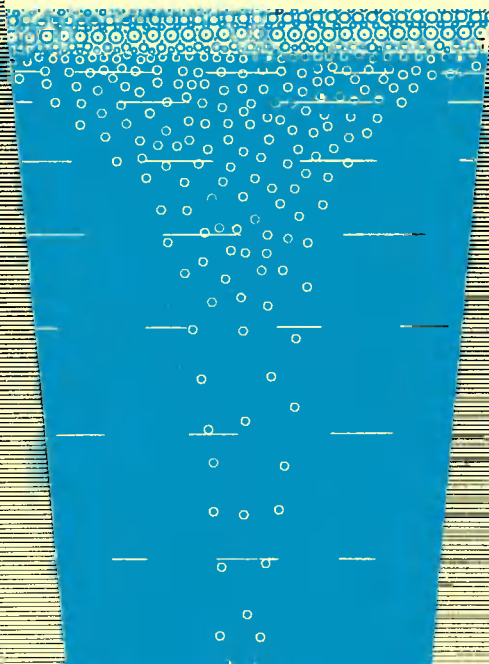


К. Б. КАНН

КАПИЛЛЯРНАЯ ГИДРОДИНАМИКА ПЕН



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ОСВОЕНИЯ СЕВЕРА

К. Б. КАНН

КАПИЛЛЯРНАЯ ГИДРОДИНАМИКА ПЕН

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук И. Р. Шрейбер



НОВОСИБИРСК
«НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1989

Капиллярная гидродинамика пен/К а н н К. Б.—
Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989.— 167 с.
ISBN 5—02—028655—9.

Эта книга родилась в результате анализа и систематизации большого числа экспериментальных фактов, полученных различными исследователями за последние 50—80 лет, а также их теоретического обобщения на основе современных представлений о капиллярной гидродинамике пен. Работа посвящена процессам перераспределения, течения жидкости в пенах и истечения ее из пен. Интенсивность данных явлений определяется как чисто физическими (гидродинамическими) закономерностями, так и электрохимическими взаимодействиями в поверхностных (адсорбционных) слоях. Впервые делается попытка разделить влияние этих факторов на процессы перераспределения жидкости в пенах.

Издание представляет интерес как для исследователей структурированных газожидкостных систем, так и для специалистов-практиков в различных отраслях народного хозяйства, где используются пены и вспененные материалы. Книга будет полезной также аспирантам и студентам, специализирующимся по механике жидкости и газа.

Табл. 1. Ил. 42. Библиогр.: 172 назв.

Р е ц е н з е н т ы

кандидат физико-математических наук К. М. Федоров
кандидат технических наук А. Г. Ветошкин

Утверждено к печати
Институтом проблем освоения Севера СО АН СССР

1603040100—754
К—055(02)—89—83—89, кн. 2 © Издательство «Наука», 1989

ISBN 5—02—028655—9

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	— константа; параметр, зависящий от кратности пены
a	— длина ребра додекаэдрической пенной ячейки, м
B	— структурный коэффициент
D	— дисперсность пены, м^{-1}
d	— диаметр сферического пенного пузырька, м
d_3	— диаметр эквивалентного газового пузырька, м
F	— движущая сила, Н/м^3
H	— гидропроводность, $\text{м}^3\text{с/кг}$
h	— высота пенного столба, м
K	— кратность пены
$K_{\min}$	— минимальная кратность (кратность шаровой пены)
K_e	— электрическая кратность пены
l	— суммарная длина каналов в единице объема пены, м^{-2}
N	— число пузырьков в единице объема пены
P_a	— атмосферное давление, Н/м^2
P_b	— давление в пенном пузырьке, Н/м^2
P_c	— давление в дисперсионной среде, Н/м^2
P_e	— внешнее давление на пену, Н/м^2
q	— плотность фильтрационного потока (скорость фильтрации, м/с)
r	— радиус кривизны сторон треугольника Плато, м
r_1, r_2	— главные радиусы кривизны межфазной поверхности, м
r_c	— радиус цилиндрической боковой поверхности канала, м
r_s	— радиус кривизны сферического мениска в узлах, м
S	— площадь треугольника Плато, м^2
S_d	— поверхность пентагондодекаэдрической пенной ячейки, м^2

$U_{\max}$	— максимальная относительная скорость вытекания жидкости из пены, с^{-1}
v	— скорость течения жидкости в канале, м/с
V	— объем жидкости, оставшейся в пене к моменту τ , м^3
V_b	— объем пенного пузырька, м^3
V_d	— объем додекаэдрической пенной ячейки, м^3
V_0	— первоначальный объем жидкости в пене (при $\tau = 0$), м^3
V_p	— объем полиэдрической пенной ячейки, м^3
V_τ	— объем жидкости, вытекшей из пены за время τ , м^3
z	— вертикальная координата, м
γ	— объемная плотность пены
ΔP_c	— капиллярное разрежение, Н/м^2
δ	— толщина пленки, м
ε	— удельная межфазная поверхность, м^{-1}
κ	— постоянная разрушения пены, с^{-1}
μ	— динамическая вязкость жидкости, $\text{кг/м}\cdot\text{с}$
μ_s	— поверхностная вязкость, кг/с
ρ	— плотность дисперсионной среды, кг/м^3
σ	— поверхностное натяжение жидкости, Н/м
τ	— время, с
Φ	— безразмерная функция, дающая зависимость объема газового пузырька от радиуса узлового мениска
φ	— газосодержание газожидкостной смеси
ω	— площадь поперечного сечения пенного столба, м^2

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ

Гидродинамическая неустойчивость пен — стекание жидкости в пенах при неизменной дисперсности.

Гидропроводность — коэффициент пропорциональности между потоком жидкости и движущей силой.

Движущая сила — сила, приложенная к единице объема дисперсионной среды.

Дисперсионная среда — жидкость, из которой получена пена.

Дисперсная фаза — газ, заполняющий пенные пузырьки.

Дисперсность — степень диспергирования газа в пене; величина, обратная диаметру среднего эквивалентного пузырька.

Канал Плато — цилиндрический канал с поперечным сечением в форме треугольника Плато.

Капиллярная модель — модель капиллярной пенной структуры, представляющая пену в виде системы вертикальных капилляров, протяженных на всю высоту пенного столба.

Капиллярное давление — разность между давлением в газовом пузырьке и давлением в окружающей его жидкости.

Капиллярное разрежение — разность между внешним давлением и давлением в дисперсионной среде.

Коалесценция — укрупнение пенных пузырьков в результате разрушения межпузырьковых пленок.

Коволюция — укрупнение пенных пузырьков в результате диффузионного переноса газа из меньших пузырьков в большие.

Кратность — отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости.

Кривая (кинетики) вытекания —

графическая зависимость объема жидкости, вытекшей из пены, от времени.

К р и т е р и й п о л и э д р и ч н о с т и — параметр, характеризующий границу пригодности соотношений полиэдрической модели для описания тех или иных процессов в пенах.

К р и т е р и й п о л и э д р и ч н о с т и д л я г и д р о д и н а м и ч е с к и х п р о ц е с с о в в п е н а х — условие, при котором структуру пены можно считать каналовой.

Л о к а л ь н а я г и д р о п р о в о д н о с т ь — коэффициент пропорциональности между плотностью фильтрационного потока и движущей силой.

М и н и м а л ь н а я к р а т н о с т ь — кратность эквивалентной пены.

М о н о д и с п е р с н а я п е н а — пена, состоящая из пузырьков одного и того же объема.

М о д е л ь з а м к н у т ы х к а п и л ь я р о в — капиллярная модель, представляющая пену в виде системы каналов Плато, замкнутых сверху газожидкостными менисками.

П а р а м е т р ы с о с т а в а п е н ы — параметры, характеризующие компоненты пены — жидкость и газ.

П е н о г е н е р а т о р — устройство для получения пены механическим путем.

П л е н о ч н а я м о д е л ь — модель пенной структуры, представляющая пену в виде системы вертикальных пленок, протяженных на всю высоту пенного столба.

П о л и э д р и ч е с к а я м о д е л ь — модель пенной структуры, представляющая пену состоящей из газовых пузырьков пентагондодекаэдрической формы, разделенных плоскими пленками, на стыке которых образуются каналы Плато.

Р а в н о в е с н а я п е н а (гидростатически равновесный пенный объем) — пенный объем, в каждом сечении которого сила тяжести уравновешена градиентом капиллярного разрежения.

С т р у к т у р н а я н е у с т о й ч и в о с т ь п е н — совокупность процессов, приводящих к изменению размеров, формы и распределения по размерам газовых пузырьков в пене.

С и н е р е з и с п е н — совокупность всех процессов перераспределения жидкости в пенах и вытекания ее из пен.

Ст р у к т у р н ы е п а р а м е т р ы — параметры, характеризующие геометрию структурных элементов пены.

С ф е р и ч е с к а я (ш а р о в а я) п е н а — пена, представляющая собой плотную упаковку сферических пузырьков в жидкости.

С в о б о д н а я ж и д к о с т ь в п е н е — жидкость, избыточная по отношению к связанной.

С в я з а н н а я ж и д к о с т ь в п е н е — жидкость, содержащаяся в гидростатически равновесном пенном объеме.

Т р е у г о л ь н и к П л а т о — плоская фигура с вогнутыми сторонами, образованная тремя соприкасающимися дугами окружности одного и того же радиуса.

Э к в и в а л е н т н а я п е н а — сферическая пена, состоящая из пузырьков, эквивалентных пузырькам реальной пены.

Э к в и в а л е н т н ы й п у з ы р е к — сферический пузырек, равный по объему реальному (деформированному) пенному пузырьку.

Я ч е и с т а я п е н а — пена, пузырьки которой имеют форму, промежуточную между сферической и полиэдрической.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Газожидкостные пены являются предметом научных исследований около 100 лет. До последнего времени они изучались преимущественно специалистами по физикохимии дисперсных систем. Богатейший арсенал средств и методов физикохимии позволил получить большой объем ценной информации о структуре адсорбционных слоев на межфазных границах, об электрохимических взаимодействиях на поверхности и в объеме двусторонних жидких пленок, о процессах утончения и разрыва пленок и других явлениях, связанных с физикохимией модельных пенных пленок. С другой стороны, пены можно рассматривать как непростой и своеобразный объект физико-химической гидродинамики. Процессы перераспределения, течения и вытекания жидкости из пен чрезвычайно важны и существенно влияют на их физические и технологические свойства. Однако интерес физиков (в частности, гидромехаников) к пенам был явно пониженным. Возможно, это объясняется эфемерностью объекта и связанными с этим сложностями теоретического и экспериментального исследования пен, а также, по-видимому, отсутствием достаточно масштабного, эффективного их практического применения. В немалой степени этому способствовало положение пен на «ничейной» полосе — между химией и физикой. Вместе с тем в связи с широким развитием технологических применений пен в последние годы стала остро ощущаться недостаточность существующих знаний и понимания их физических свойств.

За последние десять лет в результате работ отечественных и зарубежных исследователей достигнут определенный прогресс в изучении физической («внутренней», капиллярной) гидродинамики пен. Предлагаемая монография представляет собой попытку обобщить многочисленные экспериментальные данные, полученные на основе представлений, сложившихся в результате последних исследований.

Наука о пенах представляется довольно пестрой, далеко не завершенной отраслью знания. Даже терминология еще находится в стадии становления. Поэтому в монографии собственно изложению гидродинамических фактов и соотношений предшествует глава «Общие сведения о пенах», в которой в авторской интерпретации кратко изложены основные сведения о пенах, их свойствах и способах получения, рассмотрены различные модели пенной структуры, а вначале приведены определения основных понятий, используемых в работе.

Процессы течения жидкости в пенах имеют прямое отношение к центральной проблеме в исследовании пен — их устойчивости. В заключительной главе монографии («Синерезис и устойчивость пен») приводятся соображения о тесной связи внутренней гидродинамики пен с их устойчивостью.

Известный английский физик Дж. Займан писал, что «каждый исследователь просто обязан время от времени брать на себя роль составителя обзоров, охватывать взглядом весь свой предмет и выражать собственное его понимание». В предлагаемой книге представлена такая попытка автора «охватить взглядом весь свой предмет».

Автор выражает глубокую благодарность своему коллеге В. И. Феклистову, в результате многолетнего творческого сотрудничества с которым создавалась эта работа, а также рецензентам А. Г. Ветошкину и К. М. Федорову, чьи полезные замечания учтены при подготовке рукописи к печати.

Автор сознает, что его «собственное понимание» предмета, возможно, далеко не бесспорно, может быть, в чем-то оно и ошибочно, поэтому любые замечания, пожелания и даже критику он готов принять с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

С пеной, как и с огнем, люди знакомы с незапамятных времен. Но если без огня развитие человечества немислимо, то столь острой необходимости в пенах для судеб человечества пока не ощущается. С большим запозданием проявился интерес к пенам и у исследователей.

Первые упоминания об искусственных пенообразующих веществах встречаются еще у римского врача Галена (около 200 г. н. э.). Практическое использование пен началось лишь в конце XIX в., когда было предложено применить пену для тушения пожаров. Пожаротушение до сих пор остается областью наиболее «масштабного» применения пен.

За последние несколько десятилетий круг технологических процессов с использованием пен существенно расширился. Пены используются для обогащения полезных ископаемых, для интенсификации добычи нефти и газа, для пылеподавления, при пенном концентрировании и фракционировании поверхностно-активных веществ, для получения твердеющих пеноматериалов — пенопластов, пеностекла, пенорезины и даже пенометаллов. С другой стороны, в ряде технологических процессов интенсивное пенообразование представляет существенную помеху. Существует много областей, где вспенивание технологических жидкостей нарушает нормальный ход процесса: крашение и отделка нитей и тканей, изготовление копий цветных кинофильмов, глубокая печать в полиграфии, бурение нефтяных и прочих скважин, биосинтез антибиотиков, производство сахара, разлив безалкогольных напитков, изготовление удобрений, переработка нефти, очистка сточных вод, изготовление профилированных металлических изделий... Столь длинный «криминальный» список не мог не пробудить интереса к «преступнику».

Систематические научные исследования пен ведутся не более 40—50 лет. Получен обширный экспери-

ментальный материал, обобщенный в ряде работ. Наиболее фундаментальными являются монографии А. Манегольда [1] и Дж. Бикермана [2], вышедшая в 1973 г. вторым изданием. Эти работы, как и другие основополагающие труды по пенам, не переведены на русский язык. Сводка основных экспериментальных результатов и существующих представлений о пенах содержится в единственной отечественной монографии В. Тихомирова, переизданной в 1983 г. [3].

С пенами мы встречаемся ежедневно и нас не удивляет, что через некоторое время от пены остается «мокрое место». Но пена может обезвоживаться и без видимого разрушения. Процесс вытекания жидкости из пен получил название синерезиса пен. В зарубежной литературе этот процесс называют «дренажом пен» (drainage).

Синерезис — один из основных процессов, протекающих в пенах. Тем не менее до последнего времени ему не уделялось должного внимания. В работе Бикермана [2] синерезису пен отведено лишь 20 страниц, а в монографии Тихомирова [3] и того меньше. Долгое время процесс вытекания жидкости из пен рассматривался в тесной (и весьма неконкретной) связи с физико-химическими процессами на межфазных границах. Все теоретические рассуждения этого процесса основывались на простых гидродинамических соотношениях, а расхождения экспериментальных результатов с предсказаниями теории приписывались влиянию на процесс течения жидкости в пенах свойств адсорбционно-сольватных слоев на поверхности пенных пленок.

В 1978 г. автором данной книги было показано [4], что на процесс вытекания жидкости из пен существенное влияние оказывает градиент капиллярного разрежения по высоте пенного слоя. Почти одновременно к этому выводу пришли и авторы работы [5]. Учет капиллярных сил послужил основой для пересмотра существовавших представлений о процессе обезвоживания пен. Многие экспериментальные факты нашли свое логичное объяснение. В частности, в ряде случаев удалось «реабилитировать» влияние физико-химических процессов в адсорбционных слоях на течение жидкости в пенах. В работах Перцова с со-

авторами [5], Кротова [28, 59, 133], Круглякова [63, 140] и др. исследователей идея влияния градиента капиллярного разрежения на синерезис пен получила дальнейшее развитие, теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение.

Сегодня свойства пен и характеристики процессов, протекающих в пенных системах, включаются как технологические параметры в инженерные расчеты различных аппаратов и производств. Поэтому глубокое и адекватное физическое понимание одного из основных процессов в пенах — синерезиса пен — представляет не только академический, но и чисто практический интерес для самых разных отраслей народного хозяйства.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЕНАХ

В этой главе приводятся лишь основные, начальные представления о пенах, необходимые для понимания последующего материала. Более подробную информацию можно получить из монографий Манегольда [1], Бикермана [2] и Тихомирова [3]. Популярное изложение способов получения и применения пен содержится в работе [6], а также в научно-популярной книжке о пенах А. Меркина и П. Таубе «Непрочное чудо» [7].

1.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕНЫ

Пены состоят из множества газовых пузырьков, разделенных тонкими жидкими пленками. Чистые жидкости вспенить не удастся — пленки чистой жидкости мгновенно разрушаются. Для стабилизации пленок в жидкость добавляют «пенообразователи» — поверхностно-активные вещества (ПАВ). Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности жидкости, образуют мономолекулярный слой, в котором концентрация молекул ПАВ выше, чем в объеме раствора. Поверхностная активность пенообразователей выражается в том, что они изменяют (преимущественно снижают) поверхностное натяжение раствора. Наличие на поверхности адсорбционного слоя молекул ПАВ делает жидкую пленку более устойчивой, что и позволяет получить из такого раствора пену.

Иногда пенами называют твердые пористые композиции, которые получаются из жидких пен в результате отвердевания материала пленок при нагреве, в процессе химической реакции и т. п. Например, пенопласт, который образуется в процессе полимеризации материала в пенных пленках, называют «полимерной пеной». Иногда пеной называют губку, пензу, керамзит и даже хлеб. Мы будем называть пенами лишь

жидкие композиции, т. е. дисперсии газа в жидкости.

Пены характеризуются множеством параметров, которые можно условно разделить на две группы [8]. К первой группе отнесем параметры, характеризующие пену как среду, обладающую определенной структурой («структурные параметры»). К параметрам второй группы, которые назовем «параметрами состава пены», отнесем характеристики композиции (состава) пены, т. е. жидкости и газа, из которых пена получена.

1.1.1. Структурные параметры

Параметрами, характеризующими структуру пены, являются относительный объем жидкости и газа в пене, форма и размер газовых пузырьков, толщина жидких пленок между пузырьками и т. п. Обобщающие параметры этой группы — кратность и дисперсность.

К р а т н о с т ь — это отношение объема пены V_{Π} к объему содержащейся в ней жидкости $V_{ж}$:

$$K = \frac{V_{\Pi}}{V_{ж}} = \frac{V_{ж} + V_{г}}{V_{ж}} = 1 + \frac{V_{г}}{V_{ж}}, \quad (1.1)$$

где $V_{г}$ — объем газа в пене. Таким образом, кратность характеризует степень «вспененности» раствора.

При описании двухфазных газожидкостных потоков соотношение между объемом газа и жидкости в смеси характеризуют другой величиной — газосодержанием, под которым понимается объемная доля газа в смеси:

$$\varphi = \frac{V_{г}}{V_{\Pi}} = \frac{V_{г}}{V_{ж} + V_{г}}. \quad (1.2)$$

Из сравнения (1.1) и (1.2) видно, что кратность связана с газосодержанием зависимостью

$$K = 1/(1 - \varphi). \quad (1.3)$$

Величина, обратная кратности, называется **о б ъ е м н о й п л о т н о с т ь ю** пены:

$$\gamma = \frac{1}{K} = \frac{V_{ж}}{V_{\Pi}} = 1 - \varphi. \quad (1.4)$$

Объемная плотность характеризует долю жидкости в пене. Как и кратность, это величина безразмерная.

Кратность пен может быть как угодно большой, но не может быть меньше 4 (см. 1.3.1). Различают пены низкократные ($K < 20$), средней кратности ($20 < K < 200$) и высокократные ($K > 200$) [9].

Дисперсность пен характеризует средний размер газовых пузырьков в пене. Чем мельче пузырьки, тем дисперсность выше. Таким образом, дисперсность можно определить как величину, обратную среднему линейному размеру d пенных пузырьков:

$$D = \frac{1}{d}. \quad (1.5)$$

Иногда дисперсность пен характеризуют удельной межфазной поверхностью ε , т. е. суммарной поверхностью S газовых пузырьков, содержащихся в единице объема $V_{\text{п}}$ пены:

$$\varepsilon = \frac{S}{V_{\text{п}}}. \quad (1.6)$$

Размерность D и ε одна и та же (м^{-1}), но численно эти характеристики не совпадают. Например, для плотной кубической упаковки равновеликих сферических пузырьков $\varepsilon \approx 4,5 D$. Для реальных пен это различие еще больше. Но это не приводит к недоразумениям, потому что термином «дисперсность» обычно пользуются для качественной характеристики пен («пена мелкодисперсная» или «крупнодисперсная»), а количественно эту характеристику оценивают либо величиной d , либо удельной межфазной поверхностью ε , имеющими разную размерность. Для определенности придадим термину «дисперсность» количественный смысл, определив его зависимостью (1.5). Тогда другая характеристика — удельная межфазная поверхность ε — будет величиной производной, зависящей не только от дисперсности, но и, например, от характера упаковки газовых пузырьков в объеме пены.

Пены, состоящие из пузырьков одного и того же размера, называются монодисперсными. На практике такие пены встречаются редко. Небольшие объемы монодисперсной пены можно получить, например, выдувая в пенообразующий раствор воздух через одиночный капилляр. Как правило, пены полидисперсны, т. е. состоят из пузырьков разных размеров. Распределение пузырьков по размерам в реаль-

ных пенах не подчиняется какой-либо определенной закономерности. Поэтому оценить полидисперсность пены количественно трудно (см. 1.3.1). Кроме того, пенные пузырьки со временем меняют свой объем. При этом изменяется и их распределение по размерам. Иногда исследователи пользуются функцией распределения, предложенной Де Вризом [10]:

$$\Phi = \frac{12\beta d}{(1 + \beta d^2)^4}, \quad (1.7)$$

где β — параметр функции распределения.

1.1.2. Параметры состава пены

Чтобы получить пену, нужны по меньшей мере три компонента: жидкость, газ и поверхностно-активное вещество, растворимое в жидкости. Пены получают как из водных растворов ПАВ, так и из других жидкостей. Еще более разнообразны по химической природе и свойствам поверхностно-активные вещества, применяемые для получения пен. Параметры, характеризующие отдельные компоненты пены, будем называть «параметрами состава пены». Это — химическая природа жидкости-растворителя и растворенного ПАВ, концентрация ПАВ в растворе, температура и вязкость раствора, концентрация водородных ионов (кислотность) и т. п. Именно эти параметры определяют физико-химические процессы, протекающие в объеме и на поверхности жидких пленок. Изучением влияния этих параметров на свойства отдельных пленок и пен занимается коллоидная химия. Ограничимся этим перечислением. Добавим лишь, что на свойства пен определенное влияние оказывают также свойства газа, заполняющего пенные пузырьки.

1.1.3. Давление в жидкости. Капиллярное разрежение

Жидкость, из которой получена пена, называется дисперсионной средой. Раздробленный на пузырьки газ в пене представляет дисперсную фазу. Жидкая и газообразная фазы в пенах контактируют по искривленной поверхности газовых пузырьков. Известно, что если газожидкостная граница ис-

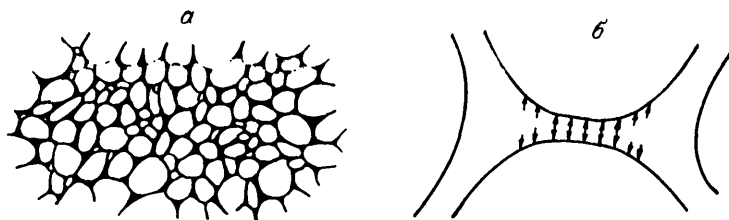


Рис. 1.1. Газожидкостная пена.

a — фрагмент пенного объема; *б* — расклипывающее давление в пенной пленке (стрелки).

кривлена, давление по разные стороны границы различное. Разность давлений в газовой фазе $P_{\text{г}}$ и в жидкости $P_{\text{ж}}$ определяется уравнением Лапласа:

$$\Delta P = P_{\text{г}} - P_{\text{ж}} = -\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1.8)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, а r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны межфазной поверхности. Эту разность называют капиллярным давлением. Знак капиллярного давления определяется знаком кривизны межфазной поверхности (выражение в скобках). Кривизна считается положительной, если поверхность обращена выпуклостью в сторону газовой фазы. В этом случае $\Delta P < 0$ и давление в жидкости больше, чем в газе. Поверхность газового пузырька в пене имеет отрицательную кривизну, причем для сферического пузырька $r_1 = r_2 = r_0$, где r_0 — радиус пузырька. Согласно уравнению Лапласа (1.8) давление газа в сферическом пузырьке

$$P_{\text{в}} = P_{\text{ж}} + \frac{2\sigma}{r_0}. \quad (1.9)$$

Фрагмент пенного объема схематически представлен на рис. 1.1, *a*. Пузырьки в пене, как правило, деформированы, то есть кривизна межфазной границы в разных точках поверхности пузырька разная. Это, казалось бы, противоречит уравнению Лапласа, так как разность давлений $P_{\text{г}} - P_{\text{ж}}$ вдоль всей поверхности пузырька одинакова. Дело в том, что при сближении газовых пузырьков между адсорбционными слоями начинают действовать расталкивающие силы (электрической природы — подробнее см. [3, с. 60]) —

так называемое «расклинивающее давление». На рис. 1.1,б схематически показана область взаимодействия двух деформированных пузырьков. В месте соприкосновения пузырьков образуется тонкая прослойка (двухсторонняя жидкая пленка), толщина которой определяется давлением в пузырьках и величиной расклинивающего давления, сильно зависящего от расстояния между поверхностями. Поэтому в направлении к краям, где пленка утолщается, расклинивающее давление быстро убывает, а затем практически и вовсе исчезает. Именно в этой области выполняется уравнение Лапласа. С приближением к центру «пленки» кривизна убывает и избыточное давление в пузырьке все больше принимает на себя расклинивающее давление. Таким образом, в пене уравнение Лапласа работает лишь в «узлах» пенной структуры (см. 1.3.3), давление в каждом пузырьке по-прежнему определяется зависимостью (1.9), но r_0 теперь имеет смысл радиуса максимальной кривизны поверхности пузырька.

В полидисперсной пене все пузырьки разного размера и давление в них разное. Соответственно от пузырька к пузырьку меняется и капиллярное давление.

Если пренебречь гравитацией, то давление P_c в любой «жидкой» точке пенного объема по закону Паскаля одно и то же. Оно связано с внешним (например, атмосферным $P_r = P_a$) давлением зависимостью (1.8), где кривизна «внешней» газожидкостной границы дана в скобках, но в отличие от капиллярного давления на границах с пузырьками разность $\Delta P_c = P_r - P_c = \text{const}$. Очевидно, что давление в жидкости не может быть больше внешнего давления. Поэтому $\Delta P_c \geq 0$. Разность между внешним давлением и давлением в любой точке дисперсионной среды будем называть **капиллярным разрежением** в данной точке. В общем случае капиллярное разрежение в разных точках различно.

Минимальное значение давления в жидкости определяется упругостью ее паров при данной температуре. Например, при комнатной температуре упругость водяных паров $\sim 0,3$ ат. Это значит, что при капиллярном разрежении $\sim 0,7$ ат вода в пленках закипит и пена перестанет существовать.

1.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕН

Все способы получения пен можно разделить на физические (диспергационные) и химические (конденсационные). Для химических способов характерно образование газа, заполняющего пенные пузырьки, в результате химической реакции. К химическим способам условно отнесем также получение пены из пенообразующей жидкости, предварительно насыщенной (например, при высоком давлении) растворенным газом. Если внешнее давление уменьшить, выделяющийся газ вспенивает раствор. Эти способы получения пен более подробно рассмотрены в монографии Тихомирова [3, с. 14]. Здесь же несколько подробнее рассмотрим способы получения пен механическим диспергированием газа в жидкости.

1.2.1. Встряхивание и перемешивание

Пену можно получить, встряхивая пенообразующий раствор в закрытом сосуде. Необходимо только, чтобы в сосуде содержалось достаточное количество воздуха для пенообразования. Этот способ получения пен был одним из первых [11, 12] и долгое время считался эталонным. При этом, разумеется, приходилось регламентировать форму и размер сосуда, количество пенообразующей жидкости, качество и интенсивность встряхиваний. Этот способ дожил до наших дней и был даже узаконен ГОСТом [13]. Такой способ давал плохо воспроизводимые результаты. Например, свойства получаемых пен зависели от того, «кто встряхивает». Поэтому процесс встряхивания механизировали — стали получать пену с помощью механических мешалок. Стандартизация способа сводилась к тому, что использовался определенный тип мешалки (например, размельчитель тканей), а процесс вспенивания длился определенное время.

Встряхиванием можно получить пену со средним диаметром пузырьков порядка десятых долей миллиметра, весьма полидисперсную. С помощью механических мешалок удавалось получать более мелкодисперсную и однородную по структуре пену. Кратность пен зависела от природы ПАВ, но обычно не превышала 15—20.

1.2.2. Барботаж

Более современным можно считать способ получения пены пропусканием газа через слой пенообразующей жидкости, получивший название барботаж («пробулькивание»). Обычно газ продувают через мелкоячеистую сетку или пористый (керамический, стеклянный) фильтр, погруженные в жидкость. Воздух, выходящий из пор фильтра, разбивается на отдельные пузырьки, которые, всплывая на поверхность, образуют пену. Продолжая подавать воздух, можно получить столб пены значительной высоты. Сверху пена разрушается и тем быстрее, чем менее прочные пленки дает данная пенообразующая композиция. При определенной скорости подачи воздуха образуется столб динамической пены, который сверху разрушается с той же скоростью, с какой растет снизу. По высоте этого столба судят о «пенообразующих свойствах» данной жидкости [14].

Барботаж довольно распространен в химической технологии. В противоположность предыдущим способам он позволяет исследовать параметры получающихся пен в зависимости от параметров устройства (размер пор фильтра, высота слоя пенообразующей жидкости, диаметр аппарата и т. п.) и технологических параметров процесса (природа и скорость подачи газа, концентрация и температура раствора и т. п.). Имеется значительное число работ, в которых исследуется процесс барботирования газа в жидкости в различных технологических устройствах.

Барботаж позволяет получать достаточно однородные пены низкой кратности. Используя фильтры различной степени пористости, можно получать пены разной дисперсности. От других способов барботаж выгодно отличается также небольшими энергетическими затратами на получение пены, что делает его предпочтительным при создании различных промышленных пеногенераторов. К недостаткам способа можно отнести сравнительно невысокую производительность (с единицы рабочей поверхности аппарата) и трудность регулирования кратности и дисперсности получаемых пен.

1.2.3. Сеточные пеногенераторы

Некоторой модификацией барботажки можно считать способ получения пены выдуванием на сетках. Мелкоячеистая сетка орошается (например, с помощью форсунки) пенообразующим раствором. Образующаяся на сетке тонкая пленка жидкости выдувается набегающим потоком воздуха в виде пузырьков пены. Этот способ позволяет быстро получать большие объемы пены. Он широко используется в пожарных пеногенераторах. Хотя есть публикации, в которых исследуется работа сеточных пеногенераторов [15—17], процесс получения пен на сетках изучен существенно меньше, чем собственно барботаж. Способ позволяет получать в основном крупнодисперсные пены с размером пузырьков до нескольких миллиметров. Кратность пен, получаемых на сеточных пеногенераторах, достигает нескольких тысяч.

1.2.4. Смесительные пеногенераторы

В последние годы все большее распространение получают смесительные пеногенераторы, в которых пена получается путем интенсивного перемешивания пенообразующей жидкости с газом. От примитивных устройств, описанных в п. 1.2.1, смесительные генераторы отличаются тем, что диспергирование газа в жидкости осуществляется в них не механическим путем, а в специальных гидродинамических смесителях.

На рис. 1.2, а приведена принципиальная схема лабораторного смесительного пеногенератора. Пено-

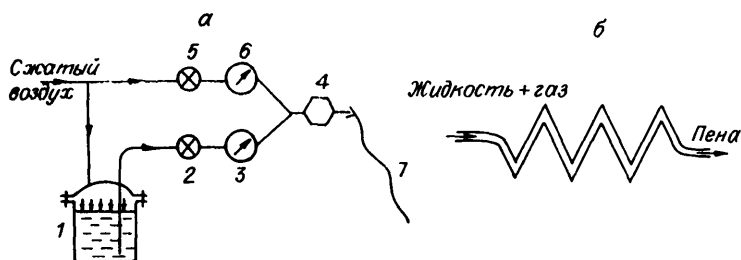


Рис. 1.2. Лабораторный смесительный пеногенератор.

а — пневмогидравлическая схема; б — гидродинамический диспергатор «змейка».

образующий раствор выдавливается сжатым воздухом из герметичной емкости 1, регулируется вентилем 2 и через расходомер 3 поступает в гидродинамический смеситель 4. Сюда же подается сжатый воздух, расход которого регулируется вентилем 5 и измеряется расходомером 6. Характерной особенностью смесительного пеногенератора является необходимость в пеноформирующем шланге 7 после смесителя. В шланге крайне неоднородная газожидкостная смесь, образовавшаяся в смесителе, превращается в мелкодисперсную пену. В качестве смесителей (диспергаторов) используются различные устройства — наборы сеток, всевозможные засыпки, перфорированные трубы и пр. На рис. 1.2, б показан гидродинамический смеситель, выполненный в виде «змейки». Воздух в таком смесителе диспергируется в результате ударов газожидкостной смеси о стенки на крутых изгибах «змейки».

Большим преимуществом смесительных пеногенераторов является возможность регулировать кратность получаемой пены, изменяя соотношение компонентов, поступающих в смеситель. Генератор имеет достаточно широкий диапазон устойчивой работы, в пределах которого кратность получаемой пены в точности соответствует объемному соотношению исходных компонентов.

В некоторых пределах удастся изменить и дисперсность получаемых пен. Установлено [8], что дисперсность пены зависит от режима работы пеногенератора. Если сохранять соотношение расходов компонентов, соответствующее определенной кратности, а их суммарный расход увеличивать, кратность сохраняется, а дисперсность растет. Наоборот, сохраняя расход воздуха неизменным и меняя расход жидкости, можно получить пены разной кратности, но примерно одной и той же дисперсности. К сожалению, диапазон изменения дисперсности смесительных пен невелик. Его можно несколько расширить, профилируя пеноформирующий канал [18].

Отмеченные выше особенности смесительного пеногенератора делают его весьма удобным в лабораторной практике. Простота и надежность устройства, легкость регулирования параметров получаемой пены и практически любая производительность позволяют использовать эти пеногенераторы также для различных техно-

логических целей. Смесительные пеногенераторы применяют для получения теплоизоляционных пенопластов, при утеплении дражных полигонов замерзающей водовоздушной пеной. В последнее время эти пеногенераторы находят все большее применение в пожаротушении.

Публикаций по исследованию работы смесительных пеногенераторов очень мало. Несколько вариантов смесительных пеногенераторов, на которые получены авторские свидетельства [18—20], представляют собой скорее эмпирические находки, чем результат глубоких исследований.

1.3. СТРУКТУРА ПЕН

Пузырьки газа, диспергированного в жидкости, могут быть различной формы — от сферической до многогранной с почти плоскими гранями. По форме газовых пузырьков Манегольд [1, с. 11] делил пены на шаровые и полиэдрические. Под шаровыми пенами понималась дисперсия сферических пузырьков в жидкости, когда пузырьки обособлены и могут свободно перемещаться (например, всплывать на поверхность). Поллиэдрические пены, по Манегольду, состоят из газовых пузырьков, имеющих форму многогранников (полиэдров), разделенных тонкими жидкими пленками. Область между шаровыми и полиэдрическими пенами занимают пены, которые Манегольд называл «ненастоящими полиэдрическими» или «ячеистыми». Каких-либо критериев, позволяющих отличить «настоящую» полиэдрическую пену от «ненастоящей», автор не приводит.

Мы также будем делить пены на шаровые (сферические), ячеистые и полиэдрические, сохраняя терминологию Манегольда, но дадим этим названиям несколько другой и более определенный смысл.

Когда газовые пузырьки в жидкости не соприкасаются, они могут свободно перемещаться независимо друг от друга и, в частности, всплывать на поверхность. Газожидкостная смесь приобретает качественно новые свойства, когда газовые пузырьки приходят в соприкосновение, образуя плотную упаковку в жидкости. Для продолжительного существования именно такой среды необходимо присутствие в жидкости

ПАВ, стабилизирующих межпузырьковые жидкие перегородки. Такую систему мы и будем называть пеной. К такому пониманию сегодня склоняются многие авторы. Так, например, в учебнике [21, с. 429] читаем: «Если в жидкости свободно распределены пузырьки газа, то это еще не пена, а только обычная эмульсия газа в жидкости». Газожидкостную эмульсию можно рассматривать лишь как «исходное сырье» для пен. Действительно, после того как все газовые пузырьки всплывут, на поверхности жидкости образуется слой пены (если, разумеется, жидкость пенящаяся). Если же жидкость не в состоянии образовывать устойчивые пленки, то пузырьки газа, всплывая на поверхность, тотчас разрушаются и пена не образуется.

Из такого понимания пены вытекают два важных следствия:

1. В пене должны проявляться качественно новые «коллективные» эффекты, не свойственные другим газожидкостным системам.

2. Пена должна обладать определенной более или менее устойчивой структурой.

1.3.1. Сферические пены

Дисперсия строго сферических (недеформированных) пузырьков в жидкости становится пеной, как только пузырьки соприкоснутся. Требуется лишь одно уточнение: каждый член «коллектива» полностью теряет свою индивидуальную подвижность лишь в том случае, когда он общается со всеми своими соседями. Поэтому шаровой (сферической) пеной мы назовем дисперсию плотноупакованных сферических газовых пузырьков в жидкости. Это определение не налагает каких-либо ограничений на размеры пузырьков, т. е. шаровая пена может быть как монодисперсной, так и полидисперсной.

Для монодисперсной шаровой структуры геометрия предлагает несколько вариантов плотной упаковки. Наиболее плотными являются кубическая гранецентрированная и гексагональная упаковки, в которых каждый сферический пузырек имеет 12 соседей. Газосодержание такой системы около 74 %, что соответствует кратности 3,86. Очевидно, любая газожидкостная смесь с газосодержанием ниже 74 % будет в лучшем

случае представлять собою эмульсию газовых пузырьков в жидкости и под определение пены не подпадает. Поэтому кратность $K \approx 4$ будем считать нижней границей существования пен.

Между плотноупакованными равновеликими сферическими пузырьками имеются зазоры, заполняя которые сферическими пузырьками меньшего размера, можно получить пену большей кратности. Теоретически, заполняя зазоры между пузырьками все меньшими и меньшими сферическими пузырьками, можно получить шаровую пену как угодно большой кратности. Но практически получить шаровую пену с кратностью более 20 не удастся. Дело в том, что с ростом кратности минимальный размер пузырьков быстро убывает. Ниже приведены расчетные данные для сферических пен, состоящих из пузырьков разных фракций. Пузырьки каждой следующей фракции занимают зазоры между пузырьками более крупных фракций.

Число фракций пузырьков в пене	1	2	3	4	5	6	7
Относительное количество наименьших пузырьков	1	5	10	160	560	360	1060
Относительный диаметр наименьшего пузырька	1,0	0,225	0,153	0,071	0,035	0,025	0,022
Кратность сферической пены	3,86	4,79	5,70	7,56	8,77	9,11	9,91

Видно, что с ростом количества фракций кратность шаровой пены растет небыстро. Так, например, кратность пены, состоящей из 7 фракций последовательно уменьшающихся пузырьков, всего 9,91, тогда как наименьшие пузырьки при этом имеют диаметр в 50 раз (и объем соответственно в 125 000 раз!) меньше, чем пузырьки первой фракции.

Заметим, что с ростом кратности сферической пены растет и ее полидисперсность. В 1.1.1. уже говорилось, что распределение пузырьков по размерам в реальных пенах не подчиняется какой-либо определенной закономерности, поэтому трудно найти количественный критерий для оценки такого параметра пены, как полидисперсность. В ряде случаев и нет необходимости знать конкретную функцию распределения пузырьков по размерам, тем более что полидисперсность как макроскопическая характеристика статистического ан-

самбля может реализоваться множеством различных функций распределения. Во многих случаях вполне удовлетворительной мерой полидисперсности шаровой пены может служить ее кратность. Другими словами, будем считать равнополидисперсными шаровые пены с любым распределением пузырьков по размерам, если эти пены имеют одну и ту же кратность. Степень полидисперсности шаровой пены будем численно характеризовать величиной ее кратности.

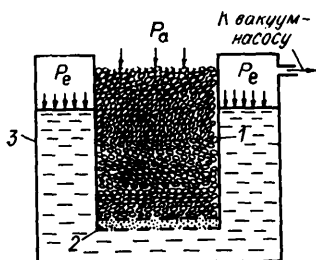
1.3.2. Ячеистые пены

Если повышать кратность шаровой пены, пузырьки деформируются и пена становится ячеистой. Повысить кратность пены можно двумя путями: либо увеличивая объемную долю газа в пене, либо уменьшая количество жидкости.

