

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

Н.Г. Вилкова

СВОЙСТВА ПЕН И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пенза 2014

УДК 541.182.45

ББК 24.6

В44

Рецензенты: кандидат химических наук
А.В. Нуштаева (ПГУАС);
доктор технических наук, профессор
Ю.П. Перельгин (ПГУ)

Вилкова Н.Г.

В44 Свойства пен и методы их исследования: моногр. / Н.Г.Вилкова.
– Пенза, ПГУАС, 2013. – 120 с.
ISBN 978-5-9282-1032-8

Рассмотрены устойчивость пен, а также методы получения и исследования данных дисперсных систем.

Монография подготовлена на кафедре физики и химии и предназначена для аспирантов, научно-технических работников, специализирующихся в области физической и коллоидной химии. Материал может быть использован при подготовке лекций по физической и коллоидной химии, химии воды и окружающей среды.

ISBN 978-5-9282-1032-8

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2014
© Вилкова Н.Г., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пены являются традиционным объектом исследования коллоидной химии и находят широкое применение в процессах пожаротушения, флотации, пенной сепарации. Изучение свойств данных дисперсных систем необходимо при производстве новых материалов – пенополимеров, керамики. Работы по исследованию свойств пен проводились в течение многих лет на кафедре химии Пензенского государственного архитектурно-строительного университета. Важнейшие достижения в области изучения свойств пен нашли свое отражение в монографии авторов П.М. Круглякова и Д. Ексеровой «Foam and foam films», Elsevier, Amsterdam, 1998. Исследованием процесса синерезиса и течения растворов ПАВ через пену занимались Н.Г. Вилкова и П.М. Кругляков; полученные результаты отражены в коллективной монографии «Colloid stability», выпущенной под редакцией Т.Ф. Тадроса издательством WILEI-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA в 2007 году. В данной монографии представлены сведения о современных методах получения пен, их свойствах, а также процессах течения растворов ПАВ через пены.

В первом разделе даны характеристика пены как дисперсной системы, общие свойства пен и возможности их практического применения.

Устойчивость пенных пленок (кинетические и термодинамические факторы устойчивости) рассмотрена во втором разделе. Дана классификация пенных пленок в зависимости от их толщины.

В третьем разделе обоснованы понятие устойчивости пены как дисперсной системы и факторы, влияющие на нее.

Факторы, приводящие к разрушению пен, проанализированы в разделе четыре.

Пятый раздел посвящен методам исследования свойств пен: определению кратности, капиллярного давления, дисперсности, числа каналов.

Процессы адсорбционного концентрирования различных веществ в пене освещены в шестом разделе.

1. ПЕНЫ КАК ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Исследованию свойств пен посвящены монографии [1-4]. Пена представляет собой дисперсию газа (чаще всего воздуха) в жидкой дисперсионной среде и является типичной лиофобной системой. Различают разбавленные дисперсии газа в жидкости, которые за их сходство с разбавленными эмульсиями обычно называют газовыми эмульсиями, и собственно пены с содержанием газовой фазы более 70 % по объему.

В качестве характеристики пены часто используют кратность (n) – отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости или величину, обратную кратности, которую называют объемной долей жидкости в данной дисперсной системе.

В пенах заполненные газом ячейки разделены пленками дисперсионной среды. При этом форма многогранников непрерывно меняется в процессе диффузионного переноса газа и коалесценции. Обычно для расчетов дисперсности пены, ее гидропроводности, радиуса каналов Плато – Гиббса в качестве модельной ячейки используют пентагональный додекаэдр (рис.1.1), или компактный четырнадцатигранник. Отметим, что в реальной пене среднее число пленок, окружающих ячейку, близко к 14.

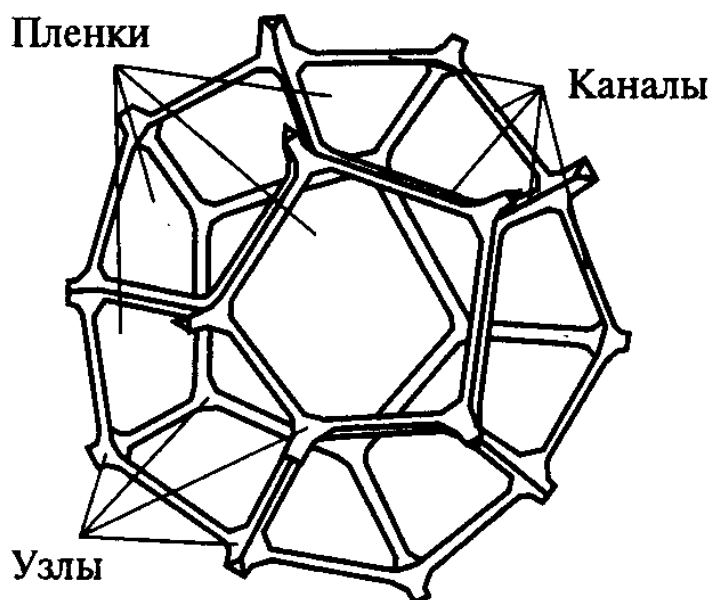


Рис. 1.1. Пенная ячейка в форме пентагонального додекаэдра

Ребрами пенной ячейки служат заполненные дисперсионной средой каналы Гиббса – Плато. Известно, что в одном канале могут сходиться

только три пленки, расположенные под углами 120° . Поверхность канала имеет сложную вогнутую форму. Капиллярное давление под вогнутой поверхностью обуславливает пониженное давление в канале Гиббса – Плато.

В высокократных пенах канал Гиббса – Плато имеет постоянное сечение в виде треугольника с вогнутыми сторонами (сферического треугольника), и давление в нем понижено по сравнению с давлением в ячейках пены на величину σ/r_K , где r_K – радиус кривизны поверхности канала (или стороны сферического треугольника).

Вершины соседних пентагональных додекаэдров образуют узлы, в которых сходятся, как показано Плато, четыре канала (см. рис.1.1). При этом четыре вершины, ближайšie к данной, образуют тетраэдр (подобно расположению атомов ближайшей координационной сферы в решетке алмаза). Каналы и узлы образуют единую разветвленную систему, по которой может осуществляться перенос дисперсионной среды: ее стекание под действием силы тяжести или, напротив, подъем по каналам Плато в сухих пенах.

Известно, что при кратности 100–1000 (в зависимости от дисперсности и толщины пленок) основная часть дисперсионной среды содержится в каналах и лишь ее малая доля – в пленках. Содержание жидкости в узлах наиболее велико в очень низкократных пенах (например в пенах, стабилизированных твердыми частицами при $n=4$).

Получение пен, как правило, осуществляется диспергированием воздуха (реже другого газа) в жидкости, содержащей какое-либо ПАВ — пенообразователь. Иногда вводят добавки стабилизаторов пены, также являющихся поверхностно-активными веществами, которые усиливают действие пенообразователя.

Диспергирование газа может осуществляться пропусканием воздуха через слой жидкости (барботажные пены) или с помощью мешалок в объеме жидкости. Применяют и пеногенераторы разных конструкций, во многих из которых образование пены происходит на сетке. При этом, задавая расход воздуха и раствора пенообразователя, можно получать пену необходимой кратности. Для обеспечения требуемой дисперсности пены на пути пенного потока устанавливается ряд сеток, на которых происходит диспергирование ячеек пены. Такие пеногенераторы могут обеспечить быстрое получение больших количеств пены, необходимых при тушении пожаров, особенно горящих топлив и других органических жидкостей.

Пены, в которых происходит отверждение дисперсионной среды (хлеб, пеноматериалы), обычно образуются конденсационным путем, основан-

ным на выделении какого-либо газа, чаще всего CO_2 , в результате химической реакции или биохимического процесса.

Разрушение пены сопровождается изменением во времени параметров, характеризующих строение пены, и связано с протеканием процессов утоньшения и прорыва пленок, изотермической перегонки газа от мелких ячеек к более крупным, а также синерезиса – вытекания дисперсионной среды из каналов Гиббса – Плато под действием силы тяжести.

Изменение дисперсности пены во времени может быть связано как с протеканием изотермического переноса газа через пленки, так и с разрывом самих пленок. Изотермический перенос газа от малых ячеек с более высоким давлением воздуха к крупным, в которых давление воздуха ниже, особенно существенно для полидисперсных пен, т.е. на начальных стадиях их разрушения.

Изменение кратности пены во времени связано с вытеканием дисперсионной среды по системе каналов Плато – Гиббса, так что может возникнуть гидростатически равновесное состояние, отвечающее условию

$$pgz + p_{\sigma} = \text{const},$$

где z – вертикальная координата.

В гидростатически равновесном состоянии, характерном для высокократных пен, радиус кривизны каналов Плато – Гиббса уменьшается с высотой z , поэтому с высотой кратность пены растет. В столбе пены заданной высоты H_m с определенным размером ячеек в условиях равновесия может содержаться лишь определенное количество жидкой фазы, которому отвечает некоторое равновесное значение средней кратности (\bar{n}).

В высокократных дисперсных пенах начальное значение кратности может превышать величину \bar{n} . Из таких пен в начальные моменты времени не только не происходит истечения жидкой фазы, но, наоборот, такие очень «сухие» пены способны всасывать в себя жидкость (как промакательная бумага). Исследованию устойчивости полиэдрических пен посвящены работы Круглякова, Ексеровой с соавторами [1].

Падение дисперсности пены с течением времени приведет к уменьшению количества жидкости, которое может содержаться в пене, из нее начнет вытекать дисперсионная среда и, соответственно, возрастет кратность. При этом увеличение кратности пены целиком определяется падением ее дисперсности: разрыв пленок приводит к уменьшению числа каналов в единице объема пены, сечение же каналов (при заданной высоте) остается неизменным. В низкократных пенах, наоборот, именно в первые моменты времени происходит быстрое истечение дисперсионной среды и уменьшение объемной доли жидкости, вплоть до достижения состояния,

близкого к гидростатически равновесному. В дальнейшем ход изменения кратности оказывается таким же, как и для высокократных пен. Удобным методом определения объемной доли жидкости в пене является измерение ее электрической проводимости.

Изменение во времени высоты пенного слоя (или высоты столба пены в сосуде) обусловлено повышенной скоростью разрушения верхних, контактирующих с внешней средой пленок пены. Это может быть связано с испарением дисперсионной среды из пленок, так что скорость разрушения столба пены существенно зависит от влажности контактирующего с ней воздуха. При контакте слоя пены с находящимся под ней жидким углеводородом также может происходить ускоренное разрушение пены в области контакта. При этом высота слоя остается некоторое время неизменной, но вблизи углеводорода в пене образуются полости. Особенно быстро пена разрушается при ее контакте с органическими полярными жидкостями, что служит серьезным препятствием к использованию пен для тушения горящих полярных растворителей.

Пены, применяемые в различных областях, должны иметь различную устойчивость. Так, во флотации, когда производится барботирование большого количества воздуха через водные растворы ПАВ, содержащие частицы руды, образование обильной высокоустойчивой пены нежелательно, поскольку это затруднит дальнейшее выделение из пены ценного минерала. В этом случае используют ПАВ первой группы (по классификации Ребиндера), т.е. слабые пенообразователи, для которых время жизни индивидуальных пузырьков не превышает нескольких десятков секунд. В качестве таких слабых пенообразователей обычно применяют низшие спирты или продукты переработки древесины (сосновое масло). Пена, содержащая флотируемые частицы (так называемая трехфазная пена), обладает более высокой устойчивостью, чем пена без твердых частиц, так что на поверхности флотационного аппарата образуется сравнительно тонкий слой «сливок», содержащих довольно высокую концентрацию флотируемого минерала. Периодически удаляя с поверхности эти «сливки», затем разрушая пену, получают концентрат данного минерала.

Высокоустойчивые пены, стабилизированные ПАВ третьей и четвертой групп, применяются в пожаротушении, особенно при горении нефти и жидких топлив. В этом случае важными характеристиками пен являются скорость растекания по поверхности горящего нефтепродукта и их изолирующая способность – время предотвращения выхода паров горючей жидкости. Для получения подобных высокоустойчивых пен

используют сложные составы, включающие, помимо основного пенообразователя, добавки других ПАВ, дополнительно стабилизирующих пену. Значительные перспективы открывает применение фторзамещенных соединений.

Важной задачей во многих производствах является также разрушение (гашение) пены или предотвращение пенообразования. Так, в микробиологическом производстве иногда начинает образовываться обильная пена, затрудняющая проведение процесса. Обильная пена может образовываться в химических процессах, связанных с выделением газов или их взаимодействием с жидкостями. Чрезмерное пенообразование мешает и работе стиральных машин; поэтому стиральные порошки для машин содержат большее количество неионогенных ПАВ, которые являются более слабыми пенообразователями по сравнению с алкилсульфатами, особенно при повышенных температурах.

Образовавшуюся пену можно разрушить с помощью перегретого пара, ультразвука либо введением так называемых пеногасителей. По Ребиндеру, пеногасителями являются ПАВ, имеющие более высокую поверхностную активность, чем пенообразователи и поэтому вытесняющие пенообразователь с поверхности пузырьков пены, но не способные сами к ее стабилизации. Пеногасителями могут служить низшие спирты, а также кремнийорганические соединения. Последние особенно эффективно предотвращают пенообразование.

Создание больших перепадов давления в жидкой фазе пены с помощью пористой пластины приводит к ускоренному разрушению пен, что обусловлено как увеличением скорости вытекания дисперсионной среды, так и сокращением времени достижения равновесной толщины пленок, разделяющих пузырьки газа в пене, увеличением абсолютной величины расклинивающего давления, уменьшением равновесной толщины.

В работах Круглякова, Ексеровой [1] отмечалась возможность ускоренного разрушения пены под действием приложенного к пористой пластине перепада давления – "критического" давления ΔP_{cr} .

Известно, что разрушение пены является следствием в основном трех одновременно протекающих процессов: а) синерезиса пены; б) коалесценции пузырьков в пене; в) укрупнения пузырьков вследствие диффузионного переноса газа в пене. (Последние два процесса сопровождаются структурной перестройкой элементов пены.)

Исследование взаимосвязи внутреннего разрушения пены (уменьшение удельной поверхности) и уменьшения объема пены под действием перепадов давления, приложенного к пене, были посвящены работы

Круглякова, Кочубей, Кузнецовой (1983 г.). Исследование кинетики внутреннего разрушения и уменьшения высоты пены при различных перепадах давлений и типах пенообразователей, а также их сопоставление показали, что линейная зависимость Δh (Δa) (где Δh – изменение высоты слоя пены; Δa – изменение ее дисперсности) наблюдалась только для относительно устойчивых пен при небольших перепадах давления ($\Delta P \sim 10^3$ Па). Затем, после достижения некоторой "критической" дисперсности, пена быстро разрушалась при определенном перепаде давления.

Отметим, что монослойные пены, полученные из растворов неионогенных ПАВ (работы Круглякова, Хасковой, 2001 г.) не разрушались лавинообразно при увеличении приложенных к слою перепадов давления до 10 кПа в отличие от объемных пен, полученных из тех же растворов пенообразователей.

Первые сведения о возможности получения устойчивой пены, стабилизированной некоторыми коагулированными золями в присутствии электролитов, были получены отечественными исследователями Шкодиным и Шапошниковой в 1953 году [5]. Авторы установили, что золи гидроксидов алюминия, хрома и меди в присутствии некоторых электролитов образуют очень устойчивые пены со временем жизни более 20 суток. В частности, такая пена получалась, когда в качестве электролита использовали салицилат и бензоат натрия, то есть низкомолекулярные ПАВ-гидрофобизаторы. Отметим, что эти ПАВ сами по себе не способны формировать устойчивую пену. Способ, применявшийся авторами указанной работы, является полным аналогом стабилизаторов, представленных в работах Гонзенбаха с соавторами [6,7].

Исследования эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, интенсивно развивались как в 70-80-х годах прошлого века, так и в последние два десятилетия, однако возможность получения устойчивых пен была реализована только в XXI веке [5, 6, 8-10] после детального исследования свойств адсорбционных слоев частиц, степени их агрегирования и строения агрегатов [11-13], а также роли капиллярного давления в стабилизации эмульсий [14, 15].

Известно, что причиной устойчивости таких систем является снижение межфазной (жидкость – газ) поверхностной энергии в результате выхода гидрофобизованных частиц на границу раздела. Расположение твердой частицы на границе раздела жидкость – газ зависит от степени заполнения её поверхности гидрофобизаторами и определяется межфазными поверхностными натяжениями: между жидкостью и газом; твердой частицей и жидкостью; твердой частицей и газом. В зависимости от

степени ее гидрофобности возможны различные варианты расположения частицы на межфазной поверхности жидкость – газ. Значения краевых углов (в точке трехфазного контакта) обусловлены балансом межфазных поверхностных натяжений $\sigma_{тж}$; $\sigma_{жг}$ и $\sigma_{тг}$. Соответствующее расположение частицы (бóльшая часть в жидкости или бóльшая часть в газе) будет вызывать образование пены в первом случае или тумана во втором. Удобными моделями для исследования свойств пен являются пенные пленки. Свойства пенных пленок и их корреляция с устойчивостью пен будет рассмотрена в следующем разделе.

2. УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕННЫХ ПЛЕНОК

2.1. Кинетические факторы устойчивости пенных пленок

Пена представляет собой дисперсию газа в жидкой среде. Проблема устойчивости высококонцентрированных полиэдрических пен отличается от проблемы устойчивости коллоидных растворов и разбавленных эмульсий, поведение которых в большей степени зависит от взаимодействия между собой отдельных частиц. В пенах контакт между пузырьками уже существует, и устойчивость во многом определяется свойствами пенных пленок, которые можно исследовать вне дисперсной системы.

Однако следует отметить, что реальная пена не является простым набором пенных пленок. Пленки в пене имеют неодинаковые размеры и форму, а кинетика установления гидростатического равновесия является более сложной, поскольку существенное влияние в этом случае оказывает процесс синерезиса пен. В реальной пене кроме коалесценции действует и другой механизм внутреннего разрушения – диффузионное уменьшение удельной поверхности, сопровождающееся структурной перестройкой – перемещением узлов и каналов, изменением их ориентации, что приводит к возникновению локальных возмущений, которые вызывают разрушение пленок и каналов, а в ряде случаев – и пенного слоя в целом.

Исследованию свойств пен и пенных пленок посвящено большое число работ, в частности [1-4].

Имеется два класса тонких пленок:

- 1) термодинамически неустойчивые, которые лопаются, достигая некоторой критической толщины ($h_{кр}=300 \text{ \AA}$);
- 2) метастабильные термодинамически равновесные.

Для образования равновесных (устойчивых) пленок необходимо, чтобы выполнялись термодинамические условия устойчивости:

$$\pi > 0 \text{ и } d\pi/dh < 0,$$

где π – расклинивающее давление;

h – толщина пленки.

Метастабильные пленки в зависимости от их толщины и свойств подразделяются на:

- 1) обыкновенные тонкие пленки (иногда их называют толстыми);
- 2) первичные, или обыкновенные, черные пленки;
- 3) вторичные, или ньютоновские, пленки.

Обыкновенные тонкие пленки образуются при непрерывном утончении в растворах с очень малой концентрацией электролита (тогда силы электростатического отталкивания на малых расстояниях преобладают над силами межмолекулярного притяжения), а их толщина составляет 300-400 нм. Условия равновесия таких пленок впервые исследованы Дерягиным и Титиевской [16,17], позднее Шелудко, Ексеровой [18, 19], Майсельсом, Джонсоном, Бергероном и др. [20,21].

При достижении толщины ($h_{кр}$) пленка либо прорывается, либо скачкообразно переходит к более устойчивой черной пленке путем образования и роста черных пятен.

Все пленки из растворов ПАВ обладают способностью "сопротивляться" изменению толщины. Способность пленок увеличивать свое натяжение при растяжении называется упругостью. Согласно Гиббсу [22], модуль упругости пленки определяется выражением

$$E_f = \frac{Sd\gamma}{dS}, \quad (2.1)$$

где S – площадь пленки;

γ – натяжение пленки.

Различают равновесную (эффект Гиббса) и динамическую (эффект Марангони) упругости. Равновесная упругость проявляется в процессе деформации пленки, при которой между поверхностью и объемом пленки сохраняется равновесие. Неравновесная упругость соответствует растяжению при отсутствии равновесия в пленке.

Анализ теоретических представлений о равновесной упругости и ее роли в устойчивости различных объектов дан в [23, 24].

Согласно [24] модуль упругости можно представить в виде:

$$E_f = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right) \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial S} \right)_m,$$

или он может быть выражен через величину адсорбции ПАВ на поверхности пленки

$$E_f = -\frac{Sd\gamma}{dC} \cdot \frac{\Gamma}{V + S\partial\Gamma/\partial C}, \quad (2.2)$$

где C – концентрация ПАВ в объеме пленки V ;

Γ – адсорбция ПАВ на поверхности пленки.

Если $S\Gamma \ll CV$, то

$$E_f = -\frac{\Gamma S d\gamma}{V dC} = \frac{RT\Gamma^2}{Ch}. \quad (2.3)$$

Если $S\Gamma \gg CV$, то

$$E_f = -\frac{d\gamma}{d\ln\Gamma}. \quad (2.4)$$

При малых величинах адсорбции $d\gamma = -RTd\Gamma$, а модуль упругости $E_f = RT\Gamma$.

Из уравнений (2.3), (2.4) следует, что модуль упругости тем больше, чем выше поверхностная активность ПАВ и чем тоньше пленка. Однако вследствие уменьшения объемной концентрации ПАВ в пленке при растяжении первоначальный рост модуля может смениться его уменьшением [25].

В динамических условиях, когда между поверхностью и объемом пленки не успевает установиться равновесие, проявляются особые упругие свойства – эффект Марангони. Если равновесие устанавливается только на некоторую глубину, то при расчете упругости можно использовать формулу (2.2) для баланса ПАВ, но необходимо вместо объема всей пленки учесть только зону, равновесную с поверхностью. В пределе, когда равновесие между объемом пленки и поверхностью полностью отсутствует, будет наблюдаться упругость адсорбционных слоев.

Модуль упругости поверхностных слоев выражается уравнением

$$E_f = -\frac{d\sigma}{d\ln S},$$

где σ и γ – поверхностное натяжение раствора ПАВ.

Для выяснения механизма упругости временную зависимость развития деформации следует сравнивать с временной зависимостью скорости диффузии. При быстрых растяжениях поверхностей разбавленных растворов ПАВ пенные пленки ведут себя как пленки с нерастворимыми монослоями ПАВ. Для монослоев нерастворимых ПАВ, а также для адсорбционных слоев растворимых ПАВ, у которых диффузионным обменом при растяжении можно пренебречь, модуль упругости можно

представить в виде, аналогичном для упругости бинарных поверхностных слоев:

$$E_f^s = -\frac{\Gamma d\gamma}{d\Gamma},$$

где γ – натяжение пленки;

Γ – адсорбция для растворимых ПАВ или концентрация нерастворимого ПАВ в объеме пленки.

Наоборот, при медленных деформациях поверхностей и высоких концентрациях ПАВ поведение пленок подобно поведению пленок из одного растворителя: изменение поверхностного натяжения мгновенно восстанавливается вследствие диффузии ПАВ из объемной фазы.

Таким образом, упругость пленки (равновесная и динамическая) заключается в том, что в ответ на внешнее воздействие (локальное растяжение или сжатие) возникает противодействующая сила, которая после снятия возмущения возвращает пленку в исходное состояние (после растяжения пленка вновь утолщается).

Многие исследователи [23, 26] считают, что упругость пленок – важный фактор стабилизации пленок и пен. Взаимосвязь между устойчивостью низкократных динамических пен из растворов жирных кислот (от пентановой до декановой с добавкой $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л HCl) и величиной наибольшего модуля упругости, а также эффективной силой поверхностной упругости рассмотрена в [27]. Показано, что стабилизирующие силы связаны с реальной динамической адсорбцией жирных кислот, а изменения в пенообразовании коррелируют с величиной эффективной силы поверхностной упругости. Однако точная зависимость между устойчивостью пен и упругостью не известна. В частности, нерастворимые монослои ПАВ даже при больших модулях упругости являются плохими стабилизаторами пленок.

Предполагают [26], что если при уменьшении толщины пленки модуль упругости увеличивается, то это приводит к растяжению более толстых частей пленок, выравниванию толщин и стабилизации пленки. В противоположном случае, когда модуль упругости снижается с уменьшением толщины пленки, что реализуется в области малых концентраций ПАВ, при растяжении тонкие части пленок будут расширяться сильнее, и это приведет к еще большей неравномерности толщины пленки и прорыву тонких частей.

В [26] показано, что в зависимости от концентрации ПАВ возможны различные виды кривой зависимости $E_f(h)$, в том числе и снижение упругости с уменьшением толщины.

Немногочисленные экспериментальные доказательства взаимосвязи между упругостью вновь образованных пленок и их устойчивостью [26] качественно подтверждают предположение о том, что пленка становится неустойчивой в области концентраций ПАВ, при которых модуль ее упругости снижается с уменьшением толщины. Сам по себе фактор упругости не в состоянии обеспечить большое различие в стабилизирующей способности пенообразователей. Следовательно, для объяснения принципиальной разницы между высокоустойчивой и короткоживущей пенами необходимо выявление других факторов.

Эмульсионная пленка, стабилизированная твердыми частицами в присутствии ПАВ-модификатора, обладает равновесной и динамической упругостью адсорбционных слоев ПАВ (эффект Марангони – Гиббса). Наряду с этим при прямом контакте противоположных межфазных слоев твердых частиц растяжение пленки приводит к изменению величины капиллярного давления P_σ и возникновению дополнительной составляющей динамической упругости [27]:

$$Y_k = \frac{dP_\sigma}{d \ln S} = \frac{dP_\sigma}{dS} S, \quad (2.5)$$

где Y_k – капиллярная составляющая модуля упругости, компонента эластичности (т.е. изменение капиллярного давления с растяжением пленки);

S – площадь пленки.

2.2. Термодинамические факторы устойчивости пенных пленок

Термодинамической характеристикой особого состояния жидкости в пленке является зависимость расклинивающего давления π от толщины пленки h , т.е. изотерма $\pi(h)$.

Первоначально понятие расклинивающего давления было применимо к жидкой пленке между твердыми телами [28]. Расклинивающее давление слоя жидкости между твердыми телами равно давлению, с которым в дополнение к нормальному гидростатическому давлению слой жидкости

действует на ограничивающие его твердые тела. То есть давление в пленке отличается от давления в объемной жидкости, равновесной с ней.

Вопрос о локализации скачка давлений в пленках с подвижными поверхностями раздела детально рассмотрен в работах [29, 30, 31]. Авторами разработана также модель, описывающая переходную область от пенной пленки к мениску, окружающему ее. Из условий равновесия, полученных различными способами, вытекает, что скачок давлений имеет место в зоне контакта пленки с объемной фазой, окружающей пленку по периферии.

В соответствии с условием гидростатического равновесия для объемной фазы можно записать $P_N = P_T = P_g$, а для переходной области $P_N = P$; $P_T = P_T(z)$ (где $P = P_g$ – внешнее давление; P_N и P_T – нормальная и тангенциальная компоненты тензора расклинивающего давления). Обозначив через P^f давление пленки, можно определить разность давлений между пленкой и мениском: $\pi = P^f - P^l$. С другой стороны, капиллярное давление $P_\sigma = P_g - P^l$, а при равновесии расклинивающее давление равно капиллярному давлению мениска $\pi = P_\sigma$.

Смысл расклинивающего давления можно пояснить следующим образом [32]. Для однокомпонентной пленки в равновесии с объемной фазой выполняется условие: $\mu^f P^f = \mu^l P^l$. Учитывая зависимость химического потенциала от давления $\mu = \mu^0 + PV$ (V – молярный объем), получили [32] уравнение

$$\pi = (\mu^l P^l - \mu^f P^f) / V^f,$$

согласно которому расклинивающее давление определяется разницей химического потенциала пленки и жидкости, из которой получена пленка, при одном и том же давлении (P^l). Знак расклинивающего давления выбран так, что при наличии притяжения поверхностных слоев он является отрицательным, а при наличии отталкивания – положительным.

Первые указания об изменении термодинамических свойств тонких пленок (по сравнению со свойствами объемной фазы) содержатся в теории полимолекулярной адсорбции Поляни. Дальнейшее развитие термодинамики тонких пленок связано с проблемой устойчивости дисперсных систем, важный вклад в решение которой внесли работы советских ученых Дерягина и Ландау, а также голландских ученых Фервея и Овербека (теория ДЛФО). Согласно этой теории, особое состояние тонкой водной прослойки обусловлено изменением потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия в пленке и деформации диффузных слоев.

Полный анализ этой теории можно найти в монографиях [33-35], где приведены оригинальные и обобщенные данные для различных составляющих расклинивающего давления в тонких жидких пленках. Согласно теории ДЛФО, расклинивающее давление рассматривается как сумма электростатической $\pi_{эл}$ и ван-дер-ваальсовой составляющей $\pi_{ВВ}$:

$$\pi = \pi_{эл} + \pi_{ВВ}. \quad (2.6)$$

Электростатическая составляющая равна [36-38]:

$$\pi_{эл} = 2n_0kTch \left[\frac{\Phi_{h/2}}{kT} \right] - 2n_0kT, \quad (2.7)$$

где z – заряд противоионов;

e – заряд электрона;

k – постоянная Больцмана;

$\Phi_{h/2}$ – значение потенциала в середине симметричной пленки;

n_0 – начальная концентрация иона.

Первое слагаемое в уравнении (2.7) представляет собой осмотическое давление ионов в центре пленки, а второе – осмотическое давление в объеме дисперсионной среды. Можно поэтому сказать, что расклинивающее давление равно разности осмотических давлений, под действием которой среда стремится втекать в прослойку, "расклинивая" ее. Для слабозаряженной поверхности выражение (2.7) имеет вид

$$\pi_{эл} = \frac{4z^2 e^2 \Phi_0^2 n_0}{kT} \cdot e^{-\alpha h}. \quad (2.8)$$

Величину $1/\alpha = \delta = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2z^2 e^2 n_0}}$ называют эффективной толщиной ионной

атмосферы, где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

В этом случае (уравнение (2.8)) электростатическая составляющая расклинивающего давления пропорциональна квадрату потенциала поверхности. Для сильнозаряженной поверхности расклинивающее давление

$$\pi_{эл} = 64n_0kTe^{-\alpha h}.$$

Для расчета ван-дер-ваальсовой составляющей расклинивающего давления в тонкой жидкой пленке используют две теории – макроскопическую и микроскопическую. В соответствии с микроскопической

теорией суммарная сила взаимодействия в плоскопараллельном зазоре между двумя полубесконечными фазами уменьшается с расстоянием гораздо слабее, чем сила взаимодействия между двумя молекулами. Так, для симметричной пленки, ограниченной газовой или конденсированной фазой, межмолекулярная составляющая расклинивающего давления имеет вид

$$\pi_{\text{ВВ}} = -A/h^n,$$

где A – константа Гамакера, которая определяется числом молекул в единице объема взаимодействующих фаз, их поляризуемостью, энергией ионизации и толщиной пленки [39-42]. С учетом поправки на электромагнитное запаздывание дисперсионных сил $n=4$ [35, 43-45].

Согласно уравнению (2.6), расклинивающее давление выражается суммой $\pi_{\text{эл}}$ и $\pi_{\text{ВВ}}$. Для пенных пленок $\pi_{\text{эл}}$ всегда >0 , а $\pi_{\text{ВВ}} < 0$. В пленках из неводных жидкостей расклинивающее давление обусловлено только дальнедействующими силами Ван-дер-Ваальса [16, 43, 44]. Измерения, проведенные при исследовании пленок из анилина, бензола и хлорбензола, дали прямые доказательства наличия отрицательной ван-дер-ваальсовой составляющей расклинивающего давления и позволили определить константы этого взаимодействия ($\approx 10^{-20}$ Дж) [16, 45, 46].

Экспериментальные исследования расклинивающего давления в пенных пленках из водных растворов ПАВ проводят путем изучения зависимости равновесной толщины пленки от концентрации электролита в растворе и расклинивающего давления от толщины пленки [16]. Более строгая проверка теории была проведена на основе микроинтерферометрического метода изучения пленок [45-48]. При различных концентрациях электролита были отдельно исследованы зависимости $\pi_{\text{эл}}(h)$ и $\pi_{\text{ВВ}}(h)$, а также совместное действие $\pi_{\text{эл}}$ и $\pi_{\text{ВВ}}$ [49-51]. Расклинивающее давление играет важную роль для объяснения механизма утончения и разрыва пенных пленок.

Следует отметить, что одна электростатическая составляющая расклинивающего давления не обеспечивает образования устойчивых пен, необходимо учитывать и другие составляющие расклинивающего давления, а также различия в условиях существования пленок в пене.

2.3. Утончение и разрыв пенных пленок

Рассмотрим процесс утончения на примере микроскопических (радиусом порядка десятых долей миллиметра) круглых пленок, где гидродинамическая задача вытекания жидкости из пленки решается наиболее просто. В момент возникновения пленка сравнительно толста и расклинивающее давление равно нулю, а давление такое же, как в мениске. Но так как форма пленки приблизительно плоская, то на нее со стороны внешней фазы (β) действует давление $\Delta P = P^\beta - P^f = P^\sigma$.

Вследствие разницы давлений ΔP жидкость начинает вытекать из пленки в мениск. При некоторой толщине возникает расклинивающее давление π , так что давление в пленке $P = P^\beta + \pi$, а перепад давлений $\Delta P = P^\beta - P^f = P^\sigma - \pi$. Процесс утончения продолжается до тех пор, пока пленка не станет сильнонеустойчивой, далее последует прорыв пленки, либо она скачкообразно перейдет к устойчивой толщине. Иногда возможен и более сложный процесс утончения с образованием черных пятен.

В процессе утончения пленки возможны два предельных случая: свободное течение поверхности (растяжение пленки) и полная заторможенность ее. Первый реализуется в пленках с поверхностями раздела в отсутствие ПАВ, когда невозможно создать градиент натяжения. В присутствии адсорбционных слоев ПАВ возможны различные степени "заторможенности" течения на поверхности, вплоть до полной остановки. Однако условие течения жидкости между тангенциально неподвижными поверхностями никогда строго не реализуется в пленках, стабилизированных растворами ПАВ, вследствие того, что концентрационный градиент на поверхности, который возникает при течении ПАВ (и соответственно, градиент поверхностного натяжения) и замедляет или останавливает течение поверхности, частично компенсируется диффузией ПАВ из объема пленки или поверхностной диффузией.

