14
1.4 泡沫及气泡中液相的压力	17
参考文献	20
第2章 研究泡沫液膜的实验方法	23
2.1 微观薄膜	23
2.2 宏观泡沫薄膜	33
2.3 球形泡沫液膜	40
参考文献	45
第3章 泡沫液膜的物理化学	48
3.1 泡沫液膜热力学基础	48
3.2 泡沫液膜的非平衡特性	54
3.3 泡沫液膜中的表面力	65
3.4 黑泡沫液膜(纳米泡沫液膜)	87
3.5 泡沫液膜中的扩散过程	150
3.6 泡沫液膜与乳液和非对称薄液膜的相似性	160
参考文献	171
第4章 泡沫结构参数及相关性质的测定技术	182
4.1 泡沫的结构参数与其物理化学性质的关系	182
4.2 泡沫密度(泡沫膨胀比)的测定方法	188
4.3 泡沫普朗特边界处压力的测量方法	189
4.4 泡沫分散性的测量方法	190
4.5 泡沫中液体分布及普朗特边界轮廓研究	197
参考文献	198
第5章 泡沫排液	201
5.1 泡沫排液的特征	201
5.2 泡沫排液的研究方法	202
5.3 大压差下的泡沫排液	203
5.4 泡沫的重力排液	220
5.5 内部泡沫结构破坏对排液的影响	231
参考文献	232

第 6 章 泡沫破灭	235
6.1 研究泡沫破灭动力学的技术	236
6.2 气体扩散传递下的泡沫内部破灭	239
6.3 破灭和重新排列	243
6.4 泡沫内部破灭的动力学	245
6.5 泡沫柱的衰减	248
6.6 泡沫内部破灭速率与泡沫体积减少的对比	259
参考文献	262
第 7 章 泡沫的稳定性和表面活性剂的稳泡能力	264
7.1 泡沫稳定性和溶液发泡能力的定义	264
7.2 与泡沫柱破灭相关的稳定性特点	265
7.3 泡沫稳定性的动力学因素	268
7.4 泡沫稳定性的热力学因素	272
7.5 泡沫稳定性研究的模型方法及其稳定性因素的分析	272
7.6 表面活性剂的物化属性及其溶液的稳定性	278
7.7 发泡能力对泡沫形成模式和表面活性剂溶液性质的依赖性	285
7.8 溶液的起泡能力以及泡沫的稳定性	286
7.9 表面活性剂的稳泡能力和亲水亲油平衡	288
7.10 动态泡沫的稳定性	291
7.11 具有较大分散相体积系数的起泡乳液	294
参考文献	296
第 8 章 泡沫的物理特性	300
8.1 泡沫的力学特性	300
8.2 泡沫的流变特性	301
8.3 泡沫的电特性	307
8.4 泡沫的动电性质	309
8.5 泡沫的光学性质	311
8.6 泡沫的热物理性质	315
参考文献	318
第 9 章 消泡剂的消泡作用	321
9.1 消泡效率的检测技术	321
9.2 泡沫破裂的吸附(均质)机理	325
9.3 异构体系中的消泡	327
9.4 疏水性固体颗粒的消泡能力	335
9.5 醇类消泡能力反演	339
参考文献	342
第 10 章 泡沫在物理化学领域的技术应用	344
10.1 根据泡沫性质所决定的应用范围分类泡沫和泡沫液膜	344
10.2 泡沫的物理化学性质机理	345
10.3 泡沫内表面活性剂的富集与分离	347