Увеличить объемную долю газовой фазы в пене можно, например, снижая внешнее давление. При этом объем дисперсионной среды практически не изменяется, а объем каждого газового пузырька растет. Пузырькам становится «тесно», они сминаются — пена превращается в ячеистую. Заметим, что при увеличении кратности пены этим способом ее объем возрастает (за счет расширения газовой фазы). Повышая внешнее давление, можно осуществить и обратный переход — ячеистой пены в шаровую. На этом принципе основан один из способов разрушения пен [22].

Вторая возможность превратить шаровую пену в ячеистую заключается в увеличении кратности путем уменьшения объема жидкости в пене. Практически это можно сделать, например, откачивая из пены жидкость через пористый фильтр. На рис. 1.3 схематически представлено устройство для реализации этого способа. Сосуд 1, дном которого является пористый фильтр 2, заключен в герметичный объем 3, соединенный с вакуум-насосом. Сосуд 1 наполняется пеной, на свободной поверхности которой поддерживается атмосферное давление $P_e = P_a$. Сосуд 3 заполнен пенообразующим раствором, который через поры фильтра сообщается с жидкостью в пене. Если внешнее давление P_e в объеме 3 уменьшить, это давление передастся жидкости в сосуде 3, а затем по капиллярам фильтра — и жидкости, заключенной в пене. При

Рис. 1.3. Схема устройства для увеличения кратности пены откачкой из нее жидкости.



этом газовые пузырьки деформируются, вытесняя избыток жидкости из пены в сосуд 3, а капиллярное разрежение и кратность пены возрастут. Если исходная пена была шаровой, она станет ячеистой.

В экспериментах авторов работы [23] для увеличения кратности пены использовался способ, представляющий комбинацию из двух предыдущих. Пена помещалась в замкнутый сосуд и со всех сторон находилась в контакте с пористыми стенками сосуда. При откачке кратность пены возрастала не только за счет уменьшения объема жидкости, но и за счет расширения газовых пузырьков, заполняющих объем, занятый ранее жидкостью. При этом объем пены оставался неизменным.

Принципиально возможен еще один механизм превращения шаровой пены в ячеистую — без изменения внешних условий и количества газа и жидкости в пене. Этот переход происходит спонтанно при изменении полидисперсности пены в процессе старения. Поясним это на примере.

Допустим, шаровая пена состоит из пузырьков двух фракций. Тогда ее кратность равна 4,79 (см. выше). Если в результате диффузионного переноса весь газ из меньших пузырьков перейдет в большие, пена станет монодисперсной. Газ, первоначально содержащийся в мелких пузырьках, согласно зависимости (1.9), находился под большим давлением, чем в более крупных пузырьках. Поэтому, когда этот газ перешел из меньших пузырьков в большие, его объем увеличился. Несложный расчет показывает, что за этот счет кратность пены в нашем случае возрастет до 4,81. Но кратность шаровой монодисперсной пены не может быть больше 3,86. Следовательно, пена стала ячеистой.

Такой механизм работает в реальных пенах, но обнаружить его экспериментально нелегко по двум причинам: 1) диффузионный перенос газа между пузырьками в сферической пене весьма затруднен; 2) эффект

(«сплющивание» сферических пузырьков) в результате работы этого механизма неумовимо мал.

Пузырьки ячеистой пены имеют сложную форму. Для характеристики дисперсности пен используют понятие «э к в и в а л е н т н о г о п у з ы р ь к а», под которым понимается сферический пузырек, объем которого равен объему реального пенного пузырька. Если все пузырьки пены заменить их эквивалентными пузырьками (сохранив их взаимное расположение), получим «э к в и в а л е н т н у ю п е н у».

Минимальная кратность — характеристика полидисперсности ячеистых пен. Полидисперсность пены наряду с кратностью и дисперсностью является одной из важнейших структурных характеристик, определяющих процессы переноса в пенах, их реологические особенности и другие физические свойства. Однако до настоящего времени эта характеристика при постановке исследований не регистрировалась и не анализировалась. Более того, отсутствует даже количественный критерий полидисперсности пен. Существующие оценки полидисперсности дисперсных материалов (см., например [24, с. 10]) либо неприменимы (из-за отсутствия определенной функции распределения пенных пузырьков по размерам), либо непригодны для практического использования.

При повышении кратности пены (например, путем «отсасывания» из нее жидкости) пузырьки деформируются, сминаются. При этом функция распределения пузырьков по размерам не изменяется. Если, наоборот, в ячеистую пену «закачивать» жидкость, кратность будет убывать, а пузырьки будут стремиться к сферической форме. Минимальная кратность, которой можно при этом достигнуть, — это кратность шаровой пены с тем же распределением пузырьков по размерам. Такую пену мы называли «эквивалентной пеной». Таким образом, м и н и м а л ь н а я к р а т н о с т ь, которую может иметь пена, — это кратность эквивалентной пены. Но в 1.3.1 было показано, что между кратностью шаровой пены и ее полидисперсностью существует определенная корреляция, которой в ряде случаев достаточно, чтобы характеризовать полидисперсность шаровой пены ее кратностью. Поскольку полидисперсность ячеистой пены и ее эквивалентной пены одна и та же, минимальная кратность $K_{\min}$ любой пены может

служить количественной характеристикой степени ее полидисперсности. Полидисперсность реальных пен, получаемых описанными выше способами, такова, что их минимальная кратность обычно $K_{\min} = 10-15$ и практически не бывает более 20 [3, с. 11].

1.3.3. Полиэдрические пены

Если в устройстве, изображенном на рис. 1.3, продолжать снижать давление P_e , в пене будет оставаться все меньше жидкости, капиллярное разрежение будет расти, а газовые пузырьки будут все больше приобретать многогранную форму — ячеистая пена будет превращаться в полиэдрическую.

Сразу оговоримся, что строго полиэдрической реальная пена быть не может. Пенные пузырьки не могут иметь строго многогранную форму с заостренными ребрами и углами ни при каких конечных капиллярных разрежениях. Это следует из формулы Лапласа и тем более верно, что имеется физическое ограничение на величину капиллярного разрежения (см. конец 1.3.1). Тем не менее форма пенных пузырьков может быть весьма близкой к полиэдрической.

Полиэдрическая пленочная структура. Произвольная полиэдрическая структура состоит из полых полиэдров всевозможной формы и размеров и разделяющих их плоскопараллельных пленок. Если пленки жидкие, они могут испытывать лишь растягивающие усилия. Это накладывает на полиэдрическую пленочную структуру ограничение: все полиэдры должны быть выпуклыми. Дальнейшие ограничения на реальную полиэдрическую структуру, состоящую из жидких пленок, рассмотрел Плато [25]. Им были получены два правила, которым должна удовлетворять жидкопленочная структура: 1) в одном ребре должны сходиться три и только три грани (пленки), образующие двухгранные углы по 120° ; 2) в одном узле должно сходиться четыре и только четыре ребра, расположенные под равными углами ($109^\circ 28' 16''$) друг к другу. Эти правила получены из общих термодинамических соображений и в реальных жидких пленочных структурах достаточно строго выполняются. Все остальные конфигурации из жидких пленок оказываются неустойчивыми. (Строгое выполнение обоих правил Пла-

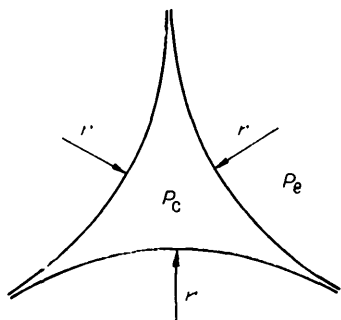


Рис. 1.4. Поперечное сечение пенного канала — «треугольник Плато».

то в полидисперсных пенах необходимо приводит к некоторому искривлению пенных пленок.)

Ребра реальной жидкопленочной структуры представляют собой кана-

лы-капилляры («каналы Плато») с поперечным сечением в форме треугольника с вогнутыми внутрь сторонами (рис. 1.4) (в дальнейшем «треугольник Плато»), а узлы — это полости между четырьмя пузырьками, имеющие форму тетраэдра с вогнутыми гранями.

Модель полиэдрической пены. Реальные пены имеют весьма сложную нерегулярную структуру, строгое математическое описание которой затруднительно. Для анализа процессов в пенах пользуются различными идеализированными моделями пенной структуры. Одно время пену представляли как совокупность сферических пузырьков в жидкости. Эта модель уступила место пленочной модели, которая представляла пену состоящей из большого числа беспорядочно ориентированных жидких пленок. В настоящее время для анализа различных процессов в пенах используется полиэдрическая модель пенной структуры. Эта модель предполагает, что структура пен удовлетворяет следующим требованиям: а) выполняются оба правила Плато; б) газовые пузырьки имеют форму полиэдров с «затупленными» ребрами и вершинами; в) полиэдрические пузырьки разделены тонкими плоскопараллельными жидкими пленками; г) на стыке трех пленок существуют каналы (капилляры) с постоянным по длине сечением в форме треугольника Плато.

Кроме того, при полиэдрической модели предполагается, что удовлетворяется соотношение

$$\delta \ll r \ll r_0, \quad (1.10)$$

где r — радиус кривизны боковых стенок каналов; δ — толщина пленок, r_0 — характерный линейный размер газовых пузырьков. Это может быть, например,

радиус сферического пузырька, эквивалентного среднему пенному пузырьку.

Из соображений симметрии следует, что пузырьки монодисперсной полиэдрической структуры должны иметь форму правильного многогранника. Но ни один из пяти правильных многогранников не образует структуру, удовлетворяющую правилам Плато. Наиболее близкой для этого формой является пентагональный додекаэдр [26]. Угол между гранями додекаэдра $116^\circ 36'$ (а не 120° , как требует первое правило Плато). Поэтому при плотной укладке пентагондодекаэдров 3 % пространства остается незаполненным. Шварц [27] показал, что при строгом выполнении обоих правил Плато на каждую ячейку приходится в среднем 6,98 грани, 11,95 ребра и 5,97 вершины. Кротов [28] заметил, что этим соотношениям лучше всего удовлетворять «компактный» четырнадцатигранник. Эксперимент подтверждает этот вывод: среднее число граней реальной монодисперсной пены в эксперименте [29] равнялось 13,7. Модель компактного четырнадцатигранника довольно близка к модели пентагондодекаэдра, но последняя гораздо удобнее для теоретического анализа пен. Газовые пузырьки в форме пентагональных додекаэдров и есть последняя особенность полиэдрической модели пенной структуры.

Дисперсионная среда в полиэдрической модели распределена между пленками, каналами и узлами. Кротов [28] показал, что объемом жидкости, содержащейся в узлах полиэдрической структуры, можно пренебречь, а относительный вклад пленок и каналов в суммарный объем жидкости определяется соотношением

$$\xi \approx \delta r_0 / r^2. \quad (1.11)$$

Например, если в (1.11) подставить значения величин, характерных для реальных пен — $r_0 = 1$ мм, $r = 10$ мк и $\delta = 0,1$ мк, то $\xi = 1$, т. е. в пенных пленках содержится столько же жидкости, сколько и в каналах. Но гидравлическое сопротивление пенных пленок существенно больше, чем у каналов. Бикерман [2, с. 171] подсчитал, что при таких размерах δ , r и r_0 расход жидкости, протекающей по пленкам, составляет лишь 2,2 % от жидкости, текущей по каналам. Поэтому, пренебрегая течением жидкости по пленкам, полиэд-

рическую модель рассматривают как систему взаимосвязанных беспорядочно ориентированных каналов с поперечным сечением в форме треугольника Плато.

Анализ полиэдрической модели позволяет получить соотношения, связывающие основные структурные параметры с геометрическими размерами структурных элементов пены. Обозначив длину ребра додекаэдрической пенной ячейки буквой a , авторы работы [30] получили следующую зависимость:

$$K = \frac{7,66a^2}{10,5a\delta + 1,6r^2} + 1. \quad (1.12)$$

Учитывая, что для пентагондодекаэдра $a = 0,818r_0$, получаем

$$K = \frac{5,12r_0^2}{8,58r_0\delta + 1,6r^2} + 1. \quad (1.12a)$$

Пренебрегая объемом жидкости, содержащейся в пленках (что вряд ли допустимо — см. приведенный выше пример), авторы получили

$$K = 4,8 \frac{a^2}{r^2} + 1. \quad (1.13)$$

В [30] получена также зависимость, позволяющая оценить дисперсность полиэдрической пены по величине капиллярного разрежения в каналах

$$a = (0,46 \sqrt{K-1} - 1,8) \frac{\sigma}{\Delta P_c}. \quad (1.14)$$

Удельная межфазная поверхность в полиэдрической модели пены представляет собой суммарную поверхность пленок в единице объема пены. Очевидно, что эта величина равна отношению поверхности додекаэдра S_d к его объему V_d

$$\varepsilon = \frac{S_d}{V_d} = \frac{3}{r_0} \approx 6D, \quad (1.15)$$

где r_0 — радиус эквивалентного пузырька.

Ниже приведены характерные структурные параметры для двух пен: мелкодисперсной низкократной ($K=15$) и крупнодисперсной высокократной ($K=500$),

полученные с помощью зависимостей полиэдрической модели пенной структуры.

Кратность	15	500
Диаметр эквивалентного пузырька, см	0,01	1,0
Дисперсность, см ⁻¹	100	1
Удельная поверхность, см ⁻¹	600	6
Количество пузырьков в 1 см ³ пены	191 000	1,9
Толщина пленок, см	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Суммарная длина каналов в 1 см ³ пены, см	$8,6 \cdot 10^3$	8,6
Радиус кривизны поверхности канала, см	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
Сечение канала, см ²	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Доля жидкости в пленках	0,4	0,6
Объем одного пузырька, см ³	$5,2 \cdot 10^{-7}$	0,52
Капиллярное разрежение, дн/см ²	0,0	562

Критерий полиэдричности. Полиэдрическая модель широко используется многими исследователями для анализа различных процессов, протекающих в пенах. Критерий пригодности этой модели для описания реальных пен Кротов [28] определил неравенством

$$r \ll r_0. \quad (1.16)$$

Соотношение (1.16), безусловно, справедливо, но слишком общо и малоприспособно для практических целей. Это приводит к тому, что в некоторых случаях полиэдрическая модель используется там, где она заведомо непригодна.

Уже отмечалось, что строго полиэдрической пена быть не может. Очевидно, критерий пригодности полиэдрической модели для решения различных задач будет разным. При описании процесса течения жидкости в пенах критерий полиэдричности должен отражать требование, чтобы пенную структуру можно было считать каналовой. В полиэдрической модели, когда объемом жидкости в узлах пренебрегают, структуру пены можно всегда считать каналовой: неравенство (1.15) равносильно утверждению, что длина канала намного больше его поперечного размера. Но в реальных пенах пренебрегать узлами нельзя. Например, в шаровой пене нет еще ни каналов, ни пленок, а вся жидкость находится в узлах структуры. С ростом кратности пузырьки все больше приобретают полиэдрическую форму и начинают формироваться каналы треугольного се-

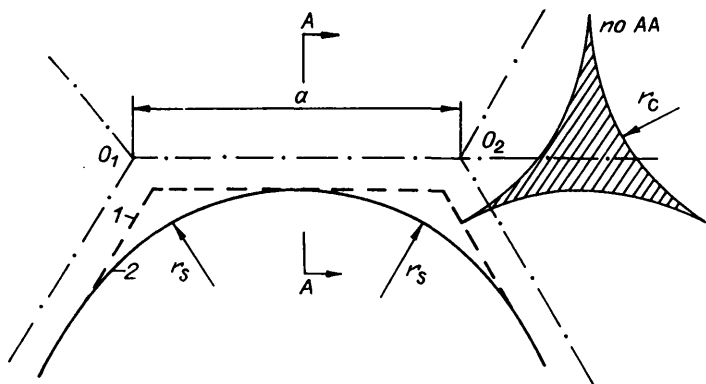


Рис. 1.5. Форма газового пузырька на стыке с пенным каналом. 1 — по полиэдрической модели; 2 — по ячеистой модели.

чения. Каждый канал соединяет два узла. Кривизна боковых поверхностей канала и мениска в узлах зависит от капиллярного давления ΔP и определяется из уравнения Лапласа (1.8)¹⁾

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (1.17)$$

Для цилиндрической боковой поверхности канала один из радиусов, например, $r_2 = \infty$, а радиус $r_1 = r_c$. Из (1.17) находим, что

$$r_c = \frac{\sigma}{\Delta P}. \quad (1.18)$$

Мениск в узле имеет сферическую кривизну²⁾, для которой $r_1 = r_2 = r_s$. Подставляя эти значения в (1.17), находим, что радиус кривизны сферического мениска в узле пенной структуры

$$r_s = 2\sigma/\Delta P. \quad (1.19)$$

Из сравнения (1.18) и (1.19) следует, что $r_c = r_s/2$. Так как к одному ребру додекаэдра длиной a (рис. 1.5)

¹⁾ Кривизна межфазных границ в пенах отрицательна. Чтобы не оперировать в дальнейшем отрицательными радиусами кривизны, в уравнении (1.8) мы опустили «минус».

²⁾ Сферическая поверхность в вершине мениска плавно переходит в цилиндрическую поверхность трех смежных каналов. Поэтому поверхность узлового мениска можно называть «сферической» лишь условно.

примыкают два сферических мениска, то пока $a < 2r_s$, мениски смыкаются и ни о каких каналах говорить нельзя. Чтобы длина канала по меньшей мере в 5—6 раз превосходила r_c , необходимо «раздвинуть» мениски еще на $2,5-3 r_s$. Таким образом, соотношение

$$a > 5r_s \quad (1.20)$$

можно считать той границей, на которой пена начинает приобретать каналовую структуру. При выполнении этого условия r_s уже почти равен $2r_c$. Поэтому соотношение (1.20) равносильно условию

$$a > 10r_c \text{ или } r_c < 0,1a. \quad (1.20a)$$

Эти соотношения и определяют критерий полиэдричности для описания процессов течения жидкости в пенах.

Расчеты показывают, что в монодисперсных пенах соотношение (1.20) выполняется лишь при кратностях $K \geq 170$. Для полидисперсных пен эта граница еще выше. Так, например, для пен со средней полидисперсностью, соответствующей минимальной кратности 13, пены можно считать полиэдрическими лишь при кратностях более 600 [32].

1.3.4. Модель ячеистой пены

Пены, не удовлетворяющие условию полиэдричности (1.20), следует считать ячеистыми. Это значит, что все соотношения, полученные ранее на основе анализа полиэдрической модели, требуют уточнения с учетом особенностей новой модели — модели ячеистой пены.

От полиэдрической модели ячеистая модель отличается тем, что газовые пузырьки в этой модели имеют скорее форму «смятых» шариков, чем «затупленных» полиэдров, причем эта форма меняется от сферической до почти полиэдрической в зависимости от капиллярного разрежения. Если давление в жидкости равно внешнему давлению (капиллярное разрежение равно нулю), пена шаровая — сферические пузырьки плотно упакованы в дисперсионной среде. С уменьшением давления в жидкости (ростом капиллярного разрежения) пузырьки начинают «полиэдризироваться», но этот переход не резкий, как в полиэдрической модели, а постепенный. На рис. 1.5 схематически показан один газовый пу-

зырек в пене. Штрихпунктирной линией отмечен контур «жидкой» полиэдрической ячейки, содержащей газовый пузырек. Пунктиром показан контур пузырька согласно полиэдрической модели, а контурной линией — согласно ячеистой модели. Это различие определяет все остальные особенности ячеистой модели: 1) Сечение каналов, соединяющих узлы структуры, непостоянно по длине. Оно минимально в центре канала и расширяется к узлам. 2) Длина канала зависит от капиллярного разрежения. Она равна нулю для шаровой пены (при $\Delta P_c = 0$) и стремится к длине a полиэдра с ростом разрежения. 3) Размеры пленок, разделяющих газовые пузырьки, зависят от капиллярного разрежения. Площадь пленки равна нулю для шаровой пены и стремится к площади грани полиэдра с ростом капиллярного разрежения. Толщина пленок в первом приближении считается постоянной. 4) Линейные размеры узлов зависят от капиллярного разрежения и с ростом последнего убывают, стремясь к нулю.

Как и в полиэдрической модели, в ячеистой модели предполагается, что жидкая ячейка, содержащая пенный пузырек, имеет форму пентагонального додекаэдра, но с изменением капиллярного разрежения объем этой области меняется.

Приведем некоторые результаты анализа ячеистой модели пенной структуры.

Распределение жидкости между элементами структуры. В ячеистой, как и в полиэдрической модели, дисперсионная среда распределена между пленками, каналами и узлами, но в отличие от полиэдрической модели, в которой площадь каждой пленки остается неизменной и равной площади грани додекаэдра, площадь пленок в ячеистой модели существенно зависит от капиллярного разрежения. Если учесть это обстоятельство, то доля жидкости, содержащейся в пленках пен при кратностях, представляющих практический интерес, оказывается пренебрежимо малой. С ростом кратности доля жидкости в пленках растет, но даже на границе полиэдричности ($K \approx 170$) она не превышает 5 % [33].

Из диаграммы распределения жидкости между узлами, каналами и пленками в монодисперсной ячеистой пене (рис. 1.6) видно, что при малых и средних кратностях жидкость в пене сосредоточена в основном

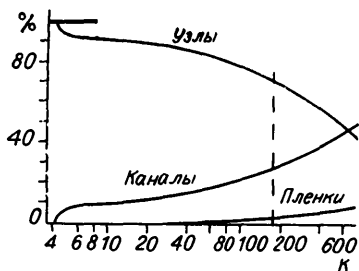


Рис. 1.6. Распределение жидкости между элементами пенной структуры в зависимости от кратности.

в узлах пенной структуры. На нижней границе полиэдричности (штриховая линия) в узлах содержится еще около 70 % всей жидкости. Лишь при кратности $K > 500$ объем жидкости, заключенной в каналах, начинает преобладать.

Связь кратности с геометрическими размерами структурных элементов пены. Форма деформированного газового пузырька в пене настолько сложна, что не поддается пока математическому анализу. Поперечное сечение канала меняется по его длине, поэтому единственным характерным структурным элементом при описании ячеистых пен является радиус сферической кривизны r_s узловых менисков. В работе [32] из рассмотрения упрощенной модели пенного пузырька получена зависимость его объема V_b от радиуса r_s . На рис. 1.7 эта зависимость представлена графически в безразмерных координатах (кривая 1). Ордината $V_b^* = V_b/V_0$ — отношение объема пузырька к объему V_0 исходного (сферического) пузырька, а абсцисса $r_s^* = r_s/r_0$ — безразмерный радиус сферической кривизны, где r_0 — радиус исходного пузырька.

По определению кратность пены

$$K = \frac{V_p}{V_p - V_b}, \quad (1.24)$$

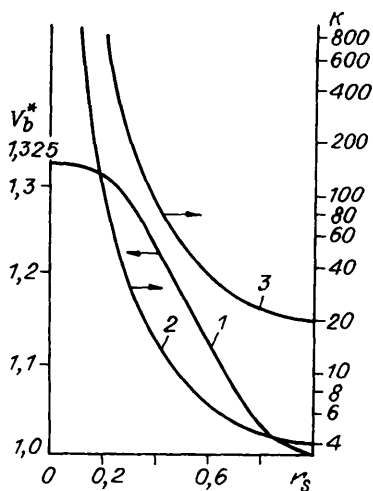


Рис. 1.7. Зависимость объема пузырька (1) и кратности (2, 3) от радиуса кривизны узлового мениска (2 — для монодисперсной пены; 3 — для полидисперсной пены).

где V_p — объем «жидкого» полиэдра, в который вписан газовый пузырек. Разделив числитель и знаменатель на объем исходного пузырька V_0 , получим

$$K = \frac{V_p/V_0}{V_p/V_0 - V_b/V_0} = \frac{\Phi_{\max}}{\Phi_{\max} - \Phi}, \quad (1.21a)$$

где $\Phi_{\max}$ — максимальное значение функции $\Phi = V_b^*(r_s^*)$, соответствующее значению $r_s^* = 0$, а Φ — текущее значение этой функции, меняющееся от $\Phi_{\max}$ до 1 (при $r_s^* = 1$).

Особенностью ячеистой модели является то, что в ней учитывается полидисперсность пены. Значение $\Phi_{\max}$ будет различным для пен разной степени полидисперсности. Для монодисперсных пен, если «жидкую» ячейку считать додекаэдром, максимальное значение функции $\Phi_{\max} = 1,325$ представляет собой отношение объема додекаэдра к объему вписанного в него сферического пузырька. С ростом полидисперсности диапазон изменения функции Φ сужается, а максимальное значение этой функции определяется зависимостью

$$\Phi_{\max} = \frac{K_{\min}}{K_{\min} - 1}. \quad (1.22)$$

На рис. 1.7 показаны зависимости кратности от параметра r_s^* для монодисперсной (кривая 2) и весьма полидисперсной пены (кривая 3) с полидисперсностью, соответствующей значению $K_{\min} = 20$.

Давление в сферическом пенном пузырьке радиуса r_0 определяется зависимостью (1.9), которую перепишем в виде

$$P_b = P_a + \frac{2\sigma}{r_0}, \quad (1.23)$$

учитывая, что давление жидкости для шаровых пен равно внешнему (атмосферному) давлению P_a . Для пузырька в ячеистой пене

$$P_b = P_c + \frac{2\sigma}{r_s}. \quad (1.24)$$

В пенах низкой и средней кратности давление в пузырьках меняется мало. Сравнивая (1.23) с (1.24), получаем

$$\Delta P_c = P_a - P_c = 2\sigma \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_0} \right) = 2\sigma r_0 \left(\frac{1}{r_s^*} - 1 \right). \quad (1.25)$$

Эта зависимость связывает дисперсность пены с капиллярным разрежением. Отсюда

$$r_0 = \frac{2A\sigma}{\Delta P_c}, \quad (1.26)$$

где параметр $A = 1/r_s^*$ — 1 зависит от кратности и степени полидисперсности пены.

Ячеистая модель вводит поправку и в зависимость (1.15) для удельной межфазной поверхности:

$$\varepsilon = \frac{3}{r_0} \cdot \frac{K-1}{K} = 6D \cdot \frac{K-1}{K}. \quad (1.27)$$

С ростом кратности зависимость (1.27) переходит в (1.15).

1.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕН

К физическим свойствам пен мы относим их механические и оптические свойства, теплопроводность и звукопоглощение, текучесть и предельное напряжение сдвига, теплостойкость, воздухопроницаемость и т. п. Пена обладает рядом уникальных физических свойств и характеризуется их необычной комбинацией, присущей лишь пенам. Все это делает изучение физических свойств пен важной и увлекательной областью научных исследований. Некоторое (весьма краткое) изложение результатов этих исследований содержится в монографиях Бикермапа [2] и Тихомирова [3]. Но к теме данной работы эти исследования прямого отношения не имеют. Поэтому мы остановимся лишь на одном физическом свойстве пен, в котором усматривается аналогия с гидродинамикой течения жидкости, на электропроводности пен. В последние годы работами нашими и других исследователей сделан существенный сдвиг в понимании этого процесса. К сожалению, результаты этих исследований не нашли должного отражения во втором издании монографии Тихомирова [3].

1.4.1. Электропроводность

Измерение электросопротивления многокомпонентной среды — простой и надежный способ получения различной информации об объекте исследования. В

измерении электропроводности пен видели прежде всего удобный способ определения одной из важнейших структурных характеристик — кратности пены. В монографии [1] Манегольд привел следующую зависимость для удельного электросопротивления пен:

$$\rho_{\Pi} = B\rho_{\text{ж}}K, \quad (1.28)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ — удельное электросопротивление дисперсионной среды. Коэффициент пропорциональности $B = 1,5$ получен из анализа пленочной модели с кубическими ячейками. Но уже эксперименты Кларка [34] показывали, что коэффициент B с ростом кратности растет. Велико было искушение считать B постоянным. Поэтому в 1973 г. Бикерман [2, с. 228], несколько изменив модель Манегольда, получил значение $B = 2,25$.

В 1977 г. появилась работа [35], в которой показана зависимость значения коэффициента B от структуры пены: для пленочной структуры $B = 1,5$, а для каналовой $B = 3,0$. Пленочная модель, использованная Бикерманом, при более аккуратном рассмотрении также дает значение $B = 1,5$ [36]. Почти одновременно появилась работа [37], авторы которой, рассмотрев пленочную модель с гексагональными ячейками, получили $B = 3,0$. В работе [38] отмечалось, что при этом не были учтены все токовые пути и более или менее удачное совпадение с экспериментальными результатами, полученными на высокочастотных (до $K = 900$) пенах, следует считать случайным.

В работе [35] крайние значения B получены для частной модели пенной ячейки — ромбододекаэдра. Вскоре появилась работа Лемлиха [39], в которой показано, что $B = 3,0$ для любой как угодно сложной каналовой структуры, а в работе [40] было, по существу, получено $B = 1,5$ для пентагондodeкаэдрической пленочной структуры.

Итак сегодня можно считать достоверно установленным, что значение коэффициента B , который мы называли «структурным коэффициентом электропроводности», зависит от структуры газожидкостной системы — для пленочной структуры (утолщений-каналов на стыке пленок нет) $B = 1,5$, а для каркаса из каналов (нет пленок) $B = 3,0$. В полиэдрической модели жидкость распределена между пленками и каналами и следует ожидать, что коэффициент B для пен будет иметь

промежуточные значения, зависящие от этого распределения. В работах [36, 41] получено интерполяционное выражение, дающее значение коэффициента B для полиэдрических пен в зависимости от доли жидкости α , содержащейся в пленках.

$$B = 3/(1 + \alpha). \quad (1.29)$$

Например, для случая, когда жидкость в пене равномерно распределена между пленками и каналами (см. пример к формуле (1.11)), $\alpha = 0,5$ и $B=2$. Эксперименты, проведенные на разных пенах [41, 42], давали значения B , близкие к двум, и α около 0,4. Из этого был сделан вывод, что структурный коэффициент электропроводности пен отражает распределение жидкости между пленками и каналами [40, 41].

Структура реальных пен ближе к ячеистой, чем к полиэдрической, а это делает сомнительным приведенный выше вывод. Действительно, в шаровой пене нет ни пленок, ни каналов, а коэффициент $B > 1$. В разд. 1.3.4 мы видели, что в пенах средней кратности жидкость сосредоточена в основном в узлах, а коэффициент B , как показывают эксперименты, близок к двум [42]. И вообще, если говорить о распределении жидкости в реальных пенах, с ростом кратности увеличивается доля жидкости в пленках и каналах (одновременно!) за счет жидкости в узлах.

Эксперименты по измерению электропроводности двухфазной среды с непроводящими включениями (стеклянными шариками) [43] показывают, что для монодисперсной плотной упаковки коэффициент $B \approx 1,5$. В таблице приведено несколько аналитических зависимостей разных авторов для электропроводности проводящих жидкостей с непроводящими включениями. K_e — это «электрическая кратность» [35] — отношение удельного электросопротивления смеси к удельному сопротивлению дисперсионной среды. Видно, что все зависимости при кратности $K \approx 4,0$, соответствующей монодисперсной шаровой пене, дают значения B , близкие к 1,5. Заметим также, что все приведенные формулы дают правильное значение $B = 1,0$ при $K = 1$, т. е. для собственно дисперсионной среды, но расходятся в оценке B с ростом кратности.

Таким образом, структурный коэффициент электропроводности близок к 1,5 как для пленочной полиэдри-

Формула	B ($K=3,86$)	Автор, литературный источник
$K_e = \frac{3K-1}{2}$	1,37	Максвелл [44, с. 435]
$K_e = \frac{2K^2}{K+1}$	1,59	Прагер [45]
$K_e = \frac{15K^2 + 2K - 1}{8(K+1)}$	1,53	Меридит и Тобиас [46]
$K_e = \frac{3K-1-0,2K\left(1-\frac{1}{K}\right)^{10/3}}{2-0,2K\left(1-\frac{1}{K}\right)^{10/3}}$	1,55	Нелидов [47]

ческой, так и для монодисперсной сферической структуры.

Гораздо сложнее понять, что происходит с коэффициентом B при росте кратности и полидисперсности пены. Было бы намного проще, если бы коэффициент B оставался постоянным (например, $B = 1,5$) для сферической плотной упаковки любой полидисперсности. Однако эксперименты [43] показывают, что это не так: с ростом полидисперсности шаровой упаковки коэффициент B растет. В работе [48], предположив, что коэффициент B в ячеистых пенах изменяется с деформацией по тому же закону, что и функция Φ , была получена зависимость K (K_e) для пен разной полидисперсности. На рис. 1.8 приведены две кривые, соответствующие пенам с $K_{\min}=4$ (кривая 1) и $K_{\min}=20$ (кривая 2).

Авторы [38] тщательно проанализировали экспериментальные результаты других исследователей и провели большой объем собственных измерений. На рис. 1.8 приведены экспериментальные результаты Кларка [34] (точки) и авторов работы [38] (крестики). Видно, что экспериментальные точки располагаются в основном между кривыми 1 и 2. В первом приближении для оценки кратности пен по их электропроводности можно пользоваться эмпирической зависимостью, аппроксимирующей экспериментальные результаты, представленные на рис. 1.8:

$$K = 0,65K_e^{0,9}. \quad (1.30)$$

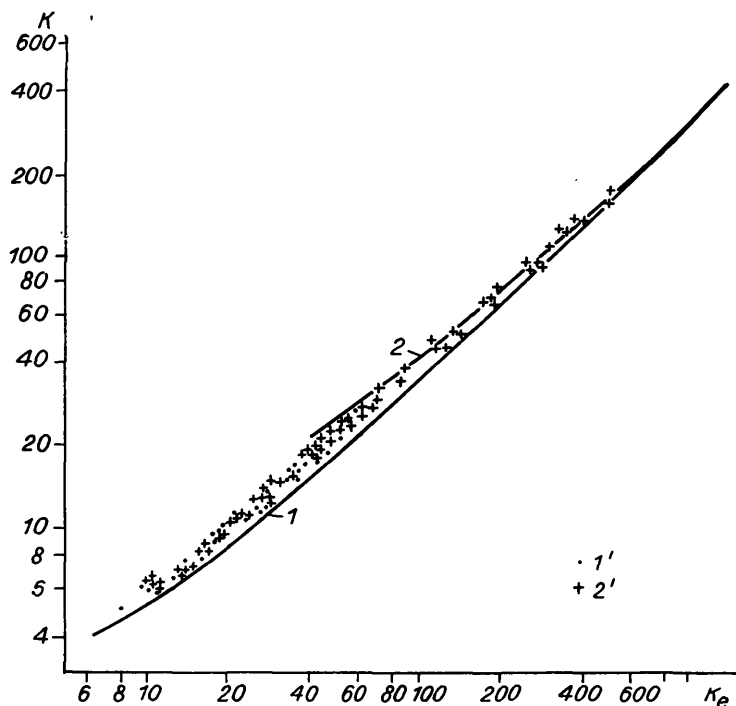


Рис. 1.8. Расчетные зависимости кратности пены от электрической кратности.

1 — для монодисперсной пены; 2 — для полидисперсной пены. Экспериментальные результаты: 1' — по данным [34]; 2' — по данным [38].

Зависимость (1.30) дает удовлетворительное согласие с экспериментом в области $6 < K < 200$.

1.5. НЕУСТОЙЧИВОСТЬ

Пены имеют чрезвычайно развитую межфазную поверхность и, следовательно, избыток свободной (поверхностной) энергии. Поэтому они термодинамически неустойчивы и начинают разрушаться в момент получения. Все процессы изменчивости пен идут в направлении уменьшения свободной энергии, т. е. к сокращению межфазной поверхности. Тем не менее есть пены, которые могут сохраняться значительное время. Известен классический опыт Дьюара, когда мыльный пузырек сохранялся (в специальных условиях) в те-

чение трех лет. В связи с этим Китченер [49] предлагал делить пены на «неустойчивые» (быстроразрушающиеся) и «метастабильные», в которых процесс разрушения протекает замедленно.

Изменчивость пен сводится по меньшей мере к четырем процессам: вытеканию жидкости из пленок в каналы, стеканию жидкости по каналам и истечению ее из пены, непрерывному укрупнению пенных пузырьков и разрушению пенного объема. Течению жидкости в пенах посвящены следующие главы. Здесь же мы кратко рассмотрим другие процессы изменчивости пен.

1.5.1. Вытекание жидкости из пленок

В момент получения пены в пленках, как правило, содержится некоторый избыток жидкости. Эта жидкость вытекает из центральной части пленки на периферию под действием сил тяжести и капиллярного всасывания. Последние силы, связанные с наличием в каналах капиллярного разрежения, существенно больше сил тяжести. Поэтому при анализе процесса истечения жидкости из пленок гравитационными силами пренебрегают. Не будем подробно рассматривать гидродинамику жидких пленок, так как это самостоятельная большая проблема, которой посвящено, пожалуй, больше исследований, чем собственно пенам (см., например, работы О. В. Воинова [50, 51]).

Исследованием жидких пленок занимались еще Ньютон, Плато, Гиббс, ряд основополагающих исследований по пленкам принадлежит Ребиндеру, Дерягину, Шелудко. Процесс вытекания жидкости и утопчения двухсторонних жидких пленок изучается и в настоящее время [52—56]. Имеется несколько фундаментальных монографий по пленкам, из которых можно рекомендовать монографию Майселса с соавторами [57] и одну из последних — монографию Круглякова и Ровина [58].

Есть еще одна причина, которая заставляет ограничить описание гидродинамики жидких пленок в данной работе: вытекание жидкости из пленок происходит намного быстрее, чем процессы стекания жидкости в пенах. Поэтому при анализе вытекания жидкости из пен предполагается, что пленки достигают квазиравновесной толщины до начала вытекания (см., например, [59]).

В первом приближении жидкие пленки можно рассматривать как жидкие прослойки толщиной δ между двумя круговыми плоскопараллельными твердыми дисками радиуса R . В 1886 г. Рейнольдс [60] показал, что скорость утончения такой пленки определяется зависимостью

$$\frac{d\delta}{d\tau} = -2F\delta^3/3\pi R^4\mu, \quad (1.31)$$

где μ — вязкость жидкости; F — сила, сжимающая пластинки; а τ — время. Интегрируя (1.31), получаем относительный объем жидкости, вытекшей за время τ :

$$\frac{V_\tau}{V_0} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + b\tau}}, \quad (1.32)$$

где V_0 — объем жидкости, содержавшейся в пленке в момент $\tau = 0$, $b = 2F\delta_0^2/3\pi R^4\mu = \text{const}$, а δ_0 — первоначальная толщина пленки. Для пенной пленки сила F может быть определена через разность между капиллярным давлением в пузырьке ($\Delta P_b = 2\sigma/r_0$) и расклинивающим давлением Π [61]:

$$F = \pi R^2 \left(\frac{2\sigma}{r_0} - \Pi \right). \quad (1.33)$$

Радиус пленки между двумя пузырьками с радиусом r_0 можно оценить по уравнению

$$R^2 = Fr_0/2\pi\sigma, \quad (1.34)$$

которое получается из (1.33), когда расклинивающее давление отсутствует.

Оценим время, необходимое для того, чтобы в пленке осталось, например, 0,1 первоначального объема жидкости ($V_\tau/V_0 = 0,9$) без учета расклинивающего давления. Из (1.34)

$$F = \frac{2\pi R^2\sigma}{r_0}. \quad (1.35)$$

Подставляя это выражение в (1.32) и разрешая его относительно τ , имеем

$$\tau = \frac{\left(\frac{V_0}{V_0 - V_\tau} \right)^2 - 1}{4\delta_0^2\sigma} \cdot 3R^2r_0\mu. \quad (1.36)$$

Подставляя в (1.36) размеры, характерные для реальных пен, $\delta_0 = 10^{-3}$ см, $\sigma = 30$ дн/см, $R = 0,05$ см, $r_0 = 0,1$ см и считая, что вязкость жидкости в пленке равна вязкости воды ($\mu = 10^{-2}$ дн·с/см²), находим, что 90 % жидкости вытечет из пленки всего за 6,2 с. Расклинивающее давление несколько задерживает вытекание жидкости из пленок, уменьшая F , но оно становится отличным от нуля лишь при значениях δ порядка 10^{-4} — 10^{-5} см [62], т. е. в самом конце процесса вытекания, когда пленки уже почти достигают своей равновесной толщины. Ограничимся этой оценкой.

1.5.2. Внутреннее разрушение в пенах

Наблюдая за пеной, можно заметить, что со временем пузырьки становятся крупнее, а число их убывает. Этот процесс происходит во всем пенном объеме, тогда как полный объем пены может при этом не меняться. В работе [63] такая структурная перестройка в пенах названа «внутренним разрушением».

Газовые пузырьки в пенах могут укрупняться двумя путями. Первый путь — это разрушение пленок, разделяющих соседние пузырьки. Этот процесс, аналогичный коалесценции (слиянию) капель эмульсии, называют коалесценцией пен. Но есть и другой путь укрупнения пузырьков. Согласно уравнению Лапласа (1.9) давление в пузырьке тем больше, чем меньше его радиус. Если по соседству оказываются два пузырька разного размера, то газ под действием перепада давления между ними диффундирует через разделяющую их пленку из меньшего пузырька в больший. В результате больший пузырек растет, а меньший убывает, пока не исчезнет вовсе. Этот механизм перераспределения дисперсной фазы работает практически только в пенах. Специального названия он не имеет. Некоторые авторы называют его (да и весь процесс внутреннего разрушения) тоже коалесценцией. Такая «обезличка» различных по своей природе процессов вряд ли целесообразна. Поэтому процесс укрупнения пенных пузырьков путем диффузионного переноса газа через разделяющие их пленки будем в дальнейшем называть коволюцией (от англ. volum — объем).