Влияние типа и концентрации ПАВ на утончение пленок рассмотрено в работах [52-54]. В [53] показано, что ионные ПАВ влияют на скорость утончения пленок через уменьшение поверхностной подвижности, замедляющей скорость утончения при малых концентрациях электролита, и через динамические изменения адсорбции, электрического заряда и неравновесной составляющей расклинивающего давления при больших концентрациях ПАВ.

Проводились исследования устойчивости вертикальных жидких пленок, полученных из водных растворов полиоксиэтилированных алкил-

эфиров C_nE_m с узким распределением числа оксиэтилированных групп (E) с изменением динамического поверхностного натяжения (γ) и толщины водной сердцевины пленки методом ИК с фурье-преобразованием [55].

Установлено, что величина ККМ для растворов полиоксиэтилированных алкилэфиров C_nE8 уменьшалась с увеличением длины углеводородной цепи и увеличением температуры (значения ККМ при 15 °С были в 1,5-1,8 раза выше значений, полученных при 40 °С). Площадь, приходящаяся на одну молекулу в поверхностном слое, была в 2 раза меньше для растворов $C_{16}E8$ и $C_{14}E8$ по сравнению с растворами $C_{10}E8$ и $C_{12}E8$. Критическая величина прорыва пенной пленки возрастала с увеличением температуры для полиоксиэтилированных алкилэфиров $C_{10}E8$ и $C_{12}E8$ и значительно уменьшалась и приводила к возникновению черных пленок для растворов $C_{14}E8$ и $C_{16}E8$ в том же температурном интервале. Исследовано влияние длины углеводородного радикала ПАВ, числа E-групп и добавления гидрофобных частей к концевым полярным группам на устойчивость и скорость утончения пленок.

Гидродинамическая модель утончения пенных пленок, учитывающая влияние поверхностной пластичности на скорость их утончения, рассматривается в обзоре [56]. Представлены результаты исследования скорости утончения круглых горизонтальных пенных пленок из концентрированных и разбавленных растворов неионогенных ПАВ (додецилпентаэтиленгликолевого эфира). Установлено, что при поверхностной эластичности порядка 10 дин/см (типичной для ПАВ при концентрации, близкой к ККМ) скорость утончения значительно меньше по сравнению со скоростью, рассчитанной по формуле Рейнольдса. Анализируется послойное утончение (стратификация), приведены данные о зависимости скорости роста черных пятен от толщины пленки.

Утончению тонких пленок, стабилизированных водными растворами полимеров, посвящены работы [57, 58]. Установлено [57], что горизонтальные микроскопические пенные пленки, стабилизированные полимером этилгидроксиэтилцеллюлозой, при низких концентрациях полимера утончаются в 5-6 раз медленнее, чем это следует из уравнения Рейнольдса. При высоких концентрациях этилгидроксиэтилцеллюлозы и продолжительном старении поверхности (15-150 мин) время утончения становится в 50 раз больше, чем следует из формулы Рейнольдса. Увеличение времени утончения при больших временах старения, достаточных для конфигурационных изменений адсорбированных макромолекул, авторы объясняют возникновением энергетического барьера, вызванного изменением конфигурации адсорбированного полимера.

Предполагается, что при этом хвосты полимера глубже проникают в водную фазу, увеличивают расклинивающее давление, уменьшают скорость утончения и дают более устойчивые пленки.

Проводилось исследование влияния ассоциации ПАВ и полимеров на устойчивость пены и пенных пленок [58, 59]. Для выяснения влияния ассоциации DDSNa и полимера поливинилпирролидона (ПВП) определяли объем, устойчивость пены и кинетику утончения пенных пленок при различных концентрациях ПАВ и соотношениях DDSNa : полимер [58]. Установлено, что при малых концентрациях DDSNa ассоциация его с ПАВ на поверхности раздела приводит к стабилизации пены и пленок. Когда ассоциация происходит в объеме раствора, происходит уменьшение устойчивости пены. При очень больших концентрациях ПАВ и ПВП снова наблюдается увеличение устойчивости пены и пленок вследствие насыщения адсорбционных слоев и увеличения вязкости из-за присутствия мицелл.

Решение гидродинамических уравнений течения с учетом поверхностных сил является трудной задачей. Первоначально для утончения пенной пленки, образованной между двумя концентрическими кольцами, было получено уравнение [18]:

$$\frac{d(1/h^2)}{d\tau} = \frac{4}{3\eta} \cdot \frac{P_\sigma}{r_2^2 + r_1^2 + (r_1^2 - r_2^2)/\ln(r_2/r_1)},$$

где h – толщина пленки;

r_1 и r_2 – радиусы внешнего и внутреннего кольца, соответственно;

η – динамическая вязкость раствора ПАВ.

Шелудко [18] предложил также выражение, описывающее утончение микроскопической круглой пленки, образующейся в центре двояковогнутой капли:

$$\frac{d(1/h^2)}{d\tau} = \frac{4\Delta P}{3\eta r^2}, \quad (2.8)$$

где r – радиус пленки;

$\Delta P = P_0 - \pi$;

P_0 – давление в окружающей пленку среде.

Отклонение экспериментальной зависимости $h^{-2}(\Delta\tau)$ от линейной использовалось Шелудко для определения величины расклинивающего давления. Однако значение π , рассчитанное таким образом, в 5-7 раз

превышало величину расклинивающего давления, полученную другими авторами.

Формулу (2.8) называют также уравнением Рейнольдса, так как аналогичное уравнение было получено Рейнольдсом (1886 г.) для скорости сближения двух жестких параллельных дисков, разделенных жидкой прослойкой при условии постоянной скорости сближения. Отклонение от зависимости (2.8), вызванное диффузией ПАВ, наблюдалось экспериментально [60-63] и было предсказано теоретически [64].

Применяя уравнение Навье – Стокса к процессу утончения пенных пленок, авторы [65] получили уравнение

$$\frac{v}{v_{\text{Re}}} = 1 + b + \frac{h_S}{h} = 1 + \frac{1}{\varepsilon_f}, \quad (2.9)$$

$$\text{где } \varepsilon_f = -\frac{(\partial\sigma/\partial C)\Gamma}{3\eta D} \cdot \left[1 + \frac{2D_S(\partial\Gamma/\partial C)}{Dh} \right]; \quad b = \frac{3\eta D(a+C)^2}{\Gamma_\infty^2 K_B T C}; \quad h_S = \frac{6\eta D_S a}{\Gamma_\infty K_B T C};$$

$a = K_d/K_a$;

C – концентрация ПАВ в объемной фазе;

D – объемный коэффициент диффузии;

D_S – поверхностная диффузия;

v – реальная скорость утончения;

v_{Re} – скорость при неподвижных поверхностях;

K_a, K_d – константы скорости адсорбции и десорбции.

Одновременное влияние процессов диффузии и адсорбции ПАВ на скорость утончения в работе [66] описывается уравнением

$$\frac{v}{v_{\text{Re}}} = \frac{1 + b + h_S/h}{1 + [4b/K(1 + b + h_S)]I_2(\beta R)I_0(\beta R)},$$

$$\text{где } (\beta R)^2 = \frac{2K(1 + b + h_S/h)}{1 + h_S/h};$$

$I_n(x)$ – модифицированная функция Бесселя;

$K = \frac{j_{\text{адс}}}{j_{\text{диф}}}$ – отношение массопереноса, вызванного адсорбцией, к диффузионному массопереносу.

Исследования, проведенные по уравнению (2.9) для пленок, полученных из различных растворов ПАВ, показали, что значительные скорости процесса утончения характерны для пленок из слабых ПАВ в широком концентрационном интервале, например из низших жирных кислот в воде или из додецилового спирта в нитробензоле и анилине.

В пленках из пенообразователей с высокой поверхностной активностью, например из додецилсульфата натрия в воде или силиконового масла в нитробензоле и гексадекане [66], стационарное состояние, отвечающее незначительному ускорению (менее 10 %) устанавливается, если концентрация ПАВ достаточно велика.

Закономерности изучения течения растворов ПАВ на модельных пенных пленках используются при рассмотрении течения растворов ПАВ по каналам Плато – Гиббса пены для объяснения ускоренного вытекания жидкости в пене или "торможения" на поверхности канала.

Пленки являются также основными элементами пенной структуры; поэтому особый интерес представляет рассмотрение вопроса об устойчивости пенных пленок.

2.4. Теория разрушения пенных пленок

Время жизни обыкновенных тонких и первичных черных пленок определяется высотой энергетического барьера, электростатической составляющей расклинивающего давления, однако теория их прорыва до сих пор не создана.

Ньютоновские черные пленки имеют толщину 40-50 Å. Предполагается, что стабилизация ньютоновских черных пленок достигается силами неэлектростатической природы. Силы отталкивания возникают вследствие близкого (стерического) взаимодействия адсорбционных слоев ПАВ. Положительная составляющая расклинивающего давления, возникающая при этом, называется адсорбционной или структурной $\pi_{\text{адс}}$ [32].

Теория стерической стабилизации строится по аналогии с теорией ДЛФО. Возможны два варианта расчета сил отталкивания – с частичной десорбцией ПАВ и при постоянной адсорбции. В первом случае отталкивание рассчитывается из работы, необходимой для частичной десорбции ПАВ при сближении адсорбционных слоев. Это направление теории стерической стабилизации развивалось Макором и Ван-дер-Ваальсом [67], а позже Эшем и Финденэггом [68]. В расчетах энергетического барьера при постоянной адсорбции различают два предельных случая, когда адсорбционные слои проникают друг в друга без сжатия и деформации, вследствие чего только повышается концентрация звеньев (осмотический эффект), и когда сближение приводит к сжатию адсорбционных слоев и изменению конфигурационной энтропии

(эффект ограничения объема). Это направление теории стерической стабилизации развивается в работах Фишера, Майера, Наппера, Гесселинка [69-71].

Эти теории дают качественно правильное объяснение природы адсорбционной составляющей расклинивающего давления, однако существуют определенные сложности в методах расчета $\pi_{\text{адс}}$ в черных пленках. В обоих вариантах теории стерической стабилизации неявно предполагается, что адсорбированные молекулы достаточно прочно "закреплены" на поверхности частиц. При стабилизации дисперсных систем с твердыми частицами это условие легко реализуется, например, при хемосорбции. Для жидких поверхностей раздела, где стабилизация осуществляется только растворами ПАВ, а десорбция возможна в обе фазы, теория должна включать и энергию "закрепленности" молекул на поверхности раздела относительно адсорбции в каждую из фаз [10].

Прорыв наиболее тонких (ньютоновских) пенных пленок происходит по другому механизму. Впервые этот механизм предложен Де Фризом, который предполагал, что прорыв пленок надо рассматривать [72] как результат флуктуационного образования в них дырок – зародышей критического размера. Предложенный механизм в применении к толстым пленкам оказался энергетически невыгодным. Работа образования критической дырки в толстой пленке многократно превышает kT (где k – постоянная Больцмана). Более успешным оказалось применение дырочного механизма по отношению к ньютоновским черным пленкам. Дерягин и Гутоп [73] рассмотрели пленку как двумерную бесструктурную жидкость, в которой по кавитационному механизму возникают зародышевые дырки, и показали возможность флуктуационного прорыва.

Новый подход к объяснению дырочного механизма прорыва ньютоновской черной пленки был развит в [74]. Согласно этому подходу в пленке существуют места, которые не заняты молекулами ПАВ и могут соединяться в комплексы (дырки). Зная скорость зародышеобразования и работу образования дырки, авторы [74] получили зависимость для расчета среднего времени жизни ньютоновской пленки τ . Теория позволяет также рассчитать критическую концентрацию ПАВ ($C_{\text{кр}}$) при разрыве пленки, соответствующую произвольно выбранному времени τ .

Сравнение зависимости вероятности наблюдения черной пленки с изотермой $\Delta\sigma(C)$ дает возможность установить взаимосвязь между образованием черных пятен (и пленок) и состоянием адсорбционного слоя. Вероятность наблюдения черной пленки резко нарастает с увеличением концентрации ПАВ в области 10^{-5} моль/л, в которой

заполнение адсорбционного слоя равно $\Gamma/\Gamma_{\infty}=0,4$. Образование черных пятен с вероятностью $W=1$ становится возможным при $C=3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что близко к концентрации при насыщении адсорбционного слоя ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Это позволяет заключить, что при образовании черных пленок существенную роль играет состояние адсорбционного слоя на поверхности пенной пленки.

Таким образом, основные свойства модельных пенных пленок (устойчивость, механизм утончения и разрушения) достаточно хорошо изучены и могут быть использованы, например, для объяснения устойчивости пены.

В следующем разделе рассмотрены основные процессы, ведущие к разрушению пены: синерезис, диффузия, коалесценция.

3. УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕНЫ

При анализе устойчивости дисперсных систем в коллоидной химии [75, 76] исходят из сравнения энергии системы Гиббса, полученной диспергированием одной фазы в другой, и системы, состоящей из тех же контактирующих фаз, но не в диспергированном состоянии. Поскольку при таком сравнении у лиофобных дисперсных систем меньшей оказывается энергия Гиббса недиспергированных фаз, то такие дисперсные системы считают неустойчивыми, а под кинетической устойчивостью понимают приближенное постоянство различных свойств дисперсной системы – дисперсности, содержания дисперсной фазы – во времени. Так, скорость выделения жидкости из пены характеризуется скоростью синерезиса, изменяющейся во времени. Для сравнения различных пен по отношению к скорости синерезиса, протекающего в одинаковых условиях, можно использовать результаты изучения этого процесса в течение всего периода существования пены. Эта характеристика синерезиса имеет косвенное отношение к скорости внутреннего разрушения пены – уменьшению ее удельной поверхности – и к скорости разделения пены на газовую и жидкую фазы; поэтому скорость синерезиса нельзя рассматривать как меру устойчивости пены по отношению к разрушению столба и внутреннему разрушению [1].

Основной параметр, характеризующий скорость внутреннего разрушения, – это скорость уменьшения удельной поверхности. Агрегативная устойчивость определяется скоростью уменьшения удельной поверхности $d\varepsilon/dt$ или увеличения среднего размера пузырьков da/dt . Более определенный параметр – скорость укрупнения пузырьков при постоянном капиллярном давлении. Так как скорость изменения удельной поверхности в общем случае неодинакова в различные моменты времени, то для сравнения устойчивости следует определять скорость разрушения при одинаковом значении средней дисперсности $\left(\frac{da}{d\tau}\right)_{P_c, a_c}$.

Кинетика разрушения пен в целом, то есть процесса их разделения на газ и жидкость, характеризуется скоростью уменьшения высоты, если поперечное сечение столба одинаково по высоте. Количественной характеристикой устойчивости по отношению к разрушению дисперсной системы в целом в каждый момент времени может служить величина, обратная скорости разрушения столба.

Для оценки и сравнения устойчивости пен по отношению к разрушению пенного столба используют различные методы. В работе

[77, с. 58] для оценки устойчивости флотационных пен предлагался коэффициент

$$\beta = \frac{\tau}{V_F},$$

где τ – время разрушения пены;

V_F – объем пены.

По мере разрушения пены в гравитационном поле капиллярное давление в верхних слоях снижается в результате уменьшения высоты столба, так что время разрушения локальных слоев на различных уровнях неодинаково, а общее время жизни всего столба пены будет представлять собой интегральную характеристику, которая учитывает влияние локальных давлений и общую высоту столба H_0 :

$$\tau_{\Sigma} = \int_0^{H_0} \frac{\tau_i(H)}{\Delta H} dH,$$

где i – число выделенных локальных слоев.

В работе [79] рассматриваются два механизма разрушения столба пены в гравитационном поле. Первый предусматривает разрыв пенных пленок, обусловленный ростом капиллярного давления в пене в результате вытекания жидкости. В этом случае происходит послойное разрушение пены (начиная с верхнего слоя) с постоянной скоростью. Во втором случае разрушение пленок происходит беспорядочно (по всему объему пены) и не зависит от синерезиса. Вероятно, для объяснения двух различных механизмов пенного слоя необходимо исследовать влияние больших перепадов давления на разрушение пен, полученных из различных пенообразователей, а также кинетику установления максимальных капиллярных давлений к моменту их разрушения.

Для изучения влияния высоты уровня локальных слоев на устойчивость пены определялись времена жизни слоев пены толщиной 2 см на различных уровнях [80]. Было установлено, что число локальных слоев при одном и том же давлении не зависит от способа создания давления, но зависит от высоты слоя (то есть от капиллярного давления). В связи с этим для сравнительной оценки устойчивости пен правильнее измерять τ_p при определенном давлении в каналах Плато – Гиббса.

В работе [81] предлагается метод оценки устойчивости пены по изменению во времени пенных ячеек (пузырьков пены) на данном уровне пены. Предполагается, что средний радиус пузырьков внутри пены

возрастает экспоненциально. Основные параметры пены (радиус пузырьков, кратность, радиус кривизны каналов Плато) рассчитывали из оптических данных, используя теорию светорассеяния в пене. Опыты проводили в пене высотой 10 см на уровне 6-7 см от дна, когда пена достигала гидростатически квазиравновесного состояния. Наибольшую устойчивость в пене из раствора додецилсульфата натрия наблюдали при критической концентрации мицеллообразования.

Для оценки устойчивости пен, стабилизированных твердыми частицами, были исследованы тонкие слои, полученные из суспензий аэросила при фиксированном содержании твердой фазы и при изменении концентрации гексилamina от 37,5 до 103,6 мМ с помощью метода Foam Pressure Drop Technique (FPDT).

3.1. Влияние давления в каналах Плато – Гиббса на разрушение пен

Установлено [82,83], что различные свойства пены (скорость синерезиса, кратность, устойчивость по отношению к коалесценции и диффузионному переносу) сильно зависят от давления в каналах Плато – Гиббса и, соответственно, от капиллярного давления.

Зависимость среднего избыточного давления в пене (капиллярного давления пузырьков) от ее удельной поверхности установлена Дерягиным (1931 г.)

$$\Delta P_G = P_G - P_0 = 2/3\sigma\varepsilon. \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1) показывает, что избыточное давление в пузырьках определяется удельной поверхностью пены и поверхностным натяжением раствора и не зависит от формы пленок и пузырьков.

Следует отметить, что зависимость (3.1) строго выполняется только для полностью полиэдрической пены (когда объемная доля жидкости $\varphi \rightarrow 0$). В работе [84] показано, что для оценки избыточного давления в пузырьках пен с конечной кратностью необходимо ввести две поправки.

$$\Delta P_G = \frac{2\sigma A}{3\varphi V_F} + \frac{1-\varphi}{\varphi} \Delta P_L, \quad (3.2)$$

где φ – объемная доля газа;

ΔP_L – избыточное (пониженное) давление в жидкой фазе пены.

Для слоя полиэдрической пены, находящейся на поверхности жидкости, давление в каналах Плато – Гиббса P_L на высоте H от уровня жидкости понижено по сравнению с давлением $P_{L,0}$ в верхнем слое жидкости на величину ΔP_L :

$$P_L = P_{L,0} - \Delta P_L < \Delta P_L \leq \rho g H,$$

где ρ – плотность жидкой фазы;

g – гравитационная постоянная.

Разность между давлением в окружающей среде и давлением в самой верхней точке каналов P_L является еще одним капиллярным давлением

$$\Delta P_L = P_0 - P_L. \quad (3.3)$$

При достижении гидростатического равновесия давление в жидкой фазе равно:

$$P_L = P_{L,0} - \rho g H, \quad (3.4)$$

а разность между давлением в пузырьках газа и каналах Плато – Гиббса (наибольшее капиллярное давление) в пене составляет:

$$P_\sigma = P_G - P_L = \sigma/r. \quad (3.5)$$

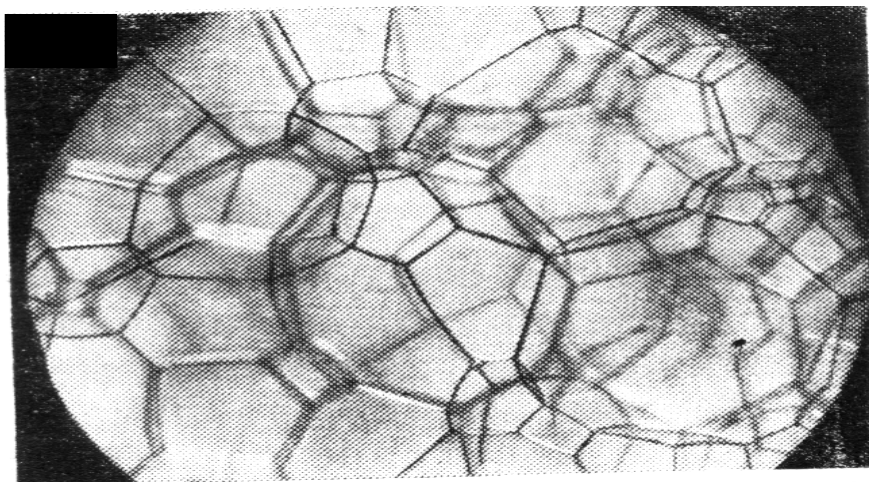
Для пены, находящейся под воздействием гравитационного поля, из уравнений (3.4) и (3.5) получена зависимость

$$P_\sigma = (P_0 + 2/3 \sigma \varepsilon) - (P_{L,0} - \Delta P_L).$$

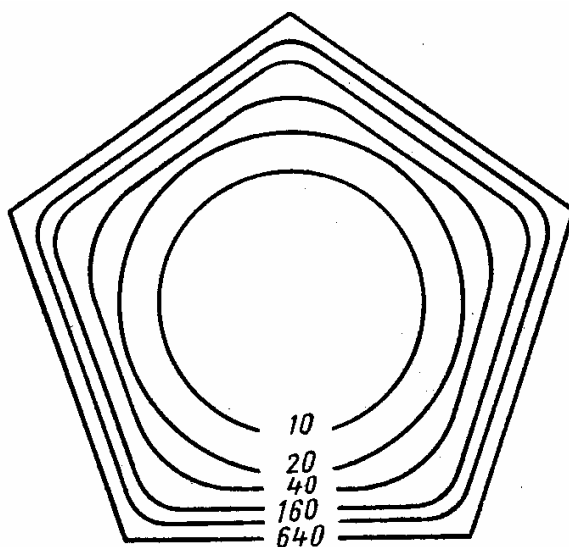
Если давление на поверхности жидкости равно атмосферному $P_0 = P_{L,0}$, а $\Delta P_L = \rho g H$, то $P_\sigma = 2/3 \sigma \varepsilon + \rho g H$. Отметим, что осмотическое давление, которое используется в литературе для описания свойств пен равно избыточному давлению в жидкой фазе пены на высоте H .

Капиллярное давление в пене можно значительно повысить, используя метод "осушения" пен [1] (рис. 3.1). Сущность этого метода состоит в том, что пена приводится в соприкосновение с пористой перегородкой (фильтром), под которой создается пониженное давление P_0' , причем перепад давления $\Delta P = P_0 - P_0'$ не должен превышать капиллярного давления в порах фильтра $2\sigma \cos\theta/r_n$ (где θ – краевой угол, r_n – радиус пор). При этом условия через поры фильтра может проходить только жидкость, содержащаяся в пене, но не газ.

а



б



в

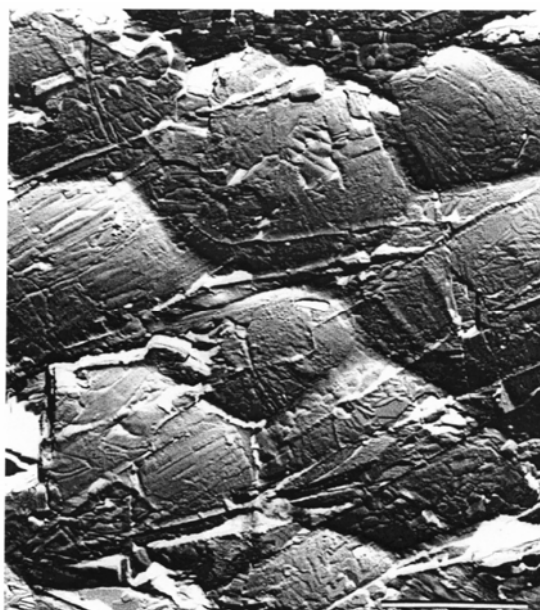


Рис. 3.1. Фотография сухой пены (а), полученной созданием перепада давления в жидкой фазе, увеличение ≈ 40 раз [1]; форма пленок (б) при различных кратностях модельной пены [1]; капли эмульсии (в), полученной из додецилсульфата натрия и гексадекана, при исследовании в центробежном поле [74]

Под действием перепада давления ΔP происходит ускоренное вытекание жидкости из пены до тех пор, пока этот перепад давления не уравнивается капиллярным давлением. Для достижения капиллярных давлений, превышающих атмосферное, необходимо использовать тонкопористые фильтры, а перепад давления создавать путем повышения давления в пространстве над пеной. В этих условиях при достижении гидростатического равновесия давление жидкости в каналах и капиллярное давление будут соответственно равны:

$$P_L = (P_{L,0} - \Delta P) - \rho g H, \quad P_\sigma = \Delta P + \rho g H + 2/3\sigma\varepsilon.$$

При больших перепадах давления ($\Delta P \gg \rho g H + 2/3\sigma\varepsilon$) давление в каналах и капиллярное давление будут практически одинаковыми:

$$P_L = P_0 - \Delta P; \quad P_\sigma = \Delta P.$$

Известно, что при больших перепадах давления разрушение пены происходит значительно быстрее по сравнению с разрушением в гравитационном поле, что обусловлено как изменением скорости некоторых процессов в пене (кинетические факторы), так и изменением состояния метастабильного равновесия (термодинамические факторы).

К кинетическим факторам относятся увеличение скорости синерезиса и сокращение времени достижения равновесной толщины пленок, разделяющих пузырьки газа в пене.

К термодинамическим факторам относятся:

а) уменьшение равновесной толщины и увеличение расклинивающего давления π , (в условиях равновесия $\pi = P_G - P_L = P_\sigma = \Delta P$);

б) уменьшение радиуса кривизны каналов Плато – Гиббса в соответствии с приложенным перепадом давления ΔP .

Кроме того, в пене увеличивается вероятность разрушения отдельных пенных пленок под влиянием разрушения соседних с ними ("коллективный эффект" [85]).

Следует отметить также, что в работах [86, 83] показано, что время установления гидростатического равновесия (и, соответственно, прекращение вытекания избыточной жидкости) при $\Delta P = 10^4$ Па в 5-6 раз меньше, чем время жизни пены. В этом смысле разрушение пены при создании высокого капиллярного давления протекает в равновесных условиях (по отношению к гидростатическому давлению и синерезису).

Проведено исследование кинетики установления капиллярного давления в пене до ее разрушения при приложении к ней больших перепадов давлений (более $3 \cdot 10^4$ Н/м²) [83]. Установлено, что при давлении

$\Delta P = 10^4$ Н/м² во всех системах (пена из додецилсульфата натрия, 20-оксиэтилированного нонилфенола (Nr-20), лаурилуретана сахарозы) капиллярное давление равно приложенному внешнему перепаду давлений. При перепаде давлений $2 \cdot 10^4$ Н/м² капиллярное давление достигает равновесного значения только в пенах из лаурилуретана сахарозы и Nr-20, а в пене из додецилсульфата натрия равно $1,5 \cdot 10^4$ Н/м². При перепаде давления $3 \cdot 10^4$ и $5 \cdot 10^4$ Н/м² капиллярное давление значительно ниже того, которое должно быть при установлении гидростатического равновесия, что связано с замедлением скорости вытекания при уменьшении радиуса канала, выделением жидкости при разрушении пленок и каналов.

Изучалось влияние типа пленок и приложенного к пене давления (ΔP) на устойчивость пен [80]. Установлено, что зависимость времени жизни пенного слоя τ_p от приложенного давления определяется поведением различных типов пенных пленок. Наиболее сильно зависимость $\tau_p(\Delta P)$ выражена для обычных тонких и обычных черных пленок. Ньютоновские пленки при увеличении ΔP не изменяют толщины, этому соответствует плато на кривой $\tau_p(\Delta P)$ (как для додецилсульфата натрия, так и для 20-оксиэтилированного нонилфенола). Интересно отметить, что для 20-оксиэтилированного нонилфенола при увеличении перепада давления до $1,5 \cdot 2 \cdot 10^4$ Па время жизни почти не меняется, а при $\Delta P = 2,5 \cdot 10^4$ Па (критическое давление) время жизни уменьшается от 20 до 3 мин.

Критическое давление (давление, при достижении которого слой пены ускоренно разрушается) определяется типом пленок и типом ПАВ, из раствора которого она получена. Разрушение пены до достижения $\Delta P_{кр}$ можно объяснить сложностью процессов в самой дисперсной системе (диффузионный перенос, локальные растяжения, коллективные эффекты разрушения и т.д.).

Исследовалась роль "коллективных" эффектов при разрушении полиэдрических двумерных и объемных пен [85]. Установлено, что время жизни (τ_p) монослойной и объемной пен, полученных из неионогенных ПАВ, при постоянной температуре и росте перепада давления уменьшается, но для монослойной пены τ_p всегда больше, чем для объемной. Лавинообразного разрушения, характерного для пен из неионогенных ПАВ, не наблюдали. Показано также, что "коллективный" эффект начинает проявляться в очень тонких слоях пены, начиная с бислоя пузырьков.

Выяснение механизма действия $\Delta P_{кр}$ требует учета (во взаимосвязи) всех процессов, протекающих в пене (утончение и разрыв пенных пленок,

ускоренное вытекание жидкости из пены, влияние температуры на время жизни пенного слоя из неионогенных ПАВ и другие факторы).

Исследовалась [87] взаимосвязь внутреннего разрушения пены (уменьшение удельной поверхности) и уменьшения ее объема. Установлено, что по мере повышения перепада давления происходит изменение механизма разрушения пенного столба. В пене, полученной из додецилсульфата натрия (с обычными и черными ньютоновскими пленками) при малых перепадах давления происходят преимущественно медленное диффузионное укрупнение пузырьков и соответствующие ему медленная перестройка структуры (без коалесценции или при малых ее скоростях) и постепенное послойное уменьшение высоты столба пены вплоть до исчезновения последнего слоя пузырьков. В такой пене критическое давление разрушения столба пены не достигается ни при какой ее дисперсности, а время жизни однозначно определяется высотой столба и скоростью внутреннего разрушения.

При больших перепадах давления, а в менее устойчивых пенах из таких пенообразователей, как 20-оксиэтилированный нонилфенол (NP-20) и Тритона X-100, при всех давлениях, рассмотренный механизм разрушения реализуется только на начальной стадии существования пены, а затем после достижения некоторой критической дисперсности пена разрушается вся сразу. Это объясняется тем, что при некоторых критических значениях дисперсности и давления дальнейшая перестройка структуры пены и послойное исчезновение пузырьков на поверхности становятся невозможными, и хотя процесс уменьшения объема пены продолжает развиваться с поверхности, однако происходит одновременное разрушение больших объемов пены. Для такого лавинообразного процесса, вероятно, достаточно, чтобы только некоторая часть пузырьков достигла "критических" размеров.

Приведенный материал показывает, что влияние больших перепадов давления на механизм разрушения пенного слоя изучался достаточно подробно, так как знание причин такого разрушения может оказаться полезным для решения проблемы устойчивости пены и для разработки эффективных способов ее практического использования. Отметим также, что пены с малым содержанием дисперсионной среды ("сухие пены") являются хорошим материалом для изучения и моделирования процесса синерезиса.

Поскольку основными факторами, ведущими к разрушению пены, являются синерезис, диффузионный перенос газа от мелких пузырьков в

более крупные и коалесценция, то данные процессы будут рассмотрены в следующих разделах более подробно.

3.2. Синерезис пены

Выделение жидкости из пены является этапом многостадийного процесса, включающего утончение и разрыв пленок и стекание жидкости по каналам и пленкам.

Анализ гидростатического равновесия свободных пленок и пен в гравитационном поле сделан Кротовым и Русановым [88]. Ими получена зависимость расклинивающего давления от высоты пенного столба в условиях гидростатического равновесия:

$$\pi = (\rho_l - \rho_f)gH = \sigma/r,$$

где ρ_l – объемная плотность раствора пенообразователя;

ρ_f – средняя плотность пены;

σ – поверхностное натяжение раствора пенообразователя.

H соответствует точке, в которой расклинивающее давление обращается в нуль.

Количественная оценка влияния капиллярных эффектов на поведение дисперсионной среды приведена в [89,90]. В частности, для пены, находящейся в поле силы тяжести, поведение жидкости определяется соотношением градиента давления жидкости в канале Плато – Гиббса по высоте $\frac{\partial P_G}{\partial H}$ и силой тяжести ρg . Гидростатическому равновесию соответствует условие

$$\frac{\partial P_G}{\partial H} + \rho g = 0.$$

В этом случае происходит стекание жидкости, причем скорость стекания пропорциональна разности $\rho g - \frac{\partial P_G}{\partial H}$. Если $\rho g < -\frac{\partial P_G}{\partial H}$, то происходит движение дисперсионной среды против силы тяжести – всасывание жидкости.

В ряде случаев получить зависимость для синерезиса и исследовать влияние на него различных условий, например: тангенциальной подвижности и эластичности поверхностей, градиентов давления, размера каналов, типа ПАВ и пленок – можно с использованием упрощенных

гидродинамических моделей синерезиса, базирующихся на локальном уравнении гидропроводности [91, 92], и экспериментальных данных о профиле канала. "Модельный" подход наиболее пригоден для описания высокократных пен с тонкими каналами, для которых геометрия наиболее проста, а тангенциальная подвижность минимальна. Анализ некоторых моделей будет рассмотрен в этом разделе.

Теории синерезиса

Для описания процесса синерезиса было предложено большое число эмпирических уравнений.

Особую ценность представляют уравнения, которые получены с использованием различных моделей пены как капиллярной системы и многие из которых рассмотрены в монографии [1]. Пленочная модель, в частности, предполагает, что основная часть жидкости находится в пенных пленках. Сравнение гидропроводности каналов и пленок [91] показывает, что обычно вкладом жидкости, стекающей по пленкам, можно пренебречь. В работе [92] показано, что в пенах кратностью 100 и более основная часть дисперсионной среды находится в каналах и для описания синерезиса используют каналовую модель строения пены.