10.4 固化泡沫工艺性能优化..... 367

10.5 泡沫对抽提过程和金属加工液乳化中抑制作用实例..... 373

10.6 用天然物质做发泡剂实例..... 374

10.7 油气工业中泡沫的应用..... 375

参考文献..... 379

第 11 章 黑膜：医药中的应用 384

11.1 评估胎儿肺成熟度的黑膜法..... 384

11.2 来自羊水的泡沫双层(NBF)的相态..... 387

11.3 肺泡表面的结构与稳定的新假设..... 391

11.4 评估治疗剂的黑膜法..... 393

参考文献..... 395

附录..... 397

符号..... 397

指数..... 398

缩写..... 398

商品表面活性剂..... 399

第 1 章 泡沫的形成与结构——泡沫中液相与气相的压力

泡沫是一种由液膜分割的气泡组成的分散体系。气体含量少且液膜的厚度与气泡大小相当的气液分散体系叫作气体乳化液或者球形泡沫^[1]。气体乳化液中的气泡是球形的(假设气泡不是特别大)并且单个气泡之间并不相连。

气体乳化液^[2~4]主要形成在一些特殊的工艺过程当中(气体吸附和解吸、液体沸腾、聚合物加工、碳酸饮料等)。它们在自然界中也可以自发形成,例如含有有机质沉淀的沼泽或者河流挥发出的气体,在波涛汹涌的大海中,或者在含溶解气原油的开发中等。

分散介质为低黏度物质的这种气体乳化剂通常被称为短期分散系统,因为气体和液体密度的显著差异导致它们会很快分离成纯分散介质和泡沫,即使分离出的泡沫会很快衰变或转化为多面体泡沫(普通泡沫),这主要看表面活性剂浓度的大小。较高黏度的液体则可以形成长期球形泡沫,例如融化的玻璃液体急剧冷却可以迅速地提高它的黏度,从而促进了单个气泡的运动、合并与形成。当泡沫中气体含量超过 50%~75%时,气体乳化液则开始向多面体泡沫转变。利用纯液体得到稳定(寿命长)的泡沫并不难,关键在于有合适的表面活性剂的存在。表面活性剂的加入可以明显地改善液膜和气体分布的特性,它降低了气液界面张力,促进了气体的均匀分散,减小了气泡体积并改变了气泡变大的速度。

通过观察一定数量逐渐变化气泡的性质可以比较容易地确定泡沫形成的主要阶段。当表面活性剂溶液中开始形成气泡时,表面活性剂就开始吸附在气泡的界面上。在液体表面上每个气泡都会形成一个半球形的液膜,其是由两个表面活性剂吸附层组和夹在吸附层中间的液体层所组成的(图 1.1)。表面活性剂吸附层能够确保形成的液膜保持长时间的稳定。随着表面上聚集的气泡数量的增加,液膜也开始逐渐靠近。此外,气泡之间的毛细管作用使得气泡之间发生变形、合并等,导致了气泡之间液膜变薄。因此,在表面上是一层气泡,紧跟着堆积又一层,直到形成稳定的泡沫体系。如果利用其他的方法(例如,把气体通过纱网注入到表面活性剂溶液中)产生泡沫,气泡的产生需要多孔介质。

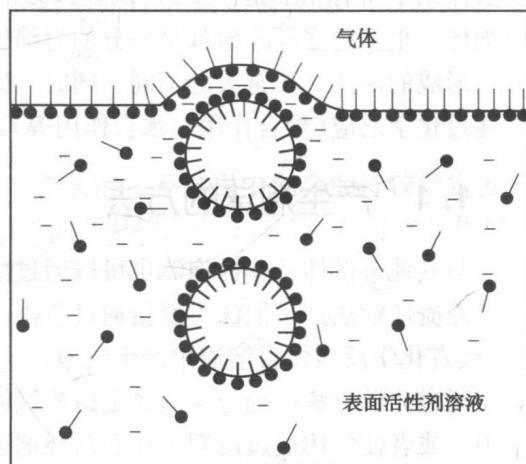


图 1.1 当气泡接触表面活性剂溶液时泡沫液膜的形成示意图

由于各种原因,泡沫在开始形成时就开始衰减,主要的原因包括:液膜变薄,重力排液,气体透过液膜由小气泡到大气泡的扩散,而后者则导致了相邻气泡的合并。气泡大小的改变和消逝导致了泡沫结构重组。另外,当泡沫暴露在空气中时液体的蒸发同样破坏泡沫的