Вклад того или иного процесса (коалесценции и коволюции) в укрупнение пенных пузырьков изучался мало. Шварц, например, [64] установил, что в пенах одного из синтетических ПАВ разрушения межпузырьковых пленок (коалесценция) не происходит в течение первых 30 мин жизни пены. На фотографиях пены, которые делались специально для изучения процесса укрупнения пузырьков [34], видно, что в течение по меньшей мере 12 мин не разрушается ни одна пленка. Укрупнение пузырьков в течение этого времени происходит путем коволюции. С другой стороны, Паучек [65] наблюдал, что в пенах, полученных из низкоконцентрированных растворов лаурилсульфата натрия, коалесценция начинается практически в момент получения пены. Авторы [66] наблюдали за укрупнением пузырьков в динамических пенах, получавшихся из водных растворов различных ПАВ. Было установлено, что внутреннее разрушение в этих пенах происходит главным образом путем коволюции. Лишь для пен из растворов Тритон X-100, когда концентрация ПАВ была значительно ниже ККМ, наблюдалась коалесценция пенных пузырьков.

Суммируя сказанное, можно предположить, что чем менее прочные пленки образует данное ПАВ, тем больший вклад коалесценции во внутреннее разрушение пен, и, наоборот, внутреннее разрушение более устойчивых пен происходит главным образом путем коволюции. Скорость внутреннего разрушения в разных пенах различна. Было показано [67], что скорость укрупнения пузырьков в пене не зависит ни от кратности, ни от дисперсности пены, ни от каких-либо других структурных параметров. Эта скорость определяется свойствами пенообразующего раствора. Предполагалось, что внутреннее разрушение зависит от капиллярного разрежения и некоторые эксперименты, [30] вроде бы подтверждали наличие такой зависимости. Однако последние эксперименты тех же авторов [63] однозначно показали, что скорость внутреннего разрушения не зависит от капиллярного разрежения.

Коалесценция. Если процессу разрушения отдельных (изолированных) пленок посвящено заметное количество как теоретических, так и экспериментальных работ [3, с. 76], то разрушение пленок в объеме пены почти не исследовано. Вместе с тем условия существо-

вания пленки в пене существенно отличаются от условий «жизни» изолированных пленок. Во-первых, пленка в пене экранирована от окружающей среды и «ощущает» лишь ближайшее газовое соседство — среду в разделяемых ею газовых пузырьках. Во-вторых, пленка может обмениваться раствором, молекулами ПАВ с соседними пленками и каналами. Эти обстоятельства должны делать пленку в пене более устойчивой. С другой стороны, при разрушении какой-либо одной пленки должен проявляться «коллективный» эффект — может разрушиться некоторое число соседних пленок.

Глейм с соавторами [68] попытались проанализировать процесс коалесценции в малоустойчивых пенах. Основываясь на флуктуационном механизме разрыва пленок, достигших разрывной толщины, они получили зависимость для количества пузырьков, оставшихся в пене к моменту τ

$$N = \lambda \varphi(\tau) e^{-W/kT}, \quad (1.37)$$

где $\varphi(\tau)$ — неявная функция утончения пленок; W — энергия образования флуктуации; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, а $\lambda = \text{const}$. На основании проведенных авторами экспериментов был предложен следующий вид функции $\varphi(\tau)$:

$$\varphi(\tau) = \exp\left(\frac{k}{1 + (\tau/\tau_0)^n}\right), \quad (1.38)$$

где эмпирические константы τ_0 и n характеризуют кинетику коалесценции.

Заметим, что анализ процесса коалесценции привел авторов [68] к экспоненциальной зависимости для кинетики коалесценции, что согласуется с экспериментами на малоустойчивых пенах.

Коволоция. Гораздо лучше исследован процесс диффузионного переноса газа между пенными пузырьками — коволюция пен. Первые количественные исследования коволюции были проведены Кларком и Блекманом [69]. Прямым микрофотографированием пены с последующей статистической обработкой фотографий было показано, что изменение удельной поверхности пены ε во времени τ неплохо описывается зависимостью

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-k\tau}, \quad (1.39)$$

где ε_0 — удельная поверхность пены в момент $\tau = 0$,
а $k = \text{const.}$

Анализируя процесс диффузионного переноса газа между пузырьками, Де Вриз [70] получил зависимость для изменения радиуса одиночного пузырька R во времени τ :

$$R_0^2 - R^2 = k\tau, \quad (1.40)$$

где R_0 — радиус этого пузырька в момент $\tau = 0$,
а $k = \text{const.}$

Воспользовавшись этой зависимостью и функцией распределения пузырьков по размерам (1.7) Де Вриза, авторы [71] нашли, что удельная поверхность в пене должна изменяться со временем согласно зависимости

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + k\tau}. \quad (1.41)$$

Экспериментальное определение функции $\varepsilon(\tau)$ показало, что эта зависимость неплохо выполняется. Если учесть, что в знаменателе (1.41) стоит первых два члена разложения в ряд функции $e^{k\tau} = 1 + k\tau + \dots$, то это, по существу, та же экспоненциальная зависимость (1.39), которая была экспериментально установлена Кларком и Блекманом. Экспоненциальную зависимость для $\varepsilon(\tau)$ получили также авторы [72], исследовавшие изменение удельной межфазной поверхности по светопропусканию пен. Правда, авторы обнаружили, что эта зависимость выполняется лишь для достаточно обезвоженных пен.

Таким образом, можно считать достоверно установленным, что изменение удельной межфазной поверхности вследствие коволюции подчиняется экспоненциальной зависимости (1.39). Можно показать [36], что из этого следует экспоненциальная зависимость и для изменения среднего диаметра пузырьков в пене

$$d = d_0 e^{\frac{\kappa\tau}{2}}, \quad (1.42)$$

и для объема жидкости, остающейся в пене к моменту τ [73]

$$V = V_0 e^{-\kappa\tau}, \quad (1.42a)$$

где $\kappa/2 = k$.

Зависимости (1.39) и (1.42) могут быть получены из предположения, что скорость исчезновения межпузырьковых пленок вследствие коволюции пропорциональна их числу n [73]:

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n, \quad (1.43)$$

где коэффициент пропорциональности λ характеризует вероятность исчезновения одной пленки. Тот факт, что коэффициент k в показателе степени экспоненты (1.39) со временем не меняется, означает, что скорость изменения удельной межфазной поверхности не зависит от кратности и дисперсности пены. Но с изменением кратности и дисперсности изменяются линейные размеры и толщина пленок. Из приведенных выше рассуждений следует, что вероятность исчезновения пенных пленок не зависит от их размеров. Этот факт вызывал удивление еще у Де Вриза. Чтобы объяснить его, приходится сделать предположение, что скорость коволюции не зависит (или слабо зависит) от коэффициента диффузии газа в дисперсионной среде, а определяется в основном скоростью растворения газа на одной стороне пленки и скоростью дегазации с другой.

Как ни парадоксальным кажется это предположение Де Вриза, оно получает некоторые экспериментальные подтверждения. Справедливость такого предположения подтверждается тем, что удельная поверхность в пене уменьшается тем быстрее, чем выше растворимость диспергированного газа [34, 34]. Например, коэффициенты диффузии азота и углекислого газа в жидкости почти одинаковы, но углекислый газ растворяется в 55 раз лучше, чем азот. Эксперименты показывают [74], что пивная пена, полученная с азотом, вчетверо устойчивее, чем такая же пена с углекислым газом.

1.5.3. Разрушение пенного объема

Наряду с внутренним разрушением происходит и «внешнее разрушение» — разрушение пен по объему. Хотя имеет место и диффузионный перенос газа из поверхностных пузырьков в атмосферу, основную роль в разрушении пенного объема играет разрушение отдельных пленок. Обычно это разрушение начинается с

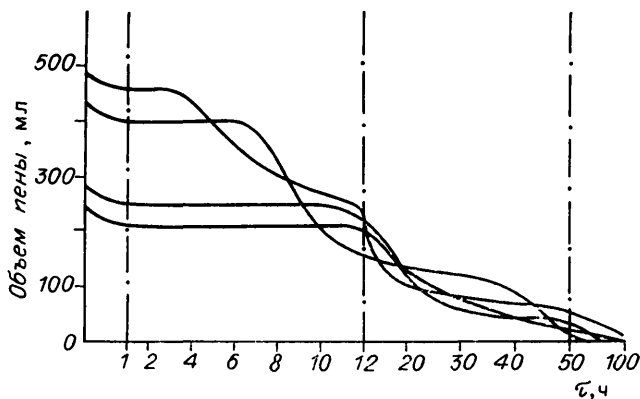


Рис. 1.9. Экспериментальные кривые разрушения пенного объема по данным [66].

поверхности — пена «оседает». Манегольд отмечал [1, с. 76; 75], что разрушение пенного объема может происходить во времени линейно, логарифмически или ступенчато. Достаточно устойчивые пены в течение нескольких минут после получения могут и вовсе не разрушаться по объему, тогда как объемное разрушение нестабильных пен начинается практически в момент получения. На рис. 1.9, взятом из работы [66], приведены для примера кривые разрушения пен, полученных из водных растворов различных смесей лаурилсульфатов натрия с лауриловым спиртом.

Очевидно, что разрушение пенного объема в большей степени, чем какой-либо другой процесс в пенах, подвержен влиянию внешних факторов. Скорость объемного разрушения пен зависит от влажности и подвижности окружающего воздуха, запыленности, температуры и даже состава окружающей среды [77]. Кругляков с болгарскими коллегами провели интересное исследование по оценке влияния капиллярного разрежения на разрушение отдельных пленок и пенного столба в целом [23, 78, 79]. Было установлено, что с увеличением капиллярного разрежения как отдельные пленки, так и пена в целом разрушаются быстрее. При некотором (критическом) разрежении, зависящем от состава пены, пенный объем мгновенно (лавинообразно) разрушался почти полностью.

Заманчиво установить связь между внутренним и внешним разрушением пен. Наличие такой связи казалось очевидным [64]. В работе [5] отмечается даже определенная корреляция между процессом укрупнения пузырьков и разрушением пенного объема. Недавно Кругляков с соавторами [63] предприняли попытку проанализировать возможный характер такой связи и обнаружить ее экспериментально. Был рассмотрен случай спокойного (послойного) разрушения пенного объема. Рассмотрение привело к линейной зависимости уменьшения высоты пенного столба Δh от изменения среднего линейного размера пенного пузырька Δa (a — ребро додекаэдра)

$$\Delta h \approx -6\Delta a, \quad (1.44)$$

Эксперимент показал, что линейная зависимость (1.44) на протяжении всей жизни пены наблюдается лишь для относительно устойчивых пен при небольших капиллярных разрежениях (далеких от критических). В остальных случаях линейная зависимость наблюдалась лишь на начальной стадии разрушения (или не наблюдалась вовсе), а затем прерывалась лавинообразным разрушением пенного объема. Авторы пришли к выводу, что при достижении критической дисперсности и (или) критического разрежения изменяется механизм разрушения пенного объема.

Заметим, что для внутреннего разрушения пен характерна экспоненциальная зависимость (1.42). Если верна зависимость (1.44), то и пенный объем должен разрушаться экспоненциально. Такой характер разрушения показывают лишь малоустойчивые быстро-разрушающиеся пены. С другой стороны, как отмечалось выше (см. разд. 1.5.2), Кругляков с соавторами установили, что внутреннее разрушение от капиллярного разрежения не зависит, тогда как наружное разрушение очень чувствительно к величине капиллярного разрежения. Это делает существование какой-либо однозначной связи между обоими процессами сомнительным.

СИНЕРЕЗИС ПЕН. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТЫ

2.1. РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В начале XX в. интерес к пенам был чисто утилитарным. Кондитеров интересовали условия, при которых из яичного белка можно получить пышный и устойчивый крем. Пивовары заметили, что пиво тем вкуснее, чем оно лучше пенится. Качество моющих средств (мыльных растворов) также находилось в прямой зависимости от их способности давать обильную пену. Для оценки качества пенящихся продуктов и исследовали получаемые из них пены. Пенящиеся растворы оценивали по двум параметрам — «вспениваемости», которая характеризовалась объемом пены, получаемой из раствора определенным способом, и «устойчивости» или скорости разрушения образовавшейся пены. Эту «устойчивость» различные авторы называли по-разному: «жизнеспособность пены», «сохранность пенного слоя», «пенная сила» и т. д. Полный произвол царил и в выборе параметров, характеризующих это свойство пен. В подавляющем большинстве случаев «устойчивость» пен оценивалась по скорости вытекания из них жидкости. Блом [74, с. 254] объясняет это тем, что разрушение пенного объема происходит нерегулярно и неравномерно. Это вызывает определенные трудности при оценке скорости разрушения пен по объему, тогда как объем и скорость вытекания жидкости из пен можно измерять просто и надежно с помощью простых средств.

В 1914 г. Штипель предложил прибор и методику для стандартизации процесса измерения вытекания жидкости из пен. Прибор представлял собой стеклянный сосуд, состоящий из двух колб, соединенных градуированной трубкой (рис. 2.1). В сосуд заливали 100 см³ пенящейся жидкости, которую встряхивали в течение 30 с, после чего сосуд устанавливали вертикально, как показано на рисунке. Через три минуты определялся объем жидкости x (см³), вытекшей из пены. Объем жидкости (100 — x) см³, оставшейся в пене, характеризовал «пенное число» исследуемого раствора. Прибор Штипеля позволял получать пены не-

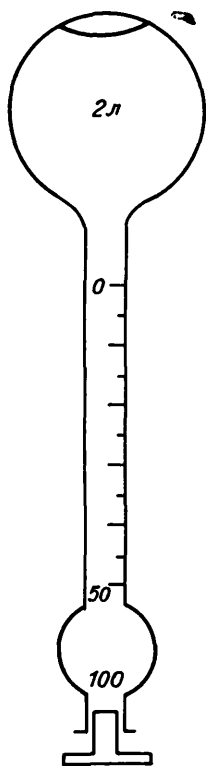


Рис. 2.1. Сосуд Штипеля для измерения вытекания жидкости из пен.

высокой кратности — не более 20. Одно время этот прибор широко использовался в Германии.

Различные задачи требовали получения различных пен и разного подхода к методике измерений на пенах. Для получения пен большей кратности Кузин [81] пропускал газ в пенящуюся жидкость через пористый фильтр. Было опробовано несколько фильтров разной пористости при разных скоростях подачи газа. Измерялась скорость вытекания жидкости из пен. Результаты были плохо воспроизводимы и менялись от прибора к прибору. Удалось установить лишь, что устойчивость полученной пены (способность удерживать жидкость) тем выше, чем мельче поры фильтра, тогда как кратность получаемых пен от этого зависит гораздо меньше.

Вспенить яичный белок удавалось лишь с помощью механических смесителей (взбивалок). Как правило, изучался процесс вытекания из белковой пены. Было установлено, например, что скорость вытекания прямо пропорциональна удельному весу пены [82]. Ирена Байлей [83] исследовала влияние различных факторов на свойства белковой пены. Полученной во взбивалке пеной заполнялся сосуд известного объема V . По весу пены W определялась «вспенивающая сила» яичного белка:

$$F = \left(\frac{1,04V}{W} \cdot 100 \right) - 100$$

($1,04 \text{ г/см}^3$ — плотность яичного белка). Затем сосуд с пеной выдерживался в течение часа и по объему вытекшей жидкости l определялся «процент стекания»

$$L = \frac{1,04l}{W} \cdot 100.$$

Рис. 2.2. Результаты измерений «вспенивающей силы» (F) и «процента стекания» (L) по данным [83].

На рис. 2.2 приведены зависимости F и L от времени вспенивания. Кривые 1, 1' и 2, 2' соответствуют разным смесителям.

Аналогично оценивалось влияние кислотности среды, замерзания-оттаивания белка и т. п.

Для изучения поверхностных свойств пенящихся (мыльных) растворов Престон и Ричардсон [84] использовали аппарат, предложенный несколько ранее Прайсом. Аппарат представлял собой термостатированный колоколообразный сосуд C (рис. 2.3), оборудованный

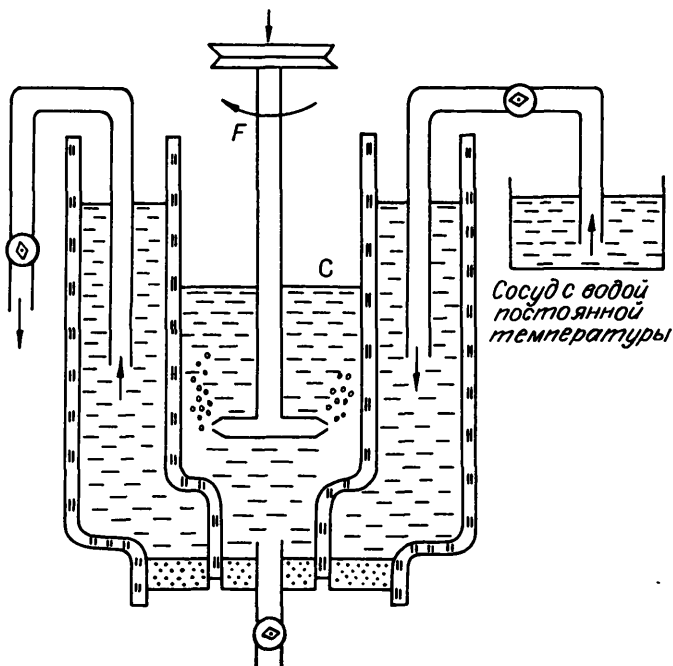
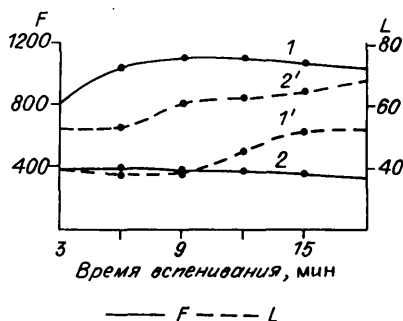


Рис. 2.3. Аппарат Прайса для определения «пенящей силы» мыльных растворов.

мешалкой F. К полюму штоку мешалки была приварена стеклянная трубочка, концы которой сплющены до плоских щелей. Воздух проходил по полой оси и под действием центробежных сил вытекал через щели горизонтальных лопастей мешалки. В аппарат заливалось 100 см³ мыльного раствора и интенсивно перемешивалось в течение двух минут. Затем мешалка останавливалась, и через минуту жидкость, вытекающую из пены, переливали в градуированный сосуд. Процент раствора, оставшегося в пене, характеризовал «пенящую силу» раствора. Результаты экспериментов, проведенных на разных образцах, позволили сделать вывод, что помимо поверхностного натяжения и поверхностной вязкости на «пенящую силу» мыльных растворов влияют еще и какие-то другие неизвестные факторы.

Каждое новое исследование приносило новые сюрпризы. Было установлено, например, что с увеличением выдержки приготовленного раствора его пенообразующие свойства ухудшаются [85]. Дальнейшие исследования показали [86], что это ухудшение пенообразующих свойств тем больше, чем в большем сосуде раствор хранился. Кроме того, было установлено, что после встряхивания раствора его пенообразующие свойства возрастают. Если первый эффект нашел какое-то объяснение (взаимодействие раствора с воздухом), то второй так и остался загадкой.

При оценке качества пива Хелм и Ричардт [87] получали пену «естественным путем», т. е. свободным падением пива с некоторой высоты в сосуд. «Жизнеспособность пены» оценивали процентом жидкости, остающейся в пене через 2 и 10 мин.

Для определения устойчивости пивной пены Блом [74] пропускал углекислый газ через пористый фильтр, погруженный в пиво. Было установлено, что для воспроизводимости результатов необходимо строго выдерживать температуру как пива, так и пены. С интервалом в одну минуту жидкость, вытекающая из пены, отделялась, а оставшаяся пена взвешивалась. Анализируя полученные результаты, автор установил, что процесс вытекания жидкости из пивной пены подчиняется логарифмическому закону:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}, \quad (2.1)$$

где τ — время от начала измерения; a — количество

пены (в граммах) в момент $\tau = 0$, а x — количество жидкости, вытекшей из пены к моменту τ .

Параметр k оставался почти неизменным во времени. Величину $1000k$ автор назвал «пенным числом». Устойчивость пены, характеризующую качество пива, предлагалось оценивать временем вытекания из пены половины содержавшейся в ней жидкости. Оказалось, что качественное пиво дает пену с периодом полувыведения не менее 90 с.

2.2. КИНЕТИКА ВЫТЕКАНИЯ ЖИДКОСТИ ИЗ ПЕН

2.2.1. Экспоненциальное вытекание

До тех пор, пока в объеме жидкости, вытекшей из пены, усматривали лишь меру устойчивости пен, исследователи не проявляли особого интереса к кинетике самого процесса вытекания. Лишь иногда, как побочный результат, получались зависимости, аналогичные (2.1). Эти зависимости представлялись в виде [88]

$$V = V_0 e^{-k\tau}, \quad (2.2)$$

где V_0 — объем жидкости в пене в момент $\tau = 0$; V — объем жидкости, остающейся в пене к моменту τ . Легко видеть, что, по существу, это та же зависимость (2.1). Экспоненциальная зависимость в течение всей жизни пены отмечалась на пивной пене [88], на вспененном вине [89], лаурилсульфокислоте [90], т. е. на нестойких быстроразрушающихся пенах. В других случаях экспоненциальная зависимость была не такой четкой. Например, авторы [91] установили, что экспоненциальная (логарифмическая) зависимость на пивной пене, полученной с углекислым газом, выполняется в течение 90 % времени существования пены. Но на такой же пене, полученной с воздухом, логарифмическая зависимость удовлетворялась лишь до 50 % разрушения пены, после чего показатель экспоненты заметно возрастал, а пена, полученная из 0,2 %-ного раствора альбумина, и вовсе не подчинялась логарифмической зависимости.

Авторы [92] провели проверку экспоненциальной зависимости на целом ряде пен, полученных вспениванием различных растворов углекислым газом. На мно-

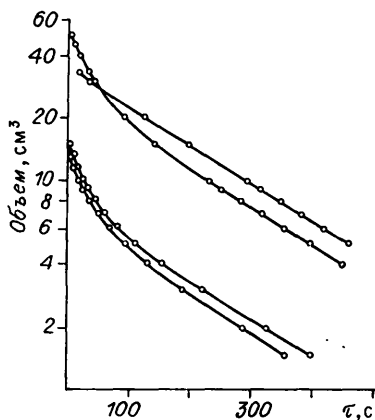


Рис. 2.4. Кривые вытекания жидкости из пен [90].

гих веществах наблюдались отклонения от экспоненциальной зависимости, особенно в начале и в конце процесса, а для яичного альбумина экспоненциальная зависимость выполнялась лишь на небольшом участке кривой вытекания.

На рис. 2.4 приведены характерные кривые вытекания жидкости из пен, полученных из 0,1 %-ного раствора аэрозоля ОТ [90]. Пена получалась барботажом воздуха через пористый фильтр с размером пор 20—30 мкм. Местоположение и протяженность линейного участка кривой, соответствующего экспоненциальной зависимости, изменялись с изменением скорости подачи газа в аппарат. Приведенные экспериментальные результаты настолько разнообразны, что не поддавались какому-либо обобщению. Да и необходимости в таком обобщении в то время не ощущалось. Лишь в 1969 г. Сидней Росс [93] попытался провести аналогию между экспоненциальной зависимостью для вытекания жидкости из пен и другими природными процессами, подчиняющимися той же закономерности.

2.2.2 Кривые вытекания жидкости из пен

Из результатов, приведенных в разд. 2.2.1, можно заключить, что достаточно строгой экспоненциальной зависимости подчинялись по существу лишь нестойкие быстроразрушающиеся пены. Все прочие пены не подчинялись этой зависимости, и лишь пристрастный взгляд некоторых исследователей отыскивал на кривой кинетики вытекания «прямолинейный участок», соответствующий экспоненте.

Впоследствии делались многократные попытки описать синерезис пен различными уравнениями [94]. Убе-

дившись, что весь процесс вытекания не удастся описать единой формулой, Бикерман [95, с. 103] разбил кривую вытекания на три участка, описав их различными эмпирическими зависимостями: начальная стадия — $V = V_0(1 - e^{-kt})$, средняя часть кривой — $V = V_0 - 1/kt$ и заключительная стадия — $1/(V_0 - V)^2 - 1/V_0^2 = 2kt$.

В конце 30-х годов произошла некоторая перемена в подходе исследователей к изучению процесса вытекания жидкости из пен. И первыми, кто обратил внимание на этот процесс как предмет самостоятельных исследований, были наши соотечественники Арбузов и Гребенщиков [96]. По аналогии с отделением жидкости в гелях («синерезис геля») они назвали процесс вытекания жидкости из пен «синерезисом пен». С помощью оригинального прибора они провели основательные исследования этого процесса и впервые попытались дать физическую интерпретацию основных его особенностей.

От предыдущих устройств аппарат Арбузова и Гребенщикова отличался тем, что совмещал в себе функции устройств для получения и исследования пен. Он представлял собой цилиндр А (рис. 2.5), переходящий внизу в конус и заканчивающийся градуированной трубкой В. Водоструйным насосом в сосуде А создавалось некоторое разрежение. Пенообразующий раствор из градуированной бюретки Д равномерно (по каплям) поступал на фильтр воронки С и, превращаясь в пену, заполнял сосуд А. После заполнения сосуда пеной открывался воздушный кран Е и

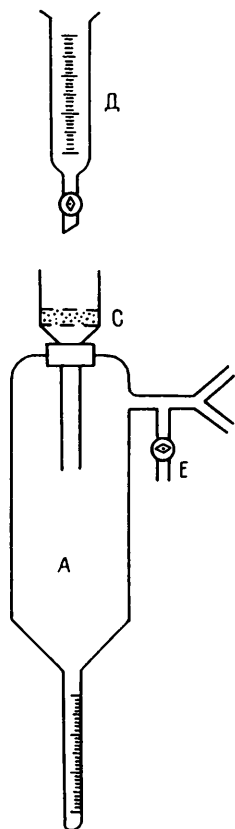


Рис. 2.5. Аппарат Арбузова и Гребенщикова [96] для изучения синерезиса пен.

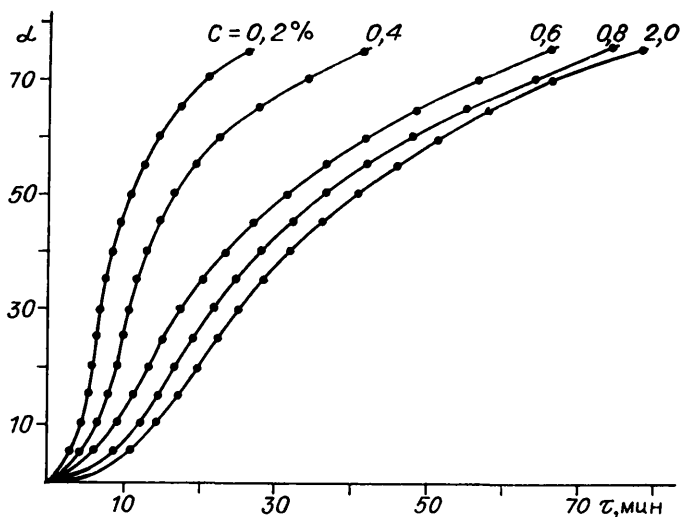


Рис. 2.6. Кривые вытекания жидкости из сапониновых пен [96].

синерезис пены протекал при атмосферном давлении. Во время работы весь прибор находился в термостате. Жидкость, вытекающая из пены, поступала в градуированную трубку В, и объем ее регистрировался по времени.

К особенностям (и достоинствам) работы следует отнести то, что в качестве пенообразующего раствора были выбраны водные растворы сапона — ПАВ, дающего весьма устойчивую пену. Это позволило авторам получить хорошо воспроизводимые результаты и выявить все основные особенности синерезиса пен. Исследовался синерезис пен в широком диапазоне изменения концентрации сапона — от 0,2 до 2 %. На рис. 2.6 представлены экспериментальные кривые, полученные в работе [96]. По оси ординат отложена «степень синерезиса пены» α (в процентах) в зависимости от времени τ . Все кривые имеют характерную форму: вначале скорость синерезиса возрастает, затем на кривой вытекания появляется точка перегиба, в которой скорость вытекания максимальна, после чего скорость вытекания монотонно падает. Следует обратить внимание на то, что первая экспериментальная точка на всех кривых соответствует $\alpha = 5\%$ и снималась через 1—

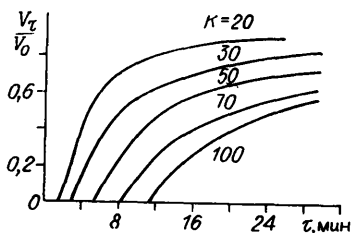
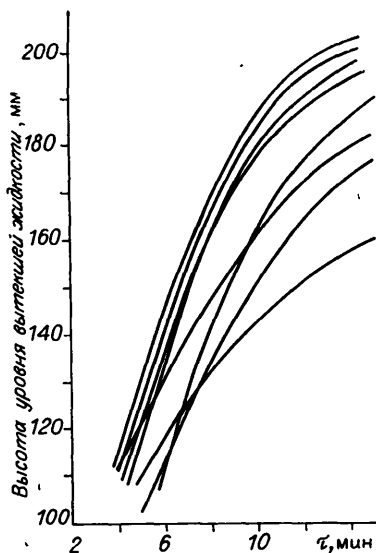


Рис. 2.8. Кривые вытекания жидкости из пен разной кратности.

Рис. 2.7. Кривые вытекания жидкости из пен, полученных из различных растворов сульфатов натрия [97].

10 мин после получения пены. Тем не менее авторы сочли необходимым продлить экспериментальные кривые в начало координат, считая, по-видимому, что вытекание начинается мгновенно.

Впоследствии кривые вытекания жидкости из различных пен получали многие исследователи. Основные особенности процесса, установленные Арбузовым и Гребенчиковым, сохранялись, но были подмечены и другие детали. На рис. 2.7 приведены кривые вытекания жидкости из пен, полученных из водных растворов сульфатов натрия [97]. Видно, что кривые не стремятся в начало координат, т. е. вытекание жидкости начинается с некоторым запаздыванием. Исследуя пены из растворов сульфатного мыла, Элконин [98] обратил внимание на то, что при снижении температуры пенообразующего раствора вытекание жидкости из пен начинается лишь через 3—4 мин после получения. Другие эксперименты [68, 99, 100] давали кривые, исходящие из начала координат. На таких кривых, как правило, отсутствовал участок с нарастающей скоростью вытекания — скорость была максимальной в начале вытекания и затем монотонно падала [101].

В экспериментах, описанных в работе [4], обнаружилось, что с ростом кратности кривые вытекания

сдвигаются вправо. На рис. 2.8 приведены кривые вытекания из пен различной кратности. Если при кратности 20 и 30 кривые проявляют еще все особенности, характерные для кривых Арбузова и Гребенщикова (кроме времени начала вытекания, которое в наших экспериментах не равно нулю), то кривая вытекания из пены с кратностью 100 целиком описывается экспоненциальной зависимостью.

2.2.3. Четыре стадии (периода) синерезиса пен

Все предыдущие исследования синерезиса пен сводились в основном к наблюдению слоя жидкости, накапливающейся под пеной на дно сосуда. В 1978 г. было предложено [4] исследовать вытекание жидкости из «подвешенного пенного столба»: наполненный пеной цилиндр переворачивали вверх дном, устанавливали вертикально, и объем жидкости, стекающей с нижней (свободной) поверхности, регистрировали по времени (рис. 2.9). Такая методика имеет определенные преимущества перед традиционной. В частности, таким путем удается четко зафиксировать момент начала вытекания по времени падения первой капли. Появилась возможность исследовать этот параметр в зависимости от различных факторов.

Типичная кривая вытекания жидкости из пен, полученная по методу «подвешенного пенного столба», приведена на рис. 2.10. По оси ординат отложено отношение объема жидкости V_{τ} , вытекшей из пены к моменту τ , к объему жидкости V_0 , содержащейся в пене в момент получения. Ход кривой такой же, как в экспериментах Арбузова и Гребенщикова [96], но от момента получения пены ($\tau = 0$) до начала вытекания проходит некоторое время.

Под «синерезисом пен» Арбузов и Гребенщиков понимали собственно вытекание жидкости из пены. Целесообразно расширить это понятие, включив в него все процессы перераспределения жидкости в пене от момента ее образования до начала вытекания из нее жидкости. Тогда весь процесс синерезиса пены можно разбить на четыре периода (стадии), соответствующие четырем участкам кривой вытекания. Эти стадии синерезиса пен мы называли периодом накопления (τ_n),

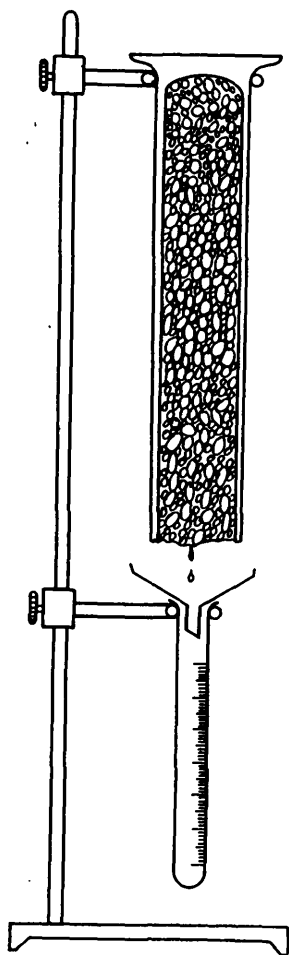


Рис. 2.9. Устройство для исследования вытекания жидкости из «подвешенного пенного столба».

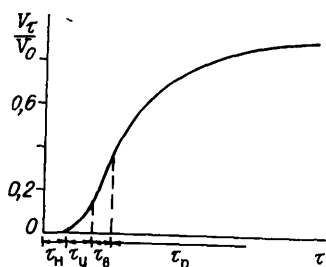


Рис. 2.10. Кривая вытекания жидкости из «подвешенного пенного столба».

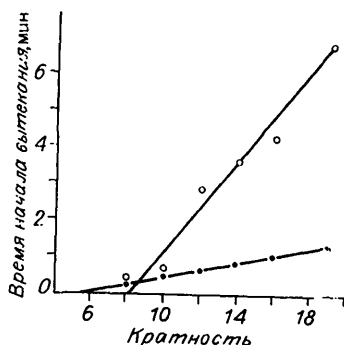


Рис. 2.11. Зависимость времени начала вытекания от кратности [103].

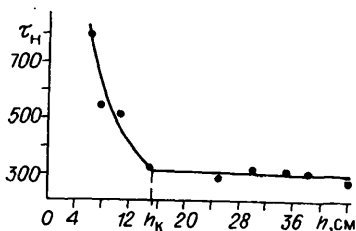


Рис. 2.12. Зависимость времени начала вытекания (с) от высоты пенного столба.

периодом ускорения (τ_y), периодом вытекания (τ_b) и периодом разрушения (τ_p).

Период накопления — это время от момента получения пены до начала вытекания из нее жидкости.

Оказалось, что этот параметр, который ранее не исследовался, несет в себе много ценной информации и может быть использован для оценки влияния на синерезис пен различных факторов. Еще Арбузов [102] заметил, что при концентрациях сапонины более 0,8 % в растворах с добавкой соляной кислоты время накопления первых 0,5 мл раствора резко увеличивается. Причину этого он видел в химическом взаимодействии кислоты с пенообразователем и в «изменении прочности жидких пленок».

На симпозиуме в сентябре 1975 г. Корри привел экспериментальные зависимости времени начала вытекания от кратности для двух растворов синтетических ПАВ [103] (рис. 2.11). Видно, что уже при кратностях, превышающих 6—8, время накопления в некоторых случаях отлично от нуля. С ростом кратности время накопления растет линейно. Эти результаты дали автору основание разделить все пены на две группы, которые он назвал «полностью вспененными жидкостями» ($\tau_n > 0$) и «частично вспененными жидкостями», в которых вытекание начинается немедленно после получения пены. Наличие конечного времени, в течение которого жидкость из пены не вытекает, автор объясняет наличием некоторой критической толщины пленок (возможно, разной для разной дисперсности), при которой начинается вытекание.

Зависимость $\tau_n(K)$, близкую к линейной, дали и наши измерения на пенах из 2 %-го раствора сульфанола в интервале кратностей от 15 до 70 [36]. Кроме того, нами была исследована также зависимость времени начала вытекания от геометрии пенного объема. От диаметра пенного столба τ_n зависит слабо: при увеличении диаметра столба более чем в три раза (от 60 до 195 мм) время τ_n уменьшилось всего на 2 мин (с 7 до 5 мин) [8]. Наиболее интересной оказалась зависимость времени накопления от высоты пенного столба [4]. Эта зависимость представлена на рис. 2.12. При больших высотах это время очень слабо зависит от высоты пенного столба, но когда высота становится меньше некоторой критической h_k , время накопления начинает быстро расти. Очевидно, что в точке $h = h_k$ меняется механизм вытекания жидкости из пены.

Время накопления растет с ростом вязкости пенообразующего раствора, дисперсности пены (при не-

изменной кратности), различно для разных пенообразующих композиций и тем больше, чем более устойчивой оказывается полученная пена.

Период ускорения. В течение некоторого времени от начала вытекания жидкости из пены это вытекание идет с нарастающей скоростью ¹⁾. Этот период мы называли «периодом ускорения» (τ_y). Эта стадия синерезиса пен, пожалуй, наименее изучена. До сих пор нет удовлетворительного объяснения существования и особенностей стадии ускорения. Анализируя известные экспериментальные факты, можно отметить несколько особенностей этого периода.

а) Период ускорения как-то связан с длительностью периода накопления: чем больше τ_n , тем короче период ускорения, тем резче и быстрее нарастает скорость вытекания.

б) Период ускорения, как правило, отсутствует, когда вытекание начинается в момент получения пены.

в) С уменьшением высоты столба ниже критической точки период ускорения постепенно исчезает.

Арбузов и Гребенщиков [96], впервые обнаружившие существование периода ускорения, объясняли его тем, что в первые минуты после получения пена наиболее интенсивно разрушается на поверхности. Жидкость, высвобождающаяся при этом из разрушившихся пленок, достигает нижнего сечения не сразу. Поэтому в течение некоторого времени скорость вытекания нарастает.

Авторы [99] считают, что ускорение синерезиса происходит в том случае, когда в начальный момент жидкость в пенном столбе распределена неравномерно или даже имеет «обратное распределение» (вверху больше, чем внизу). В частности, наличие стадии ускорения на кривых Арбузова и Гребенщикова, по мнению этих авторов, объясняется тем, что пена в экспериментах [96] заполняла сосуд сверху и, следовательно, была наиболее влажной именно вверху пенного столба.

В работе [4] наличие на кривой вытекания участка ускорения связывается с внутренним разрушением пен. В начальный период жизни пены этот процесс протекает так интенсивно, что жидкость, освобождаю-

¹⁾ Здесь и далее под скоростью вытекания понимается объемная скорость, т. е. объем жидкости, вытекающей из пены за единицу времени.

щаяся в процессе уменьшения межфазной поверхности, не успевает стекать и пенные каналы уширяются. В результате стекание жидкости по каналам идет с нарастающей скоростью. В разд. 3.4.2 дано другое объяснение, которое кажется более правильным.

Период вытекания. В конце периода ускорения скорость синерезиса достигает максимального значения и в течение некоторого времени, названного нами «периодом вытекания», остается примерно постоянной. Величина этой скорости численно равна тангенсу угла наклона кривой вытекания на стадии вытекания и может быть записана так

$$U_{\max} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV_{\tau}}{d\tau} \right)_{\max}. \quad (2.3)$$

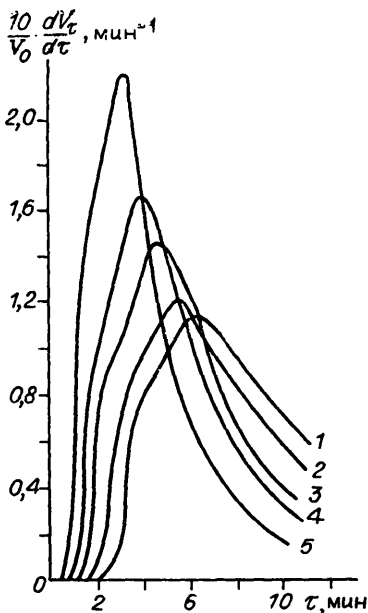
Было показано [8], что величина максимальной относительной скорости вытекания практически не зависит ни от кратности, ни от геометрии пенного объема. Из структурных параметров на величину $U_{\max}$ влияет лишь дисперсность: чем мельче пузырьки пены, тем меньше максимальная скорость. Кроме того, эта величина зависит от параметров состава пены. Например, при увеличении концентрации сапона в пенообразующем растворе с 0,4 до 2,0 % в экспериментах, описанных в [96], максимум скорости возрастал в пять раз.