В частности, одними из первых Майлс [93] с соавторами получили следующее выражение по синерезису:

$$K\tau = V + a \log V + b, \quad (3.6)$$

где V – объем жидкости, оставшейся в пене к моменту времени τ ;

a, b – константы, которые зависят от начального объема жидкости в пене и ее высоты.

Параметр $K = \frac{\rho g r^2}{8\eta}$ определяется радиусом канала Плато. Каналовая модель использована в [94]. Без учета влияния градиента давления выполняется следующая зависимость:

$$-\frac{dV_L}{Nd\tau} = w = \frac{f\rho g r^4}{\eta},$$

где $V_L = 0,16r^2L_nN$.

Из этой зависимости получается кинетическое уравнение синерезиса [94]:

$$\Delta V_L = V_{L,0} - V_{L,\tau} \exp \frac{a}{1 + (\tau/\tau_0)^n} + V_{L,r}, \quad (3.7)$$

$$\Delta V_L = V_{L,0} (1 - e^{-k\tau^n/n}),$$

где ΔV_L – объем жидкости, вытекающей из пены к моменту времени τ ;

$V_{L,0}$ – начальный объем жидкости в пене (параметры ΔV_L , $V_{L,0}$ отнесены к площади поперечного сечения);

$V_{L,r}$ – константа, соответствующая содержанию жидкости в пене после завершения синерезиса;

$V_{L,\tau}$ – объем жидкости в момент времени τ .

Константа $V_{L,0}$ определяется экспериментально и соответствует начальному количеству жидкости в пене [94], так что при известном содержании жидкости в дисперсной системе уравнение (3.7) можно рассматривать как содержащее одну экспериментальную константу. Справедливость уравнения (3.7) подтверждена на большом числе систем [94-97], а время вытекания половины объема жидкости в пене $\tau_{1/2} = V_{L,0}/w_0$ часто используют как характеристику скорости синерезиса пен. Отклонения от зависимости (3.7) наступают при повышении кратности, понижении высоты пены и увеличении вязкости до определенных пределов, что связано с влиянием на синерезис пены перетекания жидкости из пленок в каналы Плато – Гиббса и из верхних слоев в нижние, приводящего к "запаздыванию" вытекания по сравнению с идеальной моделью.

Была предпринята попытка [98] улучшить уравнение (3.7) путем учета изменения градиента капиллярного давления в каналах в процессе синерезиса и учета вклада жидкости, выделяющейся в процессе коалесценции и диффузионного укрупнения пузырьков пены, в общий баланс жидкости. Учет этих факторов в [98] сделан путем умножения исходной зависимости, характеризующей синерезис

$$\frac{dV_L}{d\tau} = K(V_{L,0} - V_L)^2$$

и приводящей к уравнению (1.17), на коэффициент $e^{\alpha\beta\tau}$, в котором α – коэффициент, отражающий влияние внутреннего разрушения на синерезис, а β' – изменение градиента давления.

$$V_L = V'_{L,0} \cdot e^{\alpha\tau/3} / (e^{\alpha\tau/3} - 1 + \alpha V_{L,0} / 3\omega_0). \quad (3.8)$$

Полученное уравнение содержит три константы α , $V'_{L,0}$, ω_0 , причем $V'_{L,0}$ в уравнении (3.8) не равно $V_{L,0}$ в уравнении (3.7). В работе [89] представлены результаты сравнения экспериментальных данных с расчетом, выполненным по формуле (3.7). Показано, что уравнение (3.8) хотя и может дать лучшее описание эксперимента при соответствующем подборе констант α , $V'_{L,0}$, ω_0 , в действительности мало отличается от уравнения (3.7). В то же время константы, входящие в уравнение (3.7), легко определяются экспериментально с использованием его линеаризованной формулы. Кроме того, надо иметь в виду, что формула (3.8) содержит три константы, которые не могут быть получены из эксперимента с использованием этой же формулы, как в (3.7), а должны определяться из независимых измерений (α и $V'_{L,0}$) или дифференцированием зависимости $V_\tau/V'_{L,0}$ в точке $\tau=0$ или $d(V/V_{L,0})/d\tau_{\max}$.

Анализ процесса синерезиса дан в работах Кротова [91,100-102]:

$$\frac{d\varphi_L}{d\tau} = \frac{d(n^{-1})}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial l} \left[S(\varphi_L) \frac{\partial \varphi_L}{\partial l} \right] - \rho g \frac{dH^F}{d\varphi_L}(\varphi_L),$$

где $\varphi_L = V_L/V_F = 1/n$ – объемная доля жидкости в пене;

l – координата в направлении против поля силы тяжести;

$S(\varphi_L) = \sigma H^\Gamma / r^2(\varphi_L) (dr/d\varphi_L)(\varphi_L)$ – коэффициент синерезиса;

$H^\Gamma = H_b + H_f$ – локальная гидропроводность пены, складывается из гидропроводности каналов и пленок.

Значение локальной гидропроводности пены известно при условии тангенциальной неподвижности поверхностей пленок и каналов (при большой поверхностной вязкости)

$$H^\Gamma = \frac{C_b r^4}{\eta R^2} + \frac{C_f h^3}{\eta R}; \quad H^\Gamma = \frac{3,3 \cdot 10^{-3} R^2}{\eta r_b^2} + \frac{2 \cdot 10^{-2} R^2}{\eta n_f^3},$$

где η – динамическая вязкость;

h – толщина пленок (индексы b и f относятся к каналам и пленкам);
 $C_b = 3,6 \cdot 10^{-4}$, $C_f = 8,8 \cdot 10^{-2}$ – гидродинамические коэффициенты, учитывающие геометрические параметры каналов и пленок.

В работе [91] также показано, что гидропроводность пены носит чисто каналовой характер, если выполняется условие $V_f^3/V_K^2 \ll 1$, где $V_f = 1,64h/R$, $V_K = 0,33r^2/R$ (r – радиус кривизны канала Плато – Гиббса; R – радиус пузырьков для модели ячейки в виде четырнадцатигранника). При этом расход жидкости через пену, по теории Кротова, равен:

$$Q' = H_K \rho g A, \quad (3.9)$$

где A – площадь поперечного сечения пены.

Вводя соотношение $1/n = 0,33 R^2/r^2$, где R – средний радиус пузырьков в рамках модели ячейки в виде компактного 14-гранника, получим выражение

$$Q' = 0,33 f \rho g A r^2 / \eta n. \quad (3.10)$$

Зависимость такого типа впервые была представлена в работе Леонарда и Лемлиха [103]. Предполагается, что структура пены полностью полиэдрическая, вся жидкость находится в каналах, а локальная скорость течения выражается уравнением (1.21), аналогом уравнения Пуазейля

$$v = f \left(\frac{dP}{dl} \right) \cdot \frac{r^2}{\eta}. \quad (3.11)$$

Скорость течения жидкости по каналу определенного радиуса в гравитационном поле может быть рассчитана по формуле

$$v = \frac{\rho g f}{\eta \alpha} \cdot r^2, \quad (3.12)$$

где η – объемная вязкость жидкости;
 α – коэффициент извилистости канала.

При течении жидкости по каналам одинакового размера под действием силы тяжести удельный расход в предположении нулевой скорости на поверхности канала составляет [104]:

$$Q = 0,16 \frac{f\rho g}{\eta\alpha} \cdot r^4, \quad (3.13)$$

а число независимых каналов

$$N_h = \rho_{el} \alpha H / 0,16 r^2 R_F, \quad (3.14)$$

где ρ_{el} – удельное сопротивление раствора пенообразователя;

α – коэффициент, учитывающий извилистость каналов ($\alpha=1,35$).

Общий расход жидкости через пену

$$Q' = Q \cdot N_h. \quad (3.15)$$

Учитывая зависимости, представленные в [105], кратность можно выразить через параметры элементарной ячейки:

$$n = V_F / V_L = AH / V_L = 4,78 a^2 / r^2,$$

а объемную скорость через один канал рассчитать по формуле

$$Q = 0,33 \frac{f\rho g A}{\eta n} r^2. \quad (3.16)$$

Уравнение (3.16) полностью аналогично выражению (3.10), при выводе которого использовалась модель пены в виде компактного 14-гранника.

Объемная скорость течения раствора ПАВ по каналу Плато – Гиббса под действием перепада давления рассчитывается по формуле

$$Q = 0,16 \frac{f}{\eta} r^4 \left(-\rho g - \frac{dP_L}{dl} \right) = 0,16 \frac{f}{\eta} r^4 \left(-\rho g + \frac{dP_\sigma}{dl} \right), \quad (3.17')$$

где ρ – плотность жидкости;

g – ускорение силы тяжести;

P_L – давление жидкости внутри канала;

P_σ – капиллярное давление.

В предположении, что $\frac{dP_{\sigma}}{dl} \gg \rho g$, $Q = \frac{0,16fr^4}{\eta} \left(\frac{dP_L}{dl} \right)$. Расход жидкости через эффективное сечение канала радиусом $r_{эфф}$ в предположении неподвижной поверхности рассчитывали по формуле

$$Q = \frac{0,16f}{\eta} \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{\sigma^4}{\Delta P_{эфф}^4}, \quad (3.17)$$

где $\Delta P_{эфф}$ – избыточное капиллярное давление в сечении канала, где выполняется условие $dP_L/dl = \Delta P/L$;

l – расстояние от устья канала до произвольного сечения;

L – расстояние от устья канала до его истока.

Приведенные зависимости (3.11)-(3.17) применяли для изучения закономерностей синерезиса и течения растворов ПАВ под действием перепада давления и в гравитационном поле. Так, в работе [104] рассматривается расчет по формуле (3.12) теоретической средней линейной скорости течения при неподвижных поверхностях раздела каналов. Наибольшая скорость наблюдалась при течении по каналам пены, стабилизированной неионогенными ПАВ. При этом фактическая скорость превышала расчетную в 5-9 раз. Наименьшее значение скорости установлено в пене из Na-додецилсульфата с ньютоновскими черными пленками: расчетная скорость была меньше экспериментально обнаруженной в 2-3 раза. В работе [94] было показано также, что различие в скоростях течения связано с типом пленки (увеличение температуры до 30-35 °С приводит к скачкообразному изменению скорости, что соответствует переходу ньютоновских черных пленок в обычные черные).

Введение небольших количеств лаурилового спирта в раствор додецилсульфата натрия изменяет скорость течения жидкости через пену: в течение первых 5-8 минут скорость течения соответствует значениям скоростей, достигаемых без добавок спирта, а через 30-40 минут экспериментальная скорость приближается к теоретической при условии полной неподвижности поверхностей. Полученные результаты можно объяснить значительным возрастанием поверхностной вязкости вследствие избирательной адсорбции лаурилового спирта.

В табл. 3.1 представлено изменение величины поверхностной вязкости раствора додецилсульфата натрия при увеличении добавок лаурилового спирта [106]. Поверхностная вязкость растворов ионогенных ПАВ значительно возрастает также при добавлении желатины. Взаимодействие желатины с ПАВ рассмотрено в работах [107, 108]. Кротовым в [91]

показано, что условие неподвижности стенок канала будет соблюдено, если сдвиговые напряжения в поверхностном слое не превысят порогового напряжения пластичности $\sigma_{1,2}^0$.

Т а б л и ц а 3.1

Поверхностная вязкость растворов додецилсульфата натрия с добавками лаурилового спирта (ЛОН)

Концентрация, г на 100 мл		$\eta_s \cdot 10^6$, н·с/м
DDSSNa	ЛОН	
0,1	–	2
0,1	0,001	2
0,1	0,003	37
0,1	0,005	32
0,1	0,008	32
0,5	–	4
0,5	0,005	3
0,5	0,015	3
0,5	0,025	24
0,5	0,040	31
–	насыщенный раствор	41

Условие отсутствия поверхностных течений имеет вид :

$$\frac{1}{6}(\rho_1 - \rho_2)g\pi r_*^2 < \sigma_{1,2}^0, \quad (3.18)$$

где ρ_1 – плотность дисперсионной среды;

ρ_2 – плотность дисперсной фазы;

r_* – эквивалентный (по площади поперечного сечения) радиус канала.

В рамках модели Бингама (параллельное соединение вязкого ньютоновского элемента и кулоновского элемента сухого трения) сдвиговое напряжение равно:

$$\frac{1}{6}(\rho_1 - \rho_2)g\pi r_*^2 \cong \sigma_{1,2}^0 + \eta_s \frac{v_s}{r},$$

где v_s – скорость течения поверхности канала;

η_s – поверхностная вязкость.

Стенки канала можно считать практически неподвижными и без выполнения условия (3.18), $v_s/\bar{v} \ll 1$, где

$$\bar{v} = r^2(\rho_1 - \rho_2)g/16\eta \quad \text{или} \quad \eta r^*/\eta_s \ll 1. \quad (3.19)$$

Если принять для расчета типичное для многих ПАВ значение $\eta_s = 10^{-7}$ Па, то полной тангенциальной неподвижности адсорбционных слоев пленок пены можно ожидать при значениях радиуса канала $r \leq 50$ мкм (согласно уравнению (3.19)). Ожидаемый ход зависимости подтверждается в работе [104]. Авторами показано, что в исследованных системах скорость течения жидкости по каналам Плато – Гиббса существенно превышает скорость течения в капиллярах с твердыми стенками. В отсутствие специальных добавок, повышающих поверхностную вязкость, наблюдаемая линейная скорость течения в исследуемом интервале радиусов 35–100 мкм в 1,5–5 раз больше скорости, которая должна быть при полной неподвижности поверхностей. Следует отметить, что течение раствора ПАВ изучали в простейшем случае, когда каналы имели постоянный вдоль потока радиус, а течение происходило в гравитационном поле. При уменьшении радиуса канала до 35 мкм отношение $v_{\text{эксп}}$ к теоретической v_T уменьшалось, однако полная неподвижность поверхностей ($v_{\text{эксп}}/v_T = 1$) не достигалась. При радиусах канала $r = 35$ мкм определение скорости течения жидкости оказалось невозможным (вследствие малости расхода). В связи с этим значительный интерес представляет изучение закономерностей течения при больших градиентах давления $\frac{dP}{dl} \gg \rho g$ и малых радиусах кривизны (4–30 мкм). Эти исследования рассмотрены в [109–111]. В указанных работах предложена новая математическая модель для расчета скорости течения по каналу с подвижными стенками. Для оценки скорости течения авторы используют величину $\beta = f(\alpha)$, которая представляет собой отношение экспериментально полученной скорости течения к скорости течения раствора ПАВ с неподвижными поверхностями канала. Величина α по своему физическому смыслу является относительной поверхностной вязкостью (обратной величиной поверхностной вязкости)

$$\alpha = 0,176 \eta r / \eta_s. \quad (3.20)$$

В работах [109-111] для упрощения расчетов в качестве модели сечения канала Плато – Гиббса принят равносторонний треугольник, а для описания закономерностей течения раствора ПАВ используется уравнение Навье – Стокса

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 3G, \quad (3.21)$$

где $v = v'_z / v_{\max}$; $x = x' \sqrt{3a}$; $y = y' \sqrt{3a}$; $v_{\max} = v'_z$; $x'=0$; $y'=0$; $G = \frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial Z'} \frac{a^2}{v_{\max}}$;

здесь η – объемная вязкость раствора;

a – 1/3 медианы равностороннего треугольника;

Z – направление течения раствора ПАВ по каналу Плато – Гиббса;

dP/dZ – градиент давления.

По величине средней скорости были найдены выражения для определения β и v'_z

$$\beta = v'_z / U_s, \quad v'_z = \frac{1}{\eta} \frac{dP}{dZ} \frac{a^2}{G} \bar{v}; \quad (3.22)$$

здесь U_s – средняя скорость течения раствора ПАВ через канал Плато – Гиббса с твердыми стенками.

В модели с сечением канала в виде равностороннего треугольника

$$U_s = -\frac{3}{20} \frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial Z'} a^2. \quad (3.23)$$

С использованием [109-111] были построены зависимость $\beta = f(\alpha)$ (рис.3.2) и прямая в координатах $\lg(\beta-1)$ от α (рис.3.3), с помощью которой получена зависимость $\beta = 1 + 5,4\alpha^{0,5}$.

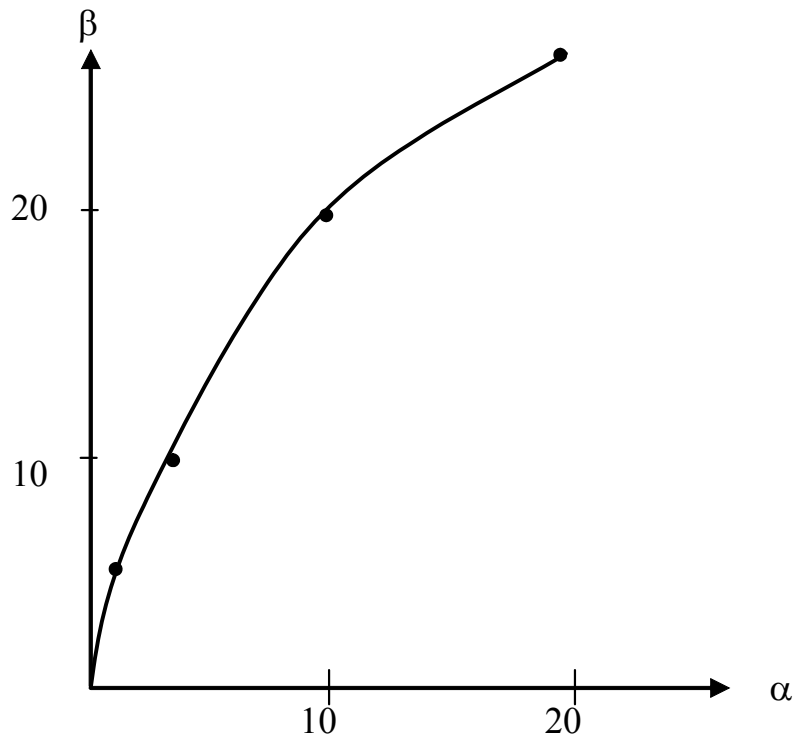


Рис.3.2. Зависимость $\beta=f(\alpha)$

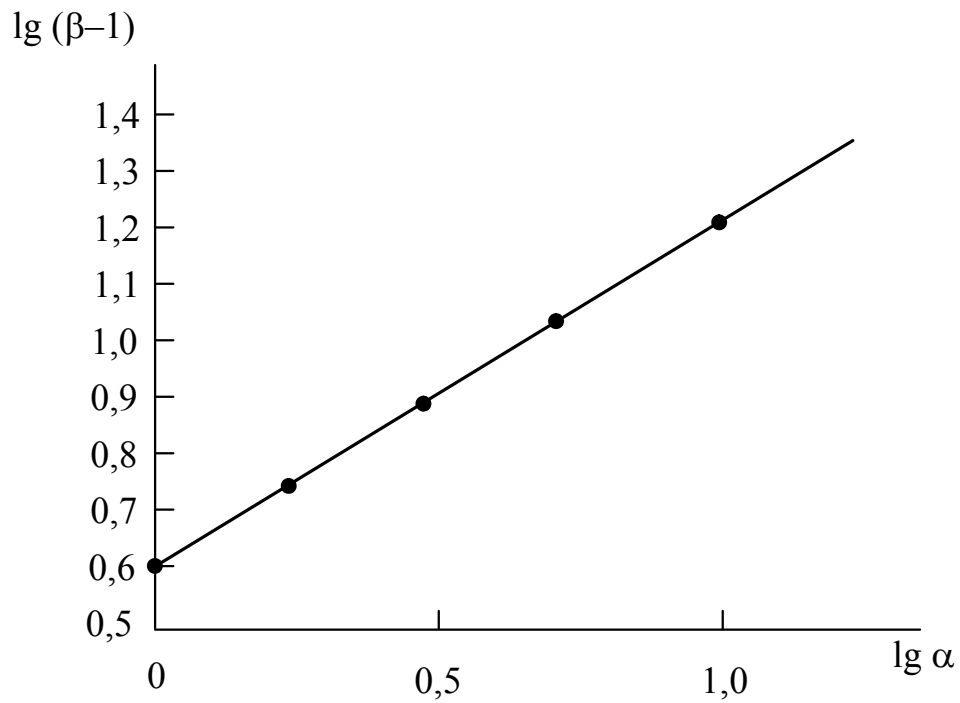


Рис.3.3. Зависимость $\lg(\beta-1)$ от $\lg(\alpha)$

За изменением скорости течения раствора ПАВ по каналам Плато – Гиббса в [101] наблюдали по движению красителя, который впрыскивали в верхнюю часть пенного слоя. Такой метод может повлиять на свойства ПАВ и точность определения радиуса канала (r). Описанный далее метод определения радиуса канала с помощью капиллярного микроманометра является наиболее точным и надежным.

В работе [112] для оценки степени подвижности поверхностей каналов Плато – Гиббса использовали величину B_0 (Boussinesq number), которую определяли по формуле

$$B_0 = \frac{\eta_s}{\eta r}. \quad (3.24)$$

Объемную скорость течения раствора ПАВ по каналу Плато – Гиббса вычисляли по формуле

$$Q = \frac{A}{\mu} \frac{dP}{dZ} \left\{ \frac{a(B_0)^{-1/2}}{C + (B_0)^m} + 0,02 \right\}, \quad (3.25)$$

где $a=0,0655$;

$C=0,209$;

$m=0,628$.

Автор [112] проводил сравнение расчетных объемных скоростей течения раствора ПАВ по каналу Плато – Гиббса с данными, представленными в работах Десаи и Кумара. Отметим, что величина B_0 равна 10 при $\eta=10^{-3}$ Па·с; $\eta_s=3 \cdot 10^7$ Н·с/м; $r=30 \cdot 10^{-6}$ м. Отклонение расчетных относительных объемных скоростей течения, приведенных в [112], от значений, полученных Десаи, Кумаром, равно 1,5 и возрастает до двух при увеличении величины B_0 до 100.

В работах [113, 114] для объяснения ускоренного вытекания дисперсионной среды в пене предложен "конвейерный механизм". Воздействие протекающей по каналам дисперсионной среды на покрывающие поверхности каналов адсорбционные слои приводит к появлению тангенциального напряжения сдвига τ , которое пропорционально перепаду давления в среде на единицу длины канала $l\Delta P_1$, его сечению и обратно пропорционально периметру сечения. Общая тангенциальная сила, действующая на адсорбционный слой, покрывающий поверхность канала длиной l , равна:

$$F_K \sim \Delta P_1 r^2 l,$$

где ΔP_1 связана с вязкостью дисперсионной среды η потоком среды через канал j_1 и радиусом кривизны его поверхности соотношением

$$\Delta P_1 \sim \frac{\eta}{r^4} j_1.$$

Под действием этой тангенциальной силы F_K адсорбционные слои начинают смещаться и выходить на поверхность соседних каналов и поверхность пленки. При этом на обеих сторонах пленки адсорбционные слои движутся в одном и том же направлении, то есть пленка перемещается как целое в обратном относительно движения адсорбционных слоев в канале направлении. Затем в верхней части пленки адсорбционные слои вновь выходят на поверхность канала и движутся вниз. Такое конвейерное движение адсорбционных слоев по поверхности каналов и пленкам может значительно ускорять течение дисперсионной среды по каналу вследствие градиента. Предложенная концепция позволяет качественно объяснить значительную подвижность поверхностей, обнаруженную [94] для разных типов пенообразователей.

Гравитационный синерезис в пенах и концентрированных эмульсиях рассмотрен в [115]. С учетом равновесного профиля кратности или объемной доли газа по высоте пены автором развиты два метода установления количественных критериев, позволяющих предсказать, при каких условиях (высота пены, дисперсность и т.д.) будет начинаться выделение жидкости из пены. Установлено, что наступлению синерезиса соответствует малая объемная доля газа, большая высота столба пены, большой радиус пузырьков, низкое межфазное натяжение, большая разность плотностей жидкости и газа (или двух жидкостей в эмульсиях). Приведены конкретные примеры расчета, иллюстрирующие влияние кратности, высоты и формы сосуда на появление синерезиса. Теоретическая модель для описания синерезиса и коалесценции дана в [116]. Модель позволяет также предсказать изменение концентрации ПАВ, обусловленное коалесценцией и разрушением.

Систематизация существующих теоретических подходов к оценке степени подвижности поверхностей, а также изучение течения раствора ПАВ через пену с известным по высоте слоя радиусом канала Плато (включая область тонких радиусов $r \approx 30$ мкм) и сравнение результатов с расчетными формулами Десаи, Кумара, Нгуйена были выполнены Н.Г. Вилковой, П.М. Кругляковым [82, 117-119].

Исследование течения растворов ПАВ по каналам Плато пены (радиусом r) под действием гравитационного поля проводили на

установке, описанной в подразд. 5.3. Экспериментальную скорость течения ($v_{\text{Э}}$) рассчитывали по формуле

$$v_{\text{Э}} = Q / 0,16r^2 N_{el},$$

где r – радиус канала Плато;

N_{el} – число независимых каналов.

Радиус канала вычисляли по формуле (5.5), измеряя капиллярное давление в пене с помощью капиллярного микроманометра. Во всех исследованных пенах (см. табл. 3.1) в течение 15-30 минут устанавливалось капиллярное давление, соответствующее приложенному к жидкой фазе пены перепаду давления.

Число каналов в пене определяли по формуле (5.7) с учетом радиуса канала Плато (r) и сопротивления слоя пены высотой 2 см.

Теоретическую скорость при неподвижных поверхностях раздела рассчитывали по формуле (3.12).

Были исследованы пены из растворов Тритона X-100; DDSNa с добавками глицерина, электролита и желатины. Экспериментально полученные результаты сравнивали с величиной $\beta = f(\alpha)$, которая представляет собой отношение скорости течения раствора ПАВ с учетом подвижной поверхности к скорости течения раствора ПАВ по каналу Плато с неподвижными стенками [109]. Величину α рассчитывали по формуле (1.30). (Графическая зависимость $\beta = f(\alpha)$ получена нами и представлена на рис.3.1.)

Экспериментальные данные сравнивали также со скоростью (v_N) течения раствора ПАВ в гравитационном поле по каналу Плато с подвижными стенками, которую вычисляли по формуле

$$v_N = \frac{0,16r^2 \rho g}{\eta} \left\{ \frac{a}{\sqrt{B_0 (C + B_0^{0,63})}} + 0,02 \right\}, \quad (3.26)$$

где $a=0,0655$;

$C=0,209$;

$m=0,63$;

$$B_0 = \frac{\eta_s}{\eta r}.$$

Для оценки параметров α и β использовали экспериментально полученные значения поверхностной вязкости η_s . Значения поверхностных вязкостей представлены в табл.3.2. Для раствора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ DDSNa +

0,1 моль/дм³ NaCl величина η_s составляет $3,2 \cdot 10^{-7}$ Н·с/м и уменьшается до $2,8 \cdot 10^{-7}$ Н·с/м при увеличении концентрации электролита.

Добавка лаурилового спирта (LOH) значительно увеличивает поверхностную вязкость. Для раствора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ DDSNa + 0,1 моль/дм³ NaCl + $5 \cdot 10^{-4}\%$ LOH $\eta_s = 4,5 \cdot 10^{-6}$ Н·с/м.

Было установлено также, что увеличение объемной вязкости раствора Тритона X-100 в 20 раз не изменяет величину η_s . Значения поверхностной вязкости для Тритона X-100 + 0,4 моль/л NaCl и Тритона X-100 с добавкой глицерина оказались близки между собой и составили $1-1,2 \cdot 10^{-7}$ Н·с/м. Эта величина хорошо согласуется с величиной, определенной по методу измерения скорости движения черных пятен, и данными, полученными другими авторами.

В табл.3.2 представлено отношение экспериментально полученной ($v_{\text{Э}}$) скорости течения раствора ПАВ по каналу Плато к теоретической (v_{T}) в предположении неподвижной поверхности, рассчитанной по уравнению Леонарда – Лемлиха и к скорости течения раствора ПАВ (v_{N}), рассчитанной по формуле (3.26) с использованием зависимости, предложенной Нгуйеном. Проведено сравнение экспериментальных результатов с теоретической зависимостью $\beta = f(\alpha)$ Десаи, Кумара.

Т а б л и ц а 3.2

Оценка степени подвижности поверхности канала Плато – Гиббса

Исследуемый раствор пенообразователя	r , мкм	Объемная вязкость η , Па·с	Поверхностная вязкость η_s , Н·с/м	$\alpha \cdot 10^3$	$\lg \alpha$	β	$v_{\text{Э}}/v_{\text{N}}$	$v_{\text{Э}}/v_{\text{T}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.DDSNa + $5 \cdot 10^{-4}\%$ LOH + 0,1 моль/л NaCl	30	10^{-3}	$4,5 \cdot 10^{-6}$	1,17	-2,9	1	1,01	1
2.DDSNa + 0,334 моль/л NaCl	30	10^{-3}	$2,8 \cdot 10^{-7}$	18,4	-1,73	1	1,25	1
3.DDSNa + 0,5 моль/л NaCl	30	10^{-3}	$2,8 \cdot 10^{-7}$	18,5	-1,73	1	1,25	1
4.DDSNa + 0,5 моль/л NaCl	68	10^{-3}	$2,8 \cdot 10^{-7}$	44,5	-1,35	1,2	1,7	1,2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.DDSNa + 0,1 моль/л NaCl	90	10^{-3}	$3,2 \cdot 10^{-7}$	52	-1,28	1,2	1,68	3,2
6.Тритон X-100 + 0,1 моль/л NaCl + 72% глицерина	90	$21 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,29 \cdot 10^3$	0,52	11	7,2	10
7.Тритон X-100 + 0,4 моль/л NaCl	60	10^{-3}	$1,2 \cdot 10^{-7}$	84,5	-1,07	1,4	2,44	4,4
8.Тритон X-100 + 0,4 моль/л NaCl	32	10^{-3}	$1,2 \cdot 10^{-7}$	40,5	-1,39	1,2	1,7	2,6
9. 10^{-2} DDSNa + 0,2% желатины + 0,1 моль/л NaCl	30	10^{-3}	$5 \div 8 \cdot 10^{-5}$	0,066	-5,18	1	1	1

Как видно из табл. 3.2, полную неподвижность поверхностей наблюдали в пенах из DDSNa с добавками лаурилового спирта и желатины. Поверхностная вязкость таких растворов велика и составляет $4,5 \cdot 10^{-6}$ и $5-8 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м (растворы 1 и 9). Полную неподвижность поверхностей в этом случае предсказывают теории Десаи, Кумара, Нгуйена (параметр β и отношение $v_{\text{Э}}/v_{\text{N}}=1$ для тех же растворов). В растворах DDSNa с ньютоновскими черными пленками, концентрацией электролита $0,334$ моль/дм³ и радиусом канала Плато $r=30$ мкм отношение $v_{\text{Э}}/v_{\text{T}}=\beta=1$; $v_{\text{Э}}/v_{\text{N}}=1,25$; при увеличении радиуса канала до 68 мкм $v_{\text{Э}}/v_{\text{T}}=\beta=1,2$; $v_{\text{Э}}/v_{\text{N}}=1,7$.

В пенах из раствора DDSNa с обычными черными пленками и Тритона X-100 (растворы 5, 7, 8, радиусы каналов $r=90$; 60 ; 32 мкм, табл.3.2) $v_{\text{Э}}/v_{\text{T}}=3,2$; $4,4$; $2,6$; $v_{\text{Э}}/v_{\text{N}}=1,68$; $2,44$; $1,7$; параметр $\beta=1,2$; $1,4$; $1,2$ соответственно. Этот факт, возможно, объясняется тем, что заложенное в модели Д.Десаи и Р.Кумара предположение о нулевой скорости течения раствора ПАВ в углах треугольного сечения канала Плато не является точным и не позволяет определить степень подвижности поверхностей в пенах с различным типом ПАВ и пенных пленок.

Вероятно, данное предположение приводит к тому, что параметр β предсказывает незначительную (в 1,2 раза) подвижность поверхностей в пенах из раствора DDSNa с различным типом пенных пленок (обычными и ньютоновскими черными пленками). В дальнейшем будет показано, что данный критерий нельзя использовать для описания течения раствора ПАВ через пену с определенными максимальным и минимальным радиусами каналов Плато под действием перепада давлений.

Ускоренное (по сравнению с неподвижной поверхностью) течение жидкости по каналам в пенах из раствора Тритона X-100 и DDSNa с обычными черными пленками возможно обусловлено "конвейерным переносом" ПАВ по пленке, контактирующей с каналом Плато. Данный механизм не исключает также вовлечение жидкости, содержащейся в узлах сечения канала, в процесс переноса ПАВ.

Отношение экспериментальной скорости течения (v_3) к рассчитанной по уравнению Нгуйена (v_N) составляет 2,44 и 1,7 в пенах из растворов Тритона X-100 и DDSNa с обычными черными пленками. В этом случае, как отмечено ранее, отношения v_3 к v_T (рассчитанные по уравнению Леонарда – Лемлиха) были равны 4,4 и 2,6 соответственно. Сохраняющиеся в оценке (с помощью уравнения Нгуйена) степени подвижности поверхностей различия могут быть также обусловлены предположением автора о нулевой скорости течения в узлах треугольного сечения канала Плато. Отметим, что существуют сложности при использовании уравнения Нгуйена для описания течения растворов ПАВ через пену с радиусами каналов Плато более 100 мкм. Установлено, что величина поверхностной вязкости для пены из раствора DDSNa с обычными черными пленками, рассчитанная по уравнению Нгуйена (с использованием данных, приведенных в [97]), возрастает с увеличением радиуса канала Плато. При этом величины поверхностной вязкости отличаются в 3-5 раз от величин, полученных методом вращения диска для раствора DDSNa с добавкой 0,1 моль/дм³ NaCl.

3.3. Течение растворов ПАВ под действием больших перепадов давления

3.3.1. Исследование профиля каналов Плато – Гиббса

Особый интерес представляют выяснение общих закономерностей течения растворов ПАВ (расход и изменение радиуса кривизны канала в направлении течения – профиль канала) при больших градиентах давления $\frac{dP_L}{dl} > \rho g$ (где ρ – плотность раствора пенообразователя; g – гравитационная постоянная) и сравнение экспериментальных радиусов кривизны канала с рассчитанными в предположении неподвижной поверхности и с учетом величины поверхностной вязкости.