结构。

评价多面体泡沫(polyhedral foam)最主要的参数包括膨胀比、分散度和稳定性。膨胀比 n 定义为泡沫的体积 V_F 与液体的体积 V_L 的比值。

$$n = \frac{V_F}{V_L} = \frac{V_G + V_L}{V_L} = 1 + \frac{V_G}{V_L} \quad (1.1)$$

式中, V_G 是泡沫中气体的体积。

泡沫分散度主要与平均气泡直径有关, 气泡粒径分布或特殊泡沫表面积 ε 。特殊泡沫表面积的定义主要有三种:

$$\varepsilon_F = \frac{A_S}{V_F}; \quad \varepsilon_G = \frac{A_S}{V_G}; \quad \varepsilon_L = \frac{A_S}{V_L} \quad (1.2)$$

依据膨胀比, 则可以得到: $\varepsilon_L = \varepsilon_F n = \varepsilon_G (n - 1)$; A_S 则是泡沫体系中气液界面的总面积。

泡沫稳定性主要描述泡沫随着时间推迟而保持其主要物理参数的特性, 这些主要参数包括气泡大小、液体含量(膨胀比)及泡沫总体积。泡沫有效期是最常用的衡量泡沫稳定性的参数。

在相同条件下的一定量的起泡剂溶液产生的泡沫数量有所不同, 每种表面活性剂溶液其起泡能力也不相同。这一性质可以通过一定量的起泡剂溶液在一定条件下(发泡方法, 温度, 表面活性剂浓度, pH 值等)所能产生的泡沫体积(或泡沫柱高度)来衡量。有些情况下起泡能力的含义会更广泛, 比如其可以指在特定条件下起泡体积的最大值和泡沫周期。

气体分散在固体当中也称为泡沫, 但是这种泡沫分子(气泡)彼此之间是孤立的。诸如此类的泡沫包括自然的多孔介质、泡沫混凝土、泡沫玻璃及聚合物泡沫等。但是, 如果这种分散体系中所有相都是连续的(例如许多的泡沫高分子材料), 那么这种分散体系就被称为海绵体。很多的多孔介质都是部分的海绵体和部分固体泡沫的混合。固体泡沫的性质与液体介质形成的泡沫有非常大的不同。同时, 固体泡沫的强度及其他的一些物理机械性质则取决于通过化学反应(聚合作用, 水合作用等)或者结晶作用等形成固体泡沫的液体泡沫的性质。

1.1 产生泡沫的方法

与其他分散体系一样泡沫也可以通过冷凝压缩和分散的方法得到。

冷凝压缩法产生泡沫主要指通过急剧减小外部压力, 或增加温度(一直到超过溶液的沸点)或者化学反应使得溶液中产生气泡。

通过分散方法得到泡沫主要是指让气体通过毛细管、多孔介质、纱布等注入到起泡剂溶液中, 或者使气体通过浸润了表面活性剂溶液的纱布。还可以通过一些其他分散方法得到泡沫, 比如: 剧烈摇晃装有起泡剂溶液的容器, 使气体和液体同时流过一根细管, 通过搅拌器、多孔圆盘或者其他装置来机械混合气体和起泡剂溶液, 将起泡剂溶液倾倒在同一溶液中, 或者让流动的起泡剂溶液吸入气体等。两种方法的混合和变化都有较为广泛的应用。在实验室或者工业上产生泡沫的方法和设备在文献[5~12]中已经有详细的描述, 因此本书只对较为重要的方法和设备进行介绍。

目前最常用的发泡方法是使得气体通过位于泡沫发生装置底部的一个多孔装置(过滤器)来产生的^[5~10]。这一方法被广泛应用于浮式离心、气体吸附和除尘、泡沫分离装置等。

泡沫的均匀性则取决于以下一些因素：过滤器孔眼的大小，毛细管直径，分散装置材料的亲水性，起泡剂溶液的物理化学性质（表面张力、黏度、表面活性剂浓度等）以及分散过程的条件等。