Длительность периода вытекания может быть разной. В экспериментах [96] максимальная скорость сохранялась примерно постоянной в течение вытекания из пены 20 % жидкости (в интервале $\alpha = 20-40$ %). Измерения автора [104] давали более узкие максимумы. В действительности на кривой вытекания есть единственная точка перегиба, в которой скорость максимальна. На рис. 2.13 приведены кривые изменения скорости синерезиса для пен разной дисперсности, полученные по результатам наших измерений [8]. Чем меньше дисперсность, тем больше максимальная скорость $U_{\max}$. Но все кривые имеют довольно острый максимум, соответствующий точке перегиба на кривой вытекания.

Наличие участка вытекания с постоянной скоростью Арбузов и Гребенщиков объясняли тем, что в течение этого периода имеет место динамическое равновесие между разрушением пены и вытеканием из нее жидкости. Скажем осторожнее: наличие точки перегиба

Рис. 2.13. Изменение скорости вытекания во времени для пен со средним диаметром пузырьков.

1—5 — 0,11; 0,14; 0,20; 0,24; 0,32 мм соответственно.



на кривой вытекания есть результат кратковременного равновесия между конкурирующими процессами, ускоряющими синерезис и снижающими его скорость.

Период разрушения. После достижения максимума скорость синерезиса монотонно убывает вплоть до полного разрушения пены. Арбузов и Гребенщиков обратили внимание на то, что эта заключительная стадия синерезиса неплохо описывается логарифмической зависимостью

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{100}{100 - \alpha}, \quad (2.4)$$

где α — процент жидкости, вытекшей из пены к моменту τ . Величина k в течение всего заключительного периода синерезиса оставалась практически постоянной. Замедление вытекания жидкости на заключительной стадии авторы связывали с замедлением разрушения нижележащих слоев пены. Предполагалось, что жидкость, освобождающаяся при разрушении верхних слоев пены и обогащенная молекулами ПАВ, достигая нижних слоев, упрочняет пленки и тормозит их разрушение.

В работе [94] предполагалось, что замедление вытекания жидкости к концу синерезиса связано с проявлением «бингамовского поведения» пенообразующей жидкости, т. е. жидкость имеет некоторое малое, но конечное минимальное напряжение сдвига. Когда стенки пленок сближаются настолько, что сила тяжести уже не может обеспечить сдвиговое усилие, превышающее минимальное, вытекание жидкости из пленок пре-

кращается. Любопытно, что аналогичный механизм замедления вытекания жидкости из пленок предлагал еще Гиббс [105, с. 395].

В конце периода разрушения (а для некоторых пенообразующих композиций гораздо раньше) начинается разрушение пен по объему, которое захватывает большие области, а иногда приводит к лавинообразному разрушению всего объема пены.

2.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СИНЕРЕЗИС ПЕН

2.3.1. Критерии оценки синерезиса

В предыдущем разделе приведены некоторые примеры влияния различных факторов на отдельные этапы вытекания жидкости из пен. Естественно желание охарактеризовать весь процесс некоторой универсальной величиной. Но сложный и неоднозначный характер этого процесса делает задачу выбора численного параметра, характеризующего синерезис пен в целом, достаточно сложной. Мы видели, что еще в 20-е годы сложилась традиция оценивать синерезис «временем полувыветкания», т. е. тем временем, в течение которого из пены вытекает половина объема жидкости, содержащейся в пене в момент получения. Для пен, синерезис которых подчиняется логарифмическому закону, эта величина получается простой подстановкой значения $x = a/2$ в уравнение (2.1) [74], откуда время полувыветкания

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}.$$

Для более сложных случаев, когда кривую вытекания не удастся представить аналитической зависимостью, время полувыветкания определяется экспериментально. Вместе с тем этот параметр содержит большую неопределенность и в ряде случаев не удовлетворяет практиков. Не удастся получить какой-либо однозначной зависимости этого параметра от различных факторов, а те эмпирические зависимости, которые предлагались (см., например, [106]), пригодны лишь для условий, при которых они были получены.

Делались попытки заменить время полувыветания какой-нибудь другой характеристикой. В работе [103] синерезис оценивался по времени вытекания 25 % жидкости. Основанием для такого выбора служило то, что при вытекании жидкости из пенных столбов различной высоты наибольшая разница во времени вытекания наблюдалась именно для 25 % жидкости.

При выборе параметра, характеризующего синерезис пен, исходим из соображений, прямо противоположных соображениям автора [103]. По нашему мнению, критерий для оценки синерезиса пен должен характеризовать собственно пену, а не геометрию сосуда, в котором она находится. По этой причине мы сразу отказались от оценки синерезиса временем полувыветания, ибо оно включает в себя время накопления τ_n , которое, как показано выше, зависит от высоты пенного столба.

Анализ экспериментальных результатов позволяет заключить, что наиболее удачным параметром, характеризующим собственно пену, является максимальная относительная скорость вытекания жидкости из пен. Этот параметр практически не зависит ни от высоты, ни от диаметра пенного столба. Более того, максимальная относительная скорость, как показывают эксперименты, очень слабо зависит и от кратности пены. Эти особенности делают максимальную относительную скорость вытекания жидкости из пен, задаваемую зависимостью (2.3), удобным критерием для оценки синерезиса в тех случаях, когда кривую вытекания не удастся описать единой аналитической зависимостью.

2.3.2. Зависимость синерезиса пен от структурных параметров

Для определения влияния различных факторов на синерезис пен была проведена серия систематических измерений параметров $U_{\max}$ (зависимость (2.3)) для разных пен [4, 8]. Пена получалась с помощью лабораторного смесительного генератора из водных растворов различных ПАВ. При определении влияния на синерезис структурных параметров использовались главным образом водные растворы технического сульфанола.

Прежде всего была поставлена серия экспериментов для нахождения зависимости синерезиса от геометрии

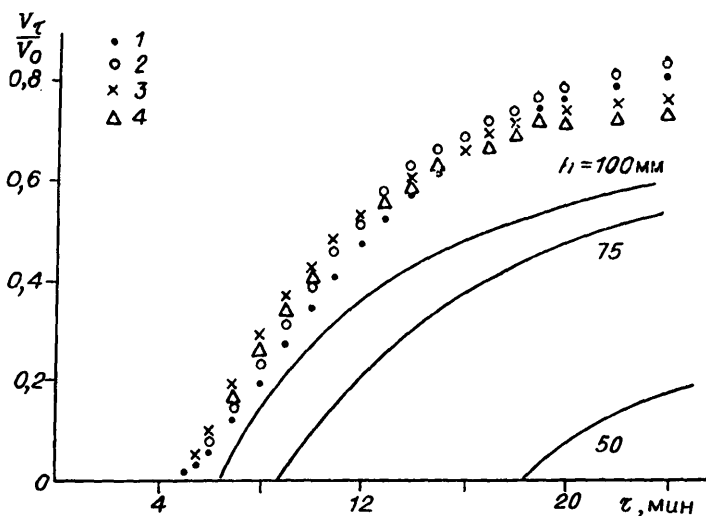


Рис. 2.14. Кривые вытекания жидкости из пенных столбов разной высоты.

1 — 4 — 440; 350; 250; 180 мм соответственно.

пенного объема. На рис. 2.14 приведены результаты измерений вытекания жидкости из «подвешенного пенного столба» разной высоты. Пеной заполнялись цилиндры одного и того же диаметра (60 мм), но разной высоты. При этом режим работы пеногенератора поддерживался строго постоянным, что гарантировало неизменность пены во всех экспериментах. Кратность пены во всех случаях равнялась 70. Дисперсность не фиксировалась. На рисунке видно, что при высоте пенного столба $h = 180$ мм и больше экспериментальные точки ложатся на одну кривую. Когда высота столба становится меньше 180 см, кривая вытекания сдвигается вправо и тем сильнее, чем меньше высота пенного столба. Это связано с существенным ростом времени накопления, когда высота столба становится меньше критической. При смещении кривой вытекания вправо сначала пропадает участок ускорения ($h = 75$ мм), а затем и участок вытекания. Кривая для $h = 50$ мм представляет собой уже лишь часть участка разрушения. Однако, до тех пор пока на кривой присутствует участок вытекания, его наклон остается неизменным и, следовательно, максимальная относительная скорость не зависит от высоты пенного столба.

На рис. 2.15 приведены кривые вытекания, полученные на пенных столбах разного диаметра, но постоянной высоты ($h = 170$ мм). Видно, что с ростом диаметра пенного столба кривые вытекания несколько сдвигаются влево, но их наклон на стадии вытекания сохраняется. Таким образом, максимальная относительная скорость вытекания $U_{\max}$ не зависит и от диаметра пенного столба.

Влияние кратности на скорость вытекания жидкости из пен отмечали многие исследователи. В 1937 г. Блом [74] заметил, что скорость стекания жидкости в пене должна существенно зависеть от дисперсности. Тем не менее этим обстоятельством часто пренебрегали.

Смесительный генератор позволил получить пены разной кратности, но примерно одной и той же дисперсности. Для этого расход воздуха поддерживался постоянным, а кратность регулировалась изменением расхода жидкости. На рис. 2.16 приведены кривые вытекания из пен разной кратности. Высота пенного столба $h = 440$ мм, что заведомо больше значения h_k для пены наибольшей кратности. Видно, что с ростом кратности кривые смещаются вправо. Это согласуется с нашими результатами и результатами работы [103], которые показывают, что с ростом кратности период накопления растет. Но, сдвигаясь вправо, кривые вытекания (по крайней мере на участке вытекания) остаются параллельными. Это говорит о том, что в исследованном интервале кратностей ($K = 15-70$) максимальная относительная скорость от кратности не зависит. А это значит, что скорость вытекания жидкости пропорциональна первоначальному объему жидкости в пене или исходной объемной плотности.

Для определения зависимости синерезиса пен от дисперсности были проведены измерения на пенах разной дисперсности, но одной кратности. Для этого соотношение компонентов (газа и жидкости) поддерживалось неизменным (соответствующим кратности 25), а их суммарный объем (производительность генератора) увеличивался. При этом дисперсность пен возрастала. Средний диаметр пузырька в момент получения пены определялся микрофотографированием с последующей статистической обработкой фотографий. На рис. 2.17 представлены результаты этих измерений. С ростом дисперсности (уменьшением диаметра пузырьков) ско-

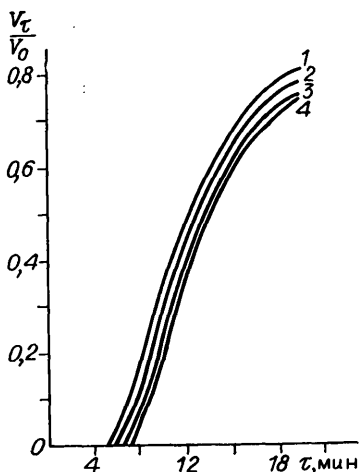


Рис. 2.15. Кривые вытекания жидкости из пенных столбов диаметром.
1—4 — 195; 128; 83 и 60 мм соответственно.

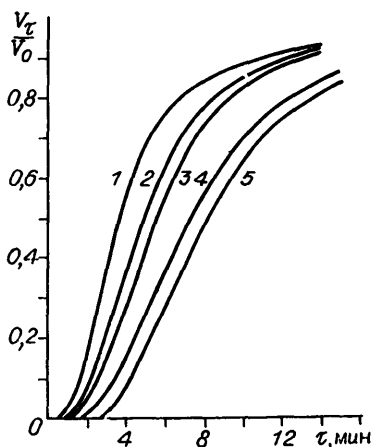


Рис. 2.17. Кривые вытекания жидкости из пен разной дисперсности.
1—5 — $d = 0,32; 0,26; 0,20; 0,14$ и $0,11$ мм соответственно.

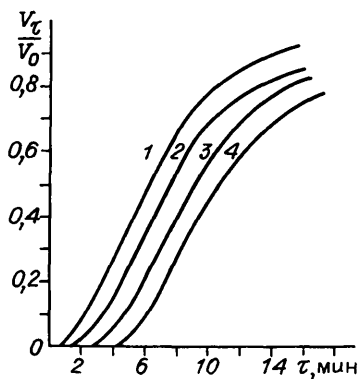


Рис. 2.16. Кривые вытекания жидкости из пен разной кратности.
1—4 — $K = 15; 30; 50$ и 70 соответственно.

рость вытекания монотонно убывает. Автор не ставил цели получить количественную зависимость $U_{\max}(d_0)$, да и вряд ли она будет показательной, ибо на гидродинамические соотношения в этом случае накладывается еще один фактор — изменение диаметра пузырьков во времени; так как перегиб кривых, полученных на пенах разной дисперсности, наступает в разное время (см. рис. 2.17), то соотношение между дисперсностями в момент максимального вытекания становится отличным от исходного.

Таким образом, из всех параметров, характеризующих структуру пены, на максимальную относительную скорость синерезиса $U_{\max}$ влияет лишь дисперс-

ность: с ростом диаметра пенных пузырьков максимальная относительная скорость вытекания жидкости из пен возрастает.

2.3.3. Влияние на синерезис параметров состава пены

Влияние природы и свойств исходных компонентов на синерезис пен отмечалось и исследовалось многими авторами. Экспериментальные результаты столь же разнообразны, сколь разнообразны эти свойства. Для подробного ознакомления с этими результатами можно рекомендовать монографию Бикермана, в которой содержится хорошая подборка результатов по влиянию различных свойств пенообразующих растворов и газов на синерезис пен [2, с. 175 и далее]. Здесь же сделаем лишь несколько общих замечаний об этих исследованиях.

а) При оценке влияния параметров состава (химической природы и концентрации ПАВ, температуры, кислотности пенообразующего раствора и т. п.) на синерезис пен, как правило, не фиксировались изменения в структуре пен. В частности, не обращалось внимания на то, что с изменением свойств исходного раствора меняется дисперсность пен. Например, установлено [107], что при вспенивании алкилсульфатов аммония в кислой среде пена получается более крупнодисперсной, чем в щелочной. Тем не менее в окончательных выводах автора о зависимости скорости вытекания жидкости от рН среды этот факт никак не учтен.

б) При анализе экспериментальных результатов никак не учитывался процесс изменения дисперсности пены (внутреннее разрушение) в ходе синерезиса. В этом плане весьма показательно отношение Бикермана к тому установленному экспериментально [74] факту, что скорость вытекания жидкости из пивных пен прямо связана с растворимостью и скоростью диффузии газа в жидкости. По этому поводу Бикерман в своей монографии писал: скорость диффузии газа через жидкие пленки «важна для перераспределения пузырьков по размеру, но вряд ли может повлиять на чистый дренаж. Возможно, различные газы по-разному влияют на разные ПАВ, присутствующие в пиве. Если, например, газ увеличивает жесткость поверхности пленок, это может соответственно затормозить вытекание; нетрудно

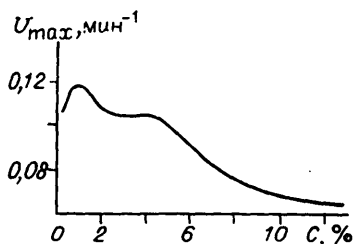


Рис. 2.18. Зависимость максимальной скорости вытекания жидкости из пен от концентрации сульфанола в водном растворе.

представить себе и другие механизмы» [2, с. 179]. Как это ни удивительно, труднее всего было «представить себе», что с изменением дисперсности меняются гидродинамические условия вытекания, а именно: с укрупнением пузырьков уменьшается число каналов и соответственно увеличивается их сечение.

в) Все сравнительные оценки влияния различных параметров состава на синерезис пен делались, как правило, в терминах «времени полувыветывания», которое, как мы видели, зависит от геометрии пенного объема.

В результате огромный экспериментальный материал, полученный многими авторами и содержащий богатую информацию о влиянии различных свойств пенообразующих растворов на синерезис пен, обобщить не удастся. Из-за отсутствия информации о структурных параметрах исследованных пен многие оценки разных авторов несопоставимы, а подчас и противоречат друг другу.

Существенно бóльшая определенность имеется в вопросе о влиянии на скорость синерезиса вязкости пенообразующего раствора. Все исследователи почти единодушны во мнении, что с ростом вязкости пенообразующего раствора вытекание замедляется.

Исследовано влияние на синерезис пен одного из параметров состава — концентрации ПАВ в растворе [108]. В качестве ПАВ использовался технический сульфанол. На смесительном генераторе получали пены примерно одной и той же дисперсности и кратности из растворов с разной концентрацией ПАВ — от 0,5 до 12 %. Результаты этих измерений представлены на рис. 2.18. Скорость синерезиса, оцениваемая максимальной относительной скоростью вытекания, весьма сложно зависит от концентрации ПАВ в растворе.

2.3.4. Поверхностная вязкость и синерезис пен

Есть еще один параметр, характеризующий дисперсионную среду, относительно влияния которого на синерезис пен существуют самые противоречивые мнения. Это — поверхностная вязкость раствора. Кроме обстоятельств, отмеченных в разд. 2.3.3, причина существующих противоречий заключается в определенных трудностях измерения этого параметра.

Поверхностной вязкостью называют двумерный аналог объемной вязкости. Коэффициент поверхностной вязкости μ_s является коэффициентом пропорциональности между сдвиговым усилием, действующим на элемент поверхности $dx \cdot dy$, и градиентом скорости поверхностного течения [109]

$$F_s = \mu_s \frac{d^2 u}{dy^2} \cdot dx dy. \quad (2.5)$$

Размерность μ_s , кг·с⁻¹ вместо кг·м⁻¹·с⁻¹ для объемной вязкости.

Очевидно, что поверхностная вязкость участвует в процессе вытекания жидкости из пленки в том случае, если имеют место взаимные перемещения в поверхностных слоях. Если поверхностная вязкость — ньютоновская, т. е. удовлетворяет зависимости (2.5) при любых как угодно малых сдвиговых усилиях, то движение жидкости между адсорбционными слоями в пленке непременно вызывает поверхностное течение, в котором поверхностная вязкость играет большую роль. Но в некоторых случаях поверхностные слои жидкости проявляют «бингамовское поведение», т. е. имеется некоторое минимальное напряжение сдвига, при превышении которого становится возможным взаимное перемещение участков поверхностного слоя. При меньших сдвиговых усилиях поверхностные слои проявляют «жесткость» и ведут себя как твердая «корка». В этих случаях течение жидкости в пленках можно рассматривать как течение между твердыми стенками. В частности, при этом выполняется условие прилипания жидкости на межфазной границе. Таким образом, вопрос о влиянии поверхностной вязкости на синерезис пен сводится к выявлению двух обстоятельств: а) «ньютоновости» поверхностных слоев дисперсионной среды и б) величины

сдвиговых усилий, которые возникают в конкретном случае.

Экспериментально определить поверхностную вязкость трудно [57, с. 85 и далее; 110]. С еще большими трудностями приходится сталкиваться при исследовании неньютоновского поведения жидкости в поверхностных слоях [109]. Если к этому прибавить нерегулярную полидисперсную структуру реальных пен, то станут понятными те трудности, которые возникают при попытках оценить роль поверхностной вязкости в процессе течения жидкости в пенах и вытекания ее из пен.

Есть много работ по исследованию поверхностной вязкости различных растворов и ее влиянию на подвижность поверхностных слоев в изолированных жидких пленках и на отдельных пузырьках. Одно из последних теоретических исследований подвижности поверхностных слоев на границах газовых пузырьков в жидкости представлено в [53], где приводится вывод о том, «что если присутствуют даже следы ПАВ, поверхность жидкость — газ может быть почти неподвижной...; так как на неподвижной поверхности не может существовать градиента скорости, то поверхностная вязкость мало влияет на скорость вытекания из пленки вплоть до достижения неустойчивости, ведущей к коалесценции». Этот вывод согласуется с результатами некоторых экспериментальных исследований [111].

Работ по оценке подвижности поверхностных слоев в пенах очень мало. Основная трудность при интерпретации результатов подобных экспериментов заключается в том, что подвижность поверхностных слоев в пенах приходится оценивать по превышению скорости течения над «теоретическим» значением. В определении этого «теоретического значения» скорости синерезиса при твердых стенках и заложены все погрешности таких оценок [112].

Через стационарный столб пены пропускали поток жидкости и измеряли величину этого потока [113]. Сравнение экспериментальных результатов с «теоретическими» показало, что средняя скорость течения жидкости в пене в 2—5 раз превышает ту скорость, которая, по оценкам авторов [113], должна была быть при твердых стенках.

В пенный канал впрыскивали небольшие порции подкрашенного раствора и регистрировали скорость

движения этой метки по каналу под действием силы тяжести [114]. По результатам этих измерений скорость течения в реальных пенах для разных растворов в 14—15 раз превышает скорость течения по таким же каналам с твердыми стенками. Теоретический анализ привел авторов работы [114] к выводу о том, что подвижностью поверхностных слоев можно пренебречь лишь в том случае, когда поверхностная вязкость пенообразующего раствора μ_s удовлетворяет следующему условию $\frac{\mu a}{\mu_s} < 0,44$, где μ — объемная вязкость раствора; a — характерный линейный размер поперечного сечения пенного канала.

Эксперименты [114] проводились на монодисперсных пенах с размерами пузырьков около 1 см. На практике с такими пенами приходится встречаться нечасто. С ростом дисперсности размер пленок уменьшается и все больше приходится считаться с неньютоновским характером поверхностной вязкости. В [52] показано, что при оценке вытекания жидкости из микроскопических пленок поверхностные слои можно считать неподвижными.

При оценке подвижности поверхностных слоев в пенах [114, 115] обычно используются значения поверхностной вязкости, полученные измерениями на отдельных пленках. То, что поверхностная вязкость раствора, из которого получена пена, такая же, как и в отдельной пленке, неочевидно. Например, Эпштейн [116, 117], наблюдая за изменением скорости синерезиса в процессе температурного перехода, заметил, что, хотя расход жидкости через отдельную пленку при этом возрастал примерно в 100 раз, скорость синерезиса пены, полученной из того же раствора, возрастала лишь вдвое. Поэтому автор [118] считает, что величину поверхностной вязкости непосредственно в пенах следует определять на основе теории [115] по результатам измерений течения жидкости через пенные столбы. Но при этом замечена такая сложность: согласно теоретическим зависимостям коэффициент поверхностной вязкости μ_s оказывается сильно зависящим от среднего диаметра пенных пузырьков, точно определить который (особенно для полидисперсных пен) невозможно. Это вносит существенную неопределенность в значения μ_s , полученные таким способом. Например,

когда авторы [119] внесли небольшую поправку в функцию распределения пузырьков по размерам в объеме пены, значение полученной из эксперимента величины μ , изменилось почти в два раза.

Подводя итог сказанному, можно заключить, что в настоящее время нет определенности в оценке влияния поверхностной вязкости на синерезис пен. Немногочисленные экспериментальные результаты о степени подвижности поверхностных слоев в пенах требуют тщательного анализа и дополнительной проверки.

2.4. ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ ЧЕРЕЗ ПЕНУ

Одним из способов изучения процессов течения жидкости в пене и истечения ее из пен является исследование протекания жидкости через пену. Пену можно рассматривать как своеобразную пористую среду, в которой роль пор выполняют области, заполненные жидкостью, а в качестве «твердого тела» выступают газовые пузырьки. Исследуя процесс фильтрации жидкости через такую «пористую среду», можно получить много ценной информации как о гидродинамике течения

жидкости в пенах, так и о свойствах поверхностных (адсорбционных) слоев.

Одной из первых работ, в которой была использована такая методика изучения течения жидкости в пенах, была работа Майлса с соавторами [101]. Экспериментальное устройство представляло собой стеклянный цилиндрический сосуд В (рис. 2.19), который заполнялся монодисперсной пеной, образующейся при про-

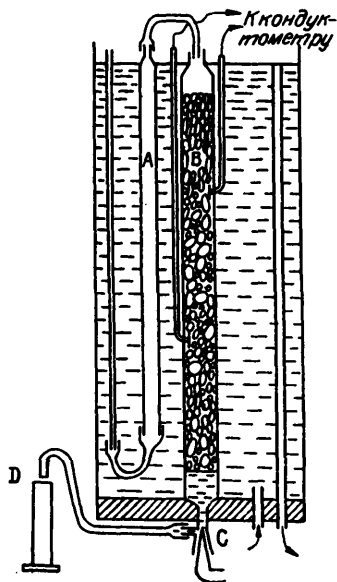


Рис. 2.19. Экспериментальное устройство для изучения процесса вытекания жидкости из пен [101].

пускании газа через фильтр С (диаметром 0,15 мм) в пенообразующий раствор. После заполнения сосуда пеной ее начинали орошать сверху тем же пенообразующим раствором, подогретым в теплообменнике А до температуры пены. Сливной патрубок D обеспечивал постоянство уровня жидкости в цилиндре.

С помощью этого устройства была получена зависимость скорости течения жидкости через пену от объема жидкости в пене. Для этого устанавливался постоянный расход питающей жидкости, и, когда скорость вытекания жидкости из пены становилась равной скорости подачи питающего раствора, подачу прекращали. Пена разрушалась, а объем жидкости, содержащейся в ней, измерялся. Результаты этих измерений показали, что объемная скорость течения жидкости через пену y (см³/мин) связана с объемом жидкости в пене x (см³) зависимостью

$$y = ax^n, \quad (2.6)$$

где параметры a и n оставались практически постоянными во всех экспериментах на данном растворе. Для трех исследованных растворов n изменялся от 1,6 до 1,9 (рис. 2.20).

Аналогичный эксперимент в 1954 г. проведен на 0,25 %-ном растворе дюпонола [116]. Цель эксперимента — установить влияние на синерезис температурного перехода. Исследованный раствор имел точку температурного перехода при $\sim 41^\circ\text{C}$. Из экспериментальных данных, полученных в работе, можно заключить, что и в этом случае выполнялась зависимость (2.6), причем значение $n = 1,8$ сохранялось как до температурного перехода, так и после него. Но когда температура раствора превысила точку перехода, скорость синерезиса скачком возросла почти вдвое.

В 60-е годы процесс течения жидкости через пену стал основой технологии пенного концентрирования и фракционирования ПАВ. Для выбора оптимальных технологических режимов ряд авторов разработали теорию [115] и провели экспериментальную проверку выводов теории [120—122]. К сожалению, в этих работах не приводятся конкретные экспериментальные условия. О степени пригодности разработанной теории

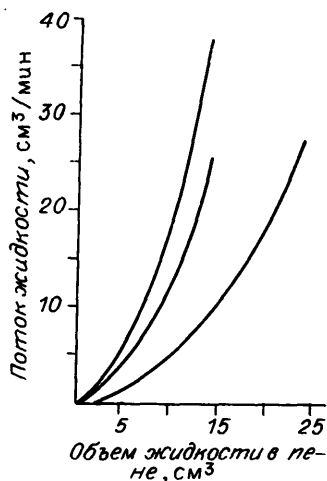


Рис. 2.20. Зависимость установившегося расхода жидкости, протекающей через пену, от объема жидкости в пене [101].

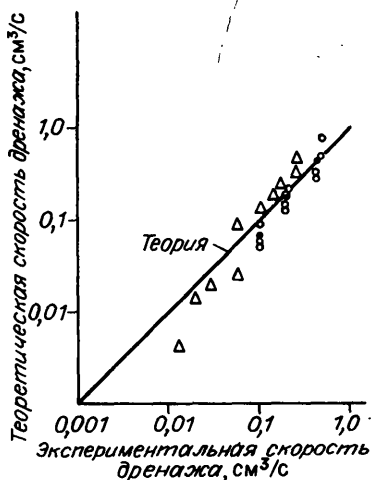


Рис. 2.21. Сопоставление экспериментальных результатов с теорией авторов [115].

и ее согласии с экспериментом можно судить лишь по рис. 2.21, на котором экспериментальные точки представлены в координатах «теоретическая скорость дренажа — экспериментальная скорость дренажа».

Глава 3

ТЕОРИЯ СИНЕРЕЗИСА ПЕН

Приступая к изложению существующих теоретических представлений о процессе вытекания жидкости из пен, сразу же оговоримся, что пока нет достаточно строгой и завершенной теории синерезиса пен. Материал, изложенный в этой главе, следует рассматривать лишь как фрагменты будущей теории. До последнего времени собственно теоретических работ по синерезису практически не было. В некоторых работах проводился теоретический анализ экспериментальных фактов. Получаемые аналитические зависимости, как правило, неплохо описывали экспериментальные факты авторов,

но оказывались непригодными для интерпретации экспериментальных результатов других исследований. В 1978 г. была опубликована наша работа [4], в которой рассматривалась роль капиллярных сил в процессе вытекания жидкости из пены. Было доказано, что учет градиента капиллярного разрежения в пенах позволяет объяснить ряд экспериментальных фактов, казавшихся ранее загадочными. Эта идея быстро получила признание и дальнейшее развитие. Вскоре появилась серия работ В. В. Кротова, в которых дан глубокий теоретический анализ полиэдрической модели истечения жидкости из пен, экспериментальные работы П. М. Круглякова с соавторами по изучению синерезиса пен при повышенных и регулируемых капиллярных разрежениях и ряд других работ. Теоретические обобщения и выводы, сделанные в этих работах, и представляют то, что сегодня можно назвать «теория синерезиса пен».

3.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ

Попытки аналитического описания процесса вытекания жидкости из пен делались давно. Эмпирические зависимости, полученные различными авторами, были пригодны весьма ограниченно. Для анализа процесса вытекания жидкости из пен требовалось сложную нерегулярную структуру реальных пен заменить какой-то простой модельной структурой. Исторически первой моделью пенной структуры, послужившей для анализа синерезиса пен, была пленочная модель: пена представлялась в виде системы тонких вертикальных пленок.

3.1.1. Пленочные модели

Для скорости вытекания жидкости из плоскопараллельного канала толщиной δ классическая гидродинамика дает следующую зависимость:

$$v = \rho g \delta / 12\mu, \quad (3.1)$$

где ρ — плотность жидкости; μ — ее динамическая вязкость; g — ускорение силы тяжести. Эта зависимость, полученная Гиббсом в 1892 г., является, по существу, уравнением ламинарного течения жидкости в тонком

вертикальном зазоре между двумя плоскопараллельными пластинами.

Из (3.1) следует, что скорость течения жидкости зависит лишь от поперечного размера щели и свойств жидкости, но не зависит от времени, тогда как скорость вытекания жидкости из пен со временем меняется. Поэтому Росс [90] в 1943 г. рассмотрел модель вертикальной пленки, которая по мере вытекания из нее жидкости равномерно утончается по всей высоте. При этом была получена следующая зависимость толщины пленки от времени:

$$\delta_{\tau} = \frac{\delta_0}{\left(1 + 2\delta_0 \cdot \frac{899}{l} \cdot \tau\right)^{1/2}}, \quad (3.2)$$

где δ_0 — начальная толщина пленки (в момент $\tau = 0$); l — размер пленки по вертикали. Из (3.2) следовало, что объем жидкости, вытекающей из пены за время τ ,

$$V_{\tau} = V_0[1 - (b\tau + 1)^{-1/2}], \quad (3.3)$$

где V_0 — объем жидкости в пене в момент $\tau = 0$, а $b = \text{const}$.

Это уравнение было более или менее пригодно для описания вытекания жидкости из концентрированных эмульсий, но плохо описывало синерезис пен: со временем величина b не оставалась постоянной, а непрерывно росла. Автор предположил, что это связано с уменьшением высоты пленки l вследствие ее разрушения сверху.

В 1956 г. Джекоби с соавторами [99] попытались учесть то обстоятельство, что по мере вытекания жидкости из пленки она утончается сверху быстрее, чем внизу. При этом авторам пришлось рассмотреть течение жидкости через пену на локальном уровне, т. е. задать условием, что скорость течения жидкости в малом (локальном) объеме зависит от объемной плотности пены в этом месте. Полагая, что толщина пленки δ связана с объемной плотностью γ зависимостью $\delta = k\gamma$ (константа k определяется дисперсностью пены), авторы получили дифференциальное уравнение для функции распределения объемной плотности $\gamma(\tau, z)$ по вертикальной координате z во времени τ :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = - \frac{\rho g k^3 \gamma^2 S'}{4\mu} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z}. \quad (3.4)$$

Интегрируя (3.4), авторы получили

$$\gamma(\tau, z) = \frac{\sqrt{z+a}}{\sqrt{\frac{\rho g k^3 S' \tau}{2\mu} + b}}, \quad (3.5)$$

где S' — суммарная длина пленок на единицу поперечного сечения пенного столба, a и b — константы. Используя связь скорости течения с объемной плотностью пены в локальном объеме, авторы получили зависимость объема жидкости, вытекающей из пены за время τ :

$$V_\tau = \frac{2\beta}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\alpha\tau + 1}} \right), \quad (3.6)$$

где константа α определяет временную зависимость скорости вытекания, а константа β численно равна начальной скорости вытекания жидкости из пены.

Легко видеть, что множитель, стоящий перед скобкой в (3.6), представляет собой начальный объем жидкости в пене V_0 и, следовательно, авторы получили ту же зависимость $V_\tau(\tau)$, что и Росс из рассмотрения более простой модели (зависимость (3.3)). Тем удивительнее утверждение авторов, что полученные ими экспериментальные результаты хорошо согласуются с их теорией, но не подчиняются зависимости Росса.

3.1.2. Капиллярные модели

Мы видели, что в полиэдрической модели при размерах элементов пенной структуры, характерных для реальных пен, гидравлическое сопротивление каналов существенно меньше, чем пленок. Это значит, что жидкость в пенах течет главным образом по каналам. Поэтому более удачной моделью для анализа синерезиса пен следует считать капиллярную модель, представляющую пену в виде системы вертикальных капилляров.

Простейшей капиллярной моделью истечения жидкости из пен является система вертикальных цилиндрических каналов постоянного сечения. Зависимость скорости вытекания жидкости из такого канала от радиуса его поперечного сечения r задается формулой Пуазейля:

$$v = \frac{\rho g r^2}{8\mu}. \quad (3.7)$$

Эта модель, так же как и простейшая пленочная, впоследствии претерпела те же стадии модернизации.

Для вертикальных капилляров, равномерно сужающихся по мере истечения из них жидкости, Кругляковым и Таубе [123] в 1965 г. была получена следующая зависимость:

$$\frac{k_1}{2} = \frac{\tau}{V_\tau} - \frac{1}{q_0}, \quad (3.8)$$

где q_0 — начальная объемная скорость вытекания жидкости из пены, а постоянная $k_1 = 2/V_0$ определяется объемом жидкости V_0 , содержащейся в пене в момент получения ($\tau = 0$). Однако экспериментальные результаты удавалось аппроксимировать зависимостью (3.8), лишь заменив теоретические значения константы k_1 экспериментальной величиной k'_1 , в некоторых случаях существенно отличавшейся от k_1 .

Следующий (и последний) шаг в модернизации капиллярной модели спустя два года сделал Хаас и Джонсон [124]. Они рассмотрели систему вертикальных каналов, сужающихся при вытекании из них жидкости неравномерно — сверху быстрее, чем внизу. Авторы исследовали более общий случай течения жидкости через пену, поднимающуюся вверх, например, во фракционной колонне. Зависимости для синерезиса в неподвижной пене получались как частный случай более общих зависимостей. Объемный поток L_0 был связан с объемной плотностью γ в этом объеме зависимостью

$$\frac{\gamma^2}{L_0 n} = \frac{32\mu}{\rho g} \cdot \frac{\pi k^2}{4}, \quad (3.9)$$

где n — число каналов, приходящихся на единицу поперечного сечения пенного столба, а $k = \text{const}$. Подставляя (3.9) в уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \frac{\partial L_0}{\partial z}$$

и интегрируя, авторы получили функцию распределения объемной плотности $\gamma(\tau, z)$ во времени по высоте пенного столба. Для неподвижной пены в нижнем сечении объемная плотность изменялась по закону

$$\gamma(\tau, 0) = \frac{\gamma(0, 0)}{cT_0\tau + 1}. \quad (3.10)$$

Подстановка (3.10) в (3.9) давала поток жидкости, вытекающей из пены

$$L_0(\tau, 0) = \frac{\rho g}{8\mu} \cdot \frac{1}{\pi n k^2} \left[\frac{\gamma(0,0)}{cT_0\tau + 1} \right], \quad (3.11)$$

где $cT_0 = \text{const}$. Объем жидкости, вытекающей из пены за время τ , определялся интегралом

$$W = \int_0^\tau L_0 d\tau$$

и для случая синерезиса из неподвижной пены

$$W(\tau, 0) = L_0(0, 0) \cdot \frac{\tau}{cT_0\tau + 1}. \quad (3.12)$$

Если переписать (3.12) в принятых нами обозначениях, то

$$V_\tau = q_0 \cdot \frac{\tau}{\frac{q_0}{V_0}\tau + 1} \quad \text{или} \quad \frac{V_\tau}{V_0} = \frac{\tau}{\tau + V_0/q_0}, \quad (3.13)$$

где значение константы $cT_0 = q_0/V_0$ получается из (3.12) с учетом того, что при $\tau \rightarrow \infty$ $V_\tau \rightarrow V_0$.

Вернемся к зависимости (3.8). Если вместо k_1 подставить его значение $k_1 = 2/V_0$ и разрешить его относительно V_τ , получим ту же зависимость (3.13). Если ввести эмпирический коэффициент $k' = k'_1/k_1$, то приходим к эмпирической модификации этой зависимости

$$\frac{V_\tau}{V_0} = \frac{\tau}{k'\tau + V_0/q_0}. \quad (3.14)$$

Таким образом, как и с пленочными моделями, рассмотрение капиллярной модели на локальном уровне приводит к той же зависимости, что и анализ капиллярной модели с каналами, равномерно сужающимися по всей высоте пенного столба.

Бикерман [2, с. 170] упрощенно рассмотрел зависимости, которые следуют из анализа пленочной и капиллярной моделей. Он показал, что пленочная модель дает для скорости истечения жидкости уравнение третьей степени:

$$\frac{dV_\tau}{d\tau} = k_1 (V_0 - V_\tau)^3. \quad (3.15)$$

Это выражение приводит к зависимостям (3.3) и (3.6). Капиллярная модель дает уравнение второй степени:

$$\frac{dV_{\tau}}{d\tau} = k_2 (V_0 - V_{\tau})^2, \quad (3.16)$$

из которого могут быть получены зависимости (3.8) и (3.13).

Попытки анализа пленочных и капиллярных моделей, описанных выше, продолжались. Последнюю попытку сделал, по-видимому, Первушин [125] в 1978 г. Считая, что жидкость в полиэдрической пене стекает и по каналам, и по пленкам, он получил зависимость для синерезиса в виде

$$\frac{dV_{\tau}}{d\tau} = A \cdot \frac{d^2}{K^3} \left(1 + \frac{B}{K} \right) \cdot S, \quad (3.17)$$

где A и B — константы, а S — поперечное сечение пенного столба. Второй член в скобках соответствует течению жидкости по пленкам, а первый — по каналам. Если исключить первый член, выразив кратность K через объем V_{τ} , получим уравнение (3.15), если же исключить второй член, то уравнение (3.16).

Ряд зависимостей, полученных другими авторами из анализа тех же моделей, отличается от приведенных выше лишь несущественными деталями и буквенными обозначениями входящих в них величин.

Таким образом, из всех предложенных зависимостей для описания синерезиса пен мы располагаем, по существу, единственной зависимостью вида (3.13), характерной для капиллярной модели истечения. Эта простая зависимость удобна для практического пользования, но она недостаточно полно описывает экспериментальные факты. Установлено [126], что начиная с кратности 15—20 на экспериментальных кривых обнаруживаются максимумы, не следующие из зависимости (3.13). Отклонения от эксперимента наблюдаются также с увеличением высоты пенного столба, вязкости пенообразующего раствора, концентрации ПАВ [100]. Капиллярная модель истечения не объясняет наличия на кривой вытекания ни участка накопления, ни эффекта ускорения вытекания. Анализ зависимости (3.13) показывает [127], что форма экспериментальных кривых вытекания плохо описывается этой зависимо-

стью. Чтобы приблизить теоретическую зависимость к экспериментальной, приходится переходить к зависимости (3.14), вводя эмпирический «коэффициент незнания» k' .

3.2. УЧЕТ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ

Пены представляют собой сложный объект капиллярной гидродинамики. Жидкость в пенах течет по узким зазорам между адсорбционными слоями на межфазных (газожидкостных) границах. Казалось странным, что в предлагаемых моделях синерезиса никак не участвуют поверхностные (капиллярные) силы. Эту ущербность предыдущих моделей ощущали еще Майлс с соавторами [101]. Анализируя капиллярную модель, они попытались учесть поверхностные силы. Авторы исходили из того, что капиллярное всасывание должно повышать высоту столба жидкости в пенных каналах на некоторую величину S . С учетом этой поправки из уравнения Пуазейля была получена зависимость для изменения высоты L пенного столба во времени

$$k\tau = (L - L_0) + s \ln \frac{L-s}{L_0-s}, \quad (3.18)$$

где L_0 — первоначальная высота жидкости в канале. В дальнейшем, считая s пренебрежимо малым по сравнению с L , авторы получили зависимость для объема жидкости V , остающейся в пене к моменту τ :

$$k\tau = V + a \log V + b, \quad (3.19)$$

где k , a и b — эмпирические константы.