Исследование течения раствора ПАВ через пену проводили также в ячейке, представленной на рис.2.5. Пена из пеногенератора поступала в ячейку с пористыми перегородками (3, 4), которые в этом случае находились под различным по величине разрежением $\Delta P_{\min} = P_{\text{атм}} - P_{L\max}$; $\Delta P_{\max} = P_{\text{атм}} - P_{L\min}$; у верхнего и нижнего фильтров соответственно, где $P_{L\max}$ и $P_{L\min}$ – давления в жидкой фазе. Приложенные к пористым перегородкам давления задавали минимальный r_{\min} и максимальный r_{\max} радиусы каналов у нижнего и верхнего фильтров. Радиус канала Плато определяли по формуле

$$r = \frac{\sigma}{P_{\sigma}}, \quad (3.27)$$

где σ – поверхностное натяжение;

P_{σ} – капиллярное давление.

В полиэдрических "сухих" пенах с объемной долей жидкой фазы $5 \cdot 10^{-3}$ и менее избыточное давление в жидкой фазе $\Delta P_L = P_L - P_{\text{атм}}$ (измеряемое капиллярным микроманометром) на много больше (по абсолютной величине) капиллярного давления в пузырьках газа $\Delta P_B = P_{\text{атм}} - P_B$; поэтому $P_{\sigma} \approx -\Delta P_L$.

Объемную скорость течения раствора ПАВ в предположении неподвижной поверхности и при выполнении условия $\frac{dP_L}{dl} \gg \rho g$ рассчитывали по формуле [1]:

$$Q = \frac{0,16f}{\eta} \frac{dP_{\sigma}}{dl} r^4. \quad (3.28)$$

Подставляя в (3.28) зависимость (3.27), разделяя переменные и интегрируя левую часть равенства от 0 до L ($L=\alpha H$, где α – степень извилистости канала [1], H – расстояние по прямой от нижней перегородки до верхней), а правую от r_{\min} до r_{\max} , получаем величину удельного расхода жидкости через канал с определенными максимальным (r_{\max}) и минимальным (r_{\min}) радиусами:

$$Q = \frac{0,16 f \sigma (r_{\max}^3 - r_{\min}^3)}{3 \eta L}. \quad (3.29)$$

Удельный расход через канал Плато, выраженный в виде зависимости от r и r_{\max} , равен:

$$Q = \frac{0,16 f \sigma (r_{\max}^3 - r^3)}{3 \eta L}, \quad (3.30)$$

где $L=1,35h$ – расстояние по каналу до сечения радиусом r ;

h – расстояние по прямой от нижней пористой перегородки до сечения радиусом r .

Из уравнений (3.29) и (3.30) получена зависимость изменения радиуса канала по его длине (профиль канала Плато) в предположении неподвижной поверхности:

$$r^3 = r_{\min}^3 + \frac{(r_{\max}^3 - r_{\min}^3)l}{L}, \quad (3.31)$$

где l – координата в направлении, противоположном силе тяжести.

Отметим, что такая же формула была получена [1] другим способом. Сравнением экспериментального профиля канала Плато в пене из DDSNa (с добавкой 0,1 и 0,4 моль/дм³ NaCl) с рассчитанным по формуле (3.31) было установлено, что при больших перепадах давления ($\Delta P_{\max}=8$ кПа; $\Delta P_{\min}=3$ кПа) в пене с обычными черными пленками (крайне медленно) достигался профиль, соответствующий рассчитанному по формуле (3.31) (рис.3.3).

Замедленное по сравнению с процессом синерезиса [1] при непрерывном течении раствора ПАВ через пену установление определенного капиллярного давления в пене с обычными черными пленками возможно связано с "конвейерным" переносом ПАВ по контактирующей с каналом пенной пленкой [114].

В отдельных опытах (со "сбросом" давления) было показано, что профиль канала Плато в пене из $\text{DDSNa} + 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$ является квазиравновесным. Увеличивали давление, приложенное к нижней и верхней перегородкам, до 9 и 5 кПа и измеряли капиллярное давление в пене на различном расстоянии от нижней пористой перегородки. После установления профиля канала Плато, соответствующего более высоким приложенным перепадам давления, производили уменьшение ΔP_{\max} и ΔP_{\min} до 8 и 3 кПа соответственно. Установившийся профиль представлен на рис.3.4, кривая 3.

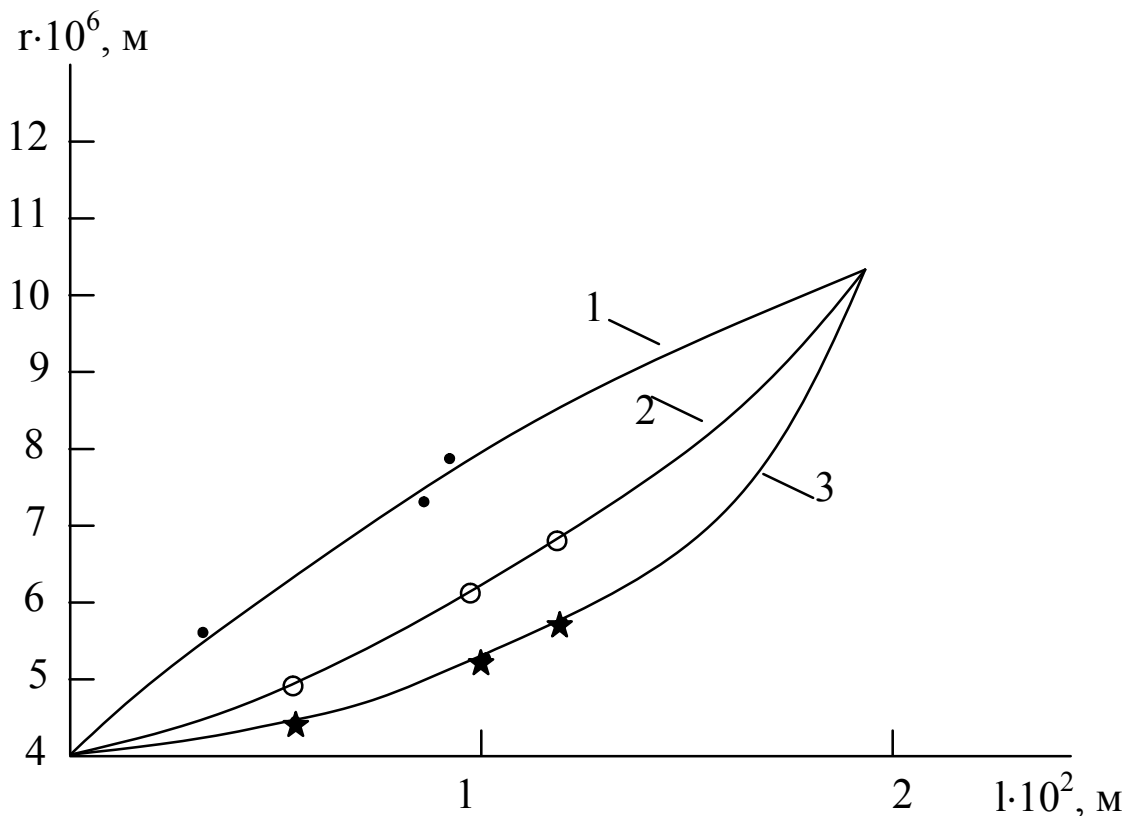


Рис.3.4. Профиль каналов Плато – Гиббса $\Delta P_{\max}=8 \text{ кПа}$; $\Delta P_{\min}=3 \text{ кПа}$:
 1 – сплошная линия расчет по формуле (2.12);
 2 – пена с ньютоновскими черными пленками;
 3 – пена с обычными черными пленками (опыт со сбросом);
 точки – пена с обычными черными пленками

В пенах из раствора додецилсульфата натрия с ньютоновскими черными пленками устанавливался равновесный, не изменяющийся после сброса давления профиль канала Плато. При таком же перепаде давления (рис.3.4, кривая 2) радиус канала в его средней части отличался от

рассчитанного (кривая 1) приблизительно на 20 %. Подобное отклонение наблюдали и при перепадах давления $\Delta P_{\max}=8$ кПа; $\Delta P_{\min}=4$ кПа (рис.3.5).

При $\Delta P=(\Delta P_{\max}-\Delta P_{\min})=4$ кПа различие профилей экспериментальных и профилей, рассчитанных в пене из раствора DDSNa с ньютоновскими черными пленками, снижалось до 10 %.

При малом градиенте давления по длине канала $\Delta P=2$ кПа (ΔP_{\min} ; $\Delta P_{\max}=8$ и 6 кПа) и тонких радиусах канала $r_{\min}=4$ мкм; $r_{\max}=5,3$ мкм наблюдали совпадение экспериментального профиля в пене из DDSNa + 0,4 моль/дм³ NaCl с расчетным (рис.3.5, зависимость 3).

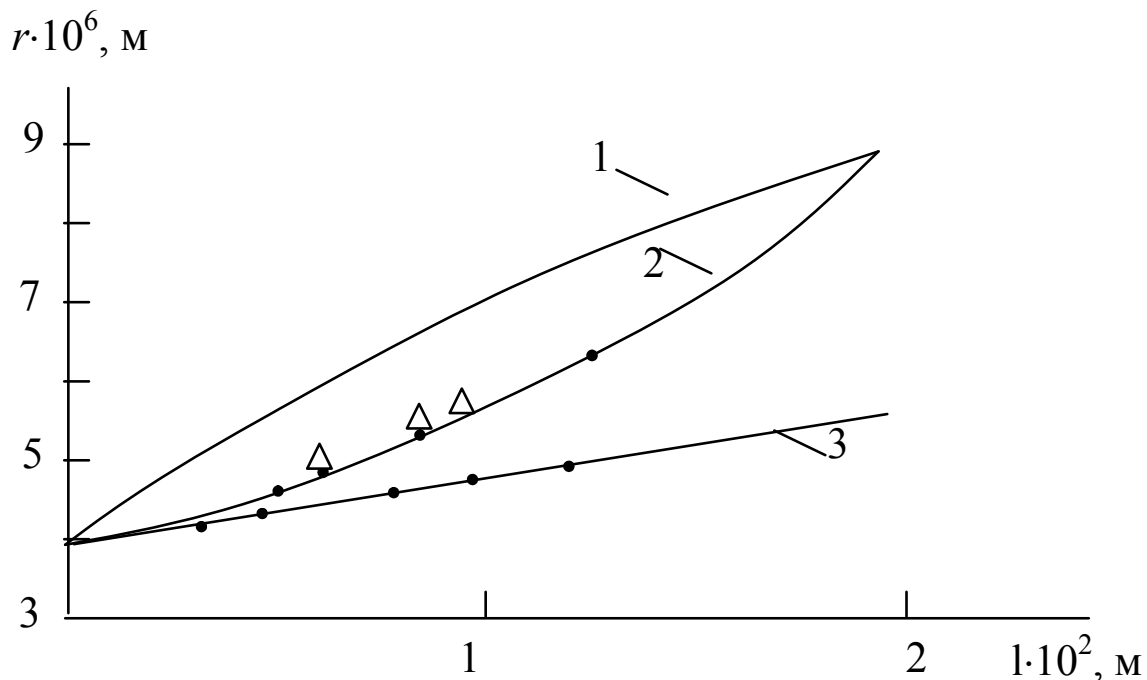


Рис.3.5. Профиль каналов Плато – Гиббса $\Delta P_{\max}=8$ кПа; $\Delta P_{\min}=4$ кПа:

- 1 – расчет по формуле (2.12);
- 2 – пена с ньютоновскими черными пленками (точки);
пена с обычными черными пленками
(опыт со сбросом) (треугольники);
- 3 – пена с ньютоновскими черными пленками
 $\Delta P_{\max}=8$ кПа; $\Delta P_{\min}=6$ кПа

Отметим, что при таком же перепаде давления $\Delta P=2$ кПа ($\Delta P_{\min}=2$ кПа; $\Delta P_{\max}=4$ кПа) и, соответственно, более толстых радиусах совпадение экспериментального профиля с расчетным не наблюдали, а отклонение радиуса канала Плато в его средней части от рассчитанного было равно 10 %.

Для определения профиля канала Плато с подвижными стенками использовали параметр Десаи и Кумара

$$\beta = Q/Q_{th} = f(\alpha) \quad (3.32)$$

и полученную нами зависимость

$$\beta = 1 + 5,4\alpha^{0,5}. \quad (3.33)$$

Из формул (3.32) и (3.33) получили соотношение для расчета объемной скорости течения раствора ПАВ с учетом величины поверхностной вязкости и подвижности поверхностей:

$$Q_1 = \frac{0,16f}{\eta} \cdot \frac{dP_{\sigma}}{dl} \cdot r^4 \cdot (1 + 5,4\alpha^{0,5}). \quad (3.34)$$

Подставляя зависимость (3.27) в (3.34), разделяя переменные и интегрируя левую часть полученного уравнения от $l = 0$ до $l = L$, а правую часть от $r = r_{\min}$ до $r = r$, получили формулу

$$\frac{Ql}{A\sigma} = \frac{r^3}{3} - \frac{r_{\min}^3}{3} + 0,66 \left(\frac{\eta \cdot r}{\eta_s} \right)^{0,5} \cdot r^3 - 0,66 \left(\frac{\eta \cdot r_{\min}}{\eta_s} \right)^{0,5} \cdot r_{\min}^3, \quad (3.35)$$

где $A = 0,16f/\eta$.

Объемная скорость течения раствора ПАВ по каналу Плато с определенными значениями радиусов r_{\min} и r_{\max} определяется по формуле

$$Q'_{th} = \frac{A\sigma}{L} \left(\frac{r_{\max}^3}{3} - \frac{r_{\min}^3}{3} + 0,66 \left(\frac{\eta r_{\max}}{\eta_s} \right)^{0,5} \cdot r_{\max}^3 - 0,66 \left(\frac{\eta r_{\min}}{\eta_s} \right)^{0,5} \cdot r_{\min}^3 \right). \quad (3.36)$$

Из уравнений (3.35) и (3.36) нами была получена зависимость для расчета профиля канала Плато:

$$\begin{aligned} \frac{l}{L} \cdot \left[r_{\max}^3 - r_{\min}^3 + 3 \cdot 1,98 \cdot \left(\frac{\eta r_{\max}}{\eta_s} \right)^{0,5} \cdot r_{\max}^3 - 3 \cdot 1,98 \cdot \left(\frac{\eta r_{\min}}{\eta_s} \right)^{0,5} \cdot r_{\min}^3 \right] + \\ + r_{\min}^3 + 1,98 \cdot r_{\min}^3 \cdot \left(\frac{\eta \cdot r_{\min}}{\eta_s} \right)^{0,5} = r^3 + 1,98 r^3 \cdot \left(\frac{\eta r}{\eta_s} \right)^{0,5}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

С помощью уравнения (3.37) был рассчитан профиль канала Плато в пене из растворов додецилсульфата натрия (DDSDa) с добавками электролита и желатины и из раствора Тритона X-100. Установлено, что радиусы каналов Плато, рассчитанные по формуле (3.37), были лишь немного больше радиусов, определенных в предположении неподвижной поверхности канала (табл.3.3, r_2).

Т а б л и ц а 3.3

Радиусы кривизны каналов Плато в пене из растворов
DDSDa и Тритона X-100

Исследованные растворы	ΔP_{\max} , кПа	ΔP_{\min} , кПа	L , м	r_{exp} , мкм	r_1 , мкм	r_2 , мкм	r_3 , мкм
1	2	3	4	5	6	7	8
1. 10^{-3} моль/дм ³ DDSDa + 0,4 моль/дм ³ NaCl	8	3	0,02	6,6	8,64	8,71	8,65
2. 10^{-3} моль/дм ³ DDSDa + 0,1 моль/дм ³ NaCl	8	3	0,02	8	8,07	8,1	8,1
3. 10^{-3} моль/дм ³ Triton X-100 + 0,4 моль/дм ³ NaCl	8	3	0,02	8,6	8,64	8,73	8,7
4. 10^{-2} моль/дм ³ DDSDa + 0,1 моль/дм ³ NaCl + 0,2% желатина	4	1	0,02	17	23,9	23,9	23,9
5. 10^{-3} моль/дм ³ Тритон X-100 + 0,4 моль/дм ³ NaCl	4	1	0,02	24	25,5	26,5	26
6. 10^{-3} моль/дм ³ DDSDa + 0,1 моль/дм ³ NaCl	4	1	0,02	24	23,9	24	24,1

r_1 – расчет с использованием уравнения Леонарда – Лемлиха;

r_2 – расчет по уравнению (3.37);

r_3 – расчет с использованием уравнения Нгуйена.

В табл 3.3 в качестве примеров расчетов приведены радиусы кривизны каналов в их средней части на расстоянии $h = 1$ см от нижнего фильтра, поскольку именно в этой точке отклонение экспериментально определенного радиуса кривизны канала Плато с добавкой желатины и ньютоновскими черными пленками от расчетных значений было максимальным.

В работе [112] дано более точное решение уравнения Навье – Стокса. Объемную скорость течения растворов по каналу Плато рассчитывали по формуле

$$Q_2 = \frac{Kr^4 dP_\sigma}{\eta dl} \left\{ \frac{a \cdot (B_0)^{-1/2}}{C + (B_0)^{0,628}} + 0,02 \right\}, \quad (3.38)$$

где $C = 0,209$;

$K = 0,026$;

$a = 0,0655$;

$B_0 = \frac{\eta_s}{\eta r}$; $B_0 = (0,176/\alpha)$.

Необходимо отметить, что для большинства растворов ПАВ величина $B_0^{0,628} \gg C$ (например, для самой малой величины поверхностной вязкости η_s и наибольшего радиуса кривизны канала Плато, равных $1,2 \cdot 10^{-7}$ н·с/м и 32 мкм, $B_0 = 2,3$).

Подставляя зависимость (3.27) в уравнение (3.38), разделяя переменные и интегрируя левую часть полученного равенства от 0 до l , а правую часть от r_{\min} до r , мы получили формулу

$$Q = \frac{K\sigma a \left(\frac{\eta r}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r^3 - K\sigma a \left(\frac{\eta r_{\min}}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r_{\min}^3}{4,13\eta l} + \frac{5,2 \cdot 10^{-4} \sigma (r^3 - r_{\min}^3)}{3\eta l}. \quad (3.39)$$

С учетом величины объемной скорости течения (Q) раствора ПАВ по каналу Плато с определенными минимальным r_{\min} и максимальным r_{\max} радиусами

$$Q' = \frac{K\sigma a \left(\frac{\eta r_{\max}}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r_{\max}^3 - K\sigma a \left(\frac{\eta r_{\min}}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r_{\min}^3}{4,13\eta L} + \frac{5,2 \cdot 10^{-4} \sigma (r_{\max}^3 - r_{\min}^3)}{3\eta L} \quad (3.40)$$

получена формула для расчета профиля канала Плато:

$$\frac{K\sigma a \cdot \left(\frac{\eta r}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r^3}{4,13\eta l} + \frac{5,2 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma r^3}{3\eta l} = \frac{K\sigma a \cdot \left(\frac{\eta r_{\min}}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r_{\min}^3}{4,13\eta l} + \frac{5,2 \cdot 10^{-4} \sigma \cdot r_{\min}^3}{3\eta l} + \frac{K\sigma a \cdot \left(\frac{\eta r_{\max}}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r^3}{4,13\eta L} - \frac{K\sigma a \cdot \left(\frac{\eta r_{\min}}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r_{\min}^3}{4,13\eta L} + \frac{5,2 \cdot 10^{-4} \sigma \cdot (r_{\max}^3 - r_{\min}^3)}{3\eta L} \quad (3.41)$$

С помощью формулы (3.41) был рассчитан профиль каналов Плато в пенах из растворов DDSNa и Тритона X-100 (см. табл. 3.3, r_3).

Было установлено, что радиусы каналов Плато в пене из раствора DDSNa с обычными черными пленками и в пене из раствора неионогенного ПАВ Тритон X-100 с черными ньютоновскими пленками, рассчитанные по формулам (3.37) и (3.41), незначительно отличались (были больше на $\sim 0,5-1\%$) от рассчитанных в предположении неподвижной поверхности канала при всех исследованных перепадах давления. Экспериментальные радиусы каналов Плато в пене из растворов DDSNa + 0,1 моль/дм³ NaCl и Тритона X-100 + 0,4 моль/дм³ NaCl совпадали с рассчитанными по формуле (3.41) при больших перепадах давления ($\Delta P_{\max}=8$ кПа; $\Delta P_{\min}=3$ кПа) и были равны 8 мкм и 8,6 мкм соответственно.

Необходимо отметить, что время достижения полученных радиусов канала Плато (и, соответственно, время установления соответствующего капиллярного давления в каналах) при течении раствора ПАВ через пену было в ~ 2 раза больше времени их установления при исследовании

синерезиса под действием такого же, приложенного к пене перепада давления [1].

В пене из DDSNa с ньютоновскими черными пленками и малой подвижностью поверхностей (по сравнению с пеной, полученной из DDSNa с обычными черными пленками) радиус канала (при $l = 1$ см) был тоньше (на 20 %) рассчитанного в предположении неподвижной поверхности и составлял 6,6 мкм при том же перепаде давления ($\Delta P_{\max} = 8$ кПа и $\Delta P_{\min} = 3$ кПа).

Экспериментальный радиус канала Плато в пене из DDSNa + 0,1 моль/дм³ NaCl составлял 24 мкм (при $l = 1$ см) и был равен рассчитанному по формуле (3.41).

Экспериментальный радиус канала в пене из DDSNa с добавкой желатины был равен 17 мкм (при $l = 1$ см) и отличался от рассчитанного на ≈ 28 % (при $\Delta P_{\max} = 4$ кПа; $\Delta P_{\min} = 1$ кПа); полученный профиль канала Плато является равновесным и не изменяется при увеличении приложенного к пене давления до $\Delta P_{\max} = 5$ кПа; $\Delta P_{\min} = 2$ кПа и последующем сбросе до $\Delta P_{\max} = 4$ кПа; $\Delta P_{\min} = 1$ кПа.

Экспериментальный радиус канала Плато в пене из раствора Тритона X-100 + 0,4 моль/дм³ NaCl и радиус, рассчитанный по формуле (3.41), были равны 24 и 26 мкм соответственно (при тех же перепадах давления ($\Delta P_{\max} = 4$ кПа; $\Delta P_{\min} = 1$ кПа, см. табл. 3.3). (Отметим, что экспериментальный профиль каналов Плато в пене из раствора Тритона X-100 + 0,4 моль/дм³ NaCl совпадал с профилем каналов Плато пены, полученной из этого раствора с добавками 35% глицерина и повышенной динамической вязкостью $\eta = 21,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с.)

При меньших перепадах давления для этой же системы ($\Delta P_{\max} = 3$ кПа; $\Delta P_{\min} = 1$ кПа) и радиусах в устье и у истока канала ($r_{\min} = 10,7$ мкм; $r_{\max} = 32$ мкм) экспериментальные радиусы каналов Плато в пене из DDSNa с обычными черными пленками и Тритона X-100 с ньютоновскими черными пленками были равны $24 \cdot 10^{-6}$ м, а радиусы, вычисленные по формуле (3.41), составляли 24 и 26 мкм соответственно.

Таким образом, профили каналов Плато, рассчитанные с учетом подвижности поверхностей, незначительно отличались (были больше на 0,5-1 %) от вычисленных по уравнению Леонарда – Лемлиха. Экспериментальные профили каналов с большой подвижностью поверхностей, которые устанавливаются в каналах Плато при постепенном осушении пены под действием заданных перепадов давления у нижнего и верхнего фильтров (в пене из DDSNa с обычными черными пленками и Тритона X-100),

совпадали с рассчитанными по уравнениям, полученным с использованием зависимостей Десаи, Кумара и Нгуйена.

Профили каналов в пене с малой подвижностью поверхностей (из DDSNa с добавками желатины и ньютоновскими черными пленками) отличались от рассчитанных при больших градиентах давления ($\Delta P > 2$ кПа). Возможной причиной отклонения профиля канала Плато в пене из DDSNa с ньютоновскими черными пленками является избирательная адсорбция (за период времени 30-40 минут) лаурилового спирта при течении раствора ПАВ через пену.

В отдельных опытах было показано увеличение концентрации лаурилового спирта в каналах Плато "сухой" пены. Пену высотой 3 см помещали в ячейку с пористыми перегородками с различным по величине разрежением ($\Delta P_{\max} = 8$ кПа; $\Delta P_{\min} = 3$ кПа). Через 30-40 минут определяли кондуктометрически кратность пены и рассчитывали объем жидкости в ней. Определенный объем "сухой" пены разбавляли в определенном объеме ацетона и анализировали хроматографически.

Установлено, что в течение 30-40 минут происходит увеличение (в 2-3 раза) концентрации лаурилового спирта (ЛОН) в пене. Концентрация ЛОН в исходном растворе $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ г/л. Известно [108], что увеличение концентрации лаурилового спирта приводит к снижению поверхностного натяжения раствора DDSNa.

В дальнейшем для получения пены готовили раствор DDSNa с повышенным содержанием лаурилового спирта ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ г/л). Поверхностное натяжение такого раствора было равно 24 мН/м (поверхностное натяжение исходного раствора $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л DDSNa + $0,4$ моль/дм³ с содержанием $3 \cdot 10^{-4}$ г/л лаурилового спирта было равно 32 мН/м).

Был исследован также профиль канала Плато в пене из $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л DDSNa + $0,4$ моль/дм³ + $5 \cdot 10^{-3}$ г/л лаурилового спирта при $\Delta P_{\max} = 8$ кПа; $\Delta P_{\min} = 3$ кПа.

С добавкой $5 \cdot 10^{-3}$ г/л лаурилового спирта экспериментальный профиль канала отличался от рассчитанного на 6,7 % (профиль канала в пене из DDSNa с ньютоновскими черными пленками отличался от рассчитанного в средней части канала на 20 % при таком же перепаде давления и исходном поверхностном натяжении раствора пенообразователя $\sigma = 32$ мН/м). Причиной отклонения профиля канала Плато в пене из DDSNa с добавкой желатины является, вероятно, уменьшение поверхностного натяжения при течении раствора ПАВ через пену вследствие образования комплексов желатина – ПАВ [107,108].

Был рассчитан профиль канала Плато с учетом градиента поверхностного натяжения в предположении линейного уменьшения поверхностного натяжения:

$$\sigma = \sigma_0 - Kl,$$

где $K^* = 0,5$;

σ_0 – поверхностное натяжение раствора ПАВ.

С учетом градиента капиллярного давления

$$\frac{dP_\sigma}{dl} = \frac{\left(r \frac{d\sigma}{dl} - \frac{\sigma dr}{dl} \right)}{r^2}$$

и уравнения Леонарда – Лемлиха была получена зависимость

$$A + r^3 = \left[\frac{\sigma_0 - Kl}{\sigma_0} \right] (A + r_{\max}^3), \quad (3.43)$$

где A определяется по формуле

$$\frac{A + r_{\max}^3}{A + r_{\min}^3} = \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_0 - Kl} \right)^3.$$

С помощью формулы 3.43 рассчитан профиль канала Плато (при $\Delta P_{\max} = 8$ кПа, $\Delta P_{\min} = 3$ кПа) в пене из раствора DDSNa + 0,4 моль/дм³ NaCl с учетом градиента поверхностного натяжения. Установлено, что в этом случае экспериментальный профиль канала Плато отличался от расчетного только на 6,3 %, то есть градиент поверхностного натяжения может быть одной из причин отклонения экспериментального и расчетного профилей.

3.3.2. Исследование течения под действием больших перепадов давления

Были исследованы пены из растворов DDSNa и Тритона X-100 с добавками электролита, желатины и глицерина. Экспериментальный удельный расход сравнивали с удельным расходом Q'_T , рассчитанным с учетом величины поверхностной вязкости максимального, минимального

* Мы предположили, что поверхностное натяжение в наших экспериментах изменяется от поверхностного натяжения исходного раствора ($32 \cdot 10^{-3}$ Н/м) до поверхностного натяжения раствора, соответствующего максимальной адсорбции лаурилового спирта ($28 \cdot 10^{-3}$ Н/м).

радиусов канала Плато и среднего радиуса канала Плато (с использованием формулы, полученной с помощью зависимости Десаи, Кумара):

$$Q'_T = \frac{0,16f\sigma(r_{\max}^3 - r_{\min}^3)}{3\eta L} \cdot (1 + 5,4\alpha^{0,5}), \quad (3.44)$$

а также с помощью уравнения Нгуйена:

$$Q' = \frac{K\sigma a \left(\frac{\eta r_{\max}}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r_{\max}^3 - K\sigma a \left(\frac{\eta r_{\min}}{\eta_s} \right)^{1,13} \cdot r_{\min}^3}{4,13\eta L} + \frac{5,2 \cdot 10^{-4} \sigma (r_{\max}^3 - r_{\min}^3)}{3\eta L}. \quad (3.45)$$

Экспериментальные результаты и их сравнение с полученными нами зависимостями (3.44) и (3.45) представлены в табл.3.4.

Как видно из табл.3.4, в пене из раствора Тритона X-100 + 0,4 моль/дм³ NaCl отношение $Q_{\text{эксп}}/Q_T$ (Q_T рассчитано в предположении неподвижной поверхности канала Плато) было равно 4,3; 5,2; 5,9 при максимальном (ΔP_{\max}) и минимальном (ΔP_{\min}) перепадах давления, равных 3 и 1 кПа; 4 и 1 кПа; 5 и 1 кПа соответственно. В табл.3.4 представлены также отношения экспериментального удельного расхода к теоретическим Q'_T , Q''_T , рассчитанным по формулам (3.44); (3.45). Необходимо отметить, что Q'_T вычислена с учетом среднего радиуса канала Плато.

Как видно из табл.3.4, в пене из раствора Тритона X-100 + 0,4 моль/дм³ NaCl отношения $Q_{\text{эксп}}/Q'_T$ равны 1,98; 2,6; 2,87 (при $\Delta P_{\max}=3$; 4; 5; $\Delta P_{\min}=1$ кПа) и составляют 1,6; 2,1; 2,3 при тех же перепадах давления, приложенных к пене и поперечном сечении канала Плато в виде "сферического треугольника". Минимальное отклонение экспериментального удельного расхода от теоретического Q'_T (рассчитанного по формуле (3.44)) наблюдали в пене из раствора Тритона X-100 с добавкой глицерина и значительной динамической вязкости ($2,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с). Отношения $Q_{\text{эксп}}/Q'_T$ были равны 0,93 и 1,1 при градиентах давления 1 и 2 кПа ($\Delta P_{\max}=2,3$; $\Delta P_{\min}=1$ кПа соответственно).

При тех же перепадах давления $Q_{\text{эксп}}/Q''_T$ было равно 2,55 и 2,28. Отметим, что теоретический удельный расход Q''_T , рассчитанный с

использованием уравнения Нгуйена и с учетом только радиусов у истока (r_{\max}) и в устье (r_{\min}) канала Плато отличается от теоретического удельного расхода Q'_T , вычисленного с использованием среднего радиуса канала Плато r_{cp} по уравнениям Десаи и Кумара.

Т а б л и ц а 3.4

Сравнение относительных удельных расходов
(Q_T , Q'_T , Q''_T – расчеты по уравнениям Леонарда – Лемлиха,
Десаи и Кумара, Нгуйена, соответственно)

Раствор ПАВ	ΔP_{\max} , кПа	ΔP_{\min} , кПа	$Q_T \cdot 10^{17}$, м ³ ·с ⁻¹ Леонард – Лемлих	$Q_{\text{эксп}}/Q_T$	$Q_{\text{эксп}}/Q'_T$ Десаи – Кумар		$Q_{\text{эксп}}/Q''_T$ Нгуйен
					6	7	
1	2	3	4	5	6	7	8
1. 10^{-3} моль/дм ³	3	1	888	4,3	1,98	1,6	2,7
Тритон X-100 +	4	1	909	5,2	2,6	2,1	3,5
+ 0,4 моль/дм ³ NaCl	5	1	915	5,9	2,87	2,3	3,9
2. Тритон	2	1	289	6,5	1,12	0,93	2,55
X-100 +	3	1	317	7,7	1,36	1,1	2,28
+ 0,4 моль/дм ³ NaCl + 35 % глицерин							
3. 10^{-3} DDSNa +	3	1	874	3,8	2,9	2,4	2,47
0,2 % желатина	4	1	702	2,9	2,8	2,3	1,5
+ 0,1 моль/дм ³ NaCl							

В пене из DDSNa и добавкой желатины (см. табл.3.4) отношение экспериментального расхода к рассчитанному с использованием уравнения Леонарда – Лемлиха было 3,8 при $\Delta P_{\max}=3$; $\Delta P_{\min}=1$ кПа. Отношения $Q_{\text{эксп}}/Q'_T$ и $Q_{\text{эксп}}/Q''_T$ с учетом поверхностной вязкости и сечением канала Плато в виде сферического треугольника составили 2,4; 2,47 соответственно. Подобное превышение экспериментального расхода над теоретическим в пене из раствора DDSNa с добавкой желатины и значительной

величиной поверхностной вязкости $\eta_s=5-8 \cdot 10^{-5}$ Па·с возможно обусловлено отклонением профиля канала Плато (в его средней части на 17-20 %) от рассчитанного ранее с использованием уравнения Леонарда – Лемлиха и с учетом величины поверхностной вязкости (уравнения (4.20 и 4.21). Кроме того, в работе [99] показано, что в растворе DDSNa с добавкой желатины возможно образование поверхностно-активных комплексов. Данный процесс может приводить к уменьшению величины поверхностного натяжения.

Уменьшение величины поверхностного натяжения со временем в растворе DDSNa с добавлением желатины отмечено также в работе [97]. Было установлено, что поверхностное натяжение в 0,1%-м растворе желатины уменьшалось на 6 мН/м в течение 78 минут. Этот процесс может привести к уменьшению радиуса канала Плато при течении раствора ПАВ через пену. С учетом уменьшения поверхностного натяжения со временем и радиусов канала Плато (r_{\max} ; r_{\min}) отношения $Q_{\text{эксп}}/Q'_T$ и $Q_{\text{эксп}}/Q''_T$ будут меньше и равны 2 и 1 при перепаде давления 3 кПа ($\Delta P_{\max}=4$ кПа; $\Delta P_{\min}=1$ кПа). Отметим, что данные, приведенные в табл.3.4, относятся к течению раствора ПАВ через пену с максимальным радиусом канала Плато 30 мкм и минимальным не менее 10 мкм.