在利用鼓泡方法产生泡沫的最初阶段，泡沫其实是一种气体乳液，这种气体乳液向稳定的多面体泡沫体系转变的速率主要取决于气泡增长的速率和多余的液体向外泄流的快慢。气泡大小、气体体积分数（液体中气体浓度）和表面活性剂浓度决定了气泡上升的速度。在没有表面活性剂的溶液中，单个气泡上升的速度 u 可以用 Hadamar-Rybczynski 公式来表示^[13]：

$$u = \frac{2}{3}(\rho_2 - \rho_1)g \frac{R^2}{\eta_2} \frac{\eta_1 + \eta_2}{2\eta_2 + 3\eta_1} \approx \frac{\rho_2 g R^2}{3\eta_2} \quad (1.3)$$

式中， ρ 和 η 分别是密度和动力黏度；下标 1 和 2 分别代表气相和液相； R 为气泡半径。

式(1.3)说明因为界面的流动性不同，气泡上升的速度是固体的球形颗粒上升（或下降）速度的 1.5 倍以上，即斯托克斯公式（Stokes' law）：

$$u_s = \frac{2}{9} \frac{\rho_2 g R^2}{\eta_2} \quad (1.4)$$

气泡上升的状态主要取决于水动力学参数，即雷诺数 Re ：

$$Re = \frac{2R\rho_2 u}{\eta_2}$$

直径小于 0.01cm ($Re \leq 0.5$) 的气泡会作为固体颗粒一样上升并服从斯托克斯公式^[13,14]，主要是因为当气泡足够小时，即使微量的表面活性剂也能使气泡稳定存在。当 $Re > 0.5$ 时，虽然其仍然保持气泡形态（直到 Re 达到 1500），但是斯托克斯公式的误差已经非常明显。当 $Re > 200 \sim 300$ 时，气泡在没有表面活性剂的液体中上升的速度满足以下公式^[14]：

$$u = \frac{\rho_2 g R^2}{9\eta_2} \quad (1.5)$$

当水动力学参数 $Re \approx 1500$ （直径为 2~10mm）时，气泡上升过程中也会保持较稳定的状态，并沿着螺旋的轨迹并逐渐变成一个椭圆状。事实上气泡的大小并不能影响它们上升的速度^[14]。下面的公式则来源于文献[16]中关于大气泡上升速度的结果：

$$u = 0.792g^{1/2} V_B^{1/6} \quad (1.6)$$

式中， V_B 指泡沫体积。

当所有的气泡开始上升时，其上升速度主要取决于分散气体的体积分数 φ 。在没有表面活性剂的液体中，当 $Re \leq 0.5$ 时，利用斯托克斯公式计算的气泡上升的全局速度表达式^[15,17]为：

$$u_s = \frac{g\rho_2 R^2}{3\eta_2} (1 - \varphi^{1/3}) \quad (1.7)$$

当雷诺数满足 $100 \leq Re \leq 1500$ ，其速度表达式为：

$$u = \frac{g\rho_2 R^2}{9} \frac{(1 - \varphi)^2}{1 - \varphi^{1/2}} \quad (1.8)$$

目前在过渡阶段 ($0.5 < Re < 100$) 内气泡上升的全局速度的表达式还没有得到。

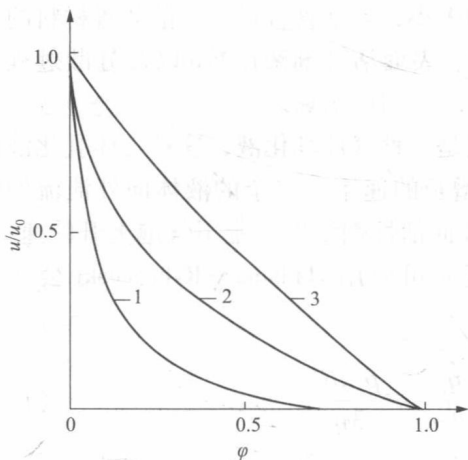


图 1.2 气液分散体系中速度比与
气体体积分数的关系

- 1—有表面活性剂情况下的斯托克斯上升公式；
2—没有表面活性剂情况下的斯托克斯上升公式；
3—较高雷诺数下的状态；
 u/u_0 是全局速度与单个气泡上升的速度之比