С учетом начального условия (при $\tau = 0$ $V = V_0$) можно исключить b , приведя это выражение к виду

$$V_\tau + a \log \frac{V_0}{V_0 - V_\tau} = k\tau, \quad (3.19a)$$

где $V_\tau = V_0 - V$ — объем жидкости, вытекающей из пены за время τ . Если принять предположение авторов, что $s \ll L$ (а только при таком предположении уравнение (3.19a) имеет смысл; в противном случае V_τ со временем убывает), то логарифмическим членом в (3.19a) можно пренебречь, и тогда V_τ оказывается прямо

пропорциональным времени, что и соответствует выбранной модели.

Обсуждая этот результат, Бикерман [2, с. 173] пришел к выводу, что учет сил, обусловленных поверхностным натяжением раствора, для реальных пен не имеет смысла, так как в пенных каналах нет свободного (не заполненного жидкостью) пространства и, следовательно, отсутствует вогнутый мениск, ответственный за капиллярное поднятие жидкости в канале.

Это замечание вполне справедливо в отношении рассмотренных моделей. Как в пленочных, так и в капиллярных моделях жидкость по каналам перемещается под действием двух сил: движущей силой является сила тяжести, а единственной тормозящей силой — сила вязкого трения на межфазных границах, которые считаются неподвижными. Но каналы в реальных пенах отличаются от этих модельных представлений, а это существенно меняет дело.

3.2.1. Модель замкнутых капилляров

Пенные каналы не имеют формы цилиндров ни постоянного (как в [101]), ни изменяющегося (как в [123]) радиуса. Капиллярный каркас пенной структуры образован каналами с поперечным сечением в форме треугольника Плато. В работе [4] была предложена модель вытекания, учитывающая это обстоятельство. От рассмотренных выше капиллярных моделей эта модель отличается тремя особенностями: а) каналы (капилляры) имеют форму каналов Плато, т. е. имеют поперечное сечение в виде треугольника с вогнутыми внутрь сторонами; б) пенные каналы сверху замкнуты газожидкостными менисками; в) число пенных каналов постоянно, а убывает со временем.

На рис. 3.1 показан вертикальный канал Плато в момент получения пены (а) и через некоторое время (б), когда часть жидкости под действием силы тяжести перетекла из верхней части канала в нижнюю. Продольный разрез модельного пенного столба, опирающегося на слой пенообразующего раствора, схематически представлен на рис. 3.2. Каналы Плато (заштриховано) разделены протяженными на всю высоту пенного столба «пузырьками». Очевидно, объемная плотность пены определяется сечением одного канала и количеством кана-

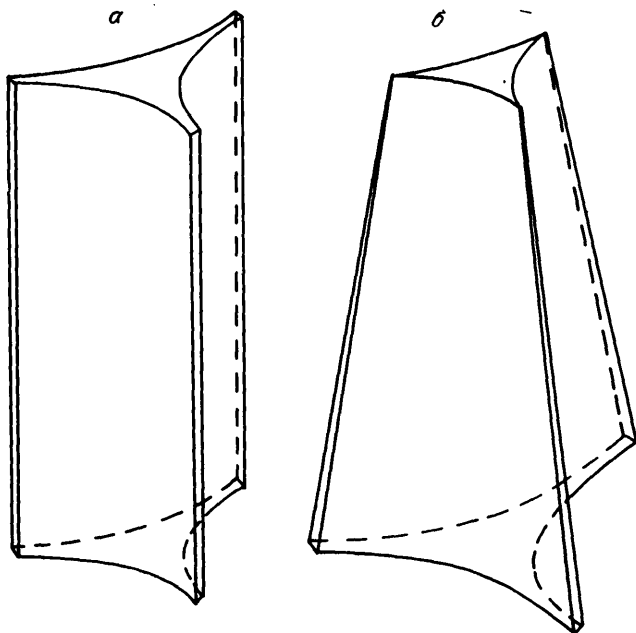


Рис. 3.1. Конфигурация вертикального пенного канала.
а — в момент получения пены; *б* — после стекания некоторого объема жидкости из верхних слоев в нижние.

лов, приходящихся на единицу поперечного сечения пенного столба. Если дисперсность пены по всему объему одна и та же, то объемная плотность прямо связана с сечением каналов. В момент получения жидкость по всему объему пены распределена равномерно, кратность (и объемная плотность) во всех сечениях пенного столба одна и та же и, следовательно, каналы имеют постоянное сечение по всей высоте пенного столба (см. рис. 3.2,*а*). Давление в жидкости (в пенных каналах) P_c всюду одно и то же. Допустим, что в момент получения пены это давление равно внешнему давлению P_e . Тогда капиллярное разрежение $\Delta P_c = P_e - P_c = 0$, а давление в пузырьках определяется радиусом кривизны r_0 в соответствии с уравнением Лапласа (1.9).

Сразу же после получения пены жидкость из верхних слоев начинает перетекать вниз и покидать пену, переходя в подстилающий раствор. Если бы каналы были вверху открыты, то давление в верхнем сечении

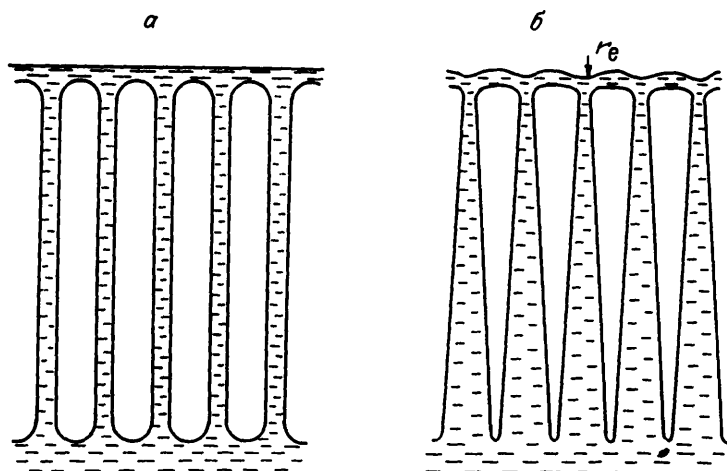


Рис. 3.2. Продольный разрез пенного столба, опирающегося на слой жидкости, в модели замкнутых капилляров.
 а — в момент получения (сферической) пены; б — после стекания жидкости из верхних слоев в нижние.

канала в течение всего процесса вытекания оставалось бы равным внешнему, а канал по мере вытекания из него жидкости сужался по всей высоте равномерно (как в [123]) или неравномерно (как в [124]). Но в нашей модели каналы сверху замкнуты. В данном случае «крышкой» канала служит граница жидкости с атмосферой, обладающая определенной упругостью. По мере стекания жидкости вниз эта поверхность прогибается в сторону канала и под ней, согласно уравнению Лапласа (1.8), появляется разрежение тем большее, чем меньше радиус кривизны r_e этого мениска (см. рис. 3.2, б). Но в нижнем сечении пенного столба, контактирующего с раствором, давление остается прежним, равным внешнему. Так в жидкости появляется градиент давления по высоте пенного столба. Капиллярное разрежение в жидкости, максимальное в верхнем сечении пенного столба, с высотой убывает и на границе с раствором становится равным нулю. Градиент капиллярного разрежения, разумеется, по величине равен градиенту давления в канале и имеет противоположный знак.

3.2.2. Градиент капиллярного разрежения

Таким образом, в этой модели, которую можно назвать «моделью замкнутых капилляров», появляется третья сила, участвующая в процессе течения жидкости по пенным каналам,— градиент капиллярного разрежения. Эта сила направлена в сторону, противоположную движущей силе (силе тяжести, центробежной и т. п.), и тормозит течение жидкости.

Несколько слов о физической природе этой силы. Градиент капиллярного разрежения существует лишь в капиллярах переменного сечения с отрицательной кривизной боковых стенок. В связи с этим возникает ряд вопросов, которые можно обобщенно выразить таким образом:

1) Появляется ли градиент капиллярного разрежения при движении жидкости по расширяющимся каналам с твердыми стенками, если эти стенки имеют отрицательную кривизну, например профиль канала Плато?

2) Имеет ли градиент капиллярного разрежения какое-либо отношение к градиенту статического давления, возникающего согласно закону Бернулли при движении жидкости в расширяющемся канале (в обоих случаях сила направлена в сторону, противоположную движению)?

Физическая природа градиента капиллярного разрежения — это разность между внешним давлением и пониженным давлением под верхним мениском, замыкающим канал. Это та же сила, которая препятствует вытеканию жидкости из пробирки, опрокинутой отверстием в воду, помогает насосу засосать воду из неглубокого водоема—это сила давления внешней атмосферы. Если бы дно пробирки было резиновым, оно прогнулось бы внутрь в соответствии с разрежением, возникающим в верхнем сечении. Поскольку стенки пенных каналов эластичны, легкоподвижны, они по всей длине канала принимают кривизну, соответствующую статическому давлению в данном сечении. Таким образом, градиент капиллярного разрежения не следствие, а п р и ч и н а изменения кривизны и сечения по длине пенного канала. И, разумеется, никакого градиента капиллярного разрежения при движении жидкости по твердым каналам любой формы не возникает. Градиент капиллярного разрежения — это сила статиче-

кого давления, которая не имеет ничего общего с динамическим градиентом давления Бернулли, возникающим лишь при движении жидкости.

Заметим, что градиент капиллярного разрежения возможен лишь в каналах с отрицательной кривизной. Если кривизна боковых поверхностей жидкого канала положительна («жидкая нить»), то давление в канале превышает внешнее. В таком канале, сужающемся вверх, градиент давления, обусловленный разной кривизной стенок по длине канала, действует на жидкость в том же направлении, что и сила тяжести. Поэтому конические жидкие нити, сужающиеся вверх, неустойчивы. (Устойчивость жидких нитей рассмотрена в [128].)

Однако отрицательной кривизны стенок канала недостаточно для существования градиента капиллярного разрежения. Впервые капиллярную модель, состоящую из каналов Плато, использовали авторы работы [124]. Однако каналы в их модели были разомкнуты. В результате, как видели в 3.1.2, была получена та же зависимость (3.13), что и на модели с цилиндрическими каналами. Так что обязательным условием существования градиента капиллярного разрежения является замкнутость каналов.

Отметим, что авторы [124] обнаружили существование градиента капиллярного разрежения в пенных каналах, однако сочли его пренебрежимо малым по сравнению с градиентом силы тяжести. Градиент капиллярного разрежения ввели в свои уравнения также Леонард и Лемлих [115]. Однако авторов интересовал установившийся поток жидкости через пену, когда объемная плотность по всей высоте пенного столба одна и та же. В этом случае градиент капиллярного разрежения в пенных каналах равен нулю и совершенно правильно был исключен авторами из рассмотрения. Но он оказался отсутствующим и в случае стационарного синерезиса (при неподвижном пенном столбе и отсутствии орошения сверху), который при данной постановке задачи представлял собой лишь один из частных случаев более общего решения.

Идею о существовании градиента капиллярного разрежения в пене почти одновременно с нами высказали Перцов с соавторами в работе [5], опубликованной в Докладах АН СССР. Из анализа пентагондодекаэд-

рической пенной структуры ими были получены численные значения коэффициентов, которые в нашей работе [4] присутствовали лишь в общем (буквенном) представлении.

3.2.3. Микромеханика и макромеханика

При анализе процессов течения жидкости в пенах приходится сталкиваться с двумя классами задач. Для углубленного понимания физической природы этих процессов необходимо исследовать параметры течения жидкости по отдельным пленкам, каналам и узлам пенной структуры, обтекание одиночного газового пузырька и т. п. Этот круг задач составляет предмет микромеханики пен. При описании течения жидкости через макрообъем пены приходится пользоваться макроскопическими характеристиками пенного объема — кратностью, дисперсностью, осредненными значениями давлений в жидкой и газовой фазах, геометрическими размерами пенного объема и пр. Получение осредненных характеристик течения жидкости в пене — задача макромеханики пен. Переход от соотношений микромеханики пен к описанию внутренней гидродинамики макроскопического пенного объема осуществляется по правилам осреднения. Конкретная форма перехода зависит от выбранной физической модели процесса.

Реальные пены, как правило, полидисперсны. Дисперсность пены характеризуется осредненным размером газового пузырька, который получается статистической обработкой микрофотографий (подробнее см. [3, с. 96]). Одним из вариантов осреднения пенных пузырьков по размерам является использование макроскопической характеристики — минимальной кратности пены (см. 1.3.2).

Жидкая (дисперсионная) среда в пенах представляет собой связную систему. Поэтому в отсутствии массовых сил давление P_c в любой «жидкой» точке пенного объема одно и то же. После установления гидростатического равновесия в поле тяжести давление в жидкости распределяется по высоте пенного столба в соответствии с обычным соотношением

$$P_c = P_0 - \rho g z.$$

Итак, осредненным значением давления в жидкой фазе при рассмотрении статических состояний пены можно считать истинное давление на данном уровне z .

Давление в газовом пузырьке в соответствии с зависимостью Лапласа (1.9) определяется геометрическими размерами пузырька и для полидисперсных пен меняется от пузырька к пузырьку. Таким образом, задача осреднения давления в газовой фазе сталкивается с теми же трудностями, что и осреднение газовых пузырьков по размерам. В данной книге при необходимости в качестве осредненного давления в газовой фазе используется значение давления в осредненном газовом пузырьке.

Конкретные формы перехода от микромеханики к макроскопическому описанию процессов течения жидкости в пенах с указанием правил осреднения приводятся в соответствующих разделах (см., например, разд. 3.5.1, 3.5.3).

3.2.4. Гидростатическое равновесие в пене

В открытых капиллярных моделях (с незамкнутыми каналами) нет силы, способной в течение длительного времени удерживать жидкость в пене. Движение жидкости в этих моделях происходит под действием силы тяжести. Единственной силой, тормозящей течение, является динамическая сила вязкого трения. В модели замкнутых капилляров по мере стекания жидкости из верхних слоев в нижние возникает и растет градиент капиллярного разрежения по высоте пенного столба:

$$\text{grad } \Delta P_c = \frac{\partial \Delta P_c}{\partial z} = - \frac{\partial P_c}{\partial z}, \quad (3.20)$$

где P_c — давление в пенных каналах, убывающее с высотой. Когда градиент капиллярного разрежения уравновешивает силы тяжести

$$\frac{\partial \Delta P_c}{\partial z} = \rho g \quad \text{или} \quad \frac{\partial P_c}{\partial z} + \rho g = 0, \quad (3.21)$$

движение жидкости прекращается и в пене устанавливается гидростатическое равновесие.

Статическое давление в любом сечении пенного канала связано с радиусом цилиндрической кривизны r_c и давлением P_b в смежном пузырьке уравнением

$$P_c = P_b - \frac{\sigma}{r_c}. \quad (3.22)$$

В свою очередь, радиус кривизны r_c однозначно связан с площадью поперечного сечения канала S геометрической зависимостью

$$r_c = \sqrt{\frac{2S}{2\sqrt{3} - \pi}} \approx 2,5 \sqrt{S}. \quad (3.23)$$

Перейдем от микрохарактеристик (параметров одиночного канала) к макрохарактеристикам пенного объема — кратности (объемной плотности) и дисперсности. Полагая, что вся жидкость сосредоточена в каналах, находим, что объемная плотность пены

$$\gamma = lS = \frac{k_1^2}{r_0^2} \cdot S, \text{ откуда } S = \frac{\gamma r_0^2}{k_1^2}. \quad (3.24)$$

Здесь $l = k_1^2/r_0^2$ — суммарная длина каналов в единице объема пены, зависящая от дисперсности и обратно пропорциональная квадрату линейного размера пузырька (k_1^2 — коэффициент пропорциональности). Подставляя S из (3.24) в (3.23) и далее в (3.22) имеем

$$P_c = P_b - \frac{k_1 \sigma}{2,5 r_0 \sqrt{\gamma}}. \quad (3.25)$$

Если дисперсность во всем объеме пены одна и та же, то средний радиус пузырьков r_0 и давление в них P_b также постоянны по всему объему и от координаты z не зависят. Тогда дифференцирование (3.25) дает

$$\frac{\partial P_c}{\partial z} = \frac{k_1 \sigma}{5 r_0 \gamma^{3/2}} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} = - \text{grad } \Delta P_c. \quad (3.26)$$

Подставляя это выражение в (3.21), получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{k_1 \sigma}{5 r_0 \gamma^{3/2}} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} + \rho g = 0, \quad (3.27)$$

решением которого является функция распределения объемной плотности (и кратности) по высоте пенного

столба в состоянии гидростатического равновесия

$$\gamma = \frac{1}{(az + C)^2} \text{ и } K = (az + C)^2, \quad (3.28)$$

где
$$a = \frac{2,5r_0\rho g}{k_1\sigma} = \text{const}, \quad (3.29)$$

а C — постоянная интегрирования. Положив $z = 0$, находим, что $C = 1/\sqrt{\gamma(0)} = \sqrt{K(0)}$, и после подстановки в (3.28) получаем окончательные выражения

$$\gamma = \frac{\gamma(0)}{[az\sqrt{\gamma(0)} + 1]^2} \text{ и } K = (az + \sqrt{K(0)})^2. \quad (3.30)$$

Если пенный столб опирается на слой жидкости и давление в нижнем слое равно атмосферному, пена в этом слое шаровая, а кратность минимальная: $K(0) = K_{\min}$. Для пены в «подвешенном» пенном столбе кратность в нижнем сечении может быть и больше минимальной.

Значение коэффициента k_1 в выражении (3.24) и далее определяется моделью пенной структуры. Для пентагондодекаэдрической монодисперсной структуры было найдено $k_1 = 1,53$ [5]. При этом получена зависимость

$$K = 2,67r_0^2 \left(\frac{\rho g z}{\sigma} + \frac{1}{r_0} \right). \quad (3.34)$$

Легко видеть, что численный коэффициент в этом выражении дает значение кратности $K(0)$ в нижнем сечении пенного столба. Но при $\Delta P_c = 0$ в монодисперсной пене $K(0) = K_{\min} = 3,86$. Кротов [28] обнаружил ошибку в расчетах авторов работы [5]. С поправкой Кротова этот коэффициент равен 3,0. Если формально воспользоваться зависимостью (1.13), полученной авторами [30], то кратность в нижнем сечении при $\Delta P_c = 0$ оказывается равной 2,58. Ни одно из этих значений не соответствует кратности плотной упаковки монодисперсных сферических пузырьков. Это говорит о том, что полиэдрическая модель плохо описывает реальные пены. В частности, никакими поправками невозможно «приспособить» полиэдрическую модель для описания шаровой пены.

Формально зависимость (3.31) можно записать в общем виде

$$K = K(0) \cdot r_0^2 \left(\frac{\rho g z}{\sigma} + \frac{1}{r_0} \right)^2. \quad (3.32)$$

Сравнивая (3.30) с (3.32), видим, что

$$a = \frac{\rho g r_0}{\sigma} \cdot \sqrt{K(0)}. \quad (3.33)$$

Критическое соотношение в пене. Определим объем жидкости V , содержащейся в пенном столбе единичного сечения и высотой h . Для этого проинтегрируем выражение для плотности пены (3.30) по всей высоте пенного столба:

$$V = \int_0^h \gamma(z) dz = \int_0^h \frac{dz}{[az \sqrt{\gamma(0)} + 1]^2} = \frac{\gamma(0) \cdot h}{ah \sqrt{\gamma(0)} + 1}. \quad (3.34)$$

Выражение $\bar{\gamma} = \frac{V}{h} = \frac{\gamma(0)}{ah \sqrt{\gamma(0)} + 1}$ представляет собой среднюю объемную плотность пены, а

$$\bar{K} = \frac{1}{\bar{\gamma}} = \sqrt{K(0)} \cdot [ah + \sqrt{K(0)}] \quad (3.35)$$

— среднюю кратность в гидростатически равновесном пенном столбе. Подставляя выражение (3.33) в выражение (3.35) и считая $K(0) = K_{\min}$, получим соотношение

$$\bar{K}_K = \left(\frac{\rho g h r_0}{\sigma} + 1 \right) \cdot K_{\min}, \quad (3.36)$$

которое можно назвать критическим соотношением для пенного столба. Оно связывает среднюю кратность в равновесном столбе с высотой столба h , его дисперсностью (радиусом среднего эквивалентного пузырька r_0) и полидисперсностью, задаваемой величиной $K_{\min}$. Если средняя кратность пены $\bar{K} > \bar{K}_K$, кратность $K(0) > K_{\min}$, жидкость в пене будет сохраняться как угодно долго. Из (3.36) можно получить зависимость для критической высоты пенного столба данной кратности $\bar{K}$, дисперсности (r_0) и полидисперсности ($K_{\min}$).

$$h_k = \frac{\sigma}{\rho g r_0} \left(\frac{\bar{K}}{K_{\min}} - 1 \right). \quad (3.36a)$$

Гидростатическое равновесие возможно лишь при $h \leq h_k$. И, наконец, для пенного столба высотой h при заданной кратности $\bar{K}$ существует некоторое критическое значение среднего эквивалентного радиуса пузырька

$$r_k = \frac{\sigma}{\rho g h} \left(\frac{\bar{K}}{K_{\min}} - 1 \right) \quad (3.366)$$

такое, что при $r_0 \leq r_k$ жидкость из пены не вытекает.

Оценим, например, критическую высоту пены средней полидисперсности ($K_{\min} = 12$) с кратностью 50 и средним пузырьком с $r_0 = 0,2 \text{ мм} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Примем $\sigma = 30 \text{ дн/см} = 0,03 \text{ н/м}$. Тогда

$$h_k = \frac{0,03}{10^3 \cdot 9,8 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} \left(\frac{50}{12} - 1 \right) = 0,051 \text{ м} = 5,1 \text{ см}.$$

Таким образом, для реальных пен критическая толщина пенного слоя лежит в области значений, представляющих практический интерес, и это вносит существенные поправки в процесс вытекания жидкости из таких пен.

Соотношения $\bar{K} \geq K_k$; $h \leq h_k$; $r_0 \leq r_k$ получили название условий «невывтекания» [3, с. 48].

Равновесие в ячеистой пене. Все полученные выше зависимости характеризуют гидростатическое равновесие в замкнутой капиллярной модели. В 1.3.3 отмечалось, что пены, с которыми обычно приходится иметь дело, преимущественно ячеистой структуры. Модель ячеистой пены тоже замкнута, т. е. верхний слой пузырьков «прикрыт» эластичной газожидкостной границей. Поэтому и в ячеистой пене устанавливается гидростатическое равновесие, но соотношения характеризующие это состояние, несколько отличаются от приведенных выше. В частности, распределение кратности по высоте пенного столба для ячеистой пены уже не подчиняется параболическому закону (3.30).

Интегрируя (3.21), находим, что в состоянии гидростатического равновесия капиллярное разрежение на высоте z

$$\Delta P_c = \rho g z + \Delta P_{c0} \quad (3.37)$$

где ΔP_{c0} — разрежение в нижнем сечении пенного столба. Если критическое соотношение (3.36) выполне-

Рис. 3.3. Распределение кратности по высоте пенного столба.

1 — в ячеистой модели; 2 — в полиэдрической модели.

но, кратность в нижнем сечении равна минимальной, пена — шаровая и $\Delta P_{co} = 0$. Подставляя (3.37) с учетом этого обстоятельства в (1.26), получаем

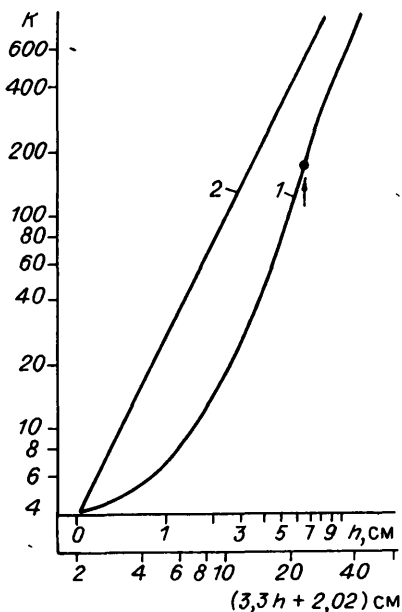
$$r_0 = \frac{2A\sigma}{\rho g z}. \quad (3.38)$$

Это выражение дает зависимость кратности (через параметр A ; см. рис. 1.8) от высоты z рассматриваемого сечения для ячеистой пены.

Дисперсность пены задается радиусом эквивалентного пузырька r_0 , а полидисперсность заложена в параметре A . Задаввшись дисперсностью (r_0), из (3.38) можно найти функцию $A(z)$, а затем с кривой $A(K)$, соответствующей заданной полидисперсности (K_{min}) (см. рис. 1.8), снять значения кратности $K(z)$. На рис. 3.3 приведены зависимости $K(z)$ для монодисперсной пены с радиусом эквивалентного пузырька $r_0 = 0,5$ мм. Минимальная кратность $K_{min} = 4,08$ соответствует плотной упаковке сферических пузырьков в пентагондодекаэдрической модели пенной структуры. Кривая 1 получена, как описано выше, а кривая 2 построена в соответствии с зависимостью (см. (3.32))

$$K = 4,08 r_0^2 \left(\frac{\rho g z}{\sigma} + \frac{1}{r_0} \right)^2,$$

которая в логарифмических координатах представляет собой прямую линию. Видно, что в ячеистой модели функция $K(z)$ в нижнем слое пены нарастает медленнее, чем по квадратичному закону. Напомним, что на этом участке пена еще почти шаровая. Зависимость



$K(z)$ начинает подчиняться параболическому закону (3.30), лишь став существенно полиэдрической. На рис. 3.3 точка, соответствующая границе полиэдричности (см. (1.20)), отмечена стрелкой. Для монодисперсной пены это кратность $K \approx 175$. Но лишь достигнув кратности $K \approx 600$, функция $K(z)$ становится параболической.

Легко понять, что эта поправка в функцию распределения кратности по высоте пенного столба делает гидростатически равновесную пену в ячеистой модели более «обводненной», чем в полиэдрической. Средняя кратность в этом случае ниже, и соответственно меньше критическая высота пенного столба. Но простое аналитическое выражение для критического соотношения, подобное (3.36) для ячеистой пены, отсутствует.

Как видно на рис. 3.3, на первых 12—15 мм пенного столба кратность возрастает медленно. Пена в этом случае практически шаровая. Проницаемость этого слоя, который Кротов [59] назвал « δ -слоем», чрезвычайно высока. Поэтому он сохраняется почти неизменным и для неравновесных состояний пенного слоя.

Интересно сравнить толщину δ -слоя рис. 3.3 с оценкой этой величины Кротовым. Согласно Кротову, толщина δ -слоя порядка $2\sigma/\rho g r_0$. Подставляя значения, получаем

$$\frac{2\sigma}{\rho g r_0} = \frac{2 \cdot 0,03}{10^3 \cdot 9,8 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} \approx 0,012 \text{ м} = 12 \text{ мм},$$

что неплохо согласуется с величиной, полученной из соотношений для ячеистой модели.

3.2.5. Качественное описание синерезиса пен (стадия накопления)

Из изложенного в 3.1 ясно, что ни одна из предшествующих моделей не объясняет (даже качественно) всех особенностей процесса вытекания жидкости из пен. Учет капиллярных сил в замкнутой капиллярной модели позволяет дать качественное описание основных особенностей этого процесса.

Когда пенный столб с кратностью выше критической оказывается в контакте с жидкостью, процесс синерезиса осложняется тем, что в течение некоторого времени пена всасывает в себя дополнительную жид-

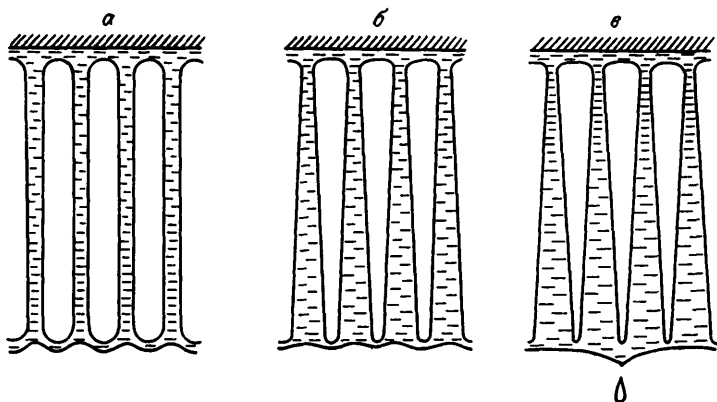


Рис. 3.4. Замкнутая капиллярная модель «подвешенного пенного столба».

а — в момент получения пены; *б* — на стадии накопления; *в* — после исчезновения капиллярного разрежения в нижнем сечении.

кость. Это явление, обнаруженное уже давно [129, 130], получило свое объяснение лишь в замкнутой капиллярной модели [5].

Для объяснения наблюдаемых особенностей процесса вытекания жидкости из пен рассмотрим замкнутую капиллярную модель подвешенного пенного столба. Сверху пена контактирует с твердой поверхностью (дно перевернутого цилиндра), а снизу каналы замкнуты газожидкостной границей (рис. 3.4). Если средняя кратность пены выше минимальной, то в момент заполнения цилиндра пеной каждый канал замкнут снизу вогнутым мениском с радиусом r_e , соответствующим величине капиллярного разрежения (рис. 3.4, *а*). Кратность пены по всей высоте пенного столба одна и та же и равна средней кратности пены. В следующий момент под действием силы тяжести жидкость начинает перетекать из верхних слоев в нижние. Каналы вверху сужаются, а внизу расширяются. Соответственно кратность вверху возрастает, а внизу убывает. При этом появляется и возрастает градиент капиллярного разрежения по высоте пенного столба. Дальнейшее поведение пены зависит от соотношения параметров $\bar{K}$, r_0 , h и $K_{\min}$, а именно от того, выполняется ли для данной пены критическое соотношение (3.36). Если, например, средняя кратность пены $\bar{K} > K_k$, то в пене установит-

ся гидростатическое равновесие, но капиллярное разрежение в нижнем сечении столба не достигнет нуля: $\Delta P_{co} > 0$ и кратность $K(0) > K_{min}$ (рис. 3.4, б). Мениски, замыкающие пенные каналы снизу, сохраняются, хотя их радиус возрастет по сравнению с первоначальным. Очевидно, что в таком состоянии вытекание жидкости из пены невозможно и гидростатическое равновесие в пенном столбе будет сохраняться как угодно долго. Заметим, однако, что для этого необходимо, чтобы сохранялись неизменными все параметры, входящие в критическое соотношение (3.36).

Если средняя кратность пены (она же кратность в момент получения) $\bar{K} < K_k$, то через некоторое время вследствие стекания жидкости в нижнем сечении пенного столба ее накопится столько, что будет достигнута минимальная кратность, соответствующая данной полидисперсности пены. При этом пена в нижнем слое станет шаровой, давление жидкости станет равным внешнему давлению ($\Delta P_{co} = 0$) и жидкость будет вытекать из пены (рис. 3.4, в). Время, необходимое для того, чтобы в нижнем сечении была достигнута минимальная кратность, связано с накоплением жидкости внизу пенного столба в результате стекания жидкости. Это время и определяет длительность периода накопления τ_n (см. рис. 2.9). Очевидно, оно тем больше, чем медленнее жидкость стекает (чем больше дисперсность пены и вязкость жидкости) и чем больше разность $\bar{K} - K_{min}$, т. е. чем выше исходная кратность пены. Но именно такую зависимость времени накопления τ_n от кратности и дисперсности и показывает эксперимент (см. 2.2.3).

Вытекание из пены будет продолжаться до тех пор, пока средняя кратность (непрерывно возрастающая с вытеканием жидкости) не возрастет настолько, что будет достигнуто критическое соотношение (3.36), т. е. пока не станет $\bar{K} = K_k$. При этом вытекание жидкости из пены прекратится, и такое гидростатически равновесное состояние будет сохраняться как угодно долго.

Наконец, если кратность пены в момент получения $\bar{K} = K_{min}$ (меньше минимальной кратность быть не может по определению), то вытекание жидкости из пены (она в момент получения шаровая) начинается мгновенно ($\tau_n = 0$) и продолжается до тех пор, пока,

как и в предыдущем случае, не будет достигнуто критическое соотношение. После этого в пене установится гидростатическое равновесие.

3.3. УЧЕТ ВНУТРЕННЕГО РАЗРУШЕНИЯ

В предыдущем разделе рассмотрено, к каким выводам приводят первые две особенности замкнутой капиллярной модели: отрицательная кривизна стенок и замкнутость пенных каналов. Однако модель была бы неполной, если бы не учитывала процесс изменения дисперсности, протекающий в любой реальной пене. В 2.3.3 уже упоминалось, что вплоть до конца 70-х годов многие свойства синерезиса пытались объяснить влиянием на процесс стекания жидкости в пене свойств адсорбционных слоев. Считалось, что замедление скорости истечения жидкости из пены «связано с повышением структурно-механических свойств пленок, с увеличением объема мицелл, а также с усилением взаимодействия между адсорбционными слоями» [131, с. 63]. И хотя на важность учета дисперсности пен при анализе процесса вытекания из них жидкости указывали различные авторы [74, 101] еще начиная с 1937 г., все-таки практически этим фактором пренебрегали. Лишь в 1973 г. авторы [132] усомнились в справедливости приведенного выше мнения и показали, что во многих случаях скорость синерезиса следует связывать с дисперсностью пен. Неудивительно поэтому, что при анализе процесса вытекания жидкости из пен не учитывался и процесс изменения дисперсности пен во времени. По мнению Бикермана [2, с. 164], «чистый» дренаж нарушается лишь в процессе разрушения пенного объема. В качестве примера исследования «чистого» дренажа приводится работа [123], в которой вытекание исследовалось лишь в течение 649 с, тогда как первое разрушение пены наблюдалось через 1000 с. В работе [123] указывалось на возможность изменения числа каналов в процессе синерезиса, однако в окончательных выводах работы этот факт никак не отражен.

В 1948 г. Кларк и Блекман [34] установили, что скорость вытекания жидкости из пены тем больше, чем быстрее укрупняются пенные пузырьки. Этот факт получил правильное объяснение лишь в 1975 г. в до-

кладе Корри, представленном на симпозиуме в Брюнелском университете: «Необходимо ясно представлять себе,— отмечает автор,— что математическая интерпретация распада пены и дренажа жидкости из неподвижных образцов до л ж н а (разрядка моя.— К. К.) основываться на процессе массопереноса и уменьшении поверхности стенок пузырьков, которые накладываются на функцию течения жидкости и влияют на скорость течения освободившейся жидкости сквозь образец к основанию сосуда» [103, с. 199].

Третья особенность предложенной модели — учет изменения дисперсности пены в процессе вытекания из нее жидкости. В результате непрерывного укрупнения пузырьков уменьшается межфазная поверхность, а жидкость, которая при этом освобождается, распределяется между оставшимися пленками и каналами.

Посмотрим, к чему приводит процесс внутреннего разрушения с точки зрения гидродинамики течения жидкости в пене. Будем считать, что средний диаметр пузырька в пене изменяется со временем экспоненциально (см. (1.42)).

$$d = d_0 e^{kt}. \quad (3.39)$$

Тогда сечение каналов, пропорциональное квадрату линейного размера пузырька, растет со временем по закону

$$S = S_0 e^{2kt}. \quad (3.40)$$

Для простой капиллярной модели объемная скорость течения по каналам (расход) пропорциональна квадрату сечения, т. е. $q = q_0 e^{4kt}$. Учитывая уменьшение количества каналов, по которым стекает жидкость ($n \sim e^{-2kt}$), получаем, что расход жидкости, вытекающей из пенного столба только за счет уменьшения дисперсности, меняется по закону

$$Q = qn = Q_0 e^{2kt}. \quad (3.41)$$

Сравнивая (3.41) с (3.39), видим, что скорость синерезиса растет в $e^2 \approx 7,5$ раз быстрее, чем убывает дисперсность. Понятно, что не учитывать это обстоятельство при описании синерезиса пен нельзя. Правда, количественный учет влияния внутреннего разрушения на скорость синерезиса связан с определенными математическими трудностями (см. 3.4.1). В следующем

разделе показано, что этот процесс вносит в синерезис пен и чисто качественные изменения, без учета которых не удастся объяснить ряд особенностей процесса вытекания жидкости из пен.

3.3.1. Качественное описание синерезиса пен (стадия разрушения)

В 3.2.3 было показано, что любая пена со временем стремится к гидростатическому равновесию, после чего вытекание жидкости из пены должно прекратиться. Почему же в реальных пенах вытекание продолжается вплоть до полного разрушения пены? Ответ на этот вопрос связан с процессом укрупнения пенных пузырьков — с внутренним разрушением в пенах (см. 1.5.2).

Перепишем условие «невыветкания» в виде (3.366):

$$r_0 \leq r_k = \frac{\sigma}{\rho g h} \left(\frac{\bar{K}}{K_{\min}} - 1 \right). \quad (3.42)$$

Допустим, что в момент установления в пене гидростатического равновесия все параметры удовлетворяют критическому соотношению и вытекания не происходит. Но уже в следующий момент вследствие внутреннего разрушения радиус r_0 возрастет и неравенство (3.42) нарушится — начнется вытекание. Через некоторое время из-за уменьшения количества жидкости в пене повысится средняя кратность, возрастет r_k и неравенство (3.42) восстановится — вытекание прекратится и т. д. Практически вытекание из такой пены идет непрерывно. При этом пена все время находится в квазистатическом равновесии, т. е. средняя кратность пены возрастает так, что сохраняется равенство $r_0 = r_k$. Пена в нижнем сечении пенного столба все время шаровая, а давление в ней равно внешнему.

Важно отметить, что скорость вытекания жидкости из пены на этом этапе определяется скоростью внутреннего разрушения. В 1.5.2 мы видели, что скорость внутреннего разрушения неплохо описывается экспоненциальной зависимостью. Так как всякая (достаточно устойчивая) пена заканчивает свое существование в состоянии квазистатического равновесия, то заключительный этап синерезиса («период разрушения») тоже должен описываться экспоненциальной зависимостью. Это и есть экспериментальный факт, отмеченный еще

Арбузовым и Гребенщиковым [96] и впоследствии неоднократно подтвержденный другими исследователями.

А теперь рассмотрим случай, когда кратность пены в момент получения намного больше критической кратности ($\bar{K} \gg K_k$). Для установления в такой пене гидростатического равновесия потребуется некоторое время τ'_n , определяемое в основном гидродинамическими условиями стекания жидкости в пене — сечением каналов, дисперсностью, вязкостью пенообразующего раствора. За время τ'_n пузырьки пены несколько укрупнятся, однако, поскольку скорость коволюционного укрупнения пузырьков невелика, к моменту установления в пене гидростатического равновесия пузырьки еще не успевают вырасти до критического размера. В пене установится гидростатическое равновесие типа, показанного на рис. 3.4, б. Потребуется еще некоторое время τ''_n , чтобы вследствие роста r_0 нарушилось установившееся неравенство (3.42), и лишь после этого начнется вытекание. Каких особенностей следует ожидать от кривой вытекания в этом случае? Во-первых, время начала вытекания $\tau_n = \tau'_n + \tau''_n$ будет чрезвычайно затянутым, а во-вторых, вся кривая вытекания должна представлять собой участок разрушения, подчиняющийся экспоненциальной зависимости. Это и подтверждается экспериментом (см. кривую для кратности 100 на рис. 2.8).

Очевидно, ситуация, подобная описанной выше, будет иметь место во всех случаях, когда исходная пена окажется весьма далекой от критической комбинации параметров. Обратимся к критическому соотношению в форме (3.36а). Условие «невывекания» в этом случае определяется неравенством

$$h \leq h_k = \frac{\sigma}{\rho g r_0} \left(\frac{\bar{K}}{K_{\min}} - 1 \right). \quad (3.43)$$

С уменьшением дисперсности пены (ростом r_0) критическая высота убывает. Если взять слой пены толщиной $h \ll h_k$, то к моменту τ'_n установления в пене гидростатического равновесия неравенство (3.43) еще сохранится и вытекания не будет. Потребуется еще некоторое время τ''_n , чтобы вследствие внутреннего разрушения (роста r_0) критическая высота h_k снизилась до факти-

ческой толщины пенного слоя. Только после этого начнется вытекание жидкости из пены, которое в дальнейшем будет протекать при сохранении равенства $h = h_k$. Очевидно, что время $\tau''_n = 0$, если в момент установления в пене гидростатического равновесия $h = h_k$, и тем больше, чем больше разность $h_k - h$. Поскольку время τ'_n и τ''_n определяются различными процессами, протекающими с разной скоростью, то при переходе через значение $h = h_k$ характер изменения времени $\tau_n = \tau'_n + \tau''_n$ с высотой столба должен меняться. Этот результат и был получен нами в [4] и представлен на рис. 2.11. Пока высота пенного столба превышает h_k , время накопления $\tau_n = \tau'_n$ и очень слабо зависит от высоты h (для открытых сверху капилляров, согласно формуле Пуазейля, и вовсе не зависит от h). Но когда достигается равенство $h = h_k$, появляется и быстро растет время τ''_n , необходимое для того, чтобы h_k «опустилась» до уровня реальной высоты пенного столба h . Излом на кривой $\tau_n(h)$ будет тем отчетливее, чем медленнее растут пенные пузырьки, чем медленнее протекает в пене внутреннее разрушение, чем больше разнятся скорости чисто гидродинамического стекания и внутреннего разрушения.

И, наконец, рассмотрим случай, когда внутреннее разрушение в пене протекает очень быстро. Именно такие пены называют «неустойчивыми». Скорость укрупнения пузырьков (освобождение жидкости вследствие уменьшения межфазной поверхности) в таких пенах превосходит скорость собственно гидродинамического стекания жидкости в пене. Поэтому вытекание из таких пен начинается практически мгновенно и идет со скоростью, которая в основном определяется скоростью внутреннего разрушения. Вот почему синерезис неустойчивых пен, как правило, подчиняется экспоненциальной зависимости.