Ранее было показано, что отношения экспериментальной скорости течения к теоретической (в предположении неподвижных поверхностей) для пен из растворов DDSNa с ньютоновскими и обычными черными пленками были равны 17 и 33 при перепадах давления, равных 8 и 3 кПа. С учетом величины поверхностной вязкости данные отношения меньше и составляют 12,6 и 24,6 соответственно.

Таким образом, полученные с использованием уравнений Десаи, Кумара, Нгуйена формулы позволяют рассчитать удельную объемную скорость течения раствора ПАВ через канал Плато с определенными минимальным и максимальным радиусами. Впервые данные формулы применены в работах П.М. Круглякова и Н.Г. Вилковой для описания течения растворов ПАВ по каналам Плато пены с меняющимся по высоте слоя радиусом. Рассчитанный с помощью полученных зависимостей удельный расход жидкости через пену из раствора Тритона Х-100 с добавками электролита и глицерина совпадает с экспериментальными значениями при определенных перепадах давления. Как было отмечено ранее, возможной причиной отклонения профиля канала Плато в пене (в частности полученной из DDSNa с ньютоновскими черными пленками)

является изменение величины поверхностного натяжения вследствие избирательной адсорбции (за период времени 30-40 минут) лаурилового спирта при течении раствора ПАВ через пену. Учет величины поверхностной вязкости и изменения величины поверхностного натяжения в пенах с малой подвижностью скоростей, полученных из раствора додецилсульфата натрия с добавкой желатины и лаурилового спирта, приводит к соответствию рассчитанного расхода с экспериментальными результатами при течении раствора ПАВ под действием перепадов давления.

4. РАЗРУШЕНИЕ ПЕНЫ ВСЛЕДСТВИЕ ДИФфуЗИОННОГО ПЕРЕНОСА ГАЗА И КОАЛЕСЦЕНЦИИ

Неодинаковое давление газа в пузырьках полидисперсной пены вызывает его диффузию из более мелких пузырьков в более крупные. По сравнению с диффузией газа из пенного пузырька в окружающую среду (или по сравнению с диффузионным переносом между двумя отдельными пузырьками) массоперенос в пене осложняется тем, что в ней пузырек окружен несколькими пузырьками разных размеров и между каждыми из них происходит диффузионный перенос. Средние пузырьки, окруженные как более крупными, так и более мелкими пузырьками, отдают часть газа в крупные и принимают его из более мелких. Механизмы, определяющие укрупнение пен и эмульсий, рассмотрены в работах [115, 120-127].

Из анализа указанных работ следует, что основными факторами, определяющими скорость диффузионного разрушения пены, кроме степени полидисперсности, являются растворимость газа, коэффициент диффузии, толщина пленок, а также поверхностное натяжение раствора пенообразователя. В пене с тонкими (черными) пленками на скорость диффузионного разрушения влияние оказывает растворимость газа, так как коэффициенты диффузии газов, обычно используемых для получения пены, различаются незначительно [1].

Другим процессом, ведущим к разрушению пены, является коалесценция – разрыв пенных пленок и слияние пузырьков. Однако как самостоятельный процесс коалесценция мало исследована, что связано с трудностями наблюдения за прорывом отдельных пленок в пене. Необходимо отметить развитие модельного подхода для оценки времени коалесценции двух капель [128,129,130]. В работах показано, что время коалесценции зависит от размера пузырьков газа, вязкости жидкости, поверхностного натяжения и толщины пленки.

Многие авторы [131,132,133] полагают, что коалесценция вносит существенный вклад на заключительной стадии жизни пены.

Для этого ряд авторов использовали метод акустической эмиссии для описания процесса коалесценции. В частности, Шварц [131] с помощью акустического метода регистрации внутреннего разрушения пены обнаружил разрыва пленок в течение 30 минут. Лемлих и Яшнани [132], наблюдая за поведением низкократных пен из различных пенообразователей в колонке высотой 1 м, также не обнаружили коалесценцию за период движения пены по колонке.

Однако в работе [133], напротив, подчеркивается, что разрушение начинается мгновенно, так как в начальный момент времени наблюдается наибольшее звуковое давление, которое затем падает.

При исследовании кинетики изменения дисперсности пены методом микрофотографирования установлено [113], что зависимость скорости уменьшения числа пузырьков во времени состоит из двух прямолинейных участков, каждый из которых описывается уравнением первого порядка. По мнению авторов, коалесценции соответствует второй, более пологий участок при больших временах, когда данный процесс становится определяющим в разрушении пенного слоя.

Распределение процессов диффузионного разрушения и коалесценции в реальной пене методически затруднено. Можно только говорить о преобладании определенного процесса на различных стадиях разрушения пенного слоя. Поэтому обычно экспериментально исследуется скорость суммарного процесса разрушения пены.

По данным, приведенным в [90], зависимость среднего радиуса пузырька от времени, представленная в координатах $\lg R(\tau)$, состоит из двух прямолинейных участков, быстрое изменение радиуса обнаруживается в первые 6-8 мин и более медленное в последующее время. Скорость увеличения среднего радиуса пузырька на втором участке зависимости $\lg R(\tau)$ характеризуется коэффициентом $\tau(R)$, который является константой в показателе степени уравнения $R = R_0 10^{\tau/\tau_R}$. В работе [90] этот коэффициент назван периодом устойчивости.

Коэффициент мало зависит от кратности пены, но снижается почти в два раза при переходе от нижнего уровня слоя к уровню, равному 2 см. Это указывает на большую интенсивность разрушения пены вследствие повышения капиллярного давления в каналах и уменьшения толщины пленок.

Как уже отмечалось, наличие двух участков на зависимости $\lg R(\tau)$ [80, 74] связано с преимущественным вкладом диффузии в разрушение на первой стадии и коалесценции – на последней. Некоторую дополнительную информацию о механизме внутреннего разрушения пен может дать исследование функции распределения пузырьков по размерам [1]. Для простейшего варианта – бидисперсной пены – характерно такое поведение. Если процесс внутреннего разрушения определяется диффузией, пена до некоторого времени будет оставаться бидисперсной, но размеры малых пузырьков будут становиться все меньше, а крупных – больше, и после исчезновения мелких пузырьков пена станет монодисперсной. Если же лимитирует коалесценция, то через некоторое время после первичной коалес-

ценции пена будет состоять из пяти фракций, а при дальнейшей коалесценции пена будет содержать все возможные фракции: от самых мелких пузырьков, соответствующих исходному составу и до крупных. Следует отметить, что определение роли коалесценции или диффузии в полидисперсной пене по изменению функции распределения достаточно сложно.

Анализ работы [132] дает основания полагать, что определяющим процессом на начальной стадии разрушения полидисперсных пен является диффузионный перенос, поскольку в момент образования пены пленки еще достаточно толсты и самопроизвольное разрушение их происходить не может.

К одному из наиболее важных факторов, регулирующих скорость разрушения пены (особенно процесс коалесценции), относится тип пенообразователя, а также добавок к нему, которые влияют на равновесную толщину пленок, их устойчивость, скорость утончения и скорость синерезиса. Имеется небольшое количество данных по кинетике внутреннего разрушения пены с использованием различных ПАВ в сопоставимых условиях.

Были проведены прямые исследования [87] влияния на скорость внутреннего разрушения пены перепада давления в каналах Плато – Гиббса в диапазоне $5 \cdot 10^2$ - $5 \cdot 10^3$ Па (в некоторых опытах до $4,5 \cdot 10^4$ Па) с визуальным наблюдением за изменением радиуса ячеек пены. За меру скорости внутреннего разрушения принимали величину $da/d\tau$, причем сравнение скоростей разрушения различных пен осуществляли при одинаковом значении дисперсности. Установлено, что для одинакового состава значения $da/d\tau$ от давления практически не зависят, хотя значения скоростей $da/d\tau$ при одинаковом давлении для пен из разных пенообразователей заметно различаются.

Большого влияния давления на скорость разрушения не было обнаружено и в грубодисперсной пене с ньютоновскими черными пленками, полученной продуванием воздуха через единичный капилляр в раствор DDSNa. В этих опытах перепад давлений под фильтром изменяли от 10^3 до $4,5 \cdot 10^4$ Па, причем максимальное давление было близко к "критическому" при данной дисперсности пены.

Полученные результаты представляются неожиданными, так как устойчивость пен по отношению к разрушению столба при таких давлениях существенно снижается, а при "критическом" давлении вся пена разрушается практически мгновенно. Однако это понятие (в применении к пенам из различных пенообразователей) оказывается не всегда ясным и однозначным.

5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ПЕН

5.1. Получение пены и определение давления в каналах Плато – Гиббса

Схема установки для получения и исследования свойств пены, давление в каналах которой регулируется с помощью стеклянной пластины (4) [1], показана на рис.5.1. Пену получали продуванием сжатого воздуха через пористую пластину (7) в сосуд с пенообразователем (6). Образующаяся пена поступала в ячейку (1), представляющую собой стеклянный цилиндр, дном которого является стеклянный фильтр (4) с размером пор от 5 до 60 мкм. После заполнения пеной ячейку (2) закрывали крышкой (1) с вмонтированными в нее платиновыми электродами (3), а пространство под фильтром присоединяли к сосуду с пониженным давлением P'_0 .

Перепад давления $\Delta P = P_0 - P'_0$ (P_0 – атмосферное давление) не должен превышать капиллярного давления в порах фильтра

$$\Delta P_n = \frac{2\sigma \cos \theta}{r},$$

где σ – поверхностное натяжение раствора;

θ – краевой угол смачиваемости материала фильтра, $\theta=0$ в наших исследованиях;

r_n – радиус пор фильтра.

Под действием перепада давления в жидкой фазе пены происходит ускоренное вытекание жидкости до тех пор, пока этот перепад не уравнивается капиллярным давлением в пене. Пористые перегородки могут быть изготовлены из керамики, металлокерамики, стекла или представлять собой плотную сетку.

При изучении влияния температуры на время жизни пенного слоя ячейка (2) термостатировалась.

Пониженное давление в каналах Плато – Гиббса пены измеряли с помощью капиллярного микроманометра (рис.5.2) [1], который состоит из тонкой стеклянной трубки (2), к нижнему концу которой присоединена пористая пластинка (3). Стеклянный капилляр (2) заполняли раствором пенообразователя, из которого получена исследуемая пена, а верхнее отверстие капилляра герметично закрывали (1).

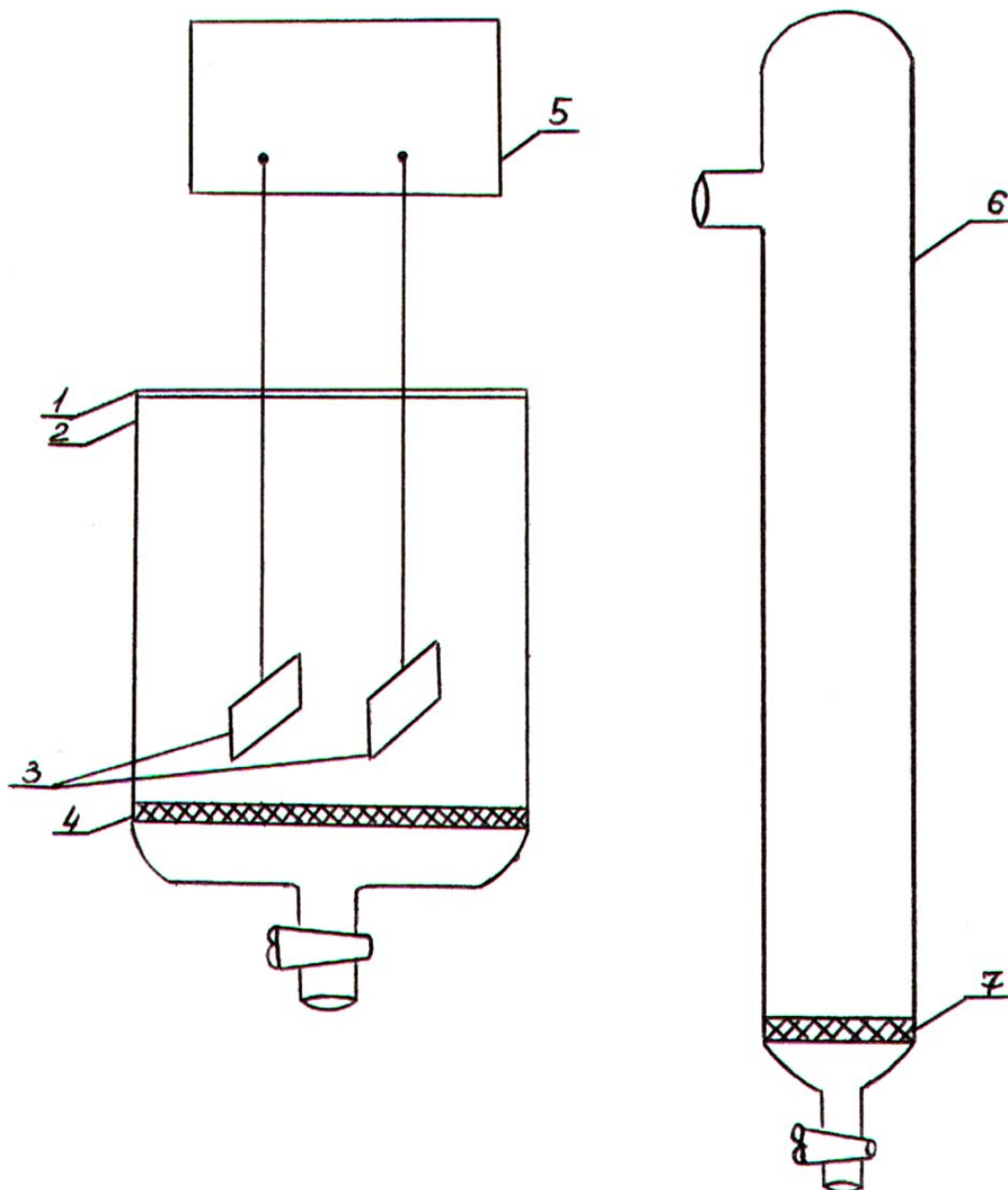


Рис.5.1. Схема установки для получения и исследования свойств пены:
 1 – крышка пеносборника с вмонтированными электродами; 2 – пеносборник;
 3 – платиновые электроды; 4 – пористая пластина; 5 – кондуктометр;
 6 – сосуд для пенообразующего раствора; 7 – пористая пластина

Изменяя соотношение объемов воздуха и жидкости в капилляре, можно получить микроманометр для измерения требуемого диапазона давлений. Радиус капилляра был достаточно малым (10^{-2} - $2 \cdot 10^{-2}$ см), чтобы количество жидкости, вытекающей в пену в результате измерений, было незначительным по сравнению с количеством жидкости в самой пене.

Перед началом опыта микроманометр калибровали по образцовому вакуумметру и строили зависимость изменения высоты столбика раствора в капилляре Δh от приложенного перепада давлений ΔP .

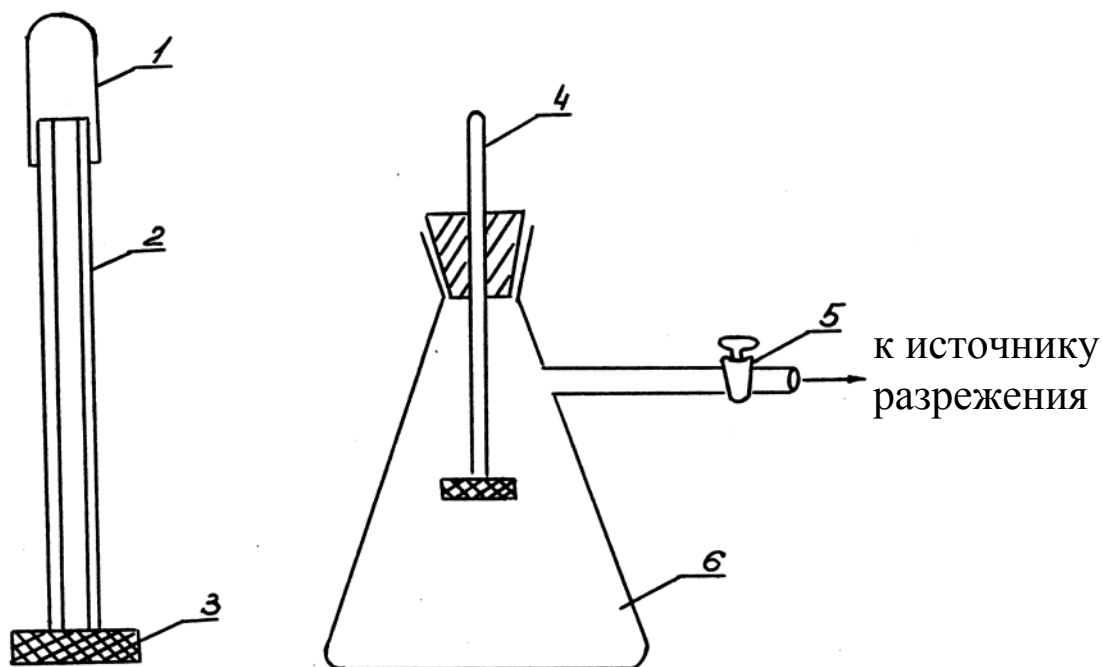


Рис. 5.2. Схема микроманометра и установки для его калибровки:
 1 – крышка микроманометра; 2 – стеклянный капилляр;
 3 – пористая пластина; 4 – микроманометр;
 5 – двухходовой кран; 6 – колба

Величину приложенного давления (до 10^4 Па) измеряли водным U-образным манометром с точностью 0,6 %. Зависимость Δh от ΔP определяется из закона Бойля – Мариотта.

$$P_0 V_0 = (P_0 - \Delta P)(V_0 + \Delta V),$$

$$\Delta P(V_0 + \Delta V) = P \Delta V, \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{\Delta P} = \frac{1}{P_0} + \frac{V_0}{P_0 \Delta V},$$

где $\Delta V = S \Delta h$;

S – площадь поперечного сечения капилляра;

P_0 – атмосферное давление;

V_0 – объем "сводной" части капилляра.

Отметим, что при постоянном сечении капилляра ($S=\text{const}$) зависимости $1/\Delta P$ и $1/\Delta h$ представляют собой прямую линию при постоянном сечении капилляра.

$$\frac{1}{\Delta P} = \frac{1}{P_0} + \frac{h_0}{P_0 \Delta h}. \quad (5.2)$$

Для измерения капиллярного давления в пене, не превышающего 2-3 кПа, использовали также капиллярный микроманометр с компенсационным устройством, исключая необходимость его калибровки. Данный микроманометр представляет собой градуированный стеклянный капилляр с пористой пластинкой, который заполняется раствором пенообразователя до определенной метки. При соприкосновении пористой пластинки с пеной происходит изменение положения мениска жидкости в капилляре (рис.5.3). Для обеспечения постоянного положения мениска давление в буферной емкости (2) изменяют с помощью микропоршня (4) и измеряют U-образным манометром (3).

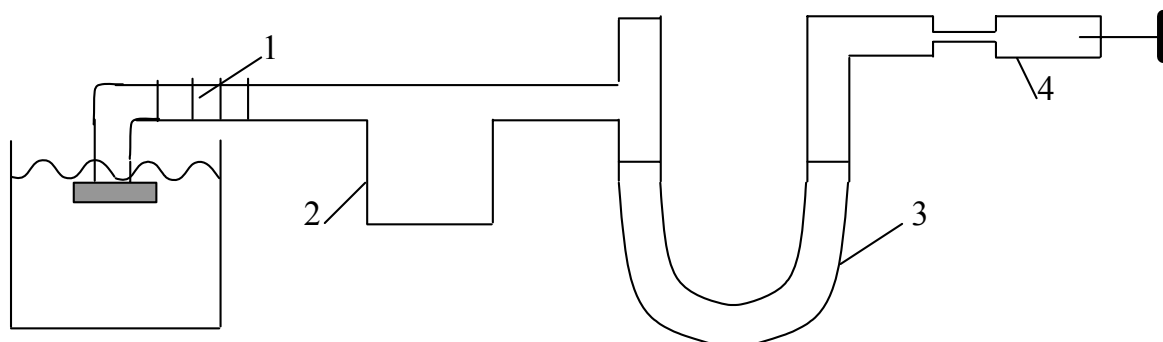


Рис.5.3. Схема микроманометра:
 1 – капилляр с пористой пластинкой;
 2 – буферная емкость; 3 – U-образный манометр;
 4 – микропоршень

5.2. Определение поверхностного натяжения

Несмотря на большое разнообразие методов определения поверхностного натяжения, точность большинства из них недостаточна для исследования многих поверхностных явлений. Для определения поверхностного натяжения пенообразователей в области высоких концентраций,

где образуются устойчивые пенные пленки, очень удобным и точным является метод, основанный на измерении веса гидрофильной рамки с пленкой и без нее [134].

В устройство для определения поверхностного натяжения водных растворов пенообразователей (рис.5.4) входят: торсионные весы (1), прямоугольная платиновая рамка (6), стакан с крышкой (7) и подвижной столик (8). Чашечку стандартных торсионных весов заменяют на металлический стержень (5), масса которого равна массе чашечки. Платиновая рамка имеет высоту 2-3 см и ширину 1,5-2 см. Перед началом измерений платиновую рамку промывают хромовой смесью, ополаскивают дистиллированной водой и прокаливают при 700-800 °С.

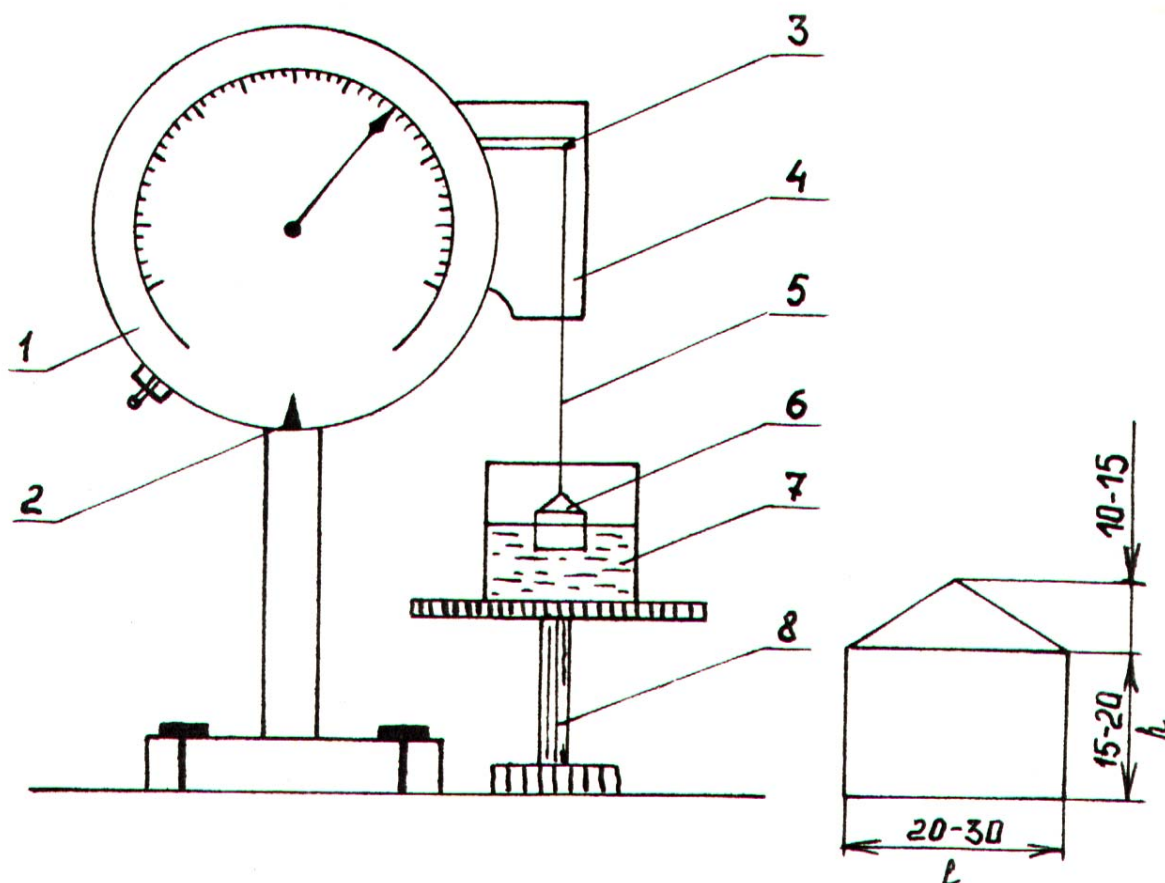


Рис.5.4. Схема прибора для определения поверхностного натяжения:
 1 – торсионные весы; 2 – указатель равновесия; 3 – рычаг весов;
 4 – шкафчик; 5 – металлический стержень;
 6 – платиновая рамка; 7 – стакан с крышкой;
 8 – подвижной столик

Поверхностное натяжение исследуемого раствора вычисляют по формуле

$$\sigma = \frac{G_1 - G_2}{2l}, \quad (5.3)$$

где G_1 – вес рамки с пленкой, мН;
 G_2 – вес рамки без пленки, мН;
 l – ширина рамки, м.
 l – ширина пленки, м.

Для определения межфазного поверхностного натяжения рамка погружается в кювету и устанавливается на границе раздела так, чтобы верхняя ее часть находилась на 1 см выше межфазной поверхности. Рамка погружается в водный раствор и при возвращении ее в исходное положение на ней образуется водная пленка. Межфазное натяжение рассчитывается по формуле (5.3). Так как шкала торсионных весов градуирована в мг, то удобнее пользоваться формулой

$$\sigma = \frac{(G'_1 - G'_2) \cdot 0,981}{2l}, \quad (5.4)$$

где G'_1 – вес рамки с пленкой, мг;
 G'_2 – вес рамки без пленки, мг;
 l – ширина пленки, м.

Точность определения σ зависит от чувствительности торсионных весов и ширины рамочки. При использовании весов ВТ-500 точность измерения составляет $\pm 0,1$ мН/м.

5.3. Методика изучения закономерностей течения растворов ПАВ по каналам Плато – Гиббса

5.3.1. Определение радиуса канала Плато – Гиббса

Исследование течения раствора ПАВ через пену в гравитационном поле и при больших перепадах давлений ($\Delta P \gg \rho g H$) проводили в ячейке, аналогичной представленной в работе [104, 117-119]. Было внесено изменение [117-119], которое заключалось в увеличении площади фильтров, уменьшении высоты пенного слоя и расположении электродов. Это позволило измерять величину расхода при меньшем радиусе канала Плато – Гиббса. Схема установки представлена на рис.5.5.

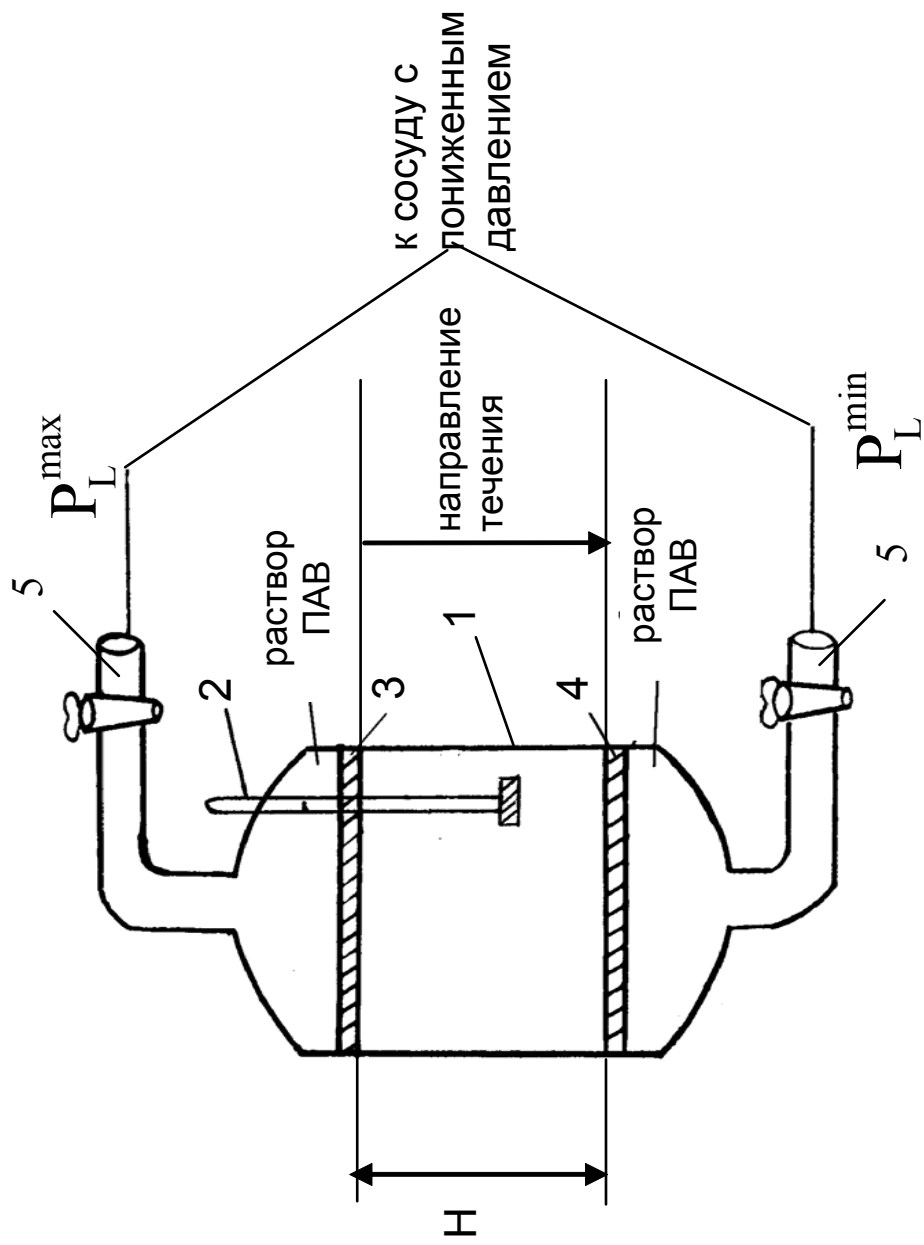


Рис. 5.5. Схема ячейки для исследования пен.

1 – стеклянная ячейка; 2 – микроанометр; 3, 4 – пористые пластины; H – высота слоя пены; 5, 6 – градуированные стеклянные трубки

Из пеногенератора пена поступает в пеносборник (1), ограниченный с двух сторон пористыми перегородками (3, 4). С наружных сторон перегородки находятся в контакте с раствором пенообразователя под одинаковым ΔP (при течении раствора в гравитационном поле) или различным (ΔP_{\min} и ΔP_{\max} у нижнего и верхнего фильтров соответственно) разрежением при больших ($\Delta P \gg \rho g H$) перепадах давлений.

Величина ΔP задает радиус каналов

$$r = \frac{\sigma}{P_{\sigma}} = \frac{\sigma}{\Delta P + 1,8\sigma/a}, \quad (5.5)$$

где σ – поверхностное натяжение;
 $P_{\sigma} = \Delta P + 1,8\sigma/a$ – капиллярное давление в пене [104].

При больших ΔP поправкой на капиллярное давление в пузырьках пренебрегали, так как $\Delta P \gg 1,8\sigma/a$.

Объемную скорость раствора (расход) измеряли с помощью градуированных капиллярных трубок (5, 6), когда профиль становился равновесным.

Была получена формула [94] для расчета профиля кривизны канала:

$$r^3 = r_{\min}^3 + \frac{r_{\max}^3 - r_{\min}^3}{L} \cdot l, \quad (5.6)$$

где r_{\min} и r_{\max} – радиус кривизны в устье и у истока канала.

В некоторых случаях реальный профиль канала Плато – Гиббса не совпадает с уравнением (5.6), например: для пены, стабилизированной $\text{DDSNa} + 0,4$ моль/л NaCl , зависимость $r(l)$ получают аппроксимацией экспериментальной кривой [111].

5.3.2. Определение числа каналов в пене

В простейшем случае, когда основной объем жидкости, содержащейся в пене, находится в каналах Плато – Гиббса, распределение жидкости между каналами и пленками пены соответствует условию $1,6r^2a \gg 10,5a^2$, а радиус канала не меняется по высоте столба, число каналов определяется кондуктометрически [104]:

$$N_{el} = \rho_{el} \frac{1,35H}{0,16r^2 R_f}, \quad (5.7)$$

где ρ_{el} – удельное сопротивление раствора пенообразователя;

H – высота слоя пены;

R_f – сопротивление слоя пены.

При течении раствора ПАВ в гравитационном поле R_f измеряли платиновыми электродами, расположенными вблизи пористых фильтров.

Электрическое сопротивление элементарного объема одного канала длиной dl равно:

$$dR_f = \rho_{el} \frac{dl}{0,16r^2 N_{el}}. \quad (5.8)$$

Когда фактический профиль канала соответствует уравнению (5.6), интегрированием (5.8) с учетом (5.6) получена формула для числа каналов:

$$N_{el} = \frac{3 \cdot 1,35H(r_{\max} - r_{\min})\rho_{el}}{0,16(r_{\max}^3 - r_{\min}^3)R_f}. \quad (5.9)$$

Когда реальный профиль не соответствует уравнению (5.6), число каналов рассчитывают с учетом экспериментально определенного профиля по формуле

$$N_{el} = \frac{\rho_{el} \cdot 1,35H(r_{\max}^{3/2} - r_{\min}^{3/2})}{0,48R_f(r_{\max}^{1/2} - r_{\min}^{1/2})r_{\max}^{3/2}r_{\min}^{3/2}}. \quad (5.10)$$

5.4. Определение дисперсности пены методом измерения давления в каналах Плато – Гиббса

В работе [1] кратность пены выражена через параметры элементарной ячейки и радиус кривизны каналов:

$$n = \frac{v_d}{f_1 v_f - f_2 v_R}, \quad (5.11)$$

где $v_d = 7,66a^3$ – объем додекаэдра;

$v_f=1,75a^2h$ – объем пленки толщиной h ;

$v_R=0,16ar^2$ – объем канала длиной l с радиусом кривизны r .

Для додекаэдрической пены

$$n = \frac{7,66a_V^3}{10,5a_S^2h + 1,6r^2a_L}.$$

Коэффициенты $f_1=6$ и $f_2=10$ соответствуют количеству пленок и каналов, принадлежащих одной элементарной ячейке. Когда основная часть жидкости сосредоточена в каналах и $a_L=a_V=a_S$ (где индексы v, s, L обозначают средние по объему поверхности и длине),

$$n=4,8 a^2/r^2. \quad (5.12)$$

Параметр "а" связан с капиллярным давлением зависимостью

$$P_\sigma = \Delta P + 1,8\sigma/a. \quad (5.13)$$

Решив систему уравнений (5.12) и (5.13) относительно (a), получим выражение

$$a = (0,46 n^{1/2} - 1,8)\sigma/\Delta P. \quad (5.14)$$

Эта формула справедлива для монодисперсной пены с кратностью $n \geq 200-400$.