表面活性剂对于气泡上升的全局速度有比较明显的影响。气泡上升的全局速度与单个气泡上升的速度的比值在图 1.2 中已经给出^[17]。在有表面活性剂(曲线 1)存在的情况下, 气体体积分数 φ 对气泡上升的全局速度 u 的影响更为显著。

根据充气速度的不同, 泡沫形成的过程可以分为动态和“静态”两种形式^[7,18]。泡沫形成的静态过程是指在接近平衡状态下气体以较低速度扩散到表面活性剂溶液中形成气泡。在较小雷诺数下气体进口速度与较小的雷诺数 ($Re < 100$) 符合以下关系式:

$$Re = \frac{2q\rho_1}{\pi r\eta_1}$$

式中, q 为大量气体进入速度; r 为毛细管或多孔介质的半径。

在这种体系中, 气体消耗量的增加主要是因为气泡数量的增加^[8,20]。

对于泡沫“静态”形成的过程来说, 通过基于气泡浮力和迟滞力平衡的毛细管理论建立了如下的气泡直径 R 和毛细管孔隙半径 r 的关系。

$$R = \sqrt[3]{\frac{3\sigma r}{2\rho_2 g}} \quad (1.9)$$

式中, σ 是液体的表面张力。

比值 $\rho g V / (2\pi r \sigma)$ 是理论正确性的一个衡量标准, 通过不同学者的实验研究, 这一数值的取值范围为 0.6~1.88, 其主要取决于毛细管半径与液体的性质^[8,21]。

当同时考虑了毛细管口刚形成的气泡随着它位置的改变而发生的压力变化和上升过程中气泡的膨胀时, 实验结果与理论计算结果会符合得更好。当气泡较慢地形成时, 表面张力和起泡剂溶液的密度决定了气泡的大小。表面活性剂类型和浓度决定了气泡表面吸附层形成的速度与形成泡沫的稳定性。

在动态形成泡沫的过程中, 气泡的大小和形状主要取决于充气的速度^[8,22]。随着气泡数量的增加, 气体消耗量也随之增加, 当气泡数量累计到一个临界体积后, 气体就会从毛细管孔口开始连续溢出并逐渐扩散成气泡^[8,23,24]。在动态形成泡沫过程中, 液体的湍流流动对气泡大小的影响应大于毛细管孔口直径和液体的物理性质的影响。

在较高气体流量 Q 状态下, 气体体积的表达式^[8,20] 如下:

$$V = K \left(\frac{Q\eta_2}{\rho_2 g} \right)^{3/4} \quad (1.10)$$

式中, K 为常数。

当气体流量比较高时, 气泡大小主要取决于起泡剂溶液的黏度而非其表面张力。Maier^[8] 已经证明了毛细管或多孔介质的性质影响气泡的大小。例如, 利用鼓风通过一个疏水的毛细管形成的气泡大小是同样条件下通过一个亲水的毛细管形成气泡大小的 20 倍。

起泡装置主要是一些多孔板材, 玻璃、陶瓷、金属或者塑料球, 不同类型的纱布等。有趣的是有弹性的多孔介质的孔口直径会随着注入气体压力而改变。值得注意的是利用这种多孔介质来产生泡沫时气泡的大小与气体流量速度有比较大的关联性(通常并不是希望看到的)。

利用玻璃珠做成的多孔介质是最广泛应用的, 特别是在实验室中。然而, 空隙和沿着多孔介质的横截面的大小变化范围比较大。因此, 有效气泡的数量主要取决于气体压力和起泡剂的表面张力。压力的增大可以激活更小的孔隙。