3.4. ДИНАМИКА СИНЕРЕЗИСА ПЕН

3.4.1. Дифференциальное уравнение динамики синерезиса

В предыдущем разделе рассмотрена модель замкнутых капилляров и показано, что учет капиллярных сил в этой модели приводит к понятию гидростатического

равновесия в пене. Получены основные зависимости, характеризующие гидростатическое равновесие, а учет внутреннего разрушения позволил дать качественное объяснение ряда наблюдаемых особенностей процесса вытекания жидкости из пен. Попытаемся в рамках замкнутой капиллярной модели получить уравнение динамики синерезиса.

Сегодня очевидно, что при составлении уравнения динамики необходимо рассматривать небольшой (локальный) объем пены. Локальный подход, характерный для ранних исследований, когда оперировали средними (для всего пенного объема) величинами и единственной переменной было время, «может обеспечить эмпирический или в лучшем случае полуэмпирический уровень решения; строгое же решение задачи следует, очевидно, искать на языке локальных характеристик пены» [59, с. 139]. Собственно, это было очевидно и ранее. Именно на локальном уровне получены уравнения динамики для пленочной модели [99] и для капиллярной модели [124]. Модель замкнутых капилляров вносит существенные поправки, которые мы и попытаемся учесть при выводе уравнения динамики синерезиса.

Рассмотрим горизонтальный слой монодисперсной пены толщиной dz в модели замкнутых капилляров (рис. 3.5). Будем считать, что выделенный объем удовлетворяет обычному в этих случаях требованию: единицу площади горизонтального сечения пересекает достаточно большое число пенных каналов. Пренебрегая перемещениями в горизонтальной плоскости, рассмотрим медленное одномерное течение вязкой несжимаемой жидкости через выбранный объем в направлении, обратном направлению вертикальной оси z . Для синерезиса реальных пен в гравитационном поле все эти упрощения вполне допустимы, что даст возможность воспользоваться известными решениями уравнений Навье-Стокса для частных случаев течения жидкости. Для определения объемного расхода жидкости через один канал можно использовать зависимость, полученную для ламинарного течения жидкости в трубах с произвольной формой поперечного сечения

$$q_1 = \frac{k_2 S^2}{\mu} \cdot F, \quad (3.44)$$

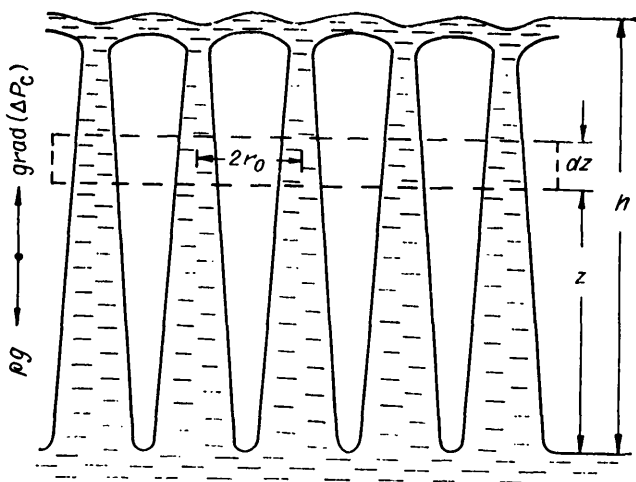


Рис. 3.5. К выводу уравнения динамики синергиза пен.

где F — движущая сила, Н/м³; k_2 — геометрический коэффициент, определяемый формой поперечного сечения канала.

В модели замкнутых капилляров движущая сила складывается из силы тяжести и противоположно направленного градиента капиллярного разрежения

$$|F| = \rho g - \frac{\partial (\Delta P_c)}{\partial z} = \rho g + \frac{\partial P_c}{\partial z}. \quad (3.45)$$

Подставляя (3.26) в (3.45) и далее в (3.44) и учитывая (3.24), находим, что объемный расход через сечение одного канала ¹⁾

$$q_1 = - \frac{k_2 \gamma^2 r_0^4}{k_1^4 \mu} \left(\rho g + \frac{k_1 \sigma}{5 r_0 \gamma^{3/2}} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right). \quad (3.46)$$

Чтобы перейти к макроскопическому описанию движения жидкости в пене, заметим, что количество каналов в сечении обратно пропорционально квадрату поперечных линейных размеров пузырька

$$n = k_3 / r_0^2 \quad (k_3 = \text{const}).$$

¹⁾ Знак «минус» в выражении (3.46) определяется направлением оси z , которое выбираем противоположным направлению силы тяжести.

Тогда полный расход жидкости через поперечное сечение объема

$$q = q_1 n = - \frac{k_4 \gamma^2 r_0^2}{\mu} \left(\rho g + \frac{k_1 \sigma}{5 r_0 \gamma^{3/2}} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right), \quad (3.47)$$

или
$$q = - \frac{k_4 r_0}{\mu} \left(a \gamma^2 r_0 + b \gamma^{1/2} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right),$$

где $k_4 = \frac{k_2 k_3}{k_1^4} = \text{const}$, $a = \rho g$, $b = \frac{k_1 \sigma}{5}$.

Движение жидкости в пене должно удовлетворять уравнению неразрывности

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = - \frac{\partial q}{\partial z}. \quad (3.48)$$

Подставив (3.47) в (3.48), получим

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \frac{k_4 r_0}{\mu} \left[2 a r_0 \gamma \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} + \frac{b}{2 \gamma^{1/2}} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial z} \right)^2 + b \gamma^{1/2} \cdot \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} \right]$$

или

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = k r_0 \gamma^{1/2} \left[\frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} + \frac{1}{2 \gamma} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial z} \right)^2 + m r_0 \gamma^{1/2} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right], \quad (3.49)$$

где $k = \frac{k_4 b}{\mu} = \text{const}$ и $m = \frac{2a}{b} = \text{const}$.

Уравнение (3.49), полученное нами [108] и Кротовым [133], представляет собой уравнение динамики синерезиса в модели замкнутых капилляров без учета процесса внутреннего разрушения. Кротов исследовал это уравнение. Заметив, что оно относится к классу квазилинейных уравнений параболического типа, он указал на существование определенной аналогии между этим уравнением и уравнением изотермической гидродинамики вязкого сжимаемого газа в вертикальном капилляре [59]. Основное отличие заключается в том, что кроме диффузионных членов в уравнении (3.49) присутствуют гравитационные слагаемые, которые в случае движения газа пренебрежимо малы.

Решением уравнения (3.49) является функция распределения объемной плотности по высоте пенного столба во времени $-\gamma(z, \tau)$. К сожалению, уравнение (3.49) в общем виде аналитически не интегрируется. Кротов [59] получил аналитические решения для не-

которых частных случаев, из которых практический интерес представляют лишь решения стационарного уравнения. Одним из этих решений является функция распределения объемной плотности пены, аналогичная зависимости (3.28).

Внутреннее разрушение в пенах есть результат сложных физико-химических процессов, теория которых далека от завершения. Считая, что этот процесс подчиняется экспоненциальному закону и полностью независим от процесса вытекания жидкости из пены, можно формально заменить значение r_0 в уравнении (3.49) переменным во времени радиусом эквивалентного пузырька $r_\tau = r_0 e^{k\tau}$. Тогда получим дифференциальное уравнение, описывающее динамику синерезиса с учетом внутреннего разрушения:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = k r_0 e^{k\tau} \gamma^{1/2} \left[\frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} + \frac{1}{2\gamma} \cdot \left(\frac{\partial \gamma}{\partial z} \right)^2 + m r_0 e^{k\tau} \gamma^{1/2} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right]. \quad (3.50)$$

Заметим, что коэффициент k в уравнениях (3.49) и (3.50), зависящий от геометрии пенного канала, остается постоянным лишь для модельной структуры. В реальных пенах в процессе синерезиса структура пены меняется и с высотой (от шаровой до полиэдрической), и во времени. Поэтому для реальных пен сам коэффициент k представляет собою сложную функцию координат и времени, что делает выражение (3.50) еще сложнее.

3.4.2. Качественное описание синерезиса пен (стадия ускорения и точка перегиба)

Выше было показано, как с помощью модели замкнутых капилляров можно объяснить существование стадии накопления, зависимость времени накопления от разных факторов, а также наблюдаемые особенности заключительной стадии синерезиса — стадии разрушения. Осталось рассмотреть, как эта модель объясняет присутствие на кривой вытекания участка ускорения и точки перегиба с максимальной скоростью вытекания.

В работе [4] ускорение вытекания связывалось с процессом перетекания жидкости из пленок в каналы и укрупнением пузырьков: «В первые минуты эти про-

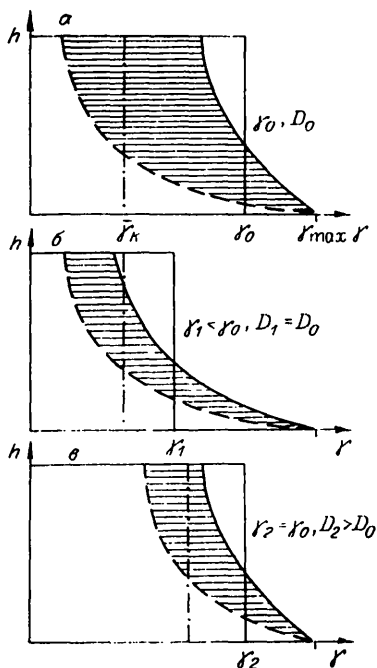


Рис. 3.6. К качественному объяснению стадии ускорения.

a — кратность пены ниже критической; $б$ — кратность более высокая; $в$ — пена первоначальной кратности, но большей дисперсности.

цессы протекают так интенсивно, что освобождающаяся жидкость не успевает стекать и каналы уширяются. В результате стекание жидкости идет по каналам с нарастающей скоростью» [4, с. 863]. Как показано в 1.3.4, количество жидкости, содержащейся в пленках, в реальных пенах настолько мало, а процесс перетекания этой жидкости в каналы протекает

так быстро, что этот процесс вряд ли может иметь какое-либо существенное значение для синерезиса вообще. Но скорость «освобождения» жидкости в процессе укрупнения пузырьков действительно максимальна в момент получения пены (см., например, [134]). Если к моменту начала вытекания эта скорость будет еще достаточно большой, то это может привести к эффекту «ускорения» вытекания. Количественные оценки показывают, однако, что этот механизм не может обеспечить наблюдаемый эффект ускорения и не в состоянии объяснить ряд особенностей этой стадии синерезиса пен.

Более правдоподобным нам кажется следующее объяснение. На рис. 3.6 схематически представлено распределение жидкости (объемной плотности γ) по высоте пенного столба z . Вертикальная штрихпунктирная линия $\bar{\gamma}_k$ указывает среднюю критическую объемную плотность столба пены с дисперсностью D_0 и полидисперсностью, соответствующей минимальной кратности K_{min} . Равновесное распределение объемной плот-

ности по высоте столба показано штриховой кривой. Если цилиндр высотой h заполнить пеной с дисперсностью D_0 и кратностью K_0 , то в момент заполнения жидкость будет равномерно распределена по высоте пенного столба, как показано контурной прямой γ_0 (рис. 3.6, а).

Заметим, что γ_0 должна лежать между $\gamma_{\max} = (1/K_{\min})$ и $\bar{\gamma}_k$; верхняя граница определяет область существования пены, а при $\gamma_0 < \bar{\gamma}_k$ вытекание никогда не начнется (полагаем $D_0 = \text{const}$). К моменту начала вытекания τ_n жидкость в пене распределится, как показано контурной кривой. В этот момент в каждом сечении пенного столба имеется некоторое количество «свободной» жидкости, которая может (и должна) вытечь, чтобы в пене установилось гидростатическое равновесие. Эта жидкость «лежит» в заштрихованной области между штриховой кривой гидростатического распределения и контурной кривой фактического распределения жидкости по высоте пенного столба в момент τ_n . Видно, что чем выше сечение, тем больше свободной жидкости в этом сечении. В первое мгновение из пены вытечет та капля, которая «висит» на острие серповидной заштрихованной области. Но в следующий момент к нижнему сечению подойдет следующий, более «обводненный» слой и т. д.

Скорость вытекания жидкости из пены будет возрастать до тех пор, пока до нижнего сечения не дойдет жидкость, содержавшаяся в момент τ_n в самом верхнем сечении. Этот момент τ_m и соответствует точке перегиба кривой вытекания, в которой скорость вытекания максимальна. После этого «отставшая» жидкость вынуждена преодолевать все возрастающее гидравлическое сопротивление сужающихся каналов. Скорость вытекания при этом непрерывно уменьшается.

Заметим, что это и есть тот механизм ускорения, которому авторы [99] безуспешно пытались найти доказательства в экспериментах Арбузова и Гребенщикова [96]. Наличие участков ускорения на кривых вытекания они объясняли тем, что пена в этих экспериментах получалась сверху (см. рис. 2.5) и, следовательно, имела вверху наибольшую плотность. Только «обращенным распределением жидкости в пене» мог, по мнению авторов, объясняться эффект ускорения. Оставалось непонятным, откуда берется ускорение в тех случаях,

когда распределение жидкости по высоте пенного столба заведомо «нормальное». Приведенные выше соображения показывают, что для того, чтобы на кривой вытекания присутствовал участок ускорения, вовсе не обязательно, чтобы вся жидкость в пене располагалась «наоборот». Для этого достаточно, чтобы «обращенным» было распределение с в о б о д н о й жидкости, а это условие в модели замкнутых капилляров выполняется всегда.

Посмотрим, как эта гипотеза согласуется с экспериментальными фактами. На рис. 3.6, б приведена схема для случая, когда тот же сосуд высотой h заполняется пеной той же дисперсности, но большей кратности ($\gamma_1 < \gamma_0$). При этом прямая γ_1 приближается к $\bar{\gamma}_k$ и соответственно сближаются кривые — контурная и штриховая. Сравнивая рис. 3.6, а и б, легко понять, что во втором случае эффект ускорения будет выражен слабее, чем в первом, т. е. эффект ускорения должен быть тем отчетливее и продолжительнее, чем ниже кратность. Это видно и на экспериментальных кривых [4], приведенных на рис. 2.15.

Контурная и штриховая кривые сближаются и в том случае, если, как показано на рис. 3.6, в, растет дисперсность пены. С ростом дисперсности точка перегиба опускается ниже и наступает позже. Это хорошо видно на рис. 2.16. С ростом высоты пенного столба (K и D не меняются) контурная и штриховая линии остаются на месте и лишь «дорастиваются» вверх. Поэтому кривые для столбов разной высоты практически совпадают, пока γ_1 пены не станет меньше $\bar{\gamma}_k$ (см. рис. 2.13).

Таким образом, предложенный механизм ускорения синерезиса неплохо объясняет результаты опыта. Окончательный ответ о пригодности того или иного предлагаемого механизма может дать, по-видимому, численное интегрирование зависимостей (3.49) и (3.50).

3.5. ФИЛЬТРАЦИЯ ЖИДКОСТИ ЧЕРЕЗ ПЕНУ

К задачам исследования синерезиса пен весьма близок другой круг вопросов, связанных с протеканием жидкости сквозь пену. Более того, сам синерезис можно рассматривать как частный случай такого течения, когда поток жидкости через верхнее сечение

пенного столба равен нулю. Оригинальные экспериментальные исследования этого процесса впервые проведены в 1945 г. Майлсом с соавторами [101], и с тех пор интерес исследователей к процессу течения жидкости сквозь пену не ослабевал. В последнее время этот процесс стал основой промышленной технологии пенного концентрирования и фракционирования ПАВ. Это еще больше усилило интерес исследователей к этому процессу.

3.5.1. Гидропроводность капиллярной модели истечения

Пену можно рассматривать как свособразную пористую среду, а течение жидкости через пену изучать на основе представлений теории фильтрации жидкости через пористые тела. Пена как «пористая среда» обладает рядом особенностей, которые существенно отличают ее от обычных (твердых) пористых тел.

а) «Поровым пространством» в пенах является пространство, занятое дисперсионной средой. «Стенки» пор представляют собой легкодеформируемые газожидкостные границы. Поэтому любое изменение статического давления в жидкости приводит к изменению формы и объема пор.

б) Даже при неизменном статическом давлении структура «порового пространства» в реальных пенах непрерывно меняется вследствие внутреннего разрушения, интенсивность которого определяется физико-химическими свойствами фильтруемой среды.

в) Газожидкостные «стенки» пор нельзя считать строго неподвижными в направлении течения, а степень этой подвижности сама является функцией скорости течения.

Процесс фильтрации жидкости через пористую среду характеризуется плотностью фильтрационного потока q -объемным расходом жидкости через единичную площадку, перпендикулярную к направлению течения. Эта величина пропорциональна движущей силе F (закон Дарси):

$$q = HF. \quad (3.51)$$

Коэффициент фильтрации H зависит от структуры порового пространства и вязкости жидкости. Во многих случаях приходится решать задачи фильтрации

через однородную пористую среду, в которой коэффициент H можно считать постоянным по всему объему пористой среды. Даже в этих случаях теоретическая оценка коэффициента фильтрации сталкивается с огромными, практически непреодолимыми трудностями. Особенности пены как фильтрующей среды, перечисленные выше, делают, казалось бы, задачу теоретического анализа фильтрации жидкости через пену и вовсе неразрешимой. Но по сравнению с реальными пористыми телами пены обладают и одним существенным преимуществом: все «поры» в пенах (по меньшей мере в каналовой полиэдрической модели) имеют одну и ту же вполне правильную форму — форму каналов Платона. Применительно к пенам коэффициент фильтрации получил название «локальной гидропроводности» [59]²⁾, которого в дальнейшем мы и будем придерживаться.

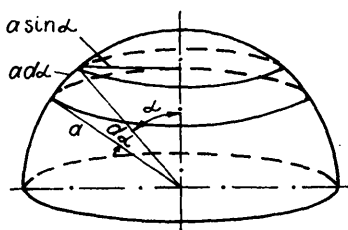
Отмеченная выше особенность пен позволяет получить аналитическую зависимость гидропроводности пен от их основных структурных параметров — кратности и дисперсности. Разумеется, форма этой зависимости определяется выбранной моделью пенной структуры.

Гидропроводность пленочной полиэдрической структуры была рассмотрена Кротовым [135]. Для нас, однако, большую ценность представляет тот вывод [2, с. 171], что поток жидкости по пленкам в полиэдрической модели пенной структуры существенно меньше, чем по каналам. Для ячеистых пен, в которых, как мы видели в 1.3.4, объем жидкости, содержащейся в пленках, очень мал, зависимости, полученные для пленочных структур, и вовсе не представляют ценности. Поэтому здесь мы рассмотрим вопрос о гидропроводности лишь каналовой полиэдрической модели.

Гидропроводность каналовой полиэдрической структуры. Каналовая полиэдрическая модель пенной структуры представляет собой связную систему беспрядочно ориентированных каналов. Длина одного канала определяется дисперсностью структуры. Если

²⁾ Кроме локальной гидропроводности можно говорить и о гидропроводности конечного пенного объема, понимая под этим коэффициент пропорциональности между величиной движущей силы и расходом жидкости через этот объем, и даже о «гидропроводности» одного канала (см. (3.55)).

Рис. 3.7. К выводу выражения для гидропроводности канальной полиэдрической структуры.



дисперсность во всем объеме пены одинаковая, то можно считать, что каналы имеют одну и ту же длину a , усредненную по всему объему (для полидисперсной пены).

Пусть λ — число каналов, содержащихся в горизонтальном слое пены толщиной a . Если начала всех каналов этого слоя совместить в одной точке O (рис. 3.7), то в силу беспорядочности ориентации каналов вторые их концы равномерно распределятся по поверхности полусферы с радиусом a . На единицу поверхности полусферы будет опираться, очевидно, $\lambda/2\pi a^2$ каналов. На рисунке видно, что количество каналов, составляющих угол α с вертикалью и укладываемых в интервал $d\alpha$ (опирающихся на сферическое кольцо с площадью $2\pi a^2 \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha$)

$$\frac{\lambda}{2\pi a^2} \cdot 2\pi a^2 \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha = \lambda \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha. \quad (3.52)$$

Если столб пены пересечь произвольной горизонтальной плоскостью, то из этого числа каналов плоскость пересечет

$$d\lambda_\alpha = \lambda \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha \quad (3.53)$$

каналов, так как вероятность пересечения одного канала равна $\cos \alpha$.

Если сила F направлена вертикально, то поток жидкости через один канал, наклоненный к вертикали под углом α (см. (3.44))

$$q_\alpha = q \cdot \cos \alpha = \frac{k_2 S^2}{\mu} \cdot F \cos \alpha. \quad (3.54)$$

Таким образом, «гидропроводность» одного канала под углом α к вертикали можно выразить зависимостью

$$H_\alpha = \frac{k_2 S^2}{\mu} \cdot \cos \alpha = H_1 \cos \alpha, \quad (3.55)$$

где

$$H_1 = \frac{k_2 S^2}{\mu} \quad (3.55a)$$

— гидропроводность канала, ориентированного в направлении течения. Чтобы перейти к описанию макрообъема пены, т. е. определить гидропроводность всего пенного слоя H_λ , нужно проинтегрировать (3.55) по всей совокупности каналов:

$$\begin{aligned} H_\lambda &= \int_0^{\pi/2} H_\alpha d\lambda_\alpha = \int_0^{\pi/2} \lambda H_1 \sin \alpha \cdot \cos^2 \alpha \cdot d\alpha = \\ &= \lambda H_1 \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \cdot \cos^2 \alpha \cdot d\alpha = \frac{\lambda H_1}{3}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Этот результат можно сформулировать так: гидропроводность системы большого числа связанных беспорядочно ориентированных каналов равна гидропроводности системы, состоящей из одной трети таких же каналов, ориентированных в направлении течения.

Локальную гидропроводность пены в рассматриваемом слое получим, разделив (3.56) на площадь слоя ω :

$$H = \frac{H_\lambda}{\omega} = \frac{\lambda H_1}{3\omega} = \frac{l H_1}{3}, \quad (3.57)$$

где $l = \lambda/\omega$ — суммарная длина каналов в единице объема пены.

Гидропроводность капиллярной модели истечения. Результат (3.57) справедлив для любого горизонтального сечения вертикального пенного столба. Если гидропроводность пенных каналов меняется, то локальная гидропроводность горизонтальных пенных слоев в общем случае является функцией координат и времени

$$H(z, \tau) = \frac{l}{3} H_1(z, \tau). \quad (3.57a)$$

При неизменной дисперсности ($l = \text{const}$) зависимость (3.57a) представляет собой формулу перехода от полиэдрической канальной модели пенной структуры к капиллярной модели истечения. Действительно, в правой части стоит значение гидропроводности одного элемента полиэдрической канальной структуры (H_1),

а в левой — функция распределения локальной гидропроводности по высоте пенного столба в капиллярной модели истечения. Пользуясь зависимостью гидропроводности H_1 от сечения пенного канала (3.55а) и связь (3.24), можно получить зависимость H от кратности (объемной плотности γ) и дисперсности пены

$$H = \frac{k_2 \gamma^2}{\mu l^2} \cdot \frac{l}{3} = \frac{k_2 \gamma^2}{3\mu l} = \frac{k_2}{3\mu K^2 l}. \quad (3.58)$$

Гидропроводность канала Плато. В формуле (3.54) и всех последующих присутствует коэффициент k_2 , определяемый геометрией каналов. Этот коэффициент зависит от формы поперечного сечения каналов. Например, для кругового сечения $k_2 = 1/8\pi$. Коэффициент для каналов с формой поперечного сечения в виде треугольника Плато нашли Леонард и Лемлих [139]. Для этого они численно проинтегрировали уравнение движения жидкости по такому каналу и нашли, что средняя скорость в таком канале

$$\bar{v} = \frac{r^2}{306\mu} \cdot F. \quad (3.59)$$

Если (3.59) умножить на площадь поперечного сечения канала Плато $S = 0,1612r^2$, получим выражение для объемного расхода

$$q_1 = vS = 5,27 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{r^4}{\mu} \cdot F,$$

или

$$q_1 = \frac{2,03 \cdot 10^{-2} S^2}{\mu} \cdot F. \quad (3.60)$$

Сравнивая (3.60) с (3.44), находим, что для каналов Плато $k_2 = 2,03 \cdot 10^{-2}$. После подстановки в (3.58) это дает выражение для локальной гидропроводности пенного столба в монодисперсной капиллярной модели истечения

$$H(z, \tau) = \frac{0,68 \cdot 10^3}{\mu K^2 l}. \quad (3.61)$$

Например, для пентагондодекаэдрической структуры суммарная длина каналов в единице объема пены связана с эквивалентным диаметром пузырька d_0 за-

висимостью $l = 0,78/d_0^2$ и локальная гидропроводность

$$H = \frac{0,87 \cdot 10^{-3} d_0^2}{\mu K^2}. \quad (3.62)$$

Электродинамическая аналогия для пен. При исследовании течения жидкости в сложных (пористых) структурах часто прибегают к электрогидродинамической аналогии [106; 136, с. 597]. Эта аналогия следует из сходства формальной записи закона Ома и закона Дарси. В обоих случаях суммарный поток через образец (сила тока и фильтрационный поток) пропорционален сечению образца. Для электропроводности и течения жидкости по каналам такой аналогии нет. Действительно, сила тока через образец с поперечным сечением S

$$I = kS \operatorname{grad} U \quad (\text{закон Ома}).$$

Расход жидкости через призматический канал определяется формулой Пуазейля

$$q_1 = - \frac{k}{\mu} S^2 \operatorname{grad} P,$$

т. е. пропорционален квадрату сечения канала. Но если написать зависимость для средней скорости течения по каналу

$$\bar{v} = - \frac{k}{\mu} S \operatorname{grad} P,$$

то формальное сходство с законом Ома становится очевидным. Таким образом, при течении жидкости по призматическим каналам существует электроаналогия, причем аналогом силы тока в гидродинамике служит скорость течения жидкости по каналу.

Используя соотношение (3.57а), эту аналогию можно распространить на полиэдрическую каналовую структуру. При этом оказывается, что тройка в знаменателе (3.56) есть не что иное, как значение структурного коэффициента B для каналовой структуры [137].

3.5.2. Стационарная фильтрация жидкости через полиэдрическую пену

Формальная близость задач синерезиса пен и фильтрации жидкости через пену выражается в том, что уравнение (3.49), названное нами «уравнением дина-

мики синерезиса», по существу является общим уравнением фильтрации жидкости через пену. Лишь в частном случае, когда поток жидкости через верхнее сечение пенного столба отсутствует ($q(h) = 0$), это уравнение описывает динамику синерезиса пен. В общем случае, когда $q(h) \neq 0$, это уравнение динамики фильтрационного процесса.

Ранее рассмотрены особенности пен, отличающие их от обычных (твердых) пористых сред (см. 3.7). Для твердых пористых образцов гидропроводность не зависит от природы сил, под действием которых происходит фильтрация жидкости через образец. В частности, скорость фильтрации не изменится, если объемные силы (например, силу тяжести) заменить поверхностными силами (например, давлением) с тем же градиентом. Формально это выражается в том, что коэффициент фильтрации (гидропроводность в выражении закона Дарси (3.52)) остается одним и тем же как для объемных, так и для поверхностных сил.

Дифференциальный закон фильтрации в пенах. «Пористость пен» — их объемная плотность — зависит от статического давления в рассматриваемой области пенного объема. Поэтому при описании фильтрации жидкости через пену приходится отличать влияние объемных и поверхностных сил на этот процесс. Применительно к пенам закон Дарси должен быть записан в виде

$$q = H(F_{об} + F_{пов}), \quad (3.63)$$

где $F_{об}$ и $F_{пов}$ — объемная и поверхностная силы, действующие на жидкость в пределах рассматриваемого объема пены. Для определенности будем считать, что $F_{об}$ определяется силой тяжести $F_{об} = \rho g$, а поверхностные силы связаны со статическим давлением в жидкости, так что $F_{пов} = -dP_c/dz$ и

$$q = H \left(\rho g - \frac{dP_c}{dz} \right). \quad (3.63a)$$

Чтобы получить зависимость коэффициента фильтрации от статического давления в жидкости, воспользуемся связью этого давления с объемной плотностью (3.25), откуда

$$\gamma = \frac{\sigma^2 l}{6,25 (P_b - P_c)^2} \text{ и } K = \frac{1}{\gamma} = \frac{6,25 (P_b - P_c)^2}{\sigma^2 l}. \quad (3.64)$$

Подставив (3.64) в (3.61) и далее в (3.63а), получим

$$q = \frac{A}{(P_b - P_c)^4} \cdot \frac{\sigma^4}{\mu} \left(\rho g - \frac{dP_c}{dz} \right), \text{ где } A = \text{const.} \quad (3.65)$$

Это равенство представляет собой дифференциальный закон фильтрации жидкости через пену. Выражение

$$H = \frac{A}{(P_b - P_c)^4} \cdot \frac{\sigma^4}{\mu}, \quad (3.66)$$

стоящее перед скобкой, представляет собой зависимость локальной гидропроводности пены от давления в жидкости и свойств жидкости.

Интегральный закон фильтрации (объемные силы). Интегральный закон фильтрации дает зависимость скорости фильтрации (или фильтрационного потока) от приложенной силы. Для твердых пористых образцов получение интегрального закона фильтрации по известному дифференциальному закону не представляет труда. В общем случае фильтрационный расход через однородный образец с поперечным сечением ω и высотой L выражается зависимостью

$$Q = q\omega = H\omega \left(\rho g + \frac{\Delta P}{L} \right),$$

где ΔP — перепад статического давления, приложенного к образцу. Для пен, гидропроводность которых зависит от давления P_c , задача получения интегрального закона фильтрации осложняется.

Рассмотрим стационарную фильтрацию через столб пены под действием силы тяжести, когда градиент давления в пене отсутствует ($dP_c/dz = 0$). Тогда дифференциальный закон фильтрации (3.65) записывается в виде

$$q_0 = \frac{A}{(P_b - P_c)^4} \cdot \frac{\rho g \sigma^4}{\mu}. \quad (3.67)$$

Такое течение в пене реализуется в том случае, когда пенный столб в нижней части контактирует с раствором, а сверху покрыт тонким сплошным слоем того же раствора. Весь столб пены находится под одним и тем же давлением и, следовательно, пенные каналы по всей высоте пенного столба имеют одно и то же се-

чение. В этом случае фильтрация жидкости через пену подобна фильтрации через однородный твердый пористый образец с той лишь разницей, что фильтрационный расход сильно зависит от давления P_c в жидкости:

$$Q = q_0 \omega = \frac{A \omega}{(P_b - P_c)^4} \cdot \frac{\rho g \sigma^4}{\mu}. \quad (3.68)$$

Это выражение и представляет собой интегральный закон фильтрации через пенный столб под действием объемной силы (силы тяжести). Как и для твердых образцов, расход не зависит от высоты столба, но кроме вязкости μ это выражение содержит еще одну характеристику — поверхностное натяжение жидкости σ .

Необходимо заметить, что для того чтобы зависимость (3.68) выполнялась достаточно точно, необходимо, чтобы давление P_c было достаточно малым, при котором пена удовлетворяла бы условию полиэдричности. В противном случае пена будет ячеистой, для которой это соотношение неприменимо.

Обратим внимание на то, что зависимость (3.67) можно интерпретировать и иначе: лишь в том случае, когда удельный расход жидкости через пену удовлетворяет условию (3.67), градиент давления в жидкости $dP_c/dz = 0$. В таком виде и представил этот результат Кротов [59, с. 151]. Если $q \neq q_0$, то градиент давления по высоте пенного столба отличен от нуля.

Интегральный закон фильтрации (поверхностные силы). В случае, когда на жидкость в пене действуют лишь поверхностные силы (конкретно разность давлений $\Delta P = P_1 - P_2$), но отсутствуют объемные силы, в скобках в (3.65) остается только второй член, и дифференциальный закон фильтрации принимает вид

$$q_{II} = - \frac{A}{(P_b - P_c)^4} \cdot \frac{\sigma^4}{\mu} \cdot \frac{dP_c}{dz}. \quad (3.69)$$

В установившемся режиме плотность потока фильтрации q_{II} постоянна по всей высоте пенного столба. Интегрируя (3.69), получаем распределение давления по высоте столба

$$(P_b - P_c)^3 = \frac{1}{C - \frac{3\mu q_{II} z}{A \sigma^4}}$$

$$\text{или} \quad P_c = \frac{1}{\sqrt[3]{C - a q_n z}}, \quad \text{где} \quad a = \frac{3\mu}{A\sigma^4} = \text{const.} \quad (3.70)$$

Постоянная интегрирования C может быть найдена из условия $P_c(0) = P_1$:

$$C = \frac{1}{(P_b - P_1)^3}. \quad (3.71)$$

Тогда неизвестную величину плотности потока q_n можно найти из (3.70), подставив в него (3.71) и второе граничное условие $P(L) = P_2$:

$$(P_b - P_2)^3 = \frac{1}{\frac{1}{(P_b - P_c)^3} - a q_n L},$$

$$\text{откуда} \quad q_n = \frac{1}{aL} \left[\frac{1}{(P_b - P_1)^3} - \frac{1}{(P_b - P_2)^3} \right]. \quad (3.72)$$

Выражение, по существу аналогичное (3.70) для функции распределения давления P_c по высоте пенного столба, получили авторы работы [140], когда действием гравитации на реальный пенный столб пренебрегали. Кротов [59, с. 152] показал, что при $q > q_0$ может быть получено стационарное решение уравнения (3.49), которое и приводит к распределению (3.70). Выражение (3.72) представляет собой интегральный закон фильтрации для пен под действием поверхностных сил.

Интегральный закон фильтрации (общий случай). В общем случае, когда столб пены находится в поле объемных сил и к нему приложен перепад давления, дифференциальный закон фильтрации следует брать в полной форме (3.65). Разделение переменных дает

$$dz = \frac{dP_c}{\rho g - \frac{\mu q}{A\sigma^4} (P_b - P_c)^4}. \quad (3.73)$$

Интегрирование этого выражения приводит к трансцендентному алгебраическому уравнению, численным решением которого с учетом граничных условий может быть получено значение скорости фильтрации q и функция распределения статического давления по высоте пенного столба. Получить явные зависимости $P_c(z)$ и q , подобные зависимостям (3.70) и (3.72), не удастся. В работе [59] анализируются общие случаи фильтра-

ции для $q > q_0$ и $q < q_0$, а также для случая $q < 0$, когда жидкость просасывается в направлении, обратном направлению силы тяжести. Показано, что в последнем случае существует некоторое максимальное значение потока против поля, однозначно связанное с высотой пенного столба.

В заключение этого раздела скажем несколько слов относительно третьей отличительной особенности пен — подвижности поверхностных (адсорбционных) слоев на газожидкостных границах. Мнения о степени этой подвижности самые противоречивые (см. разд. 2.3.4). В настоящее время не видно других путей определения степени подвижности газожидкостных поверхностей в пенах, кроме того, который предложили авторы [113] — сравнение экспериментального значения потока жидкости через пену со значением, полученным теоретически из предположения о полной неподвижности поверхности пенных каналов. Поэтому всякое уточнение теоретических моделей и методов их анализа полезно. Зависимости для фильтрации жидкости через пену, представленные в этом разделе, могут служить опорными для корректной оценки степени подвижности поверхностных слоев в полиэдрических пенах.

3.5.3. Фильтрационная модель гидропроводности ячеистых пен

Мы уже говорили, что применимость полиэдрической модели для практического пользования ограничена. Кратность пен, используемых в различных технологических процессах, составляет несколько десятков и обычно не превышает 200—300. Таким образом, на практике приходится иметь дело в основном с ячеистыми пенами, для которых зависимости, полученные в разд. 3.5.2, неверны. Сложность геометрической формы ячеистого пузырька, зависимость структуры от капиллярного разрежения и полидисперсности делают задачу строгого аналитического описания течения жидкости в ячеистых пенах практически невыполнимой. Получить зависимость для гидропроводности ячеистых пен, более или менее удовлетворяющую требованиям практики, можно, лишь анализируя упрощенные модели ячеистой пенной структуры. Наиболее простым и перспективным

путем для этого нам кажется анализ модели, в которой пена представляется «пористым телом», своеобразной «засыпкой» из зерен ячеистой формы. Попробуем определить гидропроводность ячеистых пен, используя соотношения теории фильтрации.

Случай фильтрации жидкости под действием только гравитации должен описываться обычным выражением закона Дарси

$$q = H\rho g. \quad (3.74)$$

Козени и Карман [141, 142], анализируя капиллярную модель структуры пористых тел, нашли зависимость коэффициента фильтрации (гидропроводности) пористого образца от его удельной поверхности ε и пористости. В наших терминах эта зависимость выглядит так:

$$H = \frac{1}{CK^2\varepsilon^2\mu}, \quad (3.75)$$

где C — константа Козени — Кармана.

Для произвольной засыпки монодисперсных шариков с диаметром d удельная поверхность определяется зависимостью [143]

$$\varepsilon_0 = \frac{6}{d} \cdot \frac{K-1}{K},$$

что после подстановки в (3.75) дает выражение

$$H = \frac{d^2}{36\mu CK(K-1)^2}. \quad (3.76)$$

Эта функциональная зависимость, многократно проверенная экспериментально на засыпках разной кратности, должна быть справедливой и для сферических пен.

Гидропроводность канальной (полиэдрической) пенной структуры (см. (3.62))

$$H = \frac{0,87 \cdot 10^{-3} d_0^3}{\mu K^2}. \quad (3.77)$$

Это выражение является зависимостью для гидропроводности ячеистых пен на другой границе диапазона — на границе полиэдричности. Видно, что функциональная зависимость H от кратности в выражениях (3.76) и (3.77) разная, однако это различие кажущееся. Используя электрогидродинамическую аналогию для пен,

можно показать, что константа Козени — Кармана связана с кратностью шаровой структуры зависимостью

$$C = C_1 \frac{B}{K-1}, \quad (3.78)$$

где $C_1 = \text{const}$. Такая зависимость коэффициента Козени — Кармана от кратности позволяет записать единое выражение для H во всем диапазоне изменения кратности

$$H = \frac{d^2}{B\mu C_1 K (K-1)}. \quad (3.79)$$

Удельная межфазная поверхность ε в зависимости (3.75) имеет смысл «смоченной» удельной поверхности, которую в случае пен можно связать с «активной» межфазной поверхностью, образующей узлы и каналы; так как течением жидкости в пленках мы пренебрегаем, то поверхность пленок из ε следует исключить. Это можно сделать, умножив полную межфазную поверхность ε_0 на коэффициент «активной» поверхности α

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \alpha = \frac{6}{d} \cdot \frac{K-1}{K} \cdot \alpha. \quad (3.80)$$

В работе [144] показано, что для ячеистых пен коэффициент $\alpha = \sqrt{K_{\min}/K}$, что после подстановки в (3.80) и далее в (3.75) дает окончательную зависимость

$$H = \frac{d^2}{36\mu C (K-1)^2 K_{\min}}. \quad (3.81)$$

О коэффициенте Козени — Кармана для пен. В выражение (3.81) для гидропроводности пен входит величина C — константа Козени — Кармана. Даже для твердых (пористых) образцов физический смысл этой константы не вполне ясен. Это видно хотя бы из того, что экспериментальные значения константы C для произвольных сферических засыпок имеют большой разброс, объяснить который не удастся [145, с. 72]. Постараемся, однако, найти численное значение C в выражении для гидропроводности пен.

Выражение (3.78) получено для разбавленных изотропных суспензий монодисперсных сферических частиц в жидкости. Для такой системы зависимость структурного коэффициента электропроводности от кратности

сти было получено Дж. Максвеллом [146, с. 440]

$$B = \frac{3K - 1}{2K}. \quad (3.82)$$

Наиболее достоверно экспериментальное значение коэффициента Кармана $C = 4,55$ при $K \approx 2,5$ [145]. Подставляя эти значения в (3.82) и далее в (3.78), найдем значение коэффициента $C_1 = 5,25$ и получим

$$C = \frac{5,25B}{K - 1}. \quad (3.83)$$

Для плотной упаковки сферических пузырьков $B \approx 1,5$ [147] и $K \approx 4$. Экстраполируя зависимость (3.83) в эту область (что вряд ли допустимо!), получаем для монодисперсной сферической пены $C = 2,63$.

Чтобы найти значение C на второй границе ячеистой области — на границе полиэдричности, запишем выражение для активной удельной поверхности в полиэдрической пене, т. е. для случая, когда активная поверхность — это поверхность каналов. Геометрические соотношения для пентагондодекаэдрической структуры дают следующую зависимость:

$$\varepsilon = \frac{21,87}{\sqrt{K}}. \quad (3.84)$$

Подставив это выражение в (3.75), получим

$$H = \frac{2,09 \cdot 10^{-3} d^2}{\mu C K^2}, \quad (3.85)$$

а сравнивая (3.85) с (3.83), находим, что для полиэдрической пены $C = 2,4$.

Учитывая бесконечно большой диапазон по кратности и сказанное выше о коэффициенте C для сферических засыпок, можно считать значение коэффициента C для пен во всем диапазоне изменения кратности постоянным и принять $C = 2,4$. Может показаться странным, что коэффициент C , зависящий от кратности в интервале $K = 1-4$, остается постоянным при изменении кратности от 4 до бесконечности. Это, по-видимому, объясняется тем, что константа Козени — Кармана характеризует не столько форму непроводящих включений, сколько их взаимное расположение, и перестает меняться, когда достигается плотная упаковка газовых пузырьков в пене.