5.5. Определение поверхностной вязкости

Для определения поверхностной вязкости η_s растворов ПАВ использовался разработанный на кафедре коллоидной химии МГУ метод изучения реологических свойств межфазных слоев белков и синтетических высокомолекулярных ПАВ [135]. Поверхностную вязкость определяли при постоянной скорости деформации $\Omega = \text{const}$. Схема установки представлена на рис. 5.6.

К крутильной головке (7) с лимбом, разделенным на 360° с ценой деления $0,008^\circ$, жестко закреплена вольфрамовая нить (1) длиной 25 или 50 см. К концу нити подвешен стеклянный диск (2), выше которого вмонтировано зеркальце (3). На устойчивой металлической плите установлен подъемный столик (4), который может вращаться с постоянной скоростью (от $4,1 \cdot 10^{-4}$ до $4,2 \cdot 10^{-1}$ рад/с). На столике помещается ячейка с

исследуемой системой (5). Поднятием столика ячейка подводится под стеклянный диск так, чтобы граница жидкости (6) совпала со средней образующей диска, фиксируемой специальной риской. Для защиты от пыли и обеспечения надежности термостатирования весь прибор помещается под прозрачным колпаком (8). Сдвиговые напряжения в системе задаются вращением столика с ячейкой. Величина поверхностной вязкости рассчитывается по формуле

$$\eta_s = \frac{P_{SS}}{\dot{\epsilon}}, \quad (5.15)$$

где P_{SS} – равновесное значение напряжения для стационарного течения при данной постоянной скорости сдвига;

$\dot{\epsilon}$ – скорость сдвига.

В зависимости от соотношения времени релаксации и скорости вращения получают кривые, постепенно достигающие постоянства напряжения сдвига P_s . На рис.5.7 представлены кривые развития напряжения сдвига во времени для межфазного адсорбционного слоя растворов DDSNa (кривые 1-5) и Тритона X-100 (зависимости 6-8) с добавками электролита при разных скоростях деформирования на границе с воздухом.

Так как для исследуемого раствора ПАВ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л Тритона X-100 + 0,4 моль/л NaCl + 72 % глицерина влияние объемной вязкости было велико, провели дополнительные измерения величины поверхностной вязкости по скорости движения черных пятен. Пленку изучали на вертикальном круглом кольце, изготовленном из платиновой нити диаметром 0,1 см. Кольцо находится в герметично закрытом стакане, частично заполненном исследуемым раствором. При вытягивании кольца из раствора на нем формируется пленка, на которой (в процессе ее утончения) образуются черные пятна. Наблюдение за их движением проводили с помощью лупы (увеличением 10^x). Скорость движения черных пятен определяли по формуле

$$v = l'/t,$$

где l' – смещение черного пятна (измеряли с помощью миллиметровой шкалы);

t – время его движения (определяли секундомером).

Поверхностную вязкость η_s рассчитывали по формуле

$$\eta_s = \frac{r_c^2 \rho g (h - h_{bl})}{8U} \cdot \left(0,077 + \frac{\ln Ur_c \rho h}{8\eta_s} \right), \quad (5.16)$$

где r_c – радиус черного пятна;

U – скорость движения черного пятна;

ρ – плотность раствора пенообразователя;

h – толщина пленки (находили с помощью таблицы по цвету пленки к моменту ее разрушения);

h_{bl} – толщина черной пленки.

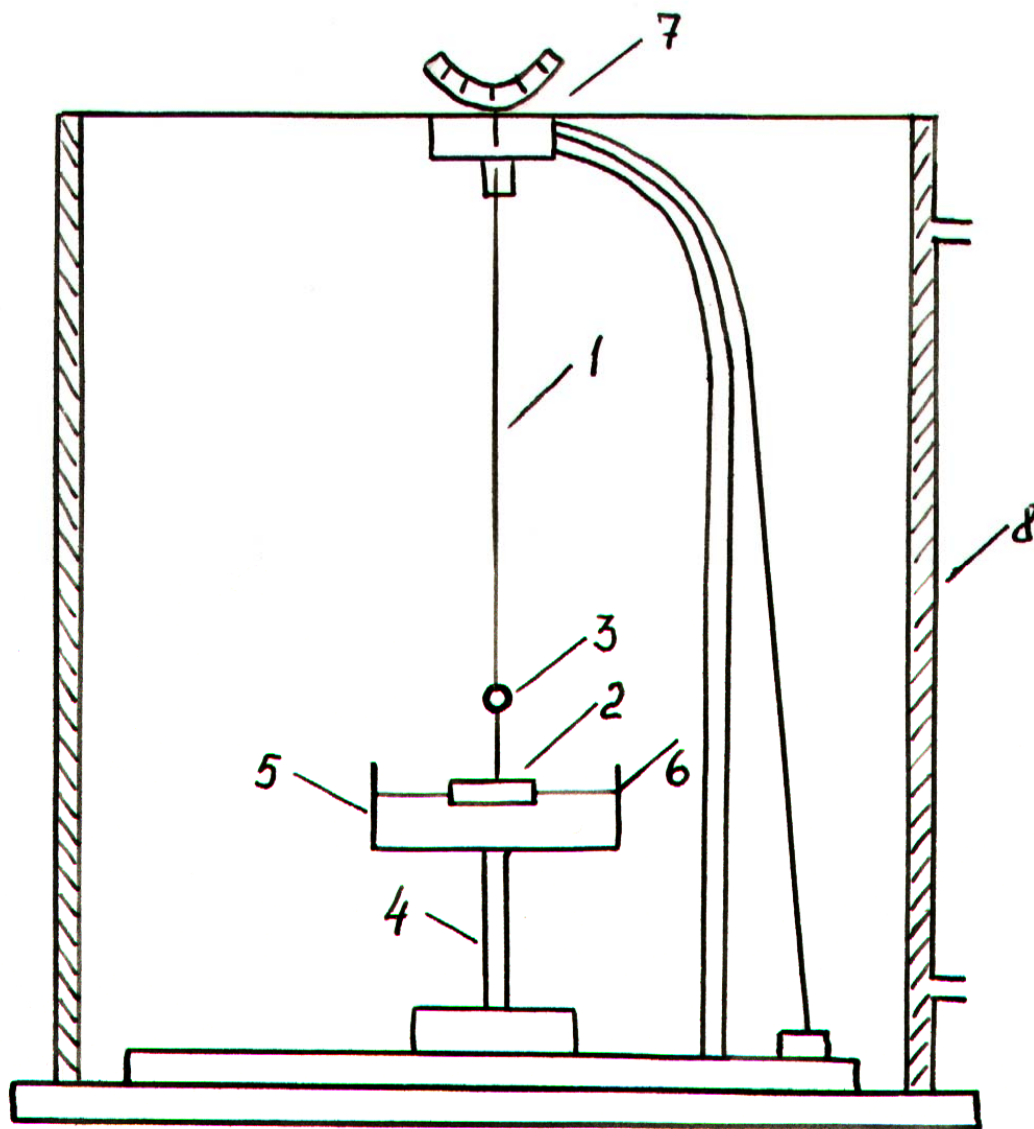


Рис.5.6. Схема прибора для определения статического напряжения сдвига межфазных слоев:

- 1 – вольфрамовая нить; 2 – стеклянный диск; 3 – зеркальце;
4 – подъемный столик; 5 – ячейка с исследуемым раствором;
6 – граница жидкости; 7 – крутильная головка;
8 – прозрачный колпак

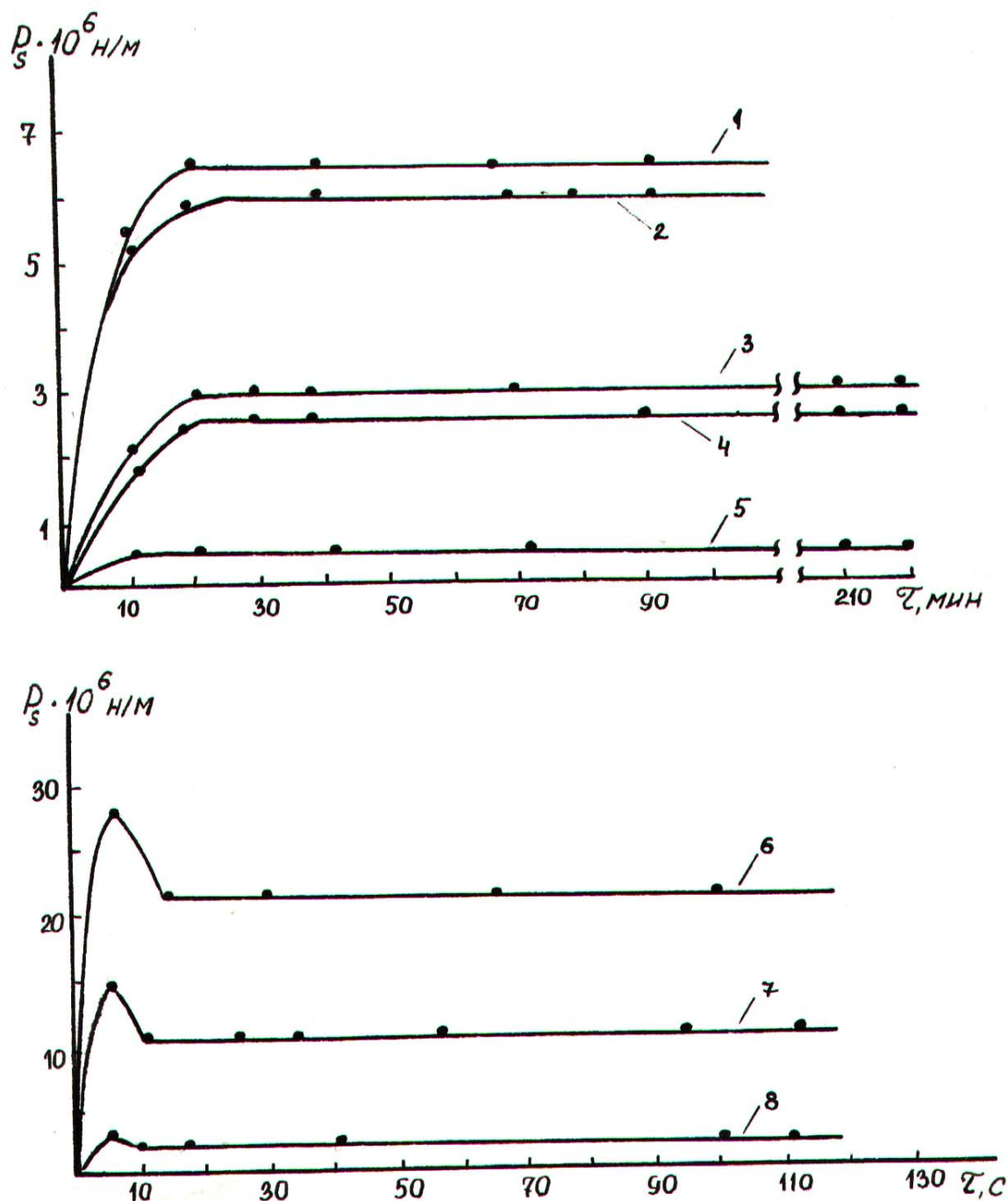


Рис.5.7. Кривые развития напряжения сдвига во времени для межфазных адсорбционных слоев на границе с воздухом при различных скоростях деформирования ($\dot{\epsilon}$):
 1, 3, 5 ($\dot{\epsilon}=0,42; 0,21; 0,042$ рад/с) – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л DDSNa + 0,1 моль/л NaCl;
 2, 4 ($\dot{\epsilon}=0,42; 0,21$ рад/с) – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л DDSNa + 0,4 моль/л NaCl;
 6-8 ($\dot{\epsilon}=0,42; 0,21; 0,042$ рад/с) – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л Triton X-100 + 0,4 моль/л NaCl

Полученные этим методом значения η_S представлены в табл.5.1.

Т а б л и ц а 5.1

Оценка η_S методом изучения скорости движения черных пятен

Исследуемый раствор	Толщина пленки к моменту разрушения (м)	Скорость движения черных пятен v (м/с)	Радиус черного пятна r_C (м)	η_S по формуле (2.28) (Н·с/м)
DDSDa $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л + +0,4 моль/л NaCl	$4 \cdot 10^{-7}$	$52 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
Тритон X-100 $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л +0,4 моль/л NaCl+72% глицерина	$4,5 \cdot 10^{-7}$	10^{-5}	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$

5.6. Оценка объема жидкости, выделяющейся в результате внутреннего разрушения пены

При исследовании закономерностей течения растворов ПАВ по каналам Плато – Гиббса и особенностей установления капиллярного давления в пене необходимо учесть количество жидкости, выделяющейся в результате ее разрушения.

При изучении синерезиса пены [105] расход, отнесенный к одному каналу, вычисляли по формуле

$$Q = \frac{dV_L^{\max}}{d\tau} + V_L^{\max} \frac{dN}{Nd\tau}, \quad (5.17)$$

где N – число каналов в пене;

V_L^{\max} – максимальный объем одного канала.

При исследовании течения раствора ПАВ по каналу с постоянным по высоте слоя радиусом r величина $V_L^{\max} = 0,16r^2H$ (H – высота пены), а расход определяется уравнением

$$Q = V_L^{\max} \frac{dN}{Nd\tau}. \quad (5.18)$$

На рис.5.8 представлена зависимость $\ln N(\tau)$ для пены из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л Тритона X-100 + 0,4 моль/л NaCl при течении раствора ПАВ по каналам с постоянным по высоте радиусом $r=30 \cdot 10^{-4}$ см. Определив величину $\frac{dN}{Nd\tau}$ графическим дифференцированием зависимости $\ln N(\tau)$ к началу интенсивного разрушения пены, получим: $Q=3,9 \cdot 10^{-9}$ см³/с.

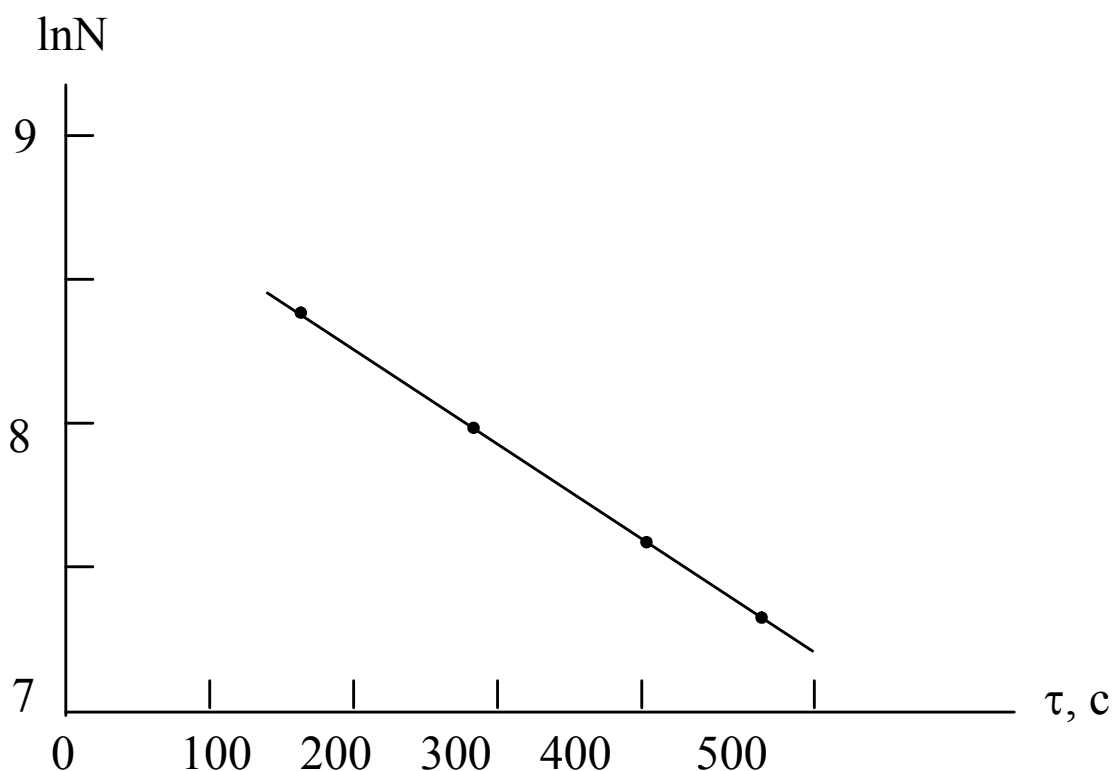


Рис.5.8. Кинетика изменения общего числа каналов в пене, стабилизированной раствором $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л Triton X-100+0,4 моль/л NaCl

Экспериментально измеренная величина расхода через один канал к моменту разрушения пены (на 6-7 минуте) составляет $33 \cdot 10^{-9}$ см³/м. Таким образом, объем жидкости, выделяющейся в результате внутреннего разрушения, составляет 12 % к началу интенсивного разрушения пены (к 7 минуте).

5.7. Определение кратности пен

Кратность пены является одним из важнейших параметров, точное определение которого необходимо как при исследовании пен, так и при проведении контроля за их технологическими свойствами.

Количество простых и удобных методов определения кратности невелико. Одним из наиболее распространенных является метод, основанный на измерении электропроводности пены [1-3], пригодный в широком диапазоне кратностей. В этом случае кратность связана с электрическим сопротивлением столба пены и сопротивлением раствора пенообразователя того же объема зависимостью

$$n = \frac{R_F}{R_0 B} = \frac{R_F A}{\rho_{el} H B}, \quad (5.19)$$

где R_F – электрическое сопротивление столба пены;

ρ_{el} – удельное сопротивление раствора пенообразователя;

A – площадь поперечного сечения столба пены;

H – высота слоя пены;

B – коэффициент формы, равный 1,5-3, в зависимости от распределения жидкости между каналами и пленками пены.

Когда вся жидкость находится в каналах пены, $B=3$. В противном случае, когда основная часть жидкости сосредоточена в пленках, $B=1,5$. Анализ экспериментальных данных, приведенных Лемлихом, показал, что при возрастании кратности в интервале от 4 до 200 коэффициент B монотонно увеличивается от 1,5 до 3; причем экспериментальные данные для барботажных пен хорошо аппроксимируются зависимостью

$$B = 3 - 2,5(\alpha_F/\alpha_L)^{1/3} + 0,5(\alpha_F/\alpha_L), \quad (5.20)$$

где α_F и α_L – удельная электропроводность соответственно пены и раствора пенообразователя.

В пене средней кратности ($n=30-150$) при небольших временах жизни $B=2-2,2$ [92].

Метод определения кратности по электропроводности не применим, однако для пен, полученных из растворов неионогенных ПАВ без добавок электролита.

В связи с тем, что объемная теплоемкость жидкости значительно превышает теплоемкость газа, нами предложен метод определения кратности по теплоемкости пены.

Схема установки для исследования пены приведена на рис.5.9. Пену помещали в стеклянный сосуд (8), ограниченный с двух сторон стеклянными пористыми перегородками (6, 9). С наружных сторон перегородки находятся в контакте с раствором пенообразователя, давление в котором понижено по сравнению с атмосферным на одну и ту же величину ($\Delta P < 1$ кПа). Платиновые электроды (1,5) подключены к источнику переменного тока (2) с регулируемым напряжением. Величину тока измеряли амперметром (3), а напряжения – вольтметром (4). Сопротивление цепи складывается из сопротивления перегородок R_n и пены R_F , причем $R_F \gg R_n$.

Измерение температуры пены проводилось с помощью хромель-алюмелевой термопары (7), один конец которой находился в термостате (12) с постоянной температурой. ЭДС термопары через фотоэлектронный усилитель Ф 116/2 (10) записывалась на ленте потенциометра КСП-4 (11).

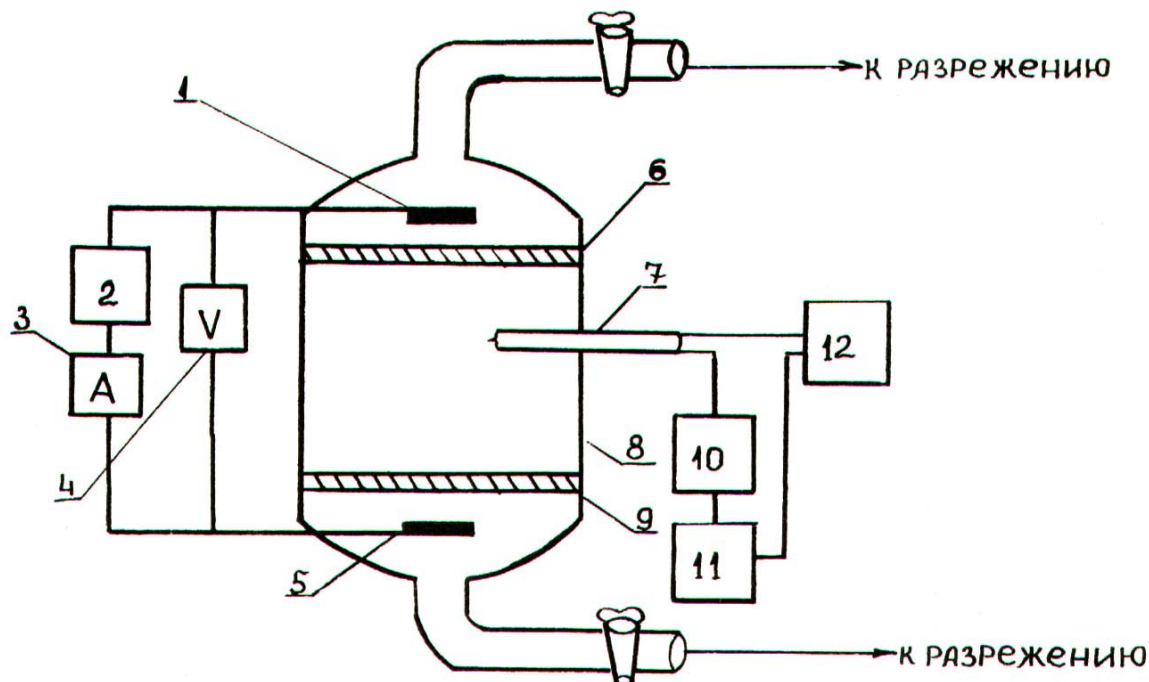


Рис.5.9. Схема установки для определения теплоемкости и кратности пены:

- 1 – платиновый электрод; 2 – регулируемый источник переменного тока;
- 3 – амперметр; 4 – вольтметр; 5 – платиновый электрод;
- 6 – пористая пластинка; 7 – термопара;
- 8 – герметичный сосуд; 9 – пористая пластина;
- 10 – усилитель; 11 – потенциометр;
- 12 – термостат

Количество тепла (Q), поглощенное пеной при прохождении тока I через нее за время τ , рассчитывали по формуле

$$Q=0,24 \cdot 0,7 \cdot I \cdot 0,7 U \tau, \quad (5.21)$$

где U – переменное напряжение;

τ – переменный ток.

Общая теплоемкость пены

$$C_{\Sigma} = C_L G_L + C_g G_g, \quad (5.22)$$

где C_L и C_g – удельные теплоемкости раствора и газа;

G_L и G_g – масса жидкости и газа.

Выразив массу жидкости и газа через объем и плотность (ρ_L и ρ_g) и использовав определение кратности $n=V_F/V_L$, где V_F – объем пены; V_L – объем жидкости в ней, из (5.22) получим:

$$n = \frac{C_L \rho_L - C_g \rho_g}{C_V^F - C_g \rho_g} \approx \frac{C_L \rho_L}{C_V^F}, \quad (5.23)$$

где $C_V^F = C_{\Sigma}/V_F$ – объемная теплоемкость пены.

Для сравнения определяли также значения кратности по электропроводности, рассчитанной по формуле (5.19).

Пену получали из раствора 10^{-3} моль/л Тритон X-100 с добавкой 0,4 моль/л хлорида натрия. Экспериментальные зависимости $Q(\Delta t)$ были линейными в диапазоне температур 5-10°C (рис.5.9). Значения общей теплоемкости, определенные по тангенсу угла наклона прямых ($Q-\Delta t$), приведены в табл.5.2.

Как видно из табл. 5.2, полученные значения кратности удовлетворительно согласуются с кондуктометрическими определениями при $n \leq 100$. При $n > 100$ значение кратности не совпадает со значениями, определенными с помощью кондуктометра. Основными погрешностями при $n > 100$ являются влияние теплообмена пены со стенками сосуда и окружающей средой, а также возрастающее влияние теплоемкости термодары (расход тепла на ее нагревание и возрастающее время установления равновесия с пеной).

Т а б л и ц а 5.2

Кратность пены при различных теплоемкостях

Общая теплоемкость пены C_{Σ} , Дж/°С	Объемная теплоемкость пены C_V^F , Дж/(см ³ ·°С)	Кратность, рассчитанная по формуле (5.23)	Кратность, рассчитанная по электропроводности (формула (5.19))
2,77	0,069	58	60
3,77	0,095	42	48
5,00	0,12	33	30
8,8	0,22	18	21

5.8. Метод исследования пен в центробежном поле: определение кратности и капиллярного давления

Известно, что данный метод широко используется для оценки стабильности эмульсий. Последние подвергаются центрифугированию при больших скоростях вращения (более 25000 об/мин) с целью определения скорости отделения дисперсной фазы [136]. Исследованию пен в центробежном поле посвящено незначительное число публикаций. Например, изучали поведение жидкости во вращающемся объеме [137]. Объемную плотность пены в зависимости от оси вращения рассчитывали по формуле

$$v = \frac{m^2}{(\omega^2 l^2 + C^2)^2}, \quad (5.24)$$

$$\text{где } m = \frac{0,8\sigma\sqrt{K_{\Sigma}}}{\rho};$$

$$C = v_0 l_{\max};$$

здесь K_{Σ} – суммарная длина каналов в единице объема;

l_{\max} – максимальный радиус вращающегося объема;

v_0 – начальная объемная плотность пены.

Исследования вращения проводили при малых скоростях ($\omega < 21 \text{ с}^{-1}$), а кратность в пене не превышала 100. Предложенный вариант ячейки не

позволяет вести наблюдение за особенностями разрушения пенного слоя и установления капиллярного давления в центробежном поле.

Были получены уравнения одномерного синерезиса полиэдрических пен (в рамках модели четырнадцатигранника) и концентрированных эмульсий для центробежного поля [100]:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{l} \frac{\partial}{\partial l} \left[lS(V) \frac{\partial V}{\partial l} - \rho\omega^2 \frac{dH_\Gamma}{dV}(V) \frac{\partial V}{\partial l} - 2\rho\omega^2 H_\Gamma(V) \right], \quad (5.25)$$

где t – время;

l – координата, отсчитываемая по полю от оси вращения;

V – величина, обратная локальной кратности;

g – ускорение силы тяжести;

ω – угловая частота вращения;

$\rho = \rho_1 + \rho_2$ (ρ_1 и ρ_2 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды);

H_Γ и S – коэффициенты гидропроводности и синерезиса.

Для состояния равновесия пены в центрифуге уравнение (5.25) в переменных r и l (r – радиус кривизны поперечного сечения поверхности канала Плато – Гиббса) после первого интегрирования принимает вид $dr/dl = \rho\omega^2 l r^2 / \sigma$ и имеет решение

$$l = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho\omega^2} \left(\frac{1}{r(0)} - \frac{1}{r(l)} \right)}. \quad (5.26)$$

В случае контакта пены с раствором $r(l) \gg r(0)$ и из (5.26) получим: $\rho\omega^2 l^2 / 2 = \sigma / r(0)$. Левая часть последнего равенства, как и следовало ожидать, представляет суммарную центробежную силу, действующую на столб жидкости длиной l единичного сечения в центробежном поле с ускорением ($g = \omega^2 l / 2$).

В работе [91] для каналового варианта пены зависимость кратности от расстояния до оси вращения описывается уравнением

$$n(l) = (\sqrt{n(0)} - Al^2)^2, \quad (5.27)$$

где $A = \frac{\rho a \omega^2}{2\sigma \sqrt{C_K}}$;

здесь ρ – плотность раствора пенообразователя;

a – дисперсность пены;

ω – угловая скорость вращения;

σ – поверхностное натяжение.

Нами предложена методика исследования разрушения пены в центробежном поле в ячейке, изображенной на рис.5.10 [126]. В гнездо центрифуги МРВ-2 с плавным регулированием числа оборотов от 500 до 6000 об/мин помещали металлическую ячейку (1). Внутри ячейки через крышку из изолирующего материала (2) вставляли электрод (3) в виде металлического круглого стержня, степень погружения которого в пену можно было регулировать. Вторым электродом служила поверхность самой ячейки. Электроды с помощью скользящих контактов соединяли с универсальным вольтметром В7-16 (входное сопротивление – 10^9 Ом) для измерения электропроводности пены при различных оборотах центрифуги.

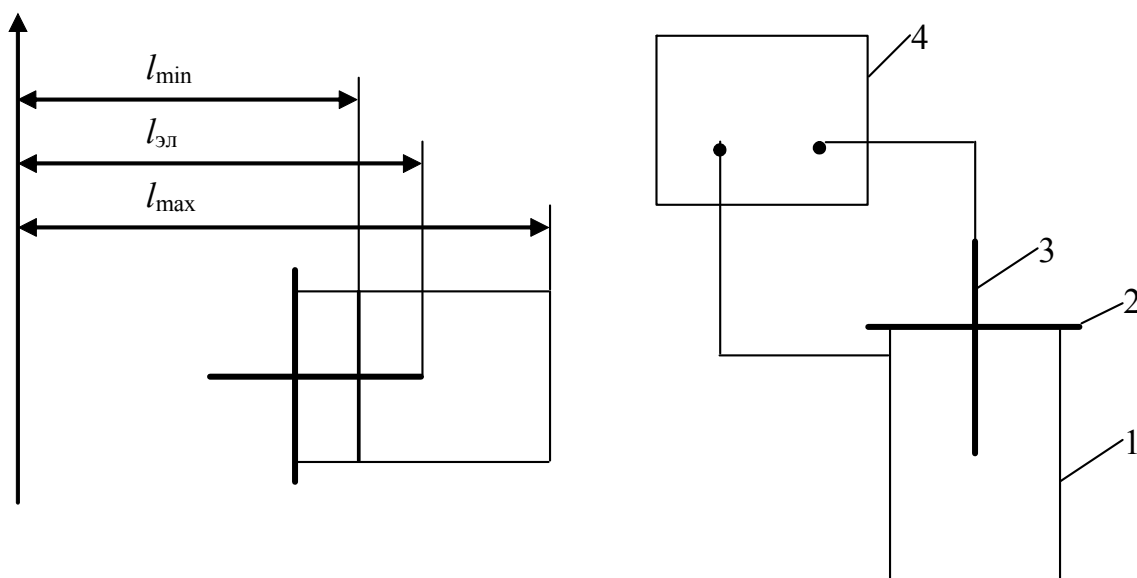


Рис.5.10 Ячейка для исследования закономерностей разрушения пены в центробежном поле: 1 – металлическая ячейка; 2 – герметичная крышка; 3 – электрод; 4 – универсальный вольтметр
 l_{\max} – максимальное расстояние от оси вращения;
 l_{\min} – расстояние от оси вращения до уровня пенного слоя;
 $l_{\text{эл}}$ – расстояние от оси вращения до конца электрода.

На рис.5.10 представлено положение ячейки при вращении в центробежном поле ($l_{\max}=14,5$ см – максимальное расстояние от оси вращения; $l_{\min}=11,5$ см – минимальное расстояние до уровня пены; $l_{\text{эл}}$ – расстояние от оси вращения до конца электрода; $\Delta l_{\text{эл}}$ – глубина погружения электрода (1,5 см и 0,5 см)).

При вращении ячейки эмульсия и пена достигают максимальной кратности n_{\max} на минимальном расстоянии от оси вращения (l_{\min}). Принимаем, что на дне ячейки ($l=l_{\max}$) кратность минимальна ($n_{\min}=3,85$) для полной гексагональной упаковки сферических частиц. Подставив в (5.27) значения n , соответствующие l и l_{\max} , получим систему уравнений

$$\begin{cases} \sqrt{n_{\min}} = \sqrt{n(0)} - \frac{\Delta\rho a \omega^2}{2\sigma\sqrt{C_b}} l_{\max}^2, \\ \sqrt{n(l)} = \sqrt{n(0)} - \frac{\Delta\rho a \omega^2}{2\sigma\sqrt{C_b}} l^2, \end{cases} \quad (5.28)$$

решая которую, находим

$$\sqrt{n(l)} = 1,96 + \frac{\Delta\rho a \omega^2}{2\sigma\sqrt{C_b}} (l_{\max}^2 - l^2). \quad (5.29)$$

Поскольку для полиэдрических пен и эмульсий $\frac{\Delta\rho a \omega^2}{2\sigma\sqrt{C_b}} (l_{\max}^2 - l^2) \gg 1,96$, то соотношение (5.29) можно записать в виде

$$\sqrt{n(l)} = \frac{\Delta\rho a \omega^2}{2\sigma\sqrt{C_b}} (l_{\max}^2 - l^2). \quad (5.30)$$

В каналовом варианте кратность связана с параметрами элементарной ячейки соотношением [1]

$$n = 4,78 \frac{a^2}{r^2}. \quad (5.31)$$

Из уравнений (5.30), (5.31) и зависимости $P_{\sigma}=\sigma/r$ получим среднее по высоте слоя пены капиллярное давление

$$P_{\sigma_T} = \frac{\Delta\rho\omega^2(l_{\max}^2 - l^2)}{2,2}. \quad (5.32)$$

Полученную формулу использовали в дальнейшем для расчета максимального (при данном числе оборотов) капиллярного давления в пенах и эмульсиях. Авторы работы [128], учитывая равенство силы тяжести градиенту осмотического давления $\frac{d\pi}{dL} = -\rho\varphi(L)\omega^2L$ (где $\varphi(L)=1/n$ – объемная доля дисперсионной среды) и принимая во внимание, что у дна ячейки (на максимальном расстоянии от оси вращения) $\pi(L_{\max}) \ll \pi(L)$, получили формулу (5.32).

6. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕЛКОВ И МЫЛ ЖИРНЫХ И СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ

6.1. Исследование концентрирования мыла в пене, полученной из раствора олеата натрия

Теории адсорбционного концентрирования веществ посвящен ряд обзоров и монографий [1-3, 139]. Особенно большое значение этот процесс имеет для микробиологической и фармацевтической промышленности, для очистки сточных вод от ПАВ [140]. На эффективность выделения ионов и молекул адсорбционным способом оказывают влияние свойства раствора и условия протекания процесса [140, 141]. Теоретические основы поверхностного концентрирования рассмотрены в [142-145]. В работах [146-152] рассматриваются закономерности адсорбционного концентрирования в пенах с высоким капиллярным давлением; взаимосвязь коэффициента концентрирования R_F с основными параметрами пены определяется уравнением [83]:

$$R_F = \frac{C_F}{C_0} = \frac{C_f}{C_0} + \frac{\Gamma n}{0,37a_0C_0}, \quad (6.1)$$

где C_f – концентрация ПАВ в объемных частях пены (каналах и пленках без учета адсорбционных слоев);

C_F – суммарная концентрация ПАВ в пене;

C_0 – начальная концентрация раствора;

Γ – адсорбция (для ПАВ-солей синтетических кислот $\Gamma_{\max} = 3 \cdot 10^{-10}$ моль/см²).

C_F/C_0 в устойчивой по отношению к внутреннему разрушению пене не превышает нескольких единиц.

Данные закономерности использовались нами для адсорбционного концентрирования мыл смоляных и жирных кислот в сульфатном производстве целлюлозы [149].

При проведении исследований применяли 0,1%-й раствор олеата натрия с добавкой 0,2 моль/л NaCl (pH=12). Пену получали в термостатируемой ячейке (рис.6.1) при температуре 70 °С пропусканием сжатого воздуха через пористую перегородку (2) в раствор пенообра-

зователя. Для осушения пены использовали патронный металло-керамический фильтр со средним размером пор $60 \cdot 10^{-4}$ и $40 \cdot 10^{-4}$ см. Процесс проводили при приложенном перепаде давления $\Delta P=1$ и 2 кПа. Одновременно измеряли капиллярное давление с помощью капиллярного микроманометра (9) и кратность в момент выхода пены из пеногенератора (5). В области достаточно малых концентраций пена поступала в приемник (7) через отверстие (6). Остаточную концентрацию в пене оценивали по времени пенообразования и высоте столба определенного объема раствора олеата натрия (NaOl) + $0,2$ моль/л Na_2CO_3 (pH=12) сравнением с пенообразованием раствора олеата натрия определенной концентрации и заданного объема.

На рис.6.2 представлено изменение степени концентрирования (R_f) для пены из раствора олеата натрия на металлической сетке пористостью $80 \cdot 10^{-4}$ см (зависимости 1, 1'). Как видно из рис.6.2, концентрация ПАВ в исходном растворе изменяется от $0,1\%$ NaOl в начальный момент времени до $0,005\%$ на 30-й минуте. В момент времени $\tau=30$ мин кратность была равна 180 , дисперсность $a=0,014$ см, остаточная концентрация $C_{\text{ост}}=0,005\%$. Степень концентрирования определяли по формуле (6.1):

$$R_f = \frac{3 \cdot 10^{-10} \cdot 180}{0,37 \cdot 0,014 \cdot 1,67 \cdot 10^{-7}} = 62,4.$$

Необходимо отметить, что степень концентрирования заметно возрастает при уменьшении размера ячеек фильтра до $40 \cdot 10^{-4}$ см. Осушение пены в этом случае проводили при $\Delta P=2$ кПа (рис.6.2, зависимости 2, 2'). Время жизни пены составляло 20 минут. Концентрация в исходном растворе C_0 изменялась от $0,1$ до $0,006\%$. В момент времени $\tau=20$ мин $n=350$, дисперсность $a=0,0125$, степень концентрирования, рассчитанная по формуле (6.1), равна 114 .

Таким образом, степень концентрирования для модельного раствора олеата натрия была максимальной при $n=350$ и $\Delta P=2$ кПа.

Исследования процесса адсорбционного концентрирования в пене из $0,1\%$ модельного раствора олеата натрия послужили основой для проектирования опытно-промышленной установки в Центральном научно-исследовательском институте лесохимической промышленности.

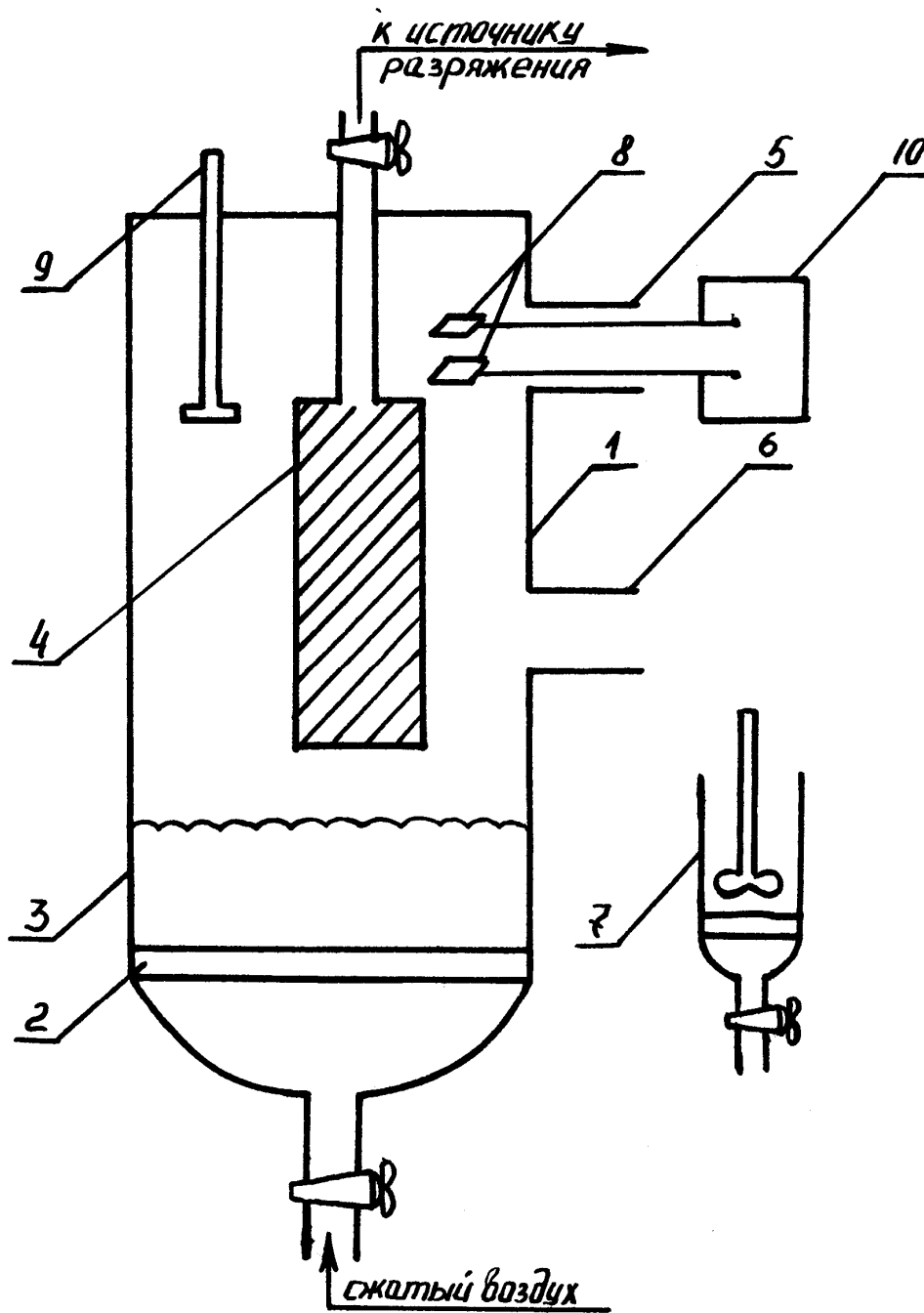


Рис.6.1. Схема лабораторной установки для исследования закономерностей адсорбционного концентрирования:
 1 – стеклянный цилиндр; 2 – пористая перегородка; 3 – раствор пенообразователя; 4 – металлическая сетка; 5, 6 – отверстия для выхода пены; 7 – пеносборник; 8 – электроды; 9 – микроманометр; 10 – кондуктометр

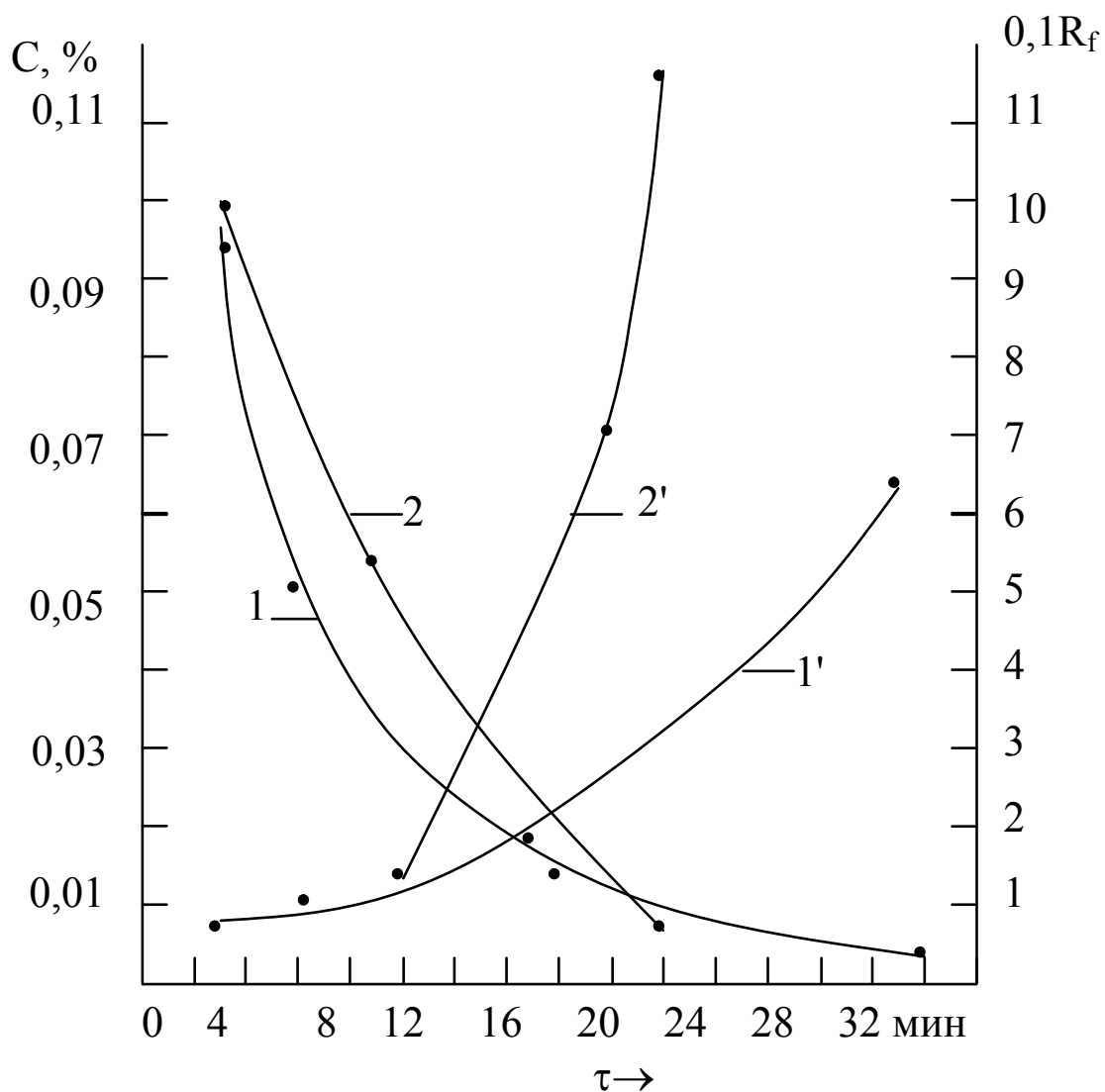


Рис.6.2. Зависимость $C\%$ (1,2) и R_f (1',2') для пены из раствора $0,1\% \text{ NaOH} + 0,2 \text{ моль/л } \text{Na}_2\text{CO}_3$ ($\text{pH}=12$):
 1, 1' – осушение с помощью металлической сетки пористостью 80 мкм;
 2, 2' – металлическая сетка пористостью 40 мкм

6.2. Пенное концентрирование желатины из растворов ее смеси с додецилсульфатом натрия

Желатина находит широкое применение в фармакологической, биохимической, пищевой и химической промышленности. Она является одним из основных компонентов при изготовлении светочувствительных кино- и фотоматериалов, причем во многих производствах используется

модифицированная желатина. Модифицирование достигается добавками низкомолекулярных и высокомолекулярных ПАВ. Известно, что максимум пенообразующей способности желатины лежит в области изоэлектрической точки ($pH=4,8-4,9$). В этой же области достигается максимум пенного извлечения желатины [153].

Установлено [154], что использование углекислого газа в качестве дисперсной фазы пены повышает ее устойчивость и степень извлечения желатины. Подтверждена возможность пенного разделения желатины на фракции с различной молекулярной массой [155]. В процессах пенной флотации катионных и анионных ПАВ желатина использовалась в качестве собирателя: при $pH < 4,8$ она увеличивала извлечение анионных ПАВ, а при $pH > 4,8$ – катионных, что объясняется образованием мало-растворимых, хорошо флотирующихся комплексов желатины с ПАВ [153]. Существенного увеличения степени концентрирования белков можно достичь путем создания перепада давления в жидкой фазе пены при контакте ее с пористой пластинкой [1]. Если белковые пены являются неустойчивыми, то извлечение белков из растворов возможно с использованием добавок хороших пенообразователей [156, 157]. В этом случае устойчивость пены, ее кратность и коэффициент концентрирования (R^f) зависят от соотношения концентраций белка и ПАВ в исходном растворе. Экстремальный характер зависимости коэффициента концентрирования $R^f = C_F / C_L$ (где C_F – концентрация белка в пене, C_L – концентрация белка в исходном растворе) от концентрации ПАВ в растворе для индивидуальных соединений (в частности белков [156] и для смесей двух поверхностно-активных компонентов [157]) имеет разное происхождение. Для индивидуальных соединений максимум R^f достигается при насыщении адсорбционного слоя, после чего R^f с дальнейшим ростом C_L убывает.

При пенном извлечении смеси ПАВ оптимальное соотношение компонентов, при котором достигается наибольший коэффициент концентрирования одного из них, определяется действием других факторов: селективностью адсорбции и влиянием каждого из компонентов на устойчивость пены [157].

Проводились исследования [157] пенного концентрирования желатины из ее индивидуальных и смешанных с додецилсульфатом натрия (DDSDNa) растворов, устойчивости пен, формирующихся из этих растворов при пониженных давлениях в каналах Плато – Гиббса с целью выяснения влияния образования комплексов желатина – ПАВ на эффективность адсорбционного концентрирования в пене [152, 155].

В экспериментах использовалась желатина фотографическая, додецилсульфат натрия марки "ч", хлорид натрия марки "х.ч.", прокаленный при 500 °С. Установлено, что полное связывание ПАВ желатиной с образованием поверхностно-активных комплексов желатина – DDSNa наступает при соотношении концентраций (выраженных в мас. %) желатина/DDSNa ($C_{\text{жел}}/C_{\text{ПАВ}}$), равном 1,74 [107]. Из растворов одной желатины (как с добавкой электролита, так и без него) образуются толстые (серые) пленки. Формирующиеся в отсутствие электролита из растворов, в которых образуются комплексы желатина – DDSNa (при $C_{\text{жел}}=0,2\%$) равновесные пенные пленки также имеют толщину $h=40-50$ нм, добавка электролита (NaCl) в концентрации более 0,2 моль/дм³ приводит к образованию черных пленок с $h=10,4-11,2$ нм. Если в растворе находится избыток ПАВ ($C_{\text{жел}}/C_{\text{ПАВ}}<0,7$), то адсорбционные слои состоят преимущественно из DDSNa [97,98]. Так, из 0,2%-го раствора желатины с добавкой 10⁻² моль/дм³ DDSNa (что соответствует избытку ПАВ в количестве 6·10⁻³ моль/дм³) формируются обычные черные пленки, а при введении в раствор 0,1 моль/дм³ NaCl пленки становятся ньютоновскими черными ($h=4,2-4,9$ нм).

В бинарных системах желатина – ПАВ при достаточно большом избытке низкомолекулярного ПАВ свойства пленок становятся идентичными свойствам пленок из растворов ПАВ без желатины [107]. Желатина в таких растворах вытесняется с поверхности раздела жидкость – газ и находится в объемной фазе.

Исследования устойчивости пены и времени установления капиллярного давления, а также кратности (n) проводили в ячейке с пористой пластиной ПОР-40. Пену получали в этой же ячейке продуванием сжатого воздуха через пористую пластину в сосуд с раствором пенообразователя (высота слоя пены составляла 3 см). После заполнения пеной ячейку закрывали крышкой с вмонтированными в нее микроманометром и электродами, а пространство под фильтром присоединяли к сосуду с пониженным на величину ΔP давлением, причем величина создаваемого в пене перепада давления не превышала максимального капиллярного давления пор стеклянного фильтра. Пену получали из растворов желатины с концентрацией 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1% как в отсутствие, так и с добавками DDSNa. Концентрирование проводили в периодическом режиме (получение, осушение) и при непрерывном получении пены с ее осушением в процессе гравитационного синерезиса или под действием перепада давления в ее жидкой фазе. Отметим, что в данных опытах измеряли максимальное капиллярное давление, которое

устанавливалось в пене к моменту ее разрушения. Для этого капиллярный микроманометр располагали вблизи пористой перегородки (на расстоянии 0,1-0,2 см).

Кратность пены (n) определяли кондуктометрически. Расчет вели по формуле $n = \kappa_L / \kappa_F \cdot B$, где κ_L – удельная электропроводность раствора пенообразователя, κ_F – удельная электропроводность пены, B – коэффициент формы, принимаемый равным 3. Для расчета концентрации желатины в пене (C_F) использовали значение кратности, измеренное в середине пенного слоя.

Установлено, что пена из 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 % растворов желатины (рН=6,8-7,0) без добавок DDSNa очень неустойчива по отношению к приложенному перепаду давления и интенсивно разрушается вблизи пористой перегородки, что приводит к мгновенному отделению ("отслаиванию") пены от фильтра (без разрушения столба) даже при $\Delta P = 1-2$ кПа. Добавление хлорида натрия к указанным растворам желатины не влияло на устойчивость пены. В этом случае пена также отслаивалась от пористой перегородки. Исследования влияния рН раствора на устойчивость пены, полученной продуванием газа через пористую пластину (ПОР-160), показали, что водородный показатель понижался до 5-5,2, то есть до значения, близкого к изоэлектрической точке желатины. По всей видимости, стабилизация пены при получении ее из углекислого газа связана именно с понижением рН раствора под действием углекислого газа [144].

В области образования комплексов ($C_{\text{жел}}/C_{\text{ПАВ}} = 1,74$) устойчивость пены повышалась как в нейтральной среде, так и в изоэлектрической точке. Например, в пене из 0,02%-го раствора желатины с добавкой $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ DDSNa (рН=6,8-7) к моменту ее разрушения устанавливалось равновесное (соответствующее приложенному перепаду давления) капиллярное давление $P_{\sigma} = 2$ кПа. Разрушение слоя пены высотой 2,5 см происходило одновременно с ее отслаиванием от пористой перегородки. При увеличении приложенного к пене перепада давления до 5 кПа капиллярное давление в пене не возрастало и оставалось равным 2 кПа. При этих условиях ($\Delta P = 2$ кПа) были проведены измерения концентрации желатины в пене с помощью спектрофотометра СФ-26 на длинах волн $\lambda = 280$ и 224 нм [140]. Введение добавок желатины не оказывало влияния на величину оптической плотности этих растворов.

Концентрацию желатины и ее комплексов с DDSNa определяли по стандартным растворам с использованием соотношения $D_{\text{СТ}}/D_{\text{Х}} = C_{\text{СТ}}/C_{\text{Х}}$, где $D_{\text{СТ}}$ и $D_{\text{Х}}$ – оптические плотности стандартного и исследуемого растворов, а $C_{\text{СТ}}$ и $C_{\text{Х}}$ – концентрации этих растворов. При исследовании

индивидуальных растворов желатины в качестве стандарта применялся ее 0,01%-й раствор; при изучении смешанных растворов DDSNa и желатины в качестве стандарта использовался 0,01%-й раствор желатины с соответствующим количеством DDSNa, приготовленный методом разбавления.

Установлено, что в пене из 0,02%-го раствора желатины с добавкой DDSNa в количестве, соответствующем комплексообразованию ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), при pH=7 концентрация желатины превышала исходную приблизительно в 7 раз, при этом наблюдалось интенсивное разрушение пены вблизи пористой перегородки. В пене, полученной из 0,02%-го раствора чистой желатины, концентрация увеличивалась в этих же условиях всего в 1,6 раза. Отметим, что хотя избыточное (по сравнению с концентрацией, соответствующей образованию комплексов) количество DDSNa и повышало устойчивость пены, концентрация желатины в пене из 0,01%-го раствора желатины с добавкой $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ DDSNa и 0,1 моль/дм³ NaCl возрастала в 5 раз по сравнению с исходной.

Добавки электролита способствовали увеличению устойчивости пены. Например, время жизни пены из 0,02%-го раствора желатины с добавкой $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ DDSNa и 0,4 моль/дм³ NaCl при приложенном к пене перепаде давления, равном 5 кПа, составило 50 мин. При этом в пене устанавливалось равновесное, соответствующее приложенному перепаду давления ($\Delta P=5$ кПа) капиллярное давление $P_{\sigma}=5$ кПа. Кратность пены достигала $n=900$, а концентрация желатины в пене превышала исходную в 100 раз.

При pH=4,9, соответствующем изоэлектрическому состоянию желатины, кратность пены достигала 2000, капиллярное давление в пене соответствовало приложенному ($P_{\sigma}=5$ кПа), а концентрация желатины в пене в этом случае превышала исходную в 150 раз.

Далее был исследован процесс концентрирования желатины из ее индивидуальных растворов и растворов, содержащих додецилсульфат натрия, в движущейся пене (рис.6.3) в области концентраций, соответствующих образованию комплексов, и при избытке желатины или ПАВ в гравитационном поле и под действием перепада давлений в жидкой фазе пены.

Схема установки представлена на рис.6.3. В этом случае пену получали в термостатируемом (при 20-22 °С) стеклянном цилиндре (1) (рис.6.3) высотой 40 см и диаметром 4 см пропусканием сжатого воздуха через пористую пластину (ПОР-40) в раствор пенообразователя объемом 100 см³. Скорость подачи газа составляла 0,5 л/мин, время концентрирования 10 мин.

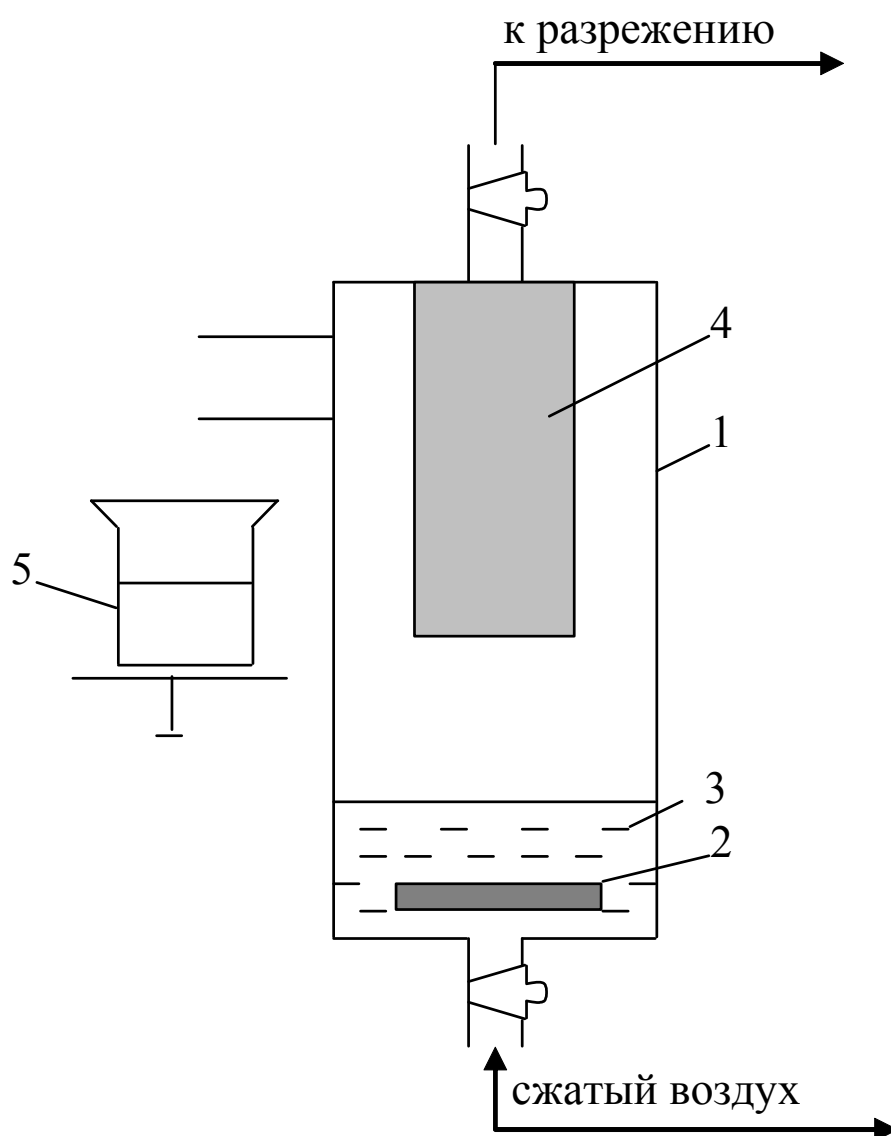


Рис.6.3. Схема установки для исследования адсорбционного концентрирования в движущейся пене:

- 1 – стеклянный цилиндр; 2 – пористая пластинка;
- 3 – раствор пенообразователя;
- 4 – металлический фильтр;
- 5 – стакан

Для осушения пены использовали патронный металлический фильтр (4) со средним размером пор 80 мкм. Во всех опытах пену собирали в отдельный стакан.

Полученные результаты представлены в табл.6.1. Изучение процесса пенного концентрирования желатины из ее индивидуальных растворов показало, что пена из 0,02%-го раствора (при pH=6,8-7) была малоустойчивой и не выходила из генератора при данной скорости подачи

газа. Более устойчивую пену из одной желатины можно получить из 0,02%-го раствора при рН=4,9 ($R^f=10$, раствор 6, табл.6.1) или при более высокой концентрации белка (0,1%), но при этом концентрация желатины в пене была выше исходной всего в 1,4 раза.

Влияние рН на процесс непрерывного пенного концентрирования растворов чистой желатины изучали в пеногенераторе диаметром 3 см и высотой 20 см с меньшим размером радиуса пор фильтра-диспергатора ($r=10$ мкм) при $C_L=0,01\%$, расход газа при этом поддерживали равным $0,05$ дм³/мин. Установлено, что при рН=4,9 концентрация желатины в пене превышала исходную в 24 раза; при рН=3,4 и рН=6 – в 1,7 и 3,6 раза соответственно. Это связано с тем, что при значениях рН, отличных от изоэлектрической точки, пена в процессе ее получения интенсивно разрушается и сильно обезвоживается, что приводит к снижению количества извлекаемого с пеной вещества.

Т а б л и ц а 6.1

Характеристики процесса пенного концентрирования желатины
из ее индивидуальных растворов
и растворов бинарных смесей желатина – DDSNa

Исходный раствор [желатина (мас.%) + + DDSNa (моль/дм ³)]	$C_{\text{жел}}/C_{\text{ПАВ}}$ (концентрации в мас.%)	$C_F, \%$	R^f
1. * $0,01 + 2 \cdot 10^{-4}$	1,74	0,5	50
2. $0,01 + 2 \cdot 10^{-3}$	0,174	0,015	1,5
3. $0,01 + 2 \cdot 10^{-5}$	17,4	0,035	3,5
4. * $0,02 + 4 \cdot 10^{-4}$	1,74	0,34	17
5. * $0,1 + 2 \cdot 10^{-3}$	1,74	0,35	35
6. $0,02, \text{pH}=4,9$	–	0,2	10
7. * $0,1 + 2 \cdot 10^{-3}$	1,74	5, $\Delta P=1$ кПа	50
8. $0,02 + 4 \cdot 10^{-4}$	17,35	0,04	2
9. $0,1 + 10^{-3}$	3,48	0,25	2,5
10. $0,02 + 10^{-4}$	6,9	0,06	3

* Отмечено отношение концентраций, соответствующее полному связыванию ПАВ при комплексообразовании.

Как видно из табл.6.1, в случае 0,01%-го раствора желатины в области, соответствующей образованию комплексов (раствор 1), концентрация желатины в пене превышала исходную в 50 раз. При избытке ПАВ (при отношении $C_{\text{жел}}/C_{\text{ПАВ}}$, равном 0,174; раствор 2, табл.6.1) концентрация

желатины в пене превышала исходную всего в 1,5 раза, так как адсорбционные слои в этом случае состоят в основном из DDSNa, а желатина находится в жидкой фазе пены (в каналах Плато – Гиббса и пенных пленках), так что концентрирование ее в пене невелико. При избытке желатины в исходном растворе (раствор 3, табл.6.1) концентрация ее в пене была также невелика и превышала исходную только в 3,5 раза по причине разрушения пены уже во время ее образования в генераторе.

В случае 0,02 и 0,1%-го растворов желатины концентрация ее в пене также была наибольшей при образовании комплексов желатины – DDSNa и превышала исходную в 17 и 35 раз соответственно (растворы 4, 5, табл.6.1).

В опытах, где концентрирование проводили с осушением пены с помощью металлического патронного фильтра, приложенный к пене перепад давления составлял 1 кПа. Концентрирование в пене из 0,01 и 0,02%-го растворов желатины с добавкой DDSNa ($C_{\text{жел}}/C_{\text{ПАВ}}=1,74$) при данных условиях (скорость подачи газа и высота генератора) провести не удалось, так как пена разрушалась вблизи патронного фильтра и не выходила из генератора. Осушение пены из 0,01%-го раствора желатины с добавкой $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ DDSNa (раствор 7, табл.6.1) приводило к значительному (в 50 раз) увеличению концентрации желатины в пене.

Таким образом, сравнение результатов пенного концентрирования желатины из ее индивидуальных растворов и из смешанных растворов с DDSNa показывает, что комплексообразование приводит к существенному увеличению устойчивости пены, получению "сухих" пен с кратностью 2000 и тем самым к достижению высоких степеней концентрирования ($R^f=100-150$ в статических условиях и $R^f=50$ при непрерывном режиме получения и осушения пены).

Наиболее высокая степень концентрирования желатины из растворов без добавок ПАВ ($R^f=24$) достигается в области изоэлектрического состояния белка (рН=4,9).

Увеличение степени концентрирования желатины в отсутствие добавок ПАВ путем осушения пены под действием перепада давления в ее жидкой фазе оказалось невозможным вследствие интенсивного разрушения пены даже при больших концентрациях желатины и самых малых перепадах давления.

6.3. Разделение компонентов смеси ПАВ в пене

Пенная сепарация растворов смеси ПАВ может быть использована для частичного или полного разделения поверхностно-активных компонентов.

Полное выделение одного из компонентов смеси наблюдали при очистке додецилсульфата от примесей додецилового спирта [159]. Однако такое разделение возможно только при очень малом содержании спирта. Применение сухих пен позволяет значительно повысить эффективность разделения. Например, с помощью метода осушения пен было проведено отделение белков от дезоксирибонуклеиновой кислоты [160].

Для расширения пределов количественного состава смеси ПАВ, подлежащих полному разделению, предложен способ пенного разделения в пене с каналами определенных размеров и с регулируемой скоростью течения [1]. Раствор разделяемой смеси поверхностно-активных веществ пропускают через столб пены, который с обоих концов находится в контакте с пористыми перегородками.

Как было показано ранее, создание пониженного давления в каналах Плато – Гиббса пены и перепада давления вдоль пенного слоя с помощью двух пористых перегородок дает возможность регулировать размер каналов, содержание жидкости в пене, а также скорость течения раствора через пену. Разделение достигается в результате избирательной адсорбции компонентов смеси на газовых пузырьках пены при течении раствора по каналам Плато – Гиббса под действием перепада давления.

Механизм процесса разделения в пене аналогичен хроматографическому принципу разделения и описан в монографии [1].

Практически способ был реализован для выделения додецилбензолсульфоната натрия из его смеси с красителем – тимоловым синим [1]. Пену получали продуванием воздуха через стеклянный фильтр в водный раствор додецилсульфата натрия с добавкой хлорида натрия в количестве 0,4 моль/л и собирали в вертикально установленном стеклянном стакане диаметром 70 мм, высотой 90 мм (рис. 6.3). Дном сосуда служила перфорированная перегородка, на которой герметично крепилась фильтровальная бумага. Высота столба пены составляла 50 мм.

После получения пены в пространстве под перегородкой создавали пониженное давление (на 3 кПа меньше атмосферного) и осушали слой пены в течение 10 мин. Затем верхнюю часть столба пены приводили в соприкосновение с другим стеклянным фильтром, над которым помещали раствор смеси додецилбензолсульфоната натрия ($1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и тимолового синего ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с добавкой хлорида натрия (0,4 моль/л).

Давление в пространстве над этим фильтром составляло 99,3 кПа (общий перепад давления в пене был равен 1,3 кПа).

Под действием перепада давления раствор смеси поступал в пену и перемещался по каналам Плато – Гиббса сверху вниз через слой пены. Вытекающую жидкость отбирали в микроловушку (объем проб составлял $\approx 0,2$ мл) и анализировали содержание додецилбензолсульфоната натрия и красителя. Додецилбензолсульфонат появлялся в пробах через 15 мин вместе с додецилсульфатом. Через 30 мин раствор содержал только сульфонат натрия, а следы красителя обнаруживались через 40 мин с момента поступления раствора в пену.