另一个源自沿着横截面孔隙非均一性的结果是气体流过多孔介质时压力降落的滞后性(图 1.3)。这种关系显示在相同压差下增加气体进口压力的滞后速度要远低于降低气体进口压力(当达到一定最高压力后)的滞后速度。其原因在于随着压力的升高有效孔隙数量的增加。

为了减小利用过滤装置形成的气泡的大小, 通常利用一些附加的方法或装置, 例如: 水平放置一个与过滤装置相配的旋转圆筒^[8], 其能引起溶液的剧烈运动, 或者利用位于毛细管或者多孔介质出口的回旋装置使得泡沫产生比较激烈的振动^[26]。在直径小至 $10\sim 20\mu\text{m}$ (有时一直到 $4\mu\text{m}$) 的毛细管或者非常精密的过滤器中可以产生非常小的气泡, 然而, 利用这种毛细管或者过滤器来产生小气泡的情况比较少。文献^[27]和^[28]中描述了利用简单的注入设备来产生大小为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 的非常均匀分散泡沫(微泡沫)的方法。在实验室的实践中发现, 泡沫的均匀性降低了其分散的程度^[29]。

有很多种利用让气体通过多孔介质或者毛细管的方法来产生泡沫的装置^[6,7,11]。第一种这种类型的设备就是 Tyutyunnikov Kasyanova 负压泡沫发生器^[30]。日本的研究人员研制了一种类似的适用于较少起泡剂溶液的设备^[31]。

利用过滤器来作为分散装置的设备根据其容器的容量和形状、测量设备(电极类型, 流量计等)、气体净化和干燥装置以及恒温方法的区别而分为很多种不同的类型^[8,10]。

图 1.4 为一种形成和研究(泡沫压力降落的方法, 参见第 5 章和第 7 章)泡沫体系的装置。在泡沫 Plateau 边界(foam Plateau borders)的压力主要受多孔玻璃平板的控制^[32~36]。这套装置利用将压缩的空气(净化与加湿后)通过一个多孔的平板 4 注入到含有起泡剂溶液的容器 5 中来产生泡沫。产生的泡沫沿着玻璃管线收集到容器 6(测量装置)中, 在其底部有一个相应孔隙大小($5\sim 50\mu\text{m}$)的多孔平板。如果需要, 可以在容器 6 中安放金属电极(测电导率)和微压力计(测量 Plateau borders 的压力)来测量泡沫的一些特性。

也可以利用玻璃烧制的容器来作为一个测量装置^[34,35]。忽略器壁的影响, 在容器中泡沫的 Plateau borders 很快会达到压力平衡。这一装置对于研究利用蛋白质或者肥皂精得到的泡沫结构来说是非常有效的。因为这种泡沫所特有的流变特性, 如果只在测量容器的底部有多孔平板的话, 在平板附近的泡沫会衰减并从平板上分离出来。

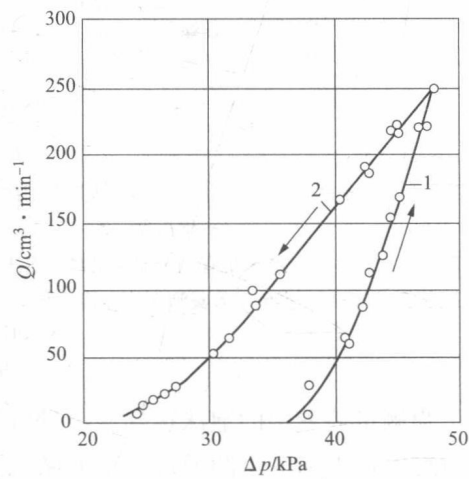


图 1.3 流过多孔介质气体的速度与压差的关系^[7]