Подставив значение $C = 2,4$ в формулу (3.81), получим выражение для гидропроводности ячеистых пен:

$$H = \frac{1,16 \cdot 10^{-2} d^2}{\mu (K - 1)^2 K_{\min}}. \quad (3.86)$$

3.6. УРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫТЕКАНИЯ В МОДЕЛИ ЗАМКНУТЫХ КАПИЛЛЯРОВ

Вывод уравнения динамики синерезиса (3.49), полученный на основе представлений модели замкнутых капилляров, и детальный анализ этого уравнения в наших работах [148, 149] и в особенности в работах Кротова [59, 133] привели к пониманию ряда особенностей гидродинамики течения жидкости в пенах. Однако специалисты-практики нуждаются в некоторой простой и вместе с тем достаточно точной интегральной зависимости, описывающей конечный результат синерезиса — кинетику процесса вытекания жидкости из пен. К сожалению, уравнение (3.49) в общем виде не интегрируется, и, следовательно, вполне строгое аналитическое выражение для кинетики синерезиса не может быть получено.

До последнего времени для описания кинетики вытекания жидкости из пен использовалась главным образом зависимость (3.13). Можно указать две причины, по которым эта зависимость привлекательна для практического использования: а) она достаточно проста; б) точность оценки экспериментальных результатов в ряде случаев оказывается вполне удовлетворительной. Вместе с тем, как отмечалось выше (см. 3.1.2), область применимости зависимости (3.13) весьма ограничена. Причина в том, что эта зависимость (как и сама капиллярная модель истечения) не учитывает двух существенных факторов, действующих в реальных пенах, — внутреннего разрушения и влияния на процесс стекания жидкости по каналам капиллярных сил. Ниже приведем вывод полуэмпирического уравнения кинетики вытекания жидкости из пен в модели замкнутых капилляров с учетом обоих этих факторов.

3.6.1. Учет внутреннего разрушения

При выводе уравнения (3.49) прежде всего были учтены капиллярные силы и лишь потом (в уравнении (3.50)) вводилась зависимость среднего эквивалентного

радиуса пузырька от времени. При этом и возникают непреодолимые математические трудности. Попробуем подойти к этому вопросу с другой стороны, а именно: сначала введем в рассмотрение капиллярной модели факт изменения дисперсности, а затем уже попытаемся учесть влияние на синергизм капиллярных сил.

Запишем выражение для потока жидкости через столб пены, который в капиллярной модели представляется системой из n вертикальных капилляров сечением S . Поток жидкости через такую систему

$$q = q_1 n = \frac{k_2 S}{\mu} \cdot F n, \quad (3.87)$$

где поток жидкости через один вертикальный канал q_1 взят из зависимости (3.44). Внутреннее разрушение в пенах сводится к тому, что со временем средний диаметр пузырька d растет, а количество каналов убывает обратно пропорционально квадрату диаметра

$$n = \frac{k_3}{d^2} \quad (k_3 = \text{const}).$$

Изменение среднего диаметра пенных пузырьков во времени неплохо описывается экспоненциальной зависимостью (1.42)

$$d = d_0 e^{\kappa \tau / 2}.$$

Таким образом, в капиллярной модели истечения число каналов изменяется со временем в соответствии с зависимостью

$$n = \frac{k_3}{d_0^2 e^{\kappa \tau}}. \quad (3.88)$$

Капиллярная модель предполагает, что вся жидкость сосредоточена в каналах, поэтому сечение одного канала в момент времени τ определится выражением

$$S = \frac{V_0 - V_\tau}{L} = \frac{V_0 - V_\tau}{nh}, \quad (3.89)$$

где V_0 и V_τ — объем жидкости в пене в начальный момент и в момент τ , а L — суммарная длина каналов, равная произведению высоты пенного столба h на число каналов n .

Поскольку на этой стадии рассмотрения капиллярными силами пренебрегаем, то $F = \rho g = \text{const}$. Учи-

ставляя это и подставляя (3.88) в (3.89) и далее в (3.87), получаем уравнение для потока жидкости, вытекающей из пены:

$$q_{\tau} = \frac{dV_{\tau}}{d\tau} = k(V_0 - V_{\tau})^2 e^{\kappa\tau}, \quad (3.90)$$

где $k = \frac{k_2 d_0^2 \rho g}{k_3 \mu h^2} = \text{const.}$ В начальный момент ($\tau = 0$) объемная скорость вытекания

$$q_0 = \left(\frac{dV_{\tau}}{d\tau} \right)_0 = kV_0^2. \quad (3.91)$$

Интегрируя (3.90), после подстановки (3.91) и преобразований получаем

$$\frac{V_{\tau}}{V_0} = \frac{e^{\kappa\tau} - 1}{e^{\kappa\tau} - 1 + \frac{\kappa}{U_0}}, \quad (3.92)$$

где $U_0 = \frac{q_0}{V_0} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV_{\tau}}{d\tau} \right)_0$ — относительная начальная скорость вытекания жидкости из пены. Это уравнение является обобщением зависимости (3.13). Действительно, если в (3.92) вместо $e^{\kappa\tau}$ подставить первые два члена разложения этой функции в ряд $e^{\kappa\tau} = 1 + \kappa\tau + \dots$, получим зависимость (3.13)

$$\frac{V_{\tau}}{V_0} = \frac{\kappa\tau}{\kappa\tau + \frac{\kappa}{U_0}} = \frac{\tau}{\tau + V_0/q_0}.$$

На рис. 3.8 приведены экспериментальные точки вытекания жидкости из пен в экспериментах авторов [123]. Здесь же приведена кривая, построенная в соответствии с зависимостью (3.92). При построении

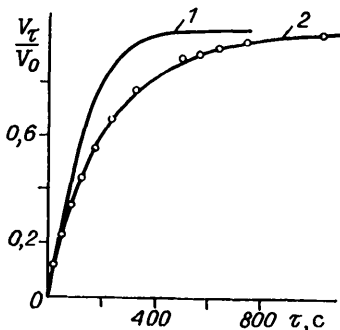


Рис. 3.8. Сравнение уравнения кинетики вытекания с экспериментальными результатами авторов [123].

1 — без учета капиллярных сил;
2 — с учетом градиента капиллярного разрежения.

этой кривой использовано значение $\kappa = 0,0114 \text{ с}^{-1}$, полученное нами ранее [36] кондуктометрически. Значение $U_0 = 0,0048 \text{ с}^{-1}$ соответствует тангенсу угла наклона экспериментальной кривой в момент $\tau = 0$. Видно, что зависимость (3.92) дает существенно более быстрое вытекание, чем эксперимент. Этого результата и следовало ожидать, ибо при выводе этой зависимости мы пренебрегли градиентом капиллярного разрежения, тормозящим вытекание жидкости из пен.

3.6.2. Учет капиллярных сил

Строгий учет капиллярных сил, как говорилось выше, приводит к большим математическим трудностям. С другой стороны, уравнение (3.92) достаточно полно отражает зависимость, характерную для капиллярной модели истечения. Переходя к модели замкнутых капилляров, целесообразно попытаться учесть влияние капиллярных сил на синерезис, сохранив структуру этой зависимости. Это можно сделать, например, если показатель экспоненты в выражении (3.90) домножить на некоторую величину $\beta > 1$:

$$\frac{dV_\tau}{d\tau} = k(V_0 - V_\tau)^2 e^{\beta \kappa \tau}. \quad (3.93)$$

Такое допущение, безусловно, не отражает истинного участия капиллярных сил в процессе течения жидкости по пенным каналам, но коль скоро мы его сделали, необходимо сделать и следующий шаг — найти такую зависимость градиента капиллярного разрежения от времени, которая удовлетворяла бы этому предположению. С учетом градиента капиллярного разрежения движущая сила задается зависимостью (3.45):

$$|F| = \rho g - \frac{d(\Delta P_c)}{dz} = \rho g + \frac{dP_c}{dz}. \quad (3.94)$$

Сделаем наиболее простое допущение, что градиент капиллярного разрежения в процессе вытекания жидкости из пены остается постоянным по высоте пенного столба, т. е. давление в жидкости в любой момент времени является линейной функцией координаты ³⁾

$$P_c = P_0 - \alpha z,$$

³⁾ Такое допущение достаточно правдоподобно и имеет даже экспериментальное подтверждение [150.]

где P_0 — давление в нижнем сечении пенного столба, а величина

$$\alpha = - \frac{dP_c}{dz} = \alpha(\tau)$$

зависит только от времени. Для сохранения вида зависимости (3.92) необходимо, очевидно, чтобы α было экспоненциальной функцией времени

$$\alpha = \alpha_\infty(1 - e^{-b\tau}) = \rho g(1 - e^{-b\tau}),$$

где $\alpha_\infty = \rho g$ — значение градиента капиллярного разрежения при гидростатическом равновесии ($\tau \rightarrow \infty$). Учитывая, что константа b в показателе экспоненты, характеризующая скорость убывания жидкости в произвольном сечении пенного столба, зависит от скорости внутреннего разрушения (κ), и используя понятие «свободной жидкости», можно найти $b = 2\beta\kappa$, откуда

$$\frac{dP_c}{d\tau} = -\alpha = -\rho g(1 - e^{-2\beta\kappa\tau}). \quad (3.95)$$

Подставив (3.95) в (3.94) и далее в (3.87) и повторив все последующие преобразования, получим

$$\frac{dV_\tau}{d\tau} = k(V_0 - V_\tau)^2 e^{(1-2\beta)\kappa\tau}. \quad (3.96)$$

Сравнивая (3.96) с (3.93), находим, что $\beta = 1/3$, а интегрирование (3.96) после замены β его значением дает окончательную зависимость

$$\frac{V_\tau}{V_0} = \frac{e^{\kappa\tau/3} - 1}{e^{\kappa\tau/3} - 1 + \frac{\kappa}{3U_0}}. \quad (3.97)$$

3.6.3. Сравнение с экспериментом

На рис. 3.8 кривая 2 построена в соответствии с зависимостью (3.97) при тех же значениях κ и U_0 , что и кривая 1. Видно, что уравнение (3.97) дает зависимость, весьма близкую к экспериментальной.

Зависимость (3.97), как и зависимость (3.13), описывает, по существу, вытекание из пен, которые в момент получения имели минимальную кратность. Только в этом случае вытекание начинается мгновенно. При более высоких кратностях на кривой вытекания появ-

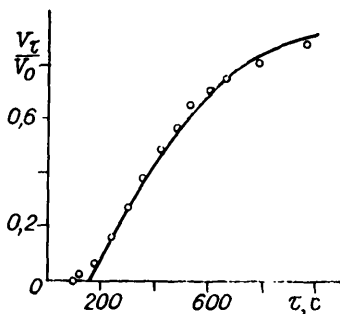


Рис. 3.9. Сравнение уравнения кинетики вытекания с экспериментальными результатами при наличии стадии накопления.

ляется участок накопления, который (как и участок ускорения) зависимостью (3.97) не описывается. Тем не менее формулу (3.97) можно использовать

и в этом случае, если касательную в точке перегиба кривой вытекания продолжить до пересечения с осью абсцисс в точке τ_0 , а отсчет времени вести от этой точки. На рис. 3.9 кружками отмечены экспериментальные точки вытекания жидкости из пены с кратностью 25, полученной из 3 %-ного водного раствора сульфанола [8]. Сплошная кривая построена в соответствии с зависимостью

$$\frac{V_{\tau}}{V_0} = \frac{\exp [\kappa (\tau - \tau_0)/3] - 1}{\exp [\kappa (\tau - \tau_0)/3] - 1 + \frac{\kappa}{3U_{\max}}}, \quad (3.98)$$

где значение $\kappa = 0,0121 \text{ с}^{-1}$ получено в [36]. Поскольку для таких кривых величина U_0 не определена, за U_0 в этом случае принимаем максимальную относительную скорость вытекания

$$U_{\max} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV_{\tau}}{d\tau} \right)_{\max} = 0,0019 \text{ с}^{-1}.$$

Экспериментальное значение $\tau_0 = 160 \text{ с}$. Видно, что и в этом случае формула (3.98) неплохо описывает результаты эксперимента.

Таким образом, уравнения (3.97) и (3.98) можно рассматривать как уравнения кинетики вытекания жидкости из пен в модели замкнутых капилляров. Эти уравнения (как, впрочем, и все предшествующие) полуэмпирические, так как включают эмпирические константы κ , $U_0(U_{\max})$, τ_0 . Несмотря на довольно искусственное допущение о характере зависимости градиента капиллярного разрежения от времени, полученные уравнения дают результаты, весьма близкие к экспериментальным.

Зависимость (3.97) согласуется и с другими экспериментальными фактами. Например, если скорость укрупнения пузырьков очень велика, то κ соизмерима или больше $3U_0$. В этом случае кривая вытекания становится чисто экспоненциальной (или близкой к ней), что и подтверждается экспериментами по вытеканию из быстроразрушающихся пен.

Соотношение $\kappa < 3U_0$ характерно для пен, скорость внутреннего разрушения которых мала. Для таких пен на начальной стадии синерезиса зависимость (3.97) существенно отличается от экспоненциальной. Но на заключительной стадии, когда τ велико, постоянной прибавкой в знаменателе можно пренебречь, и эта зависимость становится экспоненциальной.

3.7. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ СИНЕРЕЗИСА ПЕН

Развитие любой теории диктуется требованиями практики и проверяется практикой. Теоретические представления о процессах перераспределения жидкости в пенах и истечения ее из пен необходимы для оценки огнетушащей способности противопожарных пен, для оптимизации процессов отверждения теплоизоляционных пеноматериалов, для повышения эффективности механических пеногасителей и пр. Хотя теория синерезиса пен еще далеко не завершена, отдельные представления и зависимости, приведенные в этой главе, уже используются специалистами для инженерных расчетов в ряде производств.

Для продления сезона работы золотодобывающей драги дражные полигоны защищают от промерзания слоем водовоздушной замерзающей пены [151]. При температуре окружающего воздуха -15 — -20 °C пена наносится на грунт и замерзает, создавая искусственную «шубу» для грунта. Чтобы повысить жизнеспособность теплоизоляционного укрытия, необходимо исключить или затормозить вытекание жидкости из пены на время замерзания. С этой целью по предложению Левинского [152] было использовано то обстоятельство, что при толщине слоя пены меньше критического начало вытекания из нее жидкости существенно задерживается. Была предложена и реализована на практике

укладка пены на грунт слоями толщиной меньше критической.

Малые скорости течения жидкости по пенным каналам в мелкодисперсных пенах позволили практически исключить синерезис при получении твердеющих пеноматериалов (пенопластов), помещая вспененную композицию на время отверждения в объем, вращающийся вокруг горизонтальной оси [153]. Этот же способ позволяет сохранить пенные пузырьки в пенобетонной смеси в процессе ее транспортировки от смесителя до разливочного участка.

Много примеров практического использования результатов теоретических и экспериментальных исследований пен было приведено на зональной конференции по пенам, состоявшейся в сентябре 1985 г. в Пензе. Изложенные выше представления о гидродинамических процессах в пенах получили подтверждение и практическое применение для оценки изолирующей и огнезащитной способности различных пенообразователей [154], повышения эффективности использования водовоздушных пен для пылеподавления в шахтах [155], оптимизации процессов пенного концентрирования и фракционирования популяции микроорганизмов при биосинтезе [156]. При экспериментальном исследовании адгезионной стойкости слоев пены, нанесенных на вертикальные и потолочные поверхности, получили подтверждение выводы теории о существовании критической толщины пенного слоя. Было показано, что на таких поверхностях удерживаются лишь пенные слои толщиной меньше критической [157].

Острая необходимость в правильных теоретических представлениях о синерезисе пен ощущается при разработке механических пеногасящих устройств. Потребность в механических пеногасителях возросла в связи с развитием биотехнологий, исключающих химические способы подавления интенсивного пенообразования. В последние годы активно разрабатываются всевозможные механические устройства для разрушения пен [158]. Одним из основных условий, определяющих эффективность механического пеногашения, является интенсификация процесса перераспределения жидкости в пене и ее обезвоживания [159]. С использованием новых физических представлений о синерезисе пен удалось добиться обнадеживающих результа-

тов в методике инженерных расчетов струйных [160], ротационных (циклонных, центробежных) [161, 162] и других пеногасителей. Однако экспериментальная проверка расчетных результатов дает еще значительные погрешности [163], причина которых заложена, в частности, в полуэмпирическом характере теоретического описания синерезиса пен.

Приведенные примеры далеко не исчерпывают попыток использования последних теоретических разработок. Все это свидетельствует о настоящей потребности в хорошей и совершенной теории синерезиса пен.

Глава 4

СИНЕРЕЗИС И УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕН

Эта глава будет самой короткой. И не потому, что об устойчивости пен нечего сказать или она малоисследована. Наоборот, устойчивость пены — это один из основных параметров, определяющих возможность ее использования для тех или иных целей, а проблема исследования устойчивости — это центральная проблема в изучении пен. Исследованию устойчивости пен посвящено огромное число работ, а другие работы по пенам так или иначе связаны с проблемой их устойчивости. Эта глава будет короткой потому, что материал, представленный в этой главе, в большей степени, чем материал других глав, отражает «собственное понимание» автором излагаемой проблемы.

В 1979 г. в «Коллоидном журнале» была опубликована серия наших работ [8, 67, 108] об устойчивости пен, в которых излагался новый подход к этому понятию. В действительности «новый подход», как это часто бывает, является хорошо забытым старым. По существу предлагаемый нами подход к понятию «устойчивость пен» является лишь логичным распространением на пены общепринятых представлений об устойчивости коллоидных систем. Тем более удивительно, что в мае 1979 г. на II Всесоюзной конференции по пенам (г. Шебекино Белгородской обл.) такой подход встретил рез-

кую критику со стороны ведущих специалистов по коллоидной химии. Последующее осмысление проблемы и дискуссия на страницах «Коллоидного журнала» [164, 165] способствовали тому, что основные положения предлагаемого подхода получили право гражданства. Это стало очевидным на VIII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (г. Ташкент, 1983 г.). Тем не менее среди специалистов остается еще некоторое недопонимание нашей точки зрения на проблему устойчивости пен. Кажется, нелишнее последовательно изложить здесь эту точку зрения. Тем более что она имеет прямое отношение к синергизму пен.

4.1. ЭВОЛЮЦИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕН

Исследование устойчивости дисперсных систем было и остается центральной задачей физико-химической науки о дисперсных системах — коллоидной химии. В начале нашего века понятие «устойчивость коллоидных систем» было весьма неопределенным. Под устойчивостью дисперсной системы понимались ее способность существовать, не расслаиваясь на отдельные фазы. Это свойство коллоидных растворов зависело от многих факторов и, казалось, не подчиняется никаким определенным закономерностям. Экспериментальные исследования, например, влияния температуры на устойчивость коллоидного раствора давали самые противоречивые результаты: в одних случаях с ростом температуры устойчивость системы возрастала, в других — падала, отмечались случаи, когда влияние температуры на устойчивость коллоидного раствора было различным в разных концентрационных интервалах и т. п. Авторы монографий тех лет насчитывали от 9 до 13 теорий устойчивости коллоидных систем, а понятие «устойчивость» по-прежнему «оставалось запутанным и смутным» [166, с. 28].

Многочисленные противоречия, связанные с понятием устойчивости, были разрешены в 1922 г. Н. П. Песковым, который ввел понятие о двух видах устойчивости коллоидных систем — кинетической и агрегативной [167]. Кинетическая устойчивость свя-

ывалась со способностью частиц дисперсной фазы оставаться взвешенными в объеме жидкости — дисперсионной среды. Агрегативная устойчивость характеризовала способность диспергированных частиц сохранять свою индивидуальность, не слипаясь в более крупные агрегаты. Очевидно, что один и тот же фактор мог по-разному влиять на эти два физически различных процесса. Например, повышение температуры раствора, увеличивая кинетическую энергию диспергированных частиц, препятствовало их оседанию, тем самым повышая устойчивость коллоидной системы. Но, с другой стороны, с ростом температуры возрастала интенсивность движения, частота столкновения частиц, что при соответствующих физико-химических свойствах поверхностных (межфазных) границ снижало устойчивость коллоидной системы. Таким образом, окончательный результат повышения температуры (влияние на устойчивость) зависел от вклада этого фактора в различные составляющие устойчивости. Понятие «устойчивость коллоидных систем» стало сложным, объединяющим разные частные виды устойчивости, но стало понятным физическое содержание самого понятия «устойчивость коллоидных систем».

Сложнее обстояло дело с количественной оценкой этой характеристики. В 1950 г. академик П. А. Ребиндер дал следующее определение: «Мерой устойчивости эмульсии или пены является время существования ее единичного объема или столба» [168 с. 14]. Это определение как бы подытожило дискуссию об устойчивости коллоидных систем и стало основой для формирования единых представлений об этом понятии. Но оно же положило начало многочисленным противоречиям в понятии «устойчивость пен». Причина в том, что по многим свойствам пены существенно отличаются от эмульсий и коллоидных растворов, и такое распространение понятия устойчивости на пены оказалось неправомерным. Действительно, для коллоидных систем объем или высота столба является той интегральной характеристикой, которая отражает все процессы разрушения системы: объем системы уменьшается тем быстрее, чем она менее устойчива кинетически и чем быстрее протекает процесс укрупнения диспергированных частиц. Процесс уменьшения объема коллоидной системы допускает в принципе строгое математическое описание

с учетом как кинетических факторов (дисперсность, вязкость дисперсионной среды, энергия теплового движения частиц и т. п.), так и физико-химических свойств составляющих фаз, определяющих скорость коагуляции диспергированных частиц.

Разрушение пены подчиняется другим закономерностям, и такое однозначное соответствие между объемом (высотой столба) и скоростью отдельных процессов, протекающих в пенах, отсутствует. Известно, например, что некоторые пены могут сохранять свой объем в течение многих часов (и даже суток). Но это не может свидетельствовать об их устойчивости, ибо из них непрерывно вытекает жидкость, идет внутреннее разрушение (укрупнение пузырьков) и т. п.

Чтобы сделать понятными те трудности, которые возникают при попытке распространить на пены представления об устойчивости эмульсий и коллоидных растворов, обратим внимание на ряд особенностей, отличающих пены от других коллоидных систем: а) пены представляют собой высококонцентрированные дисперсные системы, обладающие структурой, что принципиально отличает их от дисперсных систем низкой концентрации; б) дисперсная фаза в пенах (газ) имеет существенно меньшую плотность, чем дисперсионная среда (жидкость). Поэтому поведение пен в поле тяжести сводится не к оседанию диспергированных частиц, как в коллоидных растворах, а к стеканию дисперсионной среды; в) процесс укрупнения пузырьков в достаточно устойчивых пенах происходит главным образом в результате ковалуции — диффузионного переноса газа через жидкие пленки. В других дисперсных системах этот механизм практически не работает; г) разрушение пенного объема происходит главным образом на поверхности. Поэтому скорость разрушения пены в большой степени зависит от параметров внешней среды — температуры, влажности, подвижности, запыленности и т. п. На скорость уменьшения объема коллоидной системы эти факторы практически не влияют.

Есть еще одна особенность, на которую еще в 1941 г. указали Беркман и Эглофф: «Жизнь пен короче, чем жизнь эмульсий. Пены более неустойчивы, чем другие дисперсные системы, в которых возможно истинное равновесие — кинетическая энергия молекул (дисперсионной среды) создает значительное стабилизирующее

действие. Это кинетическое противодействие отсутствует в пенах» [169, с. 128]. Впоследствии эта точка зрения была предана забвению.

Перечисленные особенности сами по себе делали задачу обобщения понятия «устойчивость пен» сложной. Но, с другой стороны, со временем трансформировалось само понятие «устойчивость». Во всей проблеме устойчивости дисперсных систем специалистов-физико-химиков интересовали прежде всего вопросы агрегативной устойчивости, определяемой процессами на межфазных границах. Поэтому в работах специалистов по коллоидной химии термин «устойчивость» стал использоваться вместо термина «агрегативная устойчивость». Даже в «Большой советской энциклопедии» устойчивость коллоидов определяется как «способность дисперсной системы противостоять самопроизвольному процессу укрупнения частиц, приводящему к ее разрушению¹⁾).

Когда исследователи обратились к устойчивости пен, о таком понятии, как «кинетическая устойчивость», и вовсе забыли, тем более, что применительно к пенам этот термин потерял свой первоначальный смысл. Еще более удивительно, что понятие «устойчивость пен» в течение многих лет (по крайней мере в работах отечественных исследователей) не связывалось с процессом укрупнения пенных пузырьков, являющимся аналогом агрегативной устойчивости коллоидных систем. Под «устойчивостью пен» понималась лишь их способность сохранять свой объем. Единственным основанием для такого понимания термина «устойчивость пен» является формальная аналогия с устойчивостью коллоидных систем, восходящая к приведенному выше определению П. А. Ребиндера.

Когда пены из объекта академических исследований превратились в объект технологический, обнаружилось, что такое понимание «устойчивости пен» не удовлетворяет требованиям практики. «Устойчивые» пены, из которых вытекла практически вся жидкость, уже были непригодны для пожаротушения [170], для теплозащиты грунта от промерзания [152] и т. д. Оказалось, что для большинства практических применений технологическую ценность представляют лишь пены,

¹ См.: БСЭ.— 2-е изд.— М., 1949—1958.— Т. 44.— С. 409.

в которых еще содержится достаточное количество жидкости. И специалисты-практики начали называть «устойчивостью пен» их способность сохранять в себе жидкость. Это внесло еще бóльшую путаницу в понятие «устойчивость пен».

4.2. О ТЕРМИНОЛОГИИ

Важность хорошей терминологии в развитии знания вряд ли кто станет оспаривать. Терминология — это тот язык, который позволяет специалистам понимать друг друга. Общность терминологии желательна для смежных, перекрывающихся отраслей знания и уж совершенно необходима для одной и той же отрасли. Вот почему ситуацию с понятием «устойчивость пен», сложившуюся к концу 70-х годов, нельзя считать благополучной. Но терминология — это не только средство общения специалистов. Хорошее («образное») название может иногда вызывать глубокие ассоциации, способствуя развитию знания. И наоборот, неудачная терминология может даже затормозить такое развитие. Тот факт, что в течение многих лет при изучении пен оперировали понятием «капиллярное давление», по нашему мнению, помешал вовремя разглядеть роль градиента капиллярного разрежения в процессе синергизиса пен. Об этом кратко сказано в разд. 1.1.3. Здесь же обратимся к термину «устойчивость пен».

Прежде всего заметим, что понятие «устойчивость» в коллоидной химии не совпадает со смыслом этого понятия в механике (устойчивость равновесия, устойчивость движения и т. п.). В механике устойчивой называется система, которая, испытав малые возмущения, со временем возвращается в исходное состояние. В этом же смысле можно говорить об устойчивости коллоидных систем, понимая под этим сохранение состояния системы во времени. Например, можно считать устойчивым коллоидный раствор, если, несмотря на неизбежно существующие флуктуации температуры, давления и пр., со временем сохраняются его дисперсность, плотность распределения частиц по высоте столба и т. п. Но по рекомендации академика П. А. Ребиндера [168] термин «устойчивость» стали использовать и для характеристики неустойчивых систем. Этот термин при-

обрел кинетический смысл и стал использоваться для характеристики скорости (интенсивности) изменения системы, а для количественной оценки этой «кинетической устойчивости» стали использовать, по существу, величину, обратную скорости изменения, — время разрушения системы. Можно оспаривать целесообразность использования термина «устойчивость» в кинетическом смысле, но остается фактом, что до сих пор такая терминология устраивала специалистов — физико-химиков.

Неудачность такой терминологии становится очевидной, когда термином «устойчивость» приходится характеризовать принципиально неустойчивые системы, каковыми являются пены. При исследовании пен приходится иметь дело с различными процессами, интенсивность которых характеризовать термином «устойчивость» и неудобно, и неправильно. Например, из двух пен более «устойчивой» называют ту, из которой медленнее вытекает жидкость. Но ведь это равносильно утверждению, что бегущий человек «хуже стоит», чем идущий! И в этом случае неудачный термин сослужил недобрую службу. Пока искали причину устойчивости пен, оставался незамеченным тот факт, что процесс их изменчивости состоит из нескольких различных по своей природе процессов.

Мы отдаем себе отчет, что ломка традиционной терминологии — процесс болезненный во всех отношениях. Легче понять необходимость «дифференцированно подходить к анализу роли» различных процессов в разрушении пен [171], чем решиться на изменение сложившейся терминологии. И все-таки назрела необходимость отказаться от термина «устойчивость пен».

Различные процессы, протекающие в газожидкостных пенах, удобнее называть «неустойчивостями». Пусть этот термин, так же как и термин «устойчивость», используется в кинетическом смысле. Это рано или поздно войдет в противоречие с понятием «неустойчивость» в механике, но сегодня такую замену термина считаем полезной и наименее болезненной. В отличие от статического термина «устойчивость» термин «неустойчивость» имеет динамический оттенок и может быть использован для характеристики интенсивности различных процессов в пенах.

4.3. ВИДЫ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПЕН

Сегодня можно назвать несколько процессов, протекающих в пенах и приводящих в конечном итоге к их разрушению.

а) Перетекание жидкости из пленок в каналы под действием капиллярного разрежения. Этот процесс можно было бы назвать, например, «неустойчивостью распределения жидкости между пленками и каналами». Мы уже говорили (см. 1.5.1), что этот процесс протекает очень быстро (по сравнению с другими процессами) и вряд ли играет какую-либо существенную роль в жизни пен.

б) Процесс уменьшения во времени общего объема пены можно назвать «неустойчивостью объема». Как показано в 1.5.3, это наименее регулярный процесс, в большей степени зависящий от внешних (по отношению к самой пене) параметров. Именно с этим процессом многие годы связывалось понятие «устойчивость пен». Несмотря на то, что этот процесс интенсивно изучается уже в течение нескольких десятилетий, до сих пор не удалось установить какие-либо определенные закономерности, которым он подчиняется. Безусловно, что это наиболее сложный (и, возможно, наиболее интересный для физико-химии) процесс, «финал» жизни пены. Но ведь не вся жизнь! Образно говоря: жизнь пены — это сама симфония, которая намного богаче, разнообразнее ее финала.

в) Основные процессы, протекающие в пенах на протяжении всей жизни, — это укрупнение пенных пузырьков, сокращение межфазной поверхности. При укрупнении пузырьков изменяется структура пены: размер и форма газовых пузырьков, их распределение по размерам, форма и размер пленок и каналов, распределение жидкости между узлами и каналами и т. п. Этот процесс («внутреннее разрушение») мы называли «структурной неустойчивостью пен».

г) Последний процесс, который начинается в момент получения пены и заканчивается лишь с разрушением последнего пузырька, — это процесс стекания жидкости из верхних слоев в нижние под действием силы тяжести. Этот процесс мы называли «гидродинамической неустойчивостью», «неустойчивость» потому, что это один из процессов, приводящих к самопроизвольному разруше-

нию пен, а «гидродинамическая» потому, что этот процесс подчиняется законам гидродинамики. Важно отметить, что гидродинамическая неустойчивость — это процесс стекания жидкости при неизменной дисперсности. Гидродинамическая неустойчивость — одна из составляющих синерезиса пен, а вовсе не тождественна ему.

Все перечисленные процессы представляют собой частные виды неустойчивости пен. Все они вносят свой вклад в общую неустойчивость пен, которую можно определить как совокупность этих (и, возможно, других) процессов изменчивости пен во времени.

О первых двух видах неустойчивости уже говорилось в гл. 1. Перетекание жидкости из пленок в каналы происходит очень быстро — за несколько секунд. Это время несоизмеримо меньше характерных времен разрушения «устойчивых» пен, и в первом приближении можно считать, что «неустойчивость распределения» заканчивается раньше, чем начинают протекать основные процессы разрушения пен. Наоборот, «неустойчивость объема» начинает проявляться уже в самом конце жизни пены, когда основные процессы уже практически закончились. Процессами, определяющими поведение «устойчивых» пен во времени, являются два других вида неустойчивости, на которых остановимся несколько подробнее.

4.3.1. Структурная неустойчивость пен

Пока устойчивость пен связывалась с их способностью сохранять свой объем, синерезис и устойчивость рассматривались как два разных, практически не связанных явления. Бикерман [2, с. 159] отмечал, что, для того чтобы началось разрушение, необходимо, чтобы пленки утончились, т. е. чтобы жидкость из них вытекла. При этом не усматривалось прямой связи между синерезисом и устойчивостью пенного объема.

Если понимать неустойчивость более широко — как изменчивость пен во времени, то процесс вытекания жидкости из пен имеет самое непосредственное отношение к их устойчивости. Более того, ниже мы покажем, что само понятие неустойчивости пен можно оценивать по скорости синерезиса.

Роль структурной неустойчивости пен в процессе стекания жидкости в пенах сводится к тому, что при уменьшении площади межфазной поверхности освобождается жидкость, которая ранее была связана в разрушившихся пленках и каналах. Напомним, что «связанной» мы называем ту жидкость, которая должна остаться в рассматриваемом объеме пены после установления гидростатического равновесия. Согласно выражению (3.34), этот объем жидкости зависит от дисперсности пены. С укрупнением пузырьков часть жидкости «освобождается». Чтобы в пене снова установилось гидростатическое равновесие, эта жидкость должна вытечь из рассматриваемого объема.

Рассмотрим небольшой локальный объем равновесной пены. Объем содержащейся в нем жидкости изменяется со временем по закону (1.42a):

$$V = V_0 e^{-\kappa \tau}, \quad (4.1)$$

где V_0 — объем жидкости в пене в момент $\tau = 0$. При этом вся освобождающаяся жидкость покидает рассматриваемый объем. Дифференцируя (4.1), можно найти объемную скорость, с которой жидкость вытекает из локального объема только вследствие структурной неустойчивости пен:

$$w_1 = - \frac{dV}{d\tau} = \kappa V_0 e^{-\kappa \tau}. \quad (4.2)$$

Заметим, что (4.2) и есть та экспоненциальная зависимость, которой подчиняется синерезис на заключительной стадии — после установления в пене гидростатического равновесия. Строго говоря, эта зависимость справедлива лишь для небольшого, локального пенного объема, но эксперименты показывают, что на стадии разрушения она неплохо выполняется и для протяженных пенных столбов.

Экспериментальное определение постоянной разрушения. Постоянство коэффициента κ в показателе экспоненты (4.1), его независимость от дисперсности и кратности пены делают эту величину удобной характеристикой для оценки структурной неустойчивости пен. Для экспериментального определения постоянной разрушения κ пригодны все способы, позволяющие определять кинетику укрупнения пенных пузырьков.

Кларк и Блекман [34] находили эту величину прямым микрофотографированием пены во времени. Росс

и Кутилла [72] использовали для этой цели данные по изменению светопоглощения пены во времени. Кругляков и Таубе [71] для исследования структурной неустойчивости пен воспользовались методом, предложенным Дерягиным. Избыточное давление в пенных пузырьках определяется законом Лапласа

$$\Delta P_b = \frac{2\sigma}{r_0}.$$

При укрупнении пузырьков это давление уменьшается. Но если некоторый объем пены поместить в герметичный сосуд, то давление в этом сосуде будет расти пропорционально росту среднего радиуса пузырьков. Таким способом были получены результаты, представленные на рис. 4.1. По оси ординат отложена величина kt в выражении (1.41), характеризующая скорость уменьшения межфазной поверхности в пене (в наших обозначениях $k = \kappa/2$). Видно, что величину k в течение всей жизни пены можно считать почти постоянной, равной тангенсу угла наклона экспериментальных кривых к оси абсцисс (кривые 1—3 получены на разных пенах).

Для определения постоянной разрушения κ мы воспользовались зависимостью (4.1), а изменение объема жидкости в пене оценивали по электропроводности пены. Из зависимости (1.28) следует, что объемная плотность пены, заключенной между электродами кондуктометрической ячейки, может быть определена по формуле

$$\gamma = \frac{1}{K} = B \cdot \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{п}}} = B \cdot \frac{R_{\text{ж}}}{R_{\text{п}}}, \quad (4.3)$$

где $R_{\text{п}}$ — сопротивление пены, измеряемое кондуктометрической ячейкой; $R_{\text{ж}}$ — сопротивление пенообразующего раствора, измеренное той же ячейкой. На начальных стадиях синерезиса сопротивление пены быстро растет вследствие вытекания из межэлектродного пространства свободной жидкости. Но на заключительной стадии синерезиса скорость вытекания определяется скоростью внутреннего разрушения. К тому же и структурный коэффициент электропроводности меняется здесь очень медленно. Это позволяет определять постоянную разрушения с помощью зависимости сопротивления пены $R_{\text{п}}$ от времени t .

На рис. 4.2 в полулогарифмических координатах приведена типичная кривая зависимости электросопротивления пены от времени.

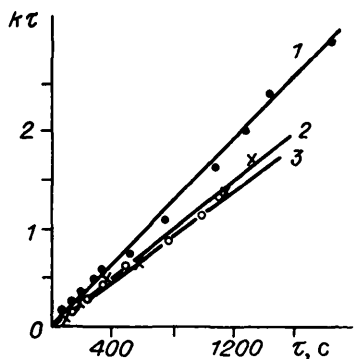


Рис. 4.1. Динамика изменения межфазной поверхности в пене [71].

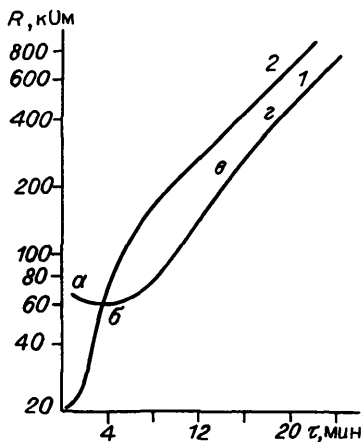


Рис. 4.2. Зависимость электро-сопротивления локального объема пены от времени. 1 — пена мелкодисперсная (смесительная); 2 — пена крупнодисперсная (сеточная).

вать, сопротивление пены растет. После установления гидростатического равновесия в пене (точка *в*) зависимость $R_{\text{п}}(\tau)$ отражает, по существу, зависимость (4.1).

Видно, однако, что эта зависимость не строго экспоненциальная: со временем внутреннее разрушение несколько замедляется (κ убывает). Мы пытались выяснить механизм этого явления. Кривая 2 на рис. 4.2

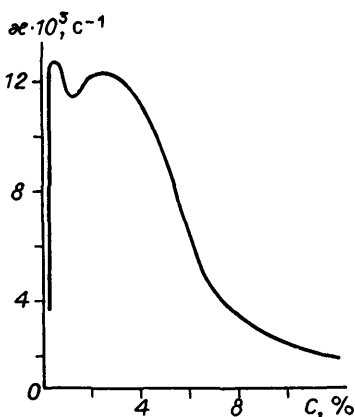


Рис. 4.3. Зависимость постоянной разрушения от концентрации сульфанола в водном растворе.

тивления локального объема пены от времени (кривая 1). Кондуктометрическая ячейка располагалась в нижней части пенного столба, поэтому в течение некоторого времени (участок *аб*) в результате стекания жидкости из верхних слоев объемная плотность в этом объеме растет, а сопротивление, регистрируемое ячейкой, уменьшается. На участке *бв* количество жидкости, заключенной между электродами, начинает убы-

представляет собой зависимость $R_n(\tau)$ для крупнодисперсной пены, полученной из того же раствора. Эта зависимость ближе к экспоненциальной. Возможно, замедление роста пузырьков связано с желатинизацией адсорбционных слоев [172] или приближением размера пузырьков к некоторому критическому значению [131, с. 73]. Этот вопрос, как и ряд других, связанных с зависимостью коэффициента разрушения от структуры пен, требует дальнейших исследований.

Четкую и сложную зависимость проявляет постоянная разрушения от параметров, характеризующих состав пены. Для примера на рис. 4.3 приведена зависимость постоянной разрушения от концентрации сульфанола в водном пенообразующем растворе, полученная в работе [108]. Так же сильно зависит эта величина и от других параметров состава — температуры раствора, природы ПАВ и свойств диспергированного газа. Это обстоятельство отмечали и другие авторы. На этом основании можно утверждать, что структурная неустойчивость пен определяется физико-химическими свойствами составляющих их компонентов.

4.3.2. Гидродинамическая неустойчивость пен

По определению гидродинамическая неустойчивость — это стекание жидкости в пенах при неизменной дисперсности. Рассмотрим тот же локальный объем, но положим, что его дисперсность не меняется, а средний пузырек сохраняет свой диаметр. В пределах рассматриваемого объема есть некоторое количество свободной жидкости, которая будет вытекать из объема со скоростью

$$w_2 = -v \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right)_2, \quad (4.4)$$

где v — объем пены, а $(\partial \gamma / \partial \tau)_2$ определяется зависимостью (3.49). Выражение (4.4) и представляет собой скорость вытекания жидкости из локального объема, которая характеризует гидродинамическую неустойчивость пены.