Коэффициент селективности в значительной мере определяется длиной углеводородного радикала молекул разделяемых веществ. Установлено [161], что при малых концентрациях ПАВ коэффициент селективности увеличивается на 2,75 при введении одной метиленовой группы в углеводородный радикал. Введение в радикал бензольного кольца эквивалентно добавлению 3,5-4 метиленовых групп.

Проводились исследования избирательности адсорбции неорганических анионов (Cl^- , Br^- , I^- и SCN^-) в растворе цетилпиридинийхлорида [153]. При постоянной концентрации хлорида цетилпиридиния ($0,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л) адсорбция при 20 °С возрастала в ряду Cl^- , Br^- , I^- и SCN^- от $1,39 \cdot 10^{-10}$ до $2,8 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии рассмотрены свойства пен и современные методы их исследования. Представленные в работе данные о механизме течения растворов ПАВ по каналам Плато – Гиббса являются основой для получения пеноматериалов с заданными свойствами. Процессы адсорбционного концентрирования различных веществ в пене важны для разработки технологий доочистки воды и разделения различных веществ (ПАВ, белки).

Представленного теоретического материала достаточно для проведения научных исследований в области исследования свойств данных дисперсных систем.

Перспективным является дальнейшее изучение свойств пен : влияние температуры на процесс синерезиса, влияние градиента поверхностного натяжения на скорость течения растворов ПАВ. Результаты таких исследований могут служить основой для оптимизации процессов твердения пеноматериалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ехерова D., Kruglyakov P.M. 1998. Foam and foam films. Theory, experiment, application. Elsevier. Amsterdam. 773 p.
2. Тихомиров, В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения [Текст] / В.К. Тихомиров. – М.: Химия, 1983. – 250 с.
3. Bikerman J.J. Foams: theory and industrial applications. New York, Heidelberg, Berlin: Springer – Verlag. 1973.
4. Thin liquid films / Ed. by Ivanov I.B. New York: Marcel Dekker. 1988.
5. Шкодин, А.М. [Текст] / А.М. Шкодин, Л.Д. Шапошникова // Труды НИИ Химии ХГУ. – 1953. – 11. – С. 33.
6. Gonzenbach U.T., Studart R.R., Tervoort E., Gauker L.J. Ultrastable particle-stabilised foams // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2006. – V.43. – P.3526-3530.
7. Gonzenbach U.T., Studart R.R., Tervoort E., Gauker L.J. Stabilization of foams with inorganic colloidal particles // *Langmuir.* – 2006. – V.22. – P.10983-10988.
8. R.G.Alargova, D.S.Warhadpande, V.N.Paunov, O.D.Velev, *Langmuir*, 23, 2007, 1025-1032.
9. K.P.Velikov and O.D.Velev, in *Colloid Stability and Application in Pharmacy* (Ed. Th.F.Tadros), Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, k3, 2007, p.277.
10. Dickinson, Eteiaie R., Kostakis T., Murray B.S., *Langmuir*, 2004, v.20, p.8517-8525.
11. Hassander H., Johansson B., Törnell B. The mechanism of emulsion stabilization by small silica (Ludox) particles // *Colloids and Surfaces.* – 1989. – V.40. – P.93-105.
12. B.Binks, *Current Opin. Colloid Interf. Sci.*, 7 (2002) 21.
13. T.S.Horozov, B.B.Binks, R.Aveyard, J. Clint, *Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.282-283, p.377-386.
14. Kruglyakov P.V., Nushtaeva A.V., Vilkova N.G. Experimental investigation of capillary influence on breaking of emulsions stabilized by solid particles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V.276. – P.465-474.
15. Нуштаева, А.В. Исследование модельных, эмульсионных пленок, стабилизированных твердыми частицами: толщина пленок, их устойчивость и межфазное натяжение [Текст] / А.В. Нуштаева, П.М. Кругляков // *КЖ.* – 2004. – Т.66. – №4. – С.510-519.

16. Дерягин, Б.В. Расклинивающее действие свободных жидких пленок и его роль в устойчивости пен [Текст] / Б.В. Дерягин., А.С. Титиевская // Коллоидный журнал. – 1953. – Т.53, №6. – С.416-425.
17. Дерягин, Б.В. Расклинивающее действие свободных жидких пленок и его роль в устойчивости пен [Текст] / Б.В. Дерягин., А.С. Титиевская // ДАН СССР. – 1953. – Т.89, №6. – С.1041-1044/16-425.
18. Шелудко, А. По вопросу за истичапето на раствора от пенни цепи [Текст] / А. Шелудко, Г. Десимиров, К. Николов // Год. Соф. Унив. Хим. Фак. 1954/55. – Т.49. – С.126-138.
19. Шелудко, А. Об электростатическом отталкивании между диффузными электрическими слоями в двусторонних жидких пленках [Текст] / А. Шелудко, Д. Ексерова // ДАН СССР. – 1959. – Т.127, №1. – С.149-151.
20. Mysels J.K., Sninoda K., Frankel S. Soap films. – London: Pergamon Press, 1959.
21. Mysels J.K., Jones M.N. Direct measurement of the variation of double-layer repulsion with distance // Disc. Far. Soc. – 1966. – N42. – P.42-49.
22. Гиббс, Д.В. Термодинамические работы [Текст] / Д.В.Гиббс. – М.-Л.: ГИТЛ, 1950. – С.288-421.
23. Rusanov A.I., Krotov V.V. Gibbs elasticity of liquid films threads and foams // Progress in Surface and Membrane Science. – 1979. – V.13. – P.415-524.
24. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика [Текст] / В.Г. Левич. – М.: ГИФММ, 1959.
25. Kitchener K.A. Confirmation of the Gibbs theory of elasticity of soap films // Nature. 1969. v.194. p.676-677.
26. Lucassen J. Dynamic properties of free liquid films and foams // Anionic Surfactants: Phys. Chem. Surfactant Act. New York–Basel. 1981. p.217-265.
27. Malusa K., Miller R., Lunkenheimer K. Relationship between foam stability and surface elasticity forces: fatty acid solutions // Colloid and Surfaces. – 1991. – V.53. N1-2. – P.495.
28. Дерягин, Б.В. Свойства тонких слоев жидкостей и их влияние на взаимодействие твердых поверхностей [Текст] / Б.В.Дерягин, М.М. Кусаков // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1936. – №5. – С.741-753.
29. Toshev V.V., Ivanov I.B. Thermodynamics of thin liquid films. 1 Basic. relation and conditions of equilibrium // Coll. Polym. Sci. – 1975. – V.253. – P.558-565.

30. Toshev B.V. Some problems of Gibbs two dividing surfaces: thermodynamics of multicomponent foam films // *Colloid and Surfaces*. – 1981. – V.2. – P.243-257.
31. Eriksson J.C., Toshev B.V. On the mechanical equilibrium of the transition region between a soap film and its adjacent meniscus // *Coll. Polym. Sci.* – 1986. – V.264. – P.807-811.
32. Кругляков, П.М. Физико-химия черных углеводородных пленок [Текст] / П.М.Кругляков, Ю.Г. Ровин. – М.: Наука, 1978.
33. Дерягин, Б.В. Смачивание пленки [Текст] / Б.В.Дерягин, Н.В. Чураев. – М.: Наука, 1984.
34. Дерягин, Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок [Текст] / Б.В.Дерягин. – М.: Наука, 1986.
35. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы [Текст] / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1986.
36. Grimson M.J., Richmond P., Vassilieff Cr.S. Electrostatic Interactions in thin films // *Thin liquid films* / Ed. by Ivanov I.B. New York: Marcel Dekker. – 1988. – P.276-326.
37. Verwey E.J.W., Overbeek J.Ih.G. Theory of the stability of lyophobic Colloids. Amsterdam: Elsevier. 1948.
38. Наука о коллоидах [Текст] / под ред. Т.Т. Кройта. – М.: Изд-во Ин. лит-ры, 1955. – Т.1.
39. Дзялошинский, И.Е. [Текст] / И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // *Общая теория ван-дер-ваальсовых сил* // УФН. – 1961. – Т.73, №3. – С.381-422.
40. Mahanty J., Ninham B.W. Dispersion forces. London-New York: Academic Press. 1976.
41. Langbein D. Theory of Van der Waals attraction. Berlin. Heidelberg. Springer-Verlag. 1974.
42. Shlomo H., Vassilieff C.S. Van der Waals interactions in thin films // *Thin liquid films* / Ed. by Ivanov I.B. New York: Marcel Dekker. 1988. p.208-223.
43. Шелудко, А. Коллоидная химия [Текст] / А. Шелудко. – М.: Мир, 1963.
44. Deryaguin B.V., Titievskaya A.S. // *Proceeding of the second International Congress of surface Activity* / Ed. by J.H.Schulman. London: Butterworths. – 1957. – V.1. – P.211-219.
45. Sheludko A. Thin liquid films // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1967. – V.1. – P.391-464.

46. Sheludko A. Sur certaines particularites des lames mousseuses Stabilité cinétique, épaisseur critique et épaisseur d'équilibre // Proc. Konink. Ned. Acad. Wet. – 1962. – В.65. – Р.86-93.

47. Шелудко, А. Прибор за интерферометрично измерване на дебелината на микроскопични пенни цепи [Текст] / А. Шелудко, Д. Ексерова // Изв. Хим. института БАН. – 1959. – Т.7. – С.123-132.

48. Ексерова Д. Свойства свободных тонких жидких пленок и пен [Текст]: дис. ... канд. хим. наук / Д. Ексерова. – София: БАН, 1969. – 105 с.

49. Исследования в области поверхностных сил [Текст] / Б.В. Дерягин, Д. Ексерова, И. Иванов, А. Шелудко. – М.: Наука, 1964. – С.158-163.

50. Дерягин, Б.В. Равновесие, устойчивость и кинетика свободных пленок жидкости [Текст] / Б.В.Дерягин, С.В.Нерпин // ДАН СССР.- 1954.- т.99.- №6.- С.1029-1032.

51. Sheludko A., Ekerowa D. Über den electrostaticehen und van der Waalsschen zusätz lichen Druck in wasserigen schaumfilmen // Kolloid Z. – 1960. – В.168, N1. – S.24-28.

52. Baets P.J.H., Stein H.N. Influence of surfactant type and concentration on the drainage of liquid films // Langmuir. – 1992. – V.8. – P.3009-3101.

53. Valkovska D.S., Danov K.D. // J. of Colloid and Interface Sci. – 2001. 241. – P.400-421.

54. Velikov K.P., Velev D.D., Marinova K.S., Constantinides B.N. Effect of surfactant concentration on the kinetic stability of thin foam and emulsion films // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1997. – 93. – N11.

55. Tanura T., Takeuchi Y., Kaneko Y. Influence of surfactant structure on the drainage of nonionic surfactant foam films // J. of Colloid and Interface Sci. – 1998. – 206. – N1. – P.112-121.

56. Langevin D., Sonin A.A. Thinning of soap films // Adv. Colloid and Interface Sci. – 1994. – V.51. – p.1-27.

57. Poptoshev E., Suh-Ung Um, Pugh R.J. Influence of surface aging on the drainage of foam films stabilized by aqueous solutions of ethyl hydroxyethyl cellulose // Langmuir. – 1997. – 13. – N15.

58. Folmer B.M., Kronberg B. Langmuir. – 2000. – 16. – P.5987-5992.

59. Cohen-Addad S., Jean-Marc di Meglio. Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble polymers. Z. Role of polymer/surfactant interactions// Langmuir. – 1994. – 10. – N3. – P.773-778.

60. Ivanov I. Effect of surface mobility on the dynamic behavior of thin liquid films // Pure and Appl. Chem. – 1980. – V.52. – P.1241-1262.

61. Manev E.D., Sazdanova S.V., Wasan D.T. Emulsion and foam stability – the effect of film size on film drainage // *J. Coll. and Interface Sci.* 1984. v.97. N2. p.591-594.
62. Димитров, Д.С. Гидродинамика тонких жидких пленок. Скорость утончения микроскопических пленок с деформируемыми поверхностями и применимость уравнения Рейнольдса [Текст]/ Д.С. Димитров, И. Иванов // Год. Соф. Унив. хим. фак. – 1978. – Т.69. – №1. – С.83-94.
63. Манев, Е.Д. Влияние расклинивающего давления и диффузии поверхностно-активного вещества на скорость утончения анилиновых пенных пленок [Текст]/ Е.Д. Манев // Год. Соф. Унив. хим. фак. – 1975/76. – Т.70. – №2. – С.97-109.
64. Radoev B., Manev E., Ivanov I. Geschwindigkeit der Verdünung flüssiger Filmen // *Kolloid-Z. and Z. Polymere.* – 1969. – Bd.234. – S.1037-1045.
65. Radoev B.P., Dimitrov D.S., Ivanov I.B. Hydrodynamics of thin films. Effect of the surfactant on the rate of thinning // *Colloid Polymere Sci.* – 1974. – V.252. – P.50-55.
66. Ivanov I.B., Dimitrov D.S. Thin film drainage // *Thin liquid films* / Ed. by Ivanov I.B. New York: Marcel Dekker. – 1988. – P.416-426.
67. Machor E.L. A theoretical approach of the colloid-chemical stability of dispersions in hydrocarbons // *J. Colloid Sci.* – 1951. – V.6. – P.492-495.
68. Esh, Findenegg Calculation of the interaction energy between two parallel adsorbing planes unmersed in a solution composed of molecules of different size // *Trans. Faraday Soc.* – 1971. – V.67. – P.2122-2128.
69. Ottewill R.H. Effect of nonionic surfactants on the stability of dispersions // *Nonionic surfactants.* Ed. by Schick M. New York: Marcel Dekker Inc. – 1967. – P.627-682.
70. Vincent B. The effect of adsorbed polymers on dispersion stability // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1974. – V.4. – P.193-277.
71. Napper D.H. *Colloid and Interface Science.* Kerker M., Zettelemyer A.C., Rowell R.L. (Eds.). Academic Press. New York. – V.1. – P.413-430.
72. Vries A.J. Foam stability. Mechanism of film rupture // *Rec. Trav. Chim.* – 1958. – V.77. – P.383-461.
73. Дерягин, Б.В. Теория разрушения (прорыва) свободных пленок [Текст]/ Б.В. Дерягин, Ю.В. Гутоп // *Коллоидный журнал.* – 1962. – Т.24. – №4. – С.431-437.
74. Kashciev D., Eхerowa D. Nucleation mechanism of rupture of newtonian black films. Theory // *J. Coll. Int. Sci.* – 1980. – V.77. – P.501-511.

75. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст] / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высшая школа, 1992.
76. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии [Текст]/ Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984.
77. Казаков, М.В. Применение ПАВ для тушения пожаров [Текст] /М.В. Казаков. – М.: Стройиздат, 1977.
78. Алейников, И.А. Образование и свойства флотационных дисперсных систем [Текст]/ И.А.Алейников // ЖПХ. – 1949. – Т.22. – С.812-816.
79. Monin D., Espert A., Colin A. A new analysis of foam coalescence: from isolated films to three-dimensional foams // *Langmuir*. – 2000. – 16. – 3873-3883.
80. Христов, Х.И. Время жизни пены при постоянном давлении в каналах Плато – Гиббса как характеристика устойчивости [Текст] / Х.И. Христов, Д.Р. Ексерова, П.М. Кругляков // *Коллоидный журнал*. – 1981. – Т.43. – №1. – С.195-197.
81. Krotov V.V., Nekrasov A.G., Rusanov A.J. A new method for study foaming stability // *Mendeleev commun.* – 1996. – №6.
82. Кузнецова, Л.Л. Определение дисперсности пен на основе измерения давления в каналах Плато – Гиббса [Текст]/ Л.Л. Кузнецова, П.М. Кругляков // *Коллоид. журн.* – 1979. – Т.41. – №4. – С.673-678.
83. Христов, Х. Особенности установления большого капиллярного давления в пене [Текст]/ Х. Христов, П.М. Кругляков, Д.Р. Ексерова// *Коллоид. журн.* – 1988. – Т.50. – №4. – С.765-770.
84. P.M.Verbist G., Weair D., Kraynik A.M. The foam drainage equation. *J. Phys.: Condens Matter* 8. – 1996. – P.3715-3731.
85. Sonnevile-Aubrun O., Bergeron T. Surfactant films in biliquid foams. *Langmuir*. – 2000. – V.16. – P.1566.
86. Khaskova T.N., Kruglyakov P.M. Collapse of polyhedral two-dimensional foams // *Mendeleev. commun.* – 1999. – P.141-142.
87. Khristov Khr., Kruglyakov P.M., Ekerowa D. Influence of the pressure in the Plateau-Gibbs borders on the drainage and the foam stability. *Coll. Polym. Sci.* – 1979. – V.257. – N5. – P.506-511.
88. Кругляков, П.М. О взаимосвязи внутреннего разрушения пены и уменьшения ее объема [Текст]/ П.М. Кругляков, Н.В. Кочубей, Л.Л. Кузнецова // *Коллоид. журн.* – 1983. – Т.45. – №5. – С.893-900.
89. Кротов, В.В. Гиббсовская упругость и устойчивость жидких объектов [Текст]/ В.В. Кротов, А.И. Русанов // *Вопросы термодинамики*

гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. – Вып.1. – С.157-198.

90. Перцов, А.В. эффекты и гидростатическая устойчивость пен [Текст]/ А.В. Перцов, В.Н. Чернин, Б.Е. Чистяков, Е.Д. Щукин // ДАН СССР. – 1978. – Т.238. – №6. – С.1395-1398.

91. Чернин, В.Н. Влияние капиллярных эффектов и контакта с углеводородами на устойчивость пен [Текст]: дис. ... канд. хим. наук / В.Н. Чернин. – М.: МГУ, 1979. – С.217

92. Кротов, В.В. Теория синерезиса пен и концентрированных эмульсий. Локальная гидропроводимость полиэдрических дисперсных систем [Текст] / В.В. Кротов // Коллоид. журн. – 1980. – Т.42. – №6. – С.1092-1101.

93. N.G., Kruglyakov P.M. Influence of a liquid flow through a foam under a pressure drop on the Plateau border curvature profile // Mendeleev commun. – 2004. – N1. – P.22-29.

94. Miles G.D. Shedlovsky L., Ross J. Foam drainage // J. Phys. Chem. – 1945. – V.49. – N1. – P.93-101.

95. Кругляков, П.М. К закономерности стекания жидкости из пен [Текст] / П.М. Кругляков, П.Р. Таубе // ЖПХ. – 1966. – Т.39. – №7. – С.1499-1504.

96. Скрылев, Л.Д. Синерезис пен, стабилизированных солями первичных алифатических аминов и алкилпиридиния [Текст] / Л.Д. Скрылев, Е.А. Стрельцова // ЖПХ. – 1982. – Т.55. – №11. – С.2602-2605.

97. Сафонов, В.Ф. Исследование синерезиса низкократных пен [Текст] / В.Ф. Сафонов, Б.В. Левинский, П.М. Кругляков // ЖПХ. – 1980. – Т.53. – № 12. – С.2662-2666.

98. Левинский, Б.В. Исследование начальной стадии синерезиса низкократных пен [Текст] / Б.В. Левинский, П.М. Кругляков, В.Ф. Сафонов // Коллоид. журн. – 1982. – Т.44. – №4. – С.696.

99. Канн, К.Б. Об аналитических зависимостях для описания синерезиса пен [Текст] / К.Б. Канн // Коллоид. журн. – 1983. – Т.45. – №3. – С.430-435.

100. Кругляков, П.М. О синерезисе низкократных пен в гравитационном поле [Текст] / П.М. Кругляков, Н.Г. Фокина // Коллоид. журн. – 1984. – Т.46. – №6. – С.1213-1215.

101. Кротов, В.В. Теория синерезиса пен и концентрированных эмульсий. 3. Локальное уравнение синерезиса и постановка краевых условий [Текст]/ В.В. Кротов // Коллоид. журн. – 1981. – Т.43. – №1. – С.43-50.

102. Кротов, В.В. Теория синерезиса пен и концентрированных эмульсий. 4. Некоторые аналитические решения одномерного уравнения синерезиса [Текст] / В.В. Кротов // Коллоид. журн. – 1981. – Т.43. – №2. – С.286-297.

103. Кротов, В.В. Обобщенные уравнения синерезиса [Текст] / В.В. Кротов // Коллоид. журн. – 1984. – Т.46. – №1. – С.15-22.

104. Leonard R.A., Lemlich R. Laminar longitudinal flow between close spaced cylinders // Chem. Eng. Sci. – 1965. – V.20. – N8. – P.790-791.

105. Кузнецова, Л.Л.,. Исследование закономерностей течения растворов ПАВ по каналам Плато – Гиббса пены [Текст]/ Л.Л. Кузнецова, П.М. Кругляков // ДАН СССР. – 1981. – Т.260. – №4. – С.928-932.

106. Кругляков, П.М. Синерезис пен при больших перепадах давления в каналах Плато – Гиббса [Текст] / П.М. Кругляков, Л.Л. Кузнецова // Коллоид. журн. – 1983. – Т.457. – №6. – С.1076-1082.

107. Мономолекулярные слои [Текст] / под ред. А.Б. Таубмана. – М.: 1956. – 247 с.

108. Измайлова, В.Н. Влияние углеводородных и фторосодержащих ПАВ на свойства желатины в объеме водной фазы и на границе с воздухом. [Текст] / В.Н. Измайлова, С.Р. Деркач, К.В. Зотова, Р.Г. Данилова // Коллоид. журн. – 1993. – Т.55. – №3. – С.54-89.

109. Вюстнек, Р. Исследование поверхностных свойств адсорбционных слоев желатины с добавками ПАВ на границе раздела фаз воздух-раствор [Текст]/ Р. Вюстнек, Л. Цастров, Г. Кречмар // Коллоид. журн. – 1985. – Т.37. – №3. – С.462-470.

110. Desai D., Kumar R. Flow through a Plateau Border of cellular foam // Chem. Eng. Sci. – 1982. – V.37. – N9. – P.1361-1370.

111. Desai D., Kumar R. Liquid holdup in semibatch cellular foams // Chem. Eng. Sci. 1983. v.38. N9. p.1525-1534.

112. Desai D., Kumar R. Liquid over flow from vertical co-current foam columns // Chem. Eng. Sci. 1984. v.39. N11. p.1559-1570.

113. Nguyen A. Liquid drainage in single Plateau borders of foam // J. Colloid and Interface Science. 2002. 249. 1994-1999.

114. Чистяков, Б.Е. Образование и основные свойства пен. Агрегативная устойчивость и ее критерии [Текст]/ Б.Е.Чистяков, А.В.Перцов, В.Н.Чернин // Коллоид. журн. – 1988. – Т.20. – №3. – С.542-549.

115. Перцов, А.В. Самопроизвольное и механическое диспергирование и устойчивость образующихся дисперсных систем [Текст]: дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Перцов. – М., 1992. – С.371.

116. Princen H.M. Gravitational Syneresis in foams and concentrated emulsions // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1990. – V.134. – N1. – P.188-197.
117. Bhakta A., Ruckenstein E. Drainage and coalescence in standing foams // *J. of Colloid and Interface Science.* – 1997. – V.191. – N1. – P.184-210.
118. Вилкова Н.Г. О проверке модели Десаи и Кумара для расчета скорости течения раствора по пене [Текст] / Н.Г. Вилкова, П.М. Кругляков // материалы 27-й науч.-техн. конф. – Пенза: 1993.
119. Vilkova N.G., Kruglyakov P.M. Investigation of a Plateau border curvature at the liquid flow through the foam // XVI European chemistry at interfaces conference. Vladimir. Russia. – 2003. – P.23.
120. Вилкова, Н.Г. Исследование профиля канала Плато при течении раствора ПАВ под действием больших перепадов давления [Текст] / Н.Г. Вилкова, П.М. Кругляков // сб. материалов 32-й Всеросс. науч.-техн. конф. – Пенза: 2003. – С.70-71.
121. De Vries A.J. Foam stability. A fundamental investigation of the factors controlling the stability of foam // *Rubber Chemistry and Technology.* – 1958. – V.31. – N5. – P.1142-1204.
122. Кругляков, П.М. Изменение удельной поверхности пены [Текст] / П.М.Кругляков, П.Р.Таубе // *ЖПХ.* - 1965. - т.38. - № 10. - С.2258-2264.
123. Clark N.O., Blackman M. The degree of dispersion of the gas in foam // *Trans. Faraday Soc.* – 1948. – V.44. – N1. – P.1-7.
124. Максимов, А.О. Диффузное разрушение жидких пен [Текст] / О.А. Максимов, О.А. Терегулов // *Коллоид. журн.* – 1990. – Т.52. – №6. – С.1075-1080.
125. Лифшиц, И.М. Физическая кинетика [Текст] / И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. – М.: Наука, 1979.
126. Lemlich R. Prediction of change in bubble-size distribution due to interbubble gas diffusion in foam // *Ind. and Eng. Chem. Fundam.* – 1978. – V.17. – N2. – P.89-93.
127. Hilgenfeldt S., Koehler S., Stone H.A. Динамика укрупнения пен: ускоренный и саморегулируемый синерезис // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – 86. – N20. – P.4704-4707.
128. Ronteltap A.D., Prins A. The role of surface viscosity in gas diffusion in aqueous foams // *Colloid and Surfaces.* – 1990. – Т.47. – P.285-298.
129. Barber A.D., Hartland S. The collapse of cellular foams. *Trans. Inst. Chem. Eng.* – 1975. – V.53. – P.106.
130. Steiner L., Ballmer J.F., Hartland S. The structure of gas-liquid dispersions on perforated plates. // *Chem. Eng. J.* – 1975. – V.10. – P.35.

131. Steiner L., Hunkeler R., Hartland S. Behavior of dynamic cellular foams. // *Trans. Inst. Chem. Eng.* – 1977. – V.55. – P.153.

132. Schwarz H.W. Schaumstabilitat. – *Fette, Scifen, Anstrichmittel.* – 1964. – Bd.66. – N5. – S.380-383.

133. Jashnani I.L., Lemlich R. Coalescence and conductivity in dynamic foam // *Ind. and Eng. Chem. Fundam.* – 1975. – V.14. – N2. – P.131-134.

134. Paücek M., Veber V. Messung und Auswertung der Rauscheigenschaften von Schäumen // *Acta Fac. pharm. Univ. comen.* – 1972. – B.22. – S.171-201.

135. Кругляков, П.М. Стандарт предприятия. Метод определения поверхностного натяжения с помощью гидрофильной рамки [Текст] / П.М. Кругляков, Н.А. Прошина. – Пенза: Пензенский ИСИ, 1985.

136. Измайлова, В.Н. Прибор для определения сдвиговых реологических характеристик поверхностных и межфазных слоев [Текст] / В.Н. Измайлова, Г.П. Ямпольская, З.Д. Туловская, А.К. Кенжебеков // Методические разработки к спецпрактикуму по коллоидной химии. – М.: МГУ, 1983. – С.3-32.

137. Vilkova N.G., Kruglyakov P.M. Investigation of the foam and emulsion destruction under the great pressure gradients // *Advances in colloid and interface science.* 108-109. – 2004. – 159-165 p.

138. Канн, К.Б. Об электропроводности газожидкостных эмульсий и пен [Текст] / К.Б. Канн, В.Н. Феклистов // *Изв. СО АН СССР Сер. техн. наук.* – 1977. – Вып.2. – №8. – С.116-120.

139. Bibette J., Roux D., Nallet F. Depletion interactions and fluid solid equilibrium in emulsions induced by surfactant. *Phys. Rev. Lett.* 65. – 1990. – 2470-2473.

140. Гольман, А.М. В кн.: Обогащение полезных ископаемых [Текст] / А.М. Гольман, Л.М. Аболян // Т.14 (Сер. Итоги науки и техники). – М.: Изд-во ВНИТИП, 1980. – С.120.

141. Пушкарев, В.В. Оценка эффективности дезактивации сточных вод методом пенообразования [Текст] / В.В. Пушкарев, В.Л. Золотавин, А.А. Константинович. – М.: Атомн. эрг., 1971. – Т.30. – №3. – С.316-317.

142. Себба, Ф. Ионная флотация [Текст] / Ф Себба. – М.: Metallurgizdat, 1965.

143. Grieves R., Ogbu J., Bhattacharyya D., Conger W. Foam fractionation rates // *Separat. Sci.* – 1970. – V.5. – N5. – P.583-601.

144. Русанов, А.И. Принципы поверхностного разделения веществ [Текст] / А.И. Русанов, В.Т. Жаров, С.А. Левичев // *ДАН СССР.* – 1969. – Т.184. – №2. – С.372-375.

145. Русанов, А.И. К вопросу о пенном фракционировании [Текст]/ А.И. Русанов, В.Т. Жаров, С.А. Левичев // Теор. основы хим. технол. – 1970. – Т.4. – №2. – С.264-266.
146. Lemlich R. Adsorptive bubble separation method // Ind. Eng. Chem. – 1968. – V.68. – N10. – P.16-29.
147. Хаскова, Т.Н. Закономерности концентрирования и разделения поверхностно-активных веществ в пене [Текст] / Т.Н. Хаскова, П.М. Кругляков // Успехи химии. – 1995. – Т.64. – №3. – С.251-264.
148. Хаскова, Т.Н. [Текст]: дис. ... канд. хим. наук [Текст] / Т.Н. Хаскова. – М.: МГУ, 1992.
149. Хаскова, Т.Н. Влияние разрушения пены на характеристики пенного концентрирования и очистки растворов от ПАВ [Текст] / Т.Н. Хаскова, П.М. Кругляков // Коллоид. журн. – 1992. – Т.5. – №152. – С.152-160.
150. Кругляков, П.М. О верхней концентрационной границе выделения сульфатного мыла из черного щелока [Текст]/П.М. Кругляков, Н.Г. Вилкова, Т.Н. Хаскова // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1989. – №3. – С.16.
151. Zdr. Lalchev, D. Echerowa. Biotechnol. Bioeng. – 1981. – V.23. – 669.
152. Хаскова, Т.Н. Закономерности адсорбционного концентрирования ПАВ и уноса жидкости с пеной [Текст] / Т.Н. Хаскова, П.М. Кругляков / Коллоидно-физические аспекты промышленных сточных вод. – Уфа, 1988. – С.39-41.
153. Хаскова, Т.Н. Изучение условий пенообразования, определяющих остаточную концентрацию при адсорбционном извлечении ПАВ [Текст]/ Т.Н. Хаскова, В.Д. Мальков / Тезисы докл. IV Всесоюзной конф. "Получение и применение пен". – Шебекино, 1989.
154. Скрылев, Л.Д. [Текст] / Л.Д. Скрылев, В.В. Свиридов, Н.Б. Смирнова // Журн. прикл. химии. – 1975. – №12. – С.2663.
155. Вилкова, Н.Г. Пенное концентрирование желатины из растворов ее смеси с додецилсульфатом натрия [Текст] / Н.Г. Вилкова, Т.Н. Хаскова, П.М. Кругляков // Коллоид. журн. – 1995. – Т.57. – №6. – С.783-787.
156. Кутепов, А.М. [Текст] / А.М. Кутепов [и др.] // Тр. Менделеев съезда по общей и прикладной химии. – М.: 1993. – Т.2. – С.200.
157. Паршиков, И.А. [Текст]/ И.А. Паршиков // Коллоид. журн. – 1966. – Т.28. – №5. – С.764.
158. Скрылев, Л.Д. [Текст] / Л.Д. Скрылев, В.В. Свиридов, Н.Б. Смирнова // Журн. прикл. химии. – 1975. – №12. – С.2663.

159. Силева, М.Н. Флотационные методы извлечения ценных компонентов из растворов и очистка сточных вод. [Текст] / М.Н. Силева [и др.]. – М.: Недра, 1973. – С.75.

160. Кругляков, П.М. Исследование адсорбционного концентрирования из раствора смеси ПАВ в пене с высоким капиллярным давлением [Текст] / П.М. Кругляков, Н.В. Кочубей // Коллоид. журн. – 1981. – Т.43. – №4. – С.766.

161. Lalchev Zdr., Dimitrova L., Zvetkova P., Eхerowa D. Biotechnol. Bioeng. – 1982. – V.24. – P.2253-2262

162. Shinoda K., Mashio K. // J. Phys. Chem. – 1960. – V64. – №1. – P.54-58.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ПЕНЫ КАК ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.....	4
2. УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕННЫХ ПЛЕНОК	11
2.1. Кинетические факторы устойчивости пенных пленок	11
2.2. Термодинамические факторы устойчивости пенных пленок.....	15
2.3. Утончение и разрыв пенных пленок	19
2.4. Теория разрушения пенных пленок	23
3. УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕНЫ	26
3.1. Влияние давления в каналах Плато – Гиббса на разрушение пен	28
3.2. Синерезис пены	34
3.3. Течение растворов ПАВ под действием больших перепадов давления	51
3.3.1. Исследование профиля каналов Плато – Гиббса	51
3.3.2. Исследование течения под действием больших перепадов давления.....	61
4. РАЗРУШЕНИЕ ПЕНЫ ВСЛЕДСТВИЕ ДИФФУЗИОННОГО ПЕРЕНОСА ГАЗА И КОАЛЕСЦЕНЦИИ	66
5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ПЕН.....	69
5.1. Получение пены и определение давления в каналах Плато – Гиббса.....	69
5.2. Определение поверхностного натяжения.....	72
5.3. Методика изучения закономерностей течения растворов ПАВ по каналам Плато – Гиббса	74
5.3.1. Определение радиуса канала Плато – Гиббса	74
5.3.2. Определение числа каналов в пене	76
5.4. Определение дисперсности пены методом измерения давления в каналах Плато – Гиббса	77
5.5. Определение поверхностной вязкости.....	78
5.6. Оценка объема жидкости, выделяющейся в результате внутреннего разрушения пены	82
5.7. Определение кратности пен	84
5.8. Метод исследования пен в центробежном поле: определение кратности и капиллярного давления	87

6. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕЛКОВ И МЫЛ ЖИРНЫХ И СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ	92
6.1. Исследование концентрирования мыла в пене, полученной из раствора олеата натрия.....	92
6.2. Пенное концентрирование желатины из растворов ее смеси с додецилсульфатом натрия	95
6.3. Разделение компонентов смеси ПАВ в пене	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	105
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	106

Научное издание

Вилкова Наталья Георгиевна

**СВОЙСТВА ПЕН
И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Монография

Редактор М.А. Сухова

Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 14.02.14. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 7,0. Уч.-изд.л. 7,5. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 53.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28