孔隙直径为 $5\sim 15\mu\text{m}$; 多孔介质浸润在 40cm 的蒸馏水中; 曲线 1—压力增加下实验结果; 曲线 2—压力降落下实验结果

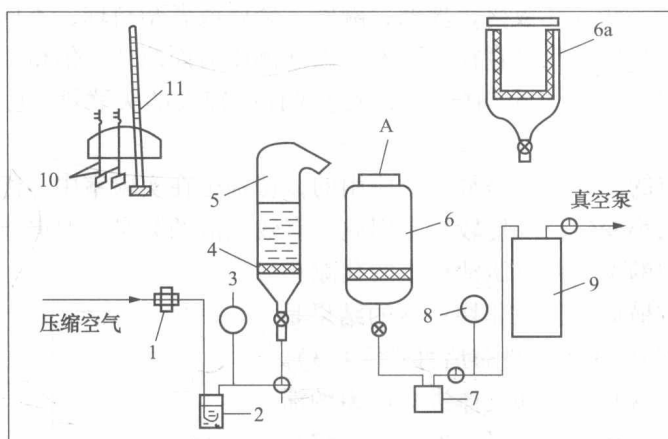


图 1.4 泡沫发生与研究装置示意图(泡沫压力降落技术)

- 1—增压器；2—气体净化与加湿容器；3—压力表；4—多孔平板；
5—带有一个玻璃出口的泡沫发生容器；6—带有多孔板的收集泡沫的容器；
6a—收集泡沫的容器的变体，用多孔玻璃制作；7—存液容器；8—真空计；
9—缓冲区；A—带有玻璃盖子的容器6，里面含有电极
10及微压力计11，用来测量泡沫的性质

当测量装置中的泡沫达到一定量后，在容器上盖一盖子以确保内部为饱和蒸气的环境。然后过滤器下端的空间通过一个玻璃三通与一个缓冲区相连接，缓冲区通过一个真空泵来产生一定的负压，从泡沫中流失的液体会收集到容器7中，从而来确定 Plateau borders 的相应的压降。

近来又引进了一项新的技术来研究在一定压差下泡沫的排液特征。这一特殊的装置可以自动计算在任何时刻的泡沫膨胀度(参见 5.3.4)。

分散装置为金属纱网的泡沫发生管(空气泡沫管)和泡沫发生器有比较广泛的应用，特别在消防及除尘泡沫方面^[37,38]。

在流动式泡沫发生器(stream type generators)中^[37~39]起泡剂溶液以一定压力通过安装在与发生器入口呈一定角度的几个喷嘴(扩散器)摄入。当起泡剂溶液产生激烈碰撞时，它们开始分散，混合，并吸入从入口处进入的空气。利用这种装置产生的泡沫其膨胀度比较低，但是在起泡剂溶液注入压力较低($4 \times 10^5 \text{ Pa}$)的情况下泡沫可以喷出较远的距离。

利用纱网来分散气体的泡沫发生器有很多种，最简单的方法是气体和起泡剂溶液同时注入(在改进的 Arbuzov and Grebenshchikov 方法中气体是通过一个加湿的多孔平板注入的)^[40]。起泡剂溶液通过掉落或者事先浸湿的方式注入到纱网中，根据充气方式的不同泡沫发生器主要分为：由起泡剂溶液流动导致气体变分散从而被吸入的喷射式发生装置，另外一种是通过鼓风机或者压缩机来给气体增压的发生装置。喷射式泡沫发生器流量比较大，产生的泡沫膨胀度在 100~200 之间。利用气体增压产生的泡沫的膨胀度可以超过 1000，这种泡沫发生器的流量根据其结构和用途的不同可以在 $10 \sim 15000 \text{ dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间调节。为了增加较高膨胀度泡沫的喷射距离，经常使其和较小膨胀度的泡沫混合到一起^[36]。利用机械增压的泡沫发生器的特性在文献[8]和[38]中给出了较为详细的描述。

通常利用纱网分散得到的泡沫结构参数可以通过气液物质平衡理论来估算^[36,38]。这种计算方法没有考虑泡沫形成过程中起泡剂溶液的性质以及毛细管压力的影响，因此其结果并不十分可靠。