Если дисперсность меняется, то объемную скорость вытекания жидкости из рассматриваемого объема можно получить, решая уравнение (3.50). В первом прибли-

жении эта скорость

$$w = \frac{dV_\tau}{d\tau} = -\frac{dV}{d\tau} = w_1 + w_2 = \kappa V_0 e^{-\kappa\tau} - v \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right)_2. \quad (4.5)$$

Разделив (4.5) на первоначальный объем жидкости в пене V_0 , получим относительную скорость вытекания

$$U = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV_\tau}{d\tau} \right) = \kappa e^{-\kappa\tau} - \frac{1}{\gamma_0} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right)_2, \quad (4.6)$$

где $v/V_0 = 1/\gamma_0$ (по определению).

Выражение (4.6) дает лишь приблизительное значение относительной скорости вытекания из локального объема. Дело в том, что жидкость, освобождающаяся в процессе укрупнения пузырьков, не вытекает из объема мгновенно, как предполагает зависимость (4.2), а несколько уширяет каналы, увеличивая тем самым гидродинамическую неустойчивость пены. Этот эффект тем сильнее, чем больше структурная неустойчивость пен, т. е. чем больше постоянная разрушения κ . Это сильно осложняет задачу экспериментального определения гидродинамической неустойчивости пен.

4.4. ОБЩАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПЕН

Под неустойчивостью пен мы понимаем их изменчивость, а точнее, всю совокупность процессов их изменчивости. Можно ли указать параметр, который позволил бы численно оценить степень неустойчивости, интенсивность, с которой пены изменяются во времени? Очевидно, такой параметр («критерий неустойчивости пен») должен включать в себя (в эквивалентных единицах) все частные критерии столь различных по своей природе процессов. Таким критерием может служить, например, скорость уменьшения свободной энергии или скорость возрастания энтропии системы в процессе разрушения. За несколько лет до нас к такому же выводу пришел один из наиболее активных исследователей пен Сидней Росс [93, с. 56]: «Фундаментальной мерой устойчивости пен должна быть скорость диссипации потенциальной энергии». Однако он не учитывал потенциальной энергии, заключенной в жидкости, т. е., как и предыдущие исследователи, исключал синерезис из понятия «устойчивость пен». Росс отмечал три вида потенциа-

ной энергии в пенах: а) поверхностную энергию, связанную с развитой межфазной поверхностью; б) потенциальную энергию газа, сжатого в пузырьках капиллярными силами и в) энергию, заключенную в жидкости пленок, вытекающей под действием разрежения в каналы. По нашему мнению, к этому списку следует присоединить еще и потенциальную энергию, которой обладает в поле тяжести жидкость в пене. Скорость убывания свободной энергии могла бы служить критерием общей неустойчивости пен. Однако вряд ли такая трудноизмеримая величина пригодна для практических целей. Можно предложить альтернативное решение.

Наиболее близок к понятию «неустойчивость пен» (но не тождествен ему!) процесс истечения жидкости из пен. Действительно, термодинамически устойчивым состоянием любой газожидкостной системы является состояние, когда газ полностью отделился от жидкости (минимум межфазной поверхности, минимум свободной энергии). Поэтому доля жидкости, вытекшей из пены к некоторому моменту, в какой-то степени характеризует степень «близости» системы к термодинамическому равновесию. Скорость вытекания жидкости из пен можно в первом приближении принять за меру неустойчивости пен. Хотя этот параметр и не пропорционален скорости диссипации свободной энергии в пене, но он обладает основным свойством, которое должно быть присуще критерию неустойчивости пен: он несет в себе информацию о скорости всех частных процессов — составляющих неустойчивости. Если взять небольшой локальный объем пены, то за одну секунду из него вытечет 1) свободная жидкость, которая вытекла бы из него, если бы дисперсность оставалась неизменной («гидродинамическая неустойчивость»), 2) жидкость, которая «освободилась» в процессе укрупнения пузырьков в течение этой секунды («структурная неустойчивость»), 3) жидкость, которая перетекла за секунду из пленок в каналы («неустойчивость распределения жидкости в пене») и 4) жидкость, содержавшаяся в той части рассматриваемого объема, которая разрушилась за эту секунду («неустойчивость объема»).

Таким образом, понятие «общей неустойчивости пен» целесообразно связывать с их синерезисом и оценивать теми же критериями, которые используются для оценки синерезиса пен. В разд. 2.3.1 показано, что наиболее

удачной характеристикой скорости обезвоживания пен является относительная максимальная скорость вытекания жидкости из пен $U_{\max}$. Учитывая сказанное выше, этот параметр можно представить как сумму составляющих неустойчивостей

$$U_{\max} = U_{1\max} + U_{2\max} + U_{3\max} + U_{4\max}. \quad (4.7)$$

У достаточно «устойчивых» (по существующей терминологии) пен разрушение объема начинается намного позже момента максимального вытекания, поэтому можно считать, что $U_{1\max} = 0$. Жидкость из пленок в каналы перетекает так быстро, что к моменту максимального вытекания скорость этого процесса $U_{3\max} \approx 0$. Таким образом, неустойчивость пены $U_{\max}$ с достаточной для практических целей точностью можно считать суммой гидродинамической и структурной составляющих:

$$U_{\max} = U_{1\max} + U_{2\max}. \quad (4.7a)$$

Выражение (4.7a) представляет собой интегральную зависимость, написанную для протяженного пенного столба. Вспомнив, что зависимость (4.2) для структурной составляющей неустойчивости, полученная для локального объема пены, неплохо выполняется и для пенного столба конечной высоты, можно попытаться записать выражение (4.7a) в виде

$$U_{\max} = U_{1\max} + \kappa e^{-\kappa \tau_{\max}}, \quad (4.8)$$

где $\tau_{\max}$ соответствует моменту наиболее быстрого вытекания, а $U_{2\max} = \kappa e^{-\kappa \tau_{\max}}$ — структурная составляющая неустойчивости пен.

4.4.1. Аналогия с неустойчивостью коллоидных систем

Итак, неустойчивость пен — это сложная характеристика, заключающая в себе в первом приближении два частных вида неустойчивости — гидродинамическую и структурную. Каждый из этих процессов имеет свою природу и по-разному зависит от разных факторов. При этом совсем не обязательно, чтобы изменение какого-то фактора действовало на оба процесса в одном и том же направлении. Например, с повышением температуры вязкость дисперсионной среды уменьшается и

гидродинамическая неустойчивость растет. А структурная неустойчивость с ростом температуры может уменьшаться (уменьшается растворимость газа в жидкости, из-за увеличения скорости диффузии молекул ПАВ усиливается влияние эффекта Марангони, стабилизирующего пленки, и т. п.). Результирующий эффект — скорость вытекания жидкости из пены зависит от вклада каждого из видов неустойчивости в общую неустойчивость. Неудивительно поэтому, что зависимость скорости обезвоживания пен от температуры сложная. А вот с повышением вязкости пенообразующего раствора уменьшается как гидродинамическая неустойчивость (замедляется течение жидкости в пене), так и структурная (упрочняются пленки, замедляется диффузионный перенос газа между пузырьками). Поэтому с повышением вязкости раствора скорость вытекания (общая неустойчивость пен) всегда снижается.

Уже в этих примерах усматривается аналогия между устойчивостью коллоидных систем и пен. Если назвать «неустойчивостью коллоидного раствора» процесс его расслоения в поле тяжести, то интенсивность этого процесса определится интенсивностью двух частных видов неустойчивости — кинетической и агрегативной. Легко видеть, что введенное нами понятие гидродинамической неустойчивости пен — это аналог кинетической неустойчивости коллоидных растворов. Оба процесса седиментационные, т. е. обязаны наличию силы тяжести, и определяют поведение системы в поле тяготения. Разница лишь в том, что кинетическая неустойчивость — это оседание в коллоидном растворе диспергированных частиц, а гидродинамическая неустойчивость — стекание в пене дисперсионной среды.

Структурная неустойчивость пен служит аналогом агрегативной неустойчивости коллоидных систем. Оба процесса ведут к укрупнению диспергированных частиц. Однако механизм и физическая природа обоих процессов разные. В результате агрегативной неустойчивости коллоидных растворов диспергированные частицы слипаются в агрегаты и удерживаются друг возле друга адгезионными (поверхностными) силами. При укрупнении пузырьков в пене тоже работают поверхностные силы, но механизм укрупнения другой: в достаточно устойчивых пенах пузырьки укрупняются в результате диффузионного переноса газа из меньших пузырьков

в большие (коволуция). При этом меняется структура пены (размер и форма газовых пузырьков, размер пленок и каналов и т. п.).

Эту аналогию можно продолжить и дальше. Агрегативная неустойчивость коллоидной системы практически не зависит от кинетической неустойчивости. Она определяется в основном поверхностными свойствами частиц, диспергированных в жидкости. Но такую же зависимость (точнее, независимость) проявляет и структурная неустойчивость. Скорость укрупнения пузырьков (постоянная разрушения κ) не зависит ни от дисперсности, ни от кратности пены, а следовательно, и ни от скорости стекания жидкости по пенным каналам — гидродинамической неустойчивости.

Наоборот, чем быстрее и легче диспергированные частицы слипаются в агрегаты, тем быстрее происходит расслоение коллоидного раствора. Потеря агрегативной устойчивости ведет к неустойчивости кинетической. Также сильно влияет на гидродинамическую неустойчивость структурная: при уменьшении межфазной поверхности в пене освобождающаяся жидкость поступает в каналы и, уширяя их, увеличивает скорость стекания по ним жидкости — увеличивает гидродинамическую неустойчивость пен. Если бы пена была структурно устойчивой (дисперсность со временем не менялась), то рано или поздно в пене установилось бы гидростатическое равновесие и гидродинамическая неустойчивость стала бы нулевой — пена была бы бесконечно устойчивой, как и агрегативно-устойчивый коллоидный раствор.

Структурная неустойчивость пен, как и агрегативная неустойчивость коллоидных систем, определяется физико-химическими свойствами составляющих компонентов. Полное и глубокое изучение этих процессов возможно лишь с применением средств и методов физической химии. Гидродинамическая неустойчивость (даже с учетом подвижности поверхностных слоев) — это предмет исследований капиллярной гидромеханики. Неустойчивость пен — в целом сложный процесс, успешное изучение которого требует совместных усилий физиков и химиков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Всякое «заключение» пишется с целью подвести черту подо всем, что говорилось выше. Некоторые авторы пишут заключение для того, чтобы закруглить «острые углы», кое-где выпирающие из построенного здания, и создать у читателей впечатление совершенства и завершенности построения. Мы придерживаемся прямо противоположной точки зрения и считаем, что в заключении следует обратить внимание читателя на нерешенные вопросы, на существующие противоречия, отсутствие единства в трактовке фактов, в теоретических представлениях и т. д. При таком подходе заключение становится как бы введением к еще непоставленным экспериментам, будущим теоретическим построениям, ненаписанным книгам.

В этой книге мы попытались сказать, если не все, то главное, что известно на сегодняшний день о процессе перераспределения жидкости в пенах и вытекании ее из пен — синерезисе пен. Внимательный читатель, по-видимому, согласится с нами, что, несмотря на значительные успехи в изучении этих процессов, многое остается еще неясным. Попытаемся хотя бы кратко перечислить те проблемы, которые требуют дальнейших исследований, и по возможности сформулировать конкретные задачи, стоящие перед исследователями.

Уже очевидно, что газожидкостные пены представляют собой весьма сложный объект капиллярной гидродинамики, для изучения которого требуется глубокое проникновение в физико-химические процессы, протекающие в тонких жидких пленках и на межфазных границах. Сегодня понятны основные гидродинамические закономерности, управляющие процессами перераспределения жидкости в пенах и истечения ее из пен, многое сделано для понимания физико-химических особенностей поведения изолированных жидких пленок. Нерешенные же вопросы лежат в основ-

ном в той области, где требуется синтез этих представлений.

Прежде всего отметим большую группу вопросов, связанных со структурной неустойчивостью пен. Этот процесс определяется физико-химическими свойствами поверхностных (адсорбционных) слоев в пенах. «Постоянная разрушения пен» κ , по существу, является характеристикой не пены, а раствора, из которого она получена (а также зависит от природы газа, диспергированного в жидкости). Поэтому следует искать пути и способы определения этой характеристики другим путем, не прибегая к получению пены. Нет сомнений, что эта характеристика связана с другими уже известными физико-химическими параметрами растворов ПАВ и различных газов. Найти эти связи — задача специалистов-физикохимиков. Это существенно упростило бы задачу получения пен с заданными свойствами.

Можно считать достаточно изученной гидродинамику течения жидкости в полиэдрической модели пенной структуры, которая приводится к капиллярной модели истечения жидкости из пен. Все особенности этого процесса описываются уравнением динамики сиперезиса (3.49). Исследование этого уравнения с помощью ЭВМ позволило бы решить некоторые принципиальные вопросы — уточнить зависимость времени накопления от различных факторов, выяснить механизм ускорения вытекания жидкости на стадии ускорения, уточнить границы и степень постоянства максимальной скорости вытекания с изменением кратности и т. д.

Следующий этап — теоретический анализ влияния структурной неустойчивости пен на гидродинамическую. На этой основе можно будет уточнить критерий гидродинамической неустойчивости и, возможно, наметить пути экспериментального определения этой характеристики.

Требуется дальнейший теоретический анализ ячеистой модели пенной структуры как наиболее близкой к структуре реальных пен. На этой основе должны быть получены простые, но достаточно точные зависимости для практического пользования.

С анализом ячеистой пенной структуры связан вопрос о гидродинамике течения жидкости через плотную упаковку монодисперсных (и в особенности поли-

дисперсных) твердых сфер. Весьма перспективным при анализе течения жидкости в ячеистых пенах нам кажется использование электрогидродинамической аналогии. Но это требует дальнейшего теоретического и экспериментального изучения электропроводности различных плотных упаковок непроводящих тел.

Полуэмпирическое уравнение кинетики вытекания жидкости в модели замкнутых капилляров (3.97) дает неплохое согласие с экспериментом, однако оно требует всесторонней экспериментальной проверки, кроме того, параметры U_0 и τ_0 , входящие в эти уравнения, эмпирические. А ведь физический смысл этих величин вполне определенный, и они допускают в принципе теоретическое описание, что расширило бы возможности использования этих уравнений.

Большой круг вопросов связан с подвижностью поверхностных слоев в пенах и влиянием на синергиз пен поверхностной вязкости. По существу, в настоящее время отсутствует теоретический анализ зависимости поверхностной вязкости от различных факторов — типа и концентрации ПАВ, температуры, кислотности раствора и т. п. Сделаны лишь первые шаги в экспериментальном определении этих зависимостей. Отсутствует теоретический анализ степени подвижности поверхностных слоев изолированных пленок от геометрических размеров и гидродинамических условий течения — скорости, градиента скорости, объемной вязкости раствора.

Специального теоретического анализа и экспериментальных исследований требует задача определения подвижности поверхностных слоев в пенах. Тогда станет понятным и влияние этой подвижности на синергиз пен. Много информации по этому вопросу может быть получено при использовании экспериментальной методики, предложенной Кругляковым и его сорудниками.

В последние годы пены привлекают все большее внимание своими необычными реологическими свойствами, поэтому требуются исследования процессов перераспределения жидкости в движущихся пенах.

Области практического использования пен непрерывно множатся. Это ставит перед исследователями все новые и трудные задачи. Решение этих задач требует совместной работы специалистов различных отраслей знания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Manegold E. Schaum.— Heidelberg, 1953.— 512 S.
2. Bikerman J. J. Foams.— Berlin.— Heidelberg.— New-York: Springer — Verlag, 1973.— 337 p.
3. Тихомиров В. К. Пены.— М.: Химия, 1983.— 263 с.
4. Канн К. Б. // Коллоидн. журн.— 1978.— Т. 40, № 5.— С. 858—864.
5. Перцов А. В., Чернин В. Н., Чистяков Б. Е., Щукин Е. Д. // Докл. АН СССР.— 1978.— Т. 238, № 6.— С. 1395—1398.
6. Bikerman J. J. // Ind. Engng. Chem.— 1965.— V. 57, N 1.— P. 56—81.
7. Меркин А. П., Таубе П. Р. Непрочное чудо.— М.: Химия, 1983.— 221 с.
8. Канн К. Б. // Коллоидн. журн.— 1979.— Т. 41, № 3.— С. 435—438.
9. Nash P. // Fire Prev.— 1977.— N 117.— P. 20—25.
10. De Vries A. Foam Stability.— Amsterdam: Center, 1957.— 88 p.
11. Jungkunz R. // Seifensieder Z.— 1925.— Bd 52.— S. 301—302.
12. Bartsch O. // Koll. Z.— 1926.— Bd 38.— S. 177—179.
13. Инструкция о порядке транспортирования, хранения и проверки качества пенообразователей ПО-1 и ПО-6 (№ 55).— М.: ЦНИИПО, 1961.
14. Bikerman J. J. // Trans. Faraday Soc.— 1938.— V. 34.— P. 634—638.
15. Орлов А. Н., Реутт В. Ч., Самсонов В. В. // Пожарная профилактика и пожаротушение.— М.: ВНИИПО, 1966.— 70 с.
16. Феклисов В. Н., Канн К. Б., Дружинин С. А. // Пены. Получение и применение.— М.: Химия, 1974.— С. 176—180.
17. Власенко И. Г., Баясников В. И. // Пены. Физико-химические свойства и применение.— Пенза: Пенз. кн. изд-во, 1985.— С. 31.
18. А. с. 955949 СССР. Пеногенератор для образования воздушно-механической пены/К. Б. Канн, В. Н. Феклисов // Открытия. Изобретения.— 1982.— № 33.— С. 15.
19. А. с. 962269 Пеногенератор/В. Н. Феклисов, К. Б. Канн // Там же.— С. 28.
20. А. с. 585851 СССР Пеногенератор/В. Г. Пятаков, В. Ч. Реутт, Ф. Н. Петухов, В. Ф. Сафонов // Там же.— 1977.— № 48.— С. 11.
21. Балезин С. А., Парфенов Г. С. Основы физической и коллоидной химии.— М.: Учпедгиз, 1959.— 440 с.

22. А. с. 858869 СССР. Способ разрушения пены./К. Б. Канн, С. А. Дружинин, В. Н. Феклистов, П. М. Кругляков // Открытия. Изобретения.— 1981.— № 32.— С. 43.
23. Христов Х. И., Ексерова Д. Р., Кругляков П. М. // Коллоидн. журн.— 1981.— Т. 43, № 1.— С. 101—106.
24. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии.— М.: Химия, 1974.— 224 с.
25. Plateau J. A. F. // Statige des liquids.— Paris.— 1873.— V. 1.— Chap. 5.— P. 37.
26. Desch C. H. // Rec. Trav. Chim.— 1923.— V. 42.— P. 822—826.
27. Schwarz H. W. // Ibid.— 1965.— V. 84, N 6.— P. 771—781.
28. Кротов В. В. // Коллоидн. журн.— 1980.— Т. 42, № 6.— С. 1081—1091.
29. Matzke E. // Amer. J. Botany.— 1946.— V. 33, N 1.— P. 58—80.
30. Кузнецова Л. Л., Кругляков П. М. // Коллоидн. журн.— 1979.— Т. 41, № 4.— С. 673—678.
31. Шароварников А. Ф., Цап В. Н., Корольченко А. Я. // Там же.— 1981.— Т. 43, № 4.— С. 808—812.
32. Канн К. Б. // Там же.— 1984.— Т. 46, № 3.— С. 444—448.
33. Канн К. Б., Васильев С. А. // Там же.— 1985.— Т. 47, № 6.— С. 1054—1060.
34. Clark N. O. // Trans. Faraday Soc.— 1948.— V. 44, N 1.— P. 13—15.
35. Канн К. Б., Феклистов В. Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук.— 1977.— № 8, вып. 2.— С. 116—120.
36. Канн К. Б. Физические исследования вытекания жидкости из пен.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1980.— 159 с.
37. Чистяков Б. Е., Чернин В. Н. // Коллоидн. журн.— 1977.— Т. 39, № 5.— С. 1005—1008.
38. Kin-Shiung Chang, Lemlich R. // J. Col. Int. Sci.— 1980.— V. 43, N 1.— P. 224—232.
39. Lemlich R. // Ibid.— 1978.— V. 64, N 1.— P. 107—110.
40. Agnihotri A. K., Lemlich R. // Ibid.— 1981.— V. 84, N 1.— P. 42—46.
41. Канн К. Б., Дружинин С. А., Феклистов В. Н., Хлыстунова Э. В. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук.— 1977.— № 13, вып. 3.— С. 112—117.
42. Феклистов В. Н., Канн К. Б. // Там же.— 1975.— № 3, вып. 1.— С. 89—93.
43. De La Rue R. M., Tobias C. W. // J. Electrochem. Soc.— 1959.— V. 108, N 9.— P. 827—833.
44. Maxwell J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism.— N.— Y., 1954.— 500 p.
45. Prager S. // Physica.— 1963.— V. 29, N 2.— P. 129—139.
46. Meredith R. E., Tobias C. W. // J. Electrochem. Soc.— 1961.— V. 108, N 3.— P. 286—290.
47. Нелидов В. А. // ТОХТ.— 1970.— Т. 4, № 6.— С. 832—838.
48. Канн К. Б., Феклистов В. Н. // Коллоидн. журн.— 1986.— Т. 48, № 1.— С. 33—38.
49. Kitchener J. A., Cooper C. F. // Quart. Rev.— 1969.— V. 13, N 1.— P. 71—97.

50. Воинов О. В. // ПМТФ.— 1974.— № 3.— С. 67—78.
51. Воинов О. В. // Изв. АН СССР. МЖГ.— 1982.— № 4.— С. 47—55.
52. Ivanov I. B., Dimitrov D. S. // Col. Polim. Sci.— 1974.— V. 252, N 11.— P. 982—990.
53. Lin C.-Y., Slattey J. C. // A. I. Ch. E. J.— 1982.— V. 28, N 1.— P. 147—156.
54. Barber A. D., Hartland S. // Can. J. Chem. Eng.— 1976.— V. 54.— P. 279—284.
55. Dimitrov D. S., Ivanov I. B. // J. Col. Int. Sci.— 1978.— V. 64.— P. 97—106.
56. Radoev B. P., Dimitrov D. S., Ivanov I. B. // Col. Polim. Sci.— 1974.— V. 252, N 1.— P. 50—55.
57. Mysels K., Shinoda K., Frankel S. Soap Films. Studies of their thinning and bibliography.— L., N.— Y.: Pergamon Pr., 1979.— 88 p.
58. Кругляков П. М., Ровин Ю. Г. Физикохимия углеводородных пленок.— М.: Наука, 1978.— 183 с.
59. Кротов В. В. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений.— Л.: ЛГУ, 1982.— С. 110—191.
60. Reynolds O. // Philos. Trans. Roy. Soc.— L., 1886.— A. 177.— P. 157.
61. Derjagin B. V., Titijevskaja A. S. // Proc. II Int. Congr. on Serf. Act. V. 1. Butterworths.— L., 1957.— P. 210.
62. Дерягин Б. В. // Коллоидн. журн.— 1955.— Т. 17, № 2.— С. 207—215.
63. Кругляков П. М., Кочубей Н. В., Кузнецова Л. Л. // Там же.— 1983.— Т. 45, № 5.— С. 893—900.
64. Schwarz H. W. // Fette, Seifen, Anstrichmittel.— 1964.— Bd 66, N 5.— S. 380—383.
65. Paucsek M. // Veber v. Tenside.— 1972.— Bd9, N 4.— S. 184—190.
66. Jashnani I. L., Lemlich R. // Ind. Engng. Chem. Fund.— 1975.— V. 14(2).— P. 131—134.
67. Кани К. Б., Дружинин С. А. // Коллоидн. журн.— 1979.— Т. 41, № 4.— С. 661—666.
68. Глейм В. Г., Хентов В. Я., Виленский В. М. // Там же.— 1966.— Т. 28, № 5.— С. 648—655.
69. Clark N. O., Blackman M. // Trans. Faraday Soc.— 1948.— V. 44.— P. 1—7.
70. De Vries A. J. // Rubber Chem. and Technol.— 1958.— V. 41, N 5.— P. 1142—1205.
71. Кругляков П. М., Таубе П. Р. // ЖПХ.— 1965.— Т. 38, № 10.— С. 2258—2264.
72. Ross S., Cutillas M. J. // J. Phys. Chem.— 1955.— V. 59, N 9.— P. 863—866.
73. Кани К. Б. // Коллоидн. журн.— 1978.— Т. 40, № 6.— С. 1100—1104.
74. Blom J. // J. Inst. Brewing.— 1937.— V. 43.— P. 251—262.
75. Manegold E., Bartush W. // Dipl. Arb.— 1942.— V. 5.— P. 47.
76. Brown A. G., Thuman W. C., McBain J. W. // J. Col. Sci.— 1953.— V. 8, N 5.— P. 491—507.

77. Савицкая Е. М., Ребиндер П. А. // Коллоидн. журн.— 1951.— Т. 13, № 3.— С. 200—207.
78. Khristov Khr., Krugliakov P., Exerova D. // Col. Polim. Sci.— 1979.— V. 257, N 5.— P. 506—511.
79. Христов Х. И., Эксерова Д. Р., Кругляков П. М. // Коллоидн. журн.— 1981.— Т. 43, № 1.— С. 195—197.
80. Stiepel C. // Seifensieder — Ztg.— 1914.— Bd 41.— S. 347.
81. Кузин С. А. // Цв. металлы.— 1930.— № 11.— С. 1481—1485.
82. Barmor M. A. // Techn. bul. Colorado agr. Exp. Station. Fort Collins.— 1934.— N 9.— 58 p.
83. Bailay I. // Ind. Engng. Chem.— 1935.— V. 27, N 7.— P. 973—976.
84. Preston W. C., Richardson A. S. // J. Phys. Chem.— 1929.— V. 33, N 8.— P. 1142—1150.
85. Hetzer Dr. // Seifensieder — Ztg.— 1932.— Bd 59.— S. 637—669.
86. Hetzer Dr. // Chem. Ztg.— 1933.— Bd 57, N 72.— S. 715—735.
87. Helm E., Richardt O. C. // J. Inst. Brew.— 1936.— V. 42.— P. 191—205.
88. Ross S., Clark G. // Wallerstein Labs. Commun. Sci. Practice Brewing.— 1939.— N 6.— P. 46—54.
89. Amerin M. A., Martini L. R., De Mattei W. // Ind. Engng. Chem.— 1942.— V. 34, N 2.— P. 152—157.
90. Ross S. // J. Phys. Chem.— 1943.— V. 47, N 3.— P. 266—277.
91. Clark J. L., Ross S. // Ind. Engng. Chem.— 1940.— V. 32, N 12.— P. 1594—1598.
92. Gray P. P., Ston I. // Wallerstein Labs. Commun.— 1940.— V. 3, N 10.— P. 159—171.
93. Ross S. // Ind. Engng. Chem.— 1969.— V. 61, N 10.— P. 48—57.
94. Nash T. // J. Appl. Chem. 1957.— V. 7, N 7.— P. 392—397.
95. Bickerman J. J. // Roams.— N.— Y.: Reingold, 1953.— 283 p.
96. Арбузов К. Н., Гребенщиков Б. Н. // ЖФХ.— 1937.— Т. 10, № 1.— С. 32—41.
97. Padgett A. R., Degering E. P. // Ind. Engng. Chem.— 1940.— V. 32, N 2.— P. 204—207.
98. Элконин Н. В. // Бум. промышленность.— 1941.— № 2.— С. 21—26.
99. Jacobi W. M., Woodcock K. E., Grove C. S. // Ind. Engng. Chem.— 1956.— V. 48, N 11.— P. 2046—2051.
100. Сафонов В. Ф., Левинский Б. В., Кругляков П. М. // ЖПХ.— 1980.— Т. 53, № 12.— С. 2662—2666.
101. Miles W. M., Shedlovsky L., Ross J. // J. Phys. Chem.— 1945.— V. 49, N 1.— P. 93—107.
102. Арбузов К. Н. // Коллоидн. журн.— 1939.— Т. 5, № 10.— С. 867—874.
103. Corrie J. G. // Foams: Proc. Symp., held at Brunel University.— L.— N.-Y.— San.— Francisco: Acad. Pr., 1976.— P. 195—215.
104. Митькевич Г. П. // ЖПХ.— 1948.— Т. 21, № 7.— С. 739—743.

105. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы.— М.— Л.: Техн.— теор. лит., 1950.— 492 с.
106. Волков М. П., Малофеев Н. И. // Пены. Получение и применение. М.: Химия, 1974.— С. 161.
107. Левинский Б. В. // Технология добычи и обработки руд.— М.: Недра, 1965.— Вып. 12.— С. 218.
108. Кани К. Б., Дружинин С. А. // Коллоидн. журн.— 1979.— Т. 41, № 4.— С. 667—672.
109. Joly M. // J. Colloid Sci.— 1956.— V. 11, N 4—5.— P. 519—531.
110. De Bernard L. // Proc. II Int. Congr. on Surf. Act.— L.: Butterwerths, 1957.— V. 1.— P. 7—12.
111. Platicanov D. // J. Phys. Chem.— 1964.— V. 68, N 12.— P. 3619—3624.
112. Кани К. Б., Феклистов В. Н. // Коллоидн. журн.— 1984.— Т. 46, № 6.— С. 1216—1218.
113. Кузнецова Л. Л., Кругляков П. М. // Докл. АН СССР.— 1981.— Т. 260, № 4.— С. 928—932.
114. Desai D., Kumar R. // Chem. Engng. Sci.— 1982.— V. 37, N 9.— P. 1361—1370.
115. Leonard R. A., Lemlich R. // A. I. Ch. E. J.— 1965.— V. 11, N 1.— P. 18—25.
116. Epstein M. B., Ross J., Jacob C. W. // J. Col. Sci.— 1954.— V. 9, N 1.— P. 50—59.
117. Epstein M. B., Wilson A., Jacob C. W., Conroy L. E. // J. Phys. Chem.— 1954.— V. 58, N 10.— P. 860—864.
118. Lemlich R. // Ind. Engng. Chem.— 1968.— V. 60, N 10.— P. 16—29.
119. Jashnani I. L., Lemlich R. // J. Col. Int. Sci.— 1974.— V. 46, N 1.— P. 13—16.
120. Leonard R. A., Lemlich R. // A. I. Ch. E. J.— 1965.— V. 11, N 1.— P. 25—29.
121. Shin F.-S., Lemlich R. // Ibid.— 1967.— V. 13, N 4.— P. 751—754.
122. Shin F.-S., Lemlich R. // Ind. Engng. Chem. Fund.— 1971.— V. 10, N 2.— P. 254—259.
123. Кругляков П. М., Таубе П. Р. // ЖПХ.— 1965.— Т. 38, № 7.— С. 1514—1520.
124. Haas P. A., Jonson H. F. // A. I. Ch. E. J.— 1965.— V. 11, N 2.— P. 319—324.
125. Первушин Ю. Б. // ЖПХ.— 1978.— Т. 51, № 4.— С. 856—860.
126. Кругляков П. М., Таубе П. Р. // Там же.— 1966.— Т. 39, № 7.— С. 1499—1504.
127. Кани К. Б. // Коллоидн. журн.— 1983.— Т. 45, № 3.— С. 430—435.
128. Кротов В. В., Русанов А. И. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений.— М.: ЛГУ, 1971.— Вып. 1.— С. 157—198.
129. Stevenson D. J. // J. Soc. Dyers and Col.— 1952.— V. 68, N 2.— P. 57—59.
130. Балакирев А. А., Тихомиров В. К. // Коллоидн. журн.— 1968.— Т. 30, № 4.— С. 490—493.
131. Тихомиров В. К. Пены.— М.: Химия, 1975.— 263 с.
132. Кругляков П. М., Таубе П. Р. // Успехи коллоидной химии.— 1973.— С. 304—308.

133. Кротов В. В. // Докл. АН СССР.— 1980.— Т. 254, № 2.— С. 402—406.
134. Балакирев А. А., Тихомиров В. К. // ЖПХ.— 1969.— Т. 42, № 10.— С. 2354—2356.
135. Кротов В. В. // Коллоидн. журн.— 1980.— Т. 42, № 6.— С. 1092—1101.
136. Аравин В. И., Нумеров С. Н. Теория движения жидкостей и газов в деформируемой среде.— М.: Техн.— теор. лит., 1953.— 616 с.
137. Канн К. Б. // Коллоидн. журн.— 1984.— Т. 46, № 3.— С. 570—573.
138. Волярович М. П., Меклер Ю. Б. // Там же.— 1967.— Т. 29, № 5.— С. 654—657.
139. Leonard R. A., Lemlich R. // Chem. Engng. Sci.— 1965.— V. 20, N 8.— P. 790—791.
140. Кругляков П. М., Кузнецова Л. Л. // Коллоидн. журн.— 1982.— Т. 44, № 2.— С. 242—247.
141. Kozeny J. S. // Acad. Wiss. Wien. (Abt. 11a).— 1927.— Bd 136.— S. 271—306.
142. Carman P. C. // Trans. Inst. Chem. Eng.— 1937.— V. 15.— P. 150—166.
143. Канн К. Б. // Коллоидн. журн.— 1985.— Т. 47, № 5.— С. 865—871.
144. Канн К. Б. // Пены. Физ.-хим. свойства и применение.— Пенза: Пенз. кн. изд-во, 1985.— С. 15.
145. Азров М. Э., Тодес О. М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем.— Л.: Химия, 1968.— 510 с.
146. Maxwell J. C. Treatise on Electricity and Magnetism.— Oxford, 1904.— V. 1.— 506 p.
147. Канн К. Б., Феклистов В. Н. // Коллоидн. журн.— 1986.— Т. 48, № 1.— С. 33—38.
148. Канн К. Б. // Всесоюзный съезд по теор. и прикл. механике.— Алма-Ата: Наука, 1981.— С. 180.
149. Канн К. Б. // VIII Всесоюзная конф. по коллоидной химии и физ.— хим. механике.— Ташкент, 1983.— С. 34.
150. Левинский Б. В., Кругляков П. М., Сафонов В. Ф. // Коллоидн. журн.— 1982.— Т. 44, № 4.— С. 696—701.
151. Пятаков В. Г., Левинский Б. В., Бедяев Ю. М., Сафонов В. Ф. Применение пенных теплоизоляторов для предохранения дражных полигонов от промерзания.— М.: Цветметинформация, 1979.— 44 с.
152. Левинский Б. В. // Коллоидн. журн.— 1981.— Т. 43, № 2.— С. 354—357.
153. А. с. № 681016 СССР. Способ получения пены/К. Б. Канн, С. А. Дружинин, В. Н. Феклистов, Д. П. Кислев // Открытия. Изобретения.— 1979.— № 31.— С. 86.
154. Плетнев М. Ю., Терещенко Н. Б., Власенко Н. Г., Иванова Н. Б. // Пены. Физ.-хим. свойства и применение.— Пенза: Пенз. кн. изд-во, 1985.— С. 18.
155. Кривохижа Б. М. // Там же.— С. 27.
156. Шкоп Я. Я., Джеджева Т. В. // Там же.— С. 41.
157. Малинин В. Р., Потанин Б. Б. // Там же.— С. 47.
158. Вестур У. Э., Кристансонс М. Ж., Долгицер Н. С. Способы и устройства для пеногашения в микробиологических процессах.— М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1973.— 126 с.

159. Ветошкин А. Г., Кутепов А. М. // ЖПХ.— 1983.— Т. 56, № 3.— С. 612—617.
160. Данович Л. М. Гидродинамика процесса разрушения пен и разработка струйного пеногасителя. Автореф. дис. канд. техн. наук.— Ярославль, 1985.— 16 с.
161. Ветошкин А. Г., Казенин Д. А., Кутепов А. М. // ЖПХ.— 1984.— Т. 57, № 1.— С. 96—102.
162. Шорин С. В., Ветошкин А. Г., Кутепов А. М. // Там же.— № 3.— С. 568—572.
163. Белявский И. Ф. Центробежное разделение пен и расчет тарельчатых пеногасителей. Автореф. дис. канд. техн. наук.— М., 1986.— 16 с.
164. Крутяков П. М. // Коллоидн. журн.— 1981.— Т. 43, № 2.— С. 405—408.
165. Кани К. Б. // Коллоидн. журн.— 1982.— Т. 44, № 4.— С. 822—824.
166. Песков Н. П., Александрова — Прейс Е. М. Курс коллоидной химии.— М.— Л.: Госхимиздат, 1948.— 384 с.
167. Песков Н. П. Физико-химические основы коллоидной науки.— М.— Л.: Госхимтехиздат, 1934.— 456 с.
168. Ребиндер П. А., Поспелова К. А., Клейтон В. Эмульсии. Их теория и технические применения.— М.: Изд-во иностр. лит.— 1950.— С. 11—68.
169. Berkman S., Egloff G. Emulsions and Foams.— N. Y.: Reingold publ. corp., 1941.— 563 p.
170. Казаков М. В. // Новые способы и средства тушения пламени нефтепродуктов.— М.: Гостоптехиздат, 1960.— С. 135—147.
171. Перцов А. В. // Пены. Их получение и применение.— Шебекино (Белгородской обл.), 1979.— С. 7.
172. Ross S. // Chem. Engng. Progress.— 1967.— V. 63, N 9.— P. 41—47.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения	3
Определения основных понятий	5
Предисловие	8
Введение	10
Глава 1. Общие сведения о пенах	13
1.1. Основные характеристики пены	—
1.1.1. Структурные параметры	14
1.1.2. Параметры состава пены	16
1.1.3. Давление в жидкости. Капиллярное раз- режение	—
1.2. Способы получения пен	19
1.2.1. Встряхивание и перемешивание	—
1.2.2. Барботаж	20
1.2.3. Сеточные пеногенераторы	21
1.2.4. Смесительные пеногенераторы	—
1.3. Структура пен	23
1.3.1. Сферические пены	24
1.3.2. Ячеистые пены	26
1.3.3. Полиэдрические пены	29
1.3.4. Модель ячеистой пены	35
1.4. Физические свойства пен	39
1.4.1. Электропроводность	—
1.5. Неустойчивость	43
1.5.1. Вытекание жидкости из пленок	44
1.5.2. Внутреннее разрушение в пенах	46
1.5.3. Разрушение пенного объема	50
Глава 2. Синерезис пен. Экспериментальные факты . .	53
2.1. Ранние исследования	—
2.2. Кинетика вытекания жидкости из пен	57
2.2.1. Экспоненциальное вытекание	—
2.2.2. Кривые вытекания жидкости из пен	58
2.2.3. Четыре стадии (периода) синерезиса пен	62
2.3. Влияние различных факторов на синерезис пен	68
2.3.1. Критерии оценки синерезиса	—
2.3.2. Зависимость синерезиса пен от струк- турных параметров	69
2.3.3. Влияние на синерезис параметров со- става пены	73
2.3.4. Поверхностная вязкость и синерезис пен	75
2.4. Течение жидкости через пену	78

Глава 3. Теория синерезиса пен	80
3.1. Аналитические зависимости	81
3.1.1. Пленочные модели	—
3.1.2. Капиллярные модели	83
3.2. Учет капиллярных сил	87
3.2.1. Модель замкнутых капилляров	88
3.2.2. Градиент капиллярного разрежения	91
3.2.3. Микромеханика и макромеханика	93
3.2.4. Гидростатическое равновесие в пене	94
3.2.5. Качественное описание синерезиса пен (стадия накопления).	100
3.3. Учет внутреннего разрушения	103
3.3.1. Качественное описание синерезиса пен (стадия разрушения).	105
3.4. Динамика синерезиса пен	107
3.4.1. Дифференциальное уравнение динамики синерезиса.	—
3.4.2. Качественное описание синерезиса пен (стадия ускорения и точка перегиба)	111
3.5. Фильтрация жидкости через пену	114
3.5.1. Гидропроводность капиллярной модели истечения	115
3.5.2. Стационарная фильтрация жидкости через полиэдрическую пену.	120
3.5.3. Фильтрационная модель гидропроводности ячеистых пен.	125
3.6. Уравнение кинетики вытекания в модели замкнутых капилляров	129
3.6.1. Учет внутреннего разрушения	—
3.6.2. Учет капиллярных сил	132
3.6.3. Сравнение с экспериментом	133
3.7. Практическое использование теории синерезиса пен	135
Глава 4. Синерезис и устойчивость пен	137
4.1. Эволюция представлений об устойчивости пен	138
4.2. О терминологии	142
4.3. Виды неустойчивости пен	144
4.3.1. Структурная неустойчивость пен	145
4.3.2. Гидродинамическая неустойчивость пен	149
4.4. Общая неустойчивость пен	150
4.4.1. Аналогия с неустойчивостью коллоидных систем	152
Заключение	155
Литература	157

Научное издание

Кани Константин Борисович

**КАПИЛЛЯРНАЯ
ГИДРОДИНАМИКА
ПЕН**

Редакторы издательства Л. В. Ш а л и н а, Т. Д. Семченко

Художественный редактор Т. Ф. Каминина

Художник А. И. Смирнов

Технический редактор Т. Н. Драгун

Корректоры Г. Д. Смоляк, Е. В. Пласкина

ИБ № 34460

Сдано в набор 02.06.88. Подписано к печати 02.04.89. МН-01221. Формат 84×108 ¹/₃₂. Бумага типографская № 1. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 8.8. Усл. кр.-отт. 9. Уч.-пзд. л. 9. Тираж 1200 экз. Заказ № 203. Цена 1 р. 40 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099 Новосибирск, ул. Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077 Новосибирск,
ул. Станиславского, 25.