

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej

Rozprawa doktorska

WYKORZYSTANIE METODY WZNIESIENIA KAPILARNEGO DO POMIARÓW
ZWILŻALNOŚCI UKŁADÓW RZECZYWISTYCH

Daria Hołownia – Kędzia

Promotor: prof. dr hab. inż. Jan Hupka

Gdańsk, 2012

Składam serdeczne podziękowania:

Prof. dr hab. inż. Janowi Hupce za nieustanne motywowanie do samodzielnej pracy, poświęcony czas, fachowe uwagi i stworzenie warunków do realizacji pracy.

Prof. dr hab. inż. Janowi Drzymale za okazaną życzliwość, pomoc w rozwiązywaniu problemów i cenne rady, które pomogły w moich badaniach.

Prof. dr hab. inż. Andrzejowi Pomianowskiemu za kilka bezcennych uwag, które dały nowe spojrzenie na zjawiska międzyfazowe.

Dr inż. Justynie Gromadzkiej za przyjacielskie wsparcie i pomoc w redagowaniu niniejszej pracy.

Dziękuję również pracownikom i doktorantom Katedry Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej za pomoc podczas wykonywania mojej pracy.

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa wyższego w ramach grantu promotorskiego
nr N N204 345840

SPIIS TREŚCI:

SPIS SYMBOLI	6
1. WSTĘP	8
2. OMÓWIENIE LITERATURY PRZEDMIOTU.....	10
2.1. Układ porowaty.....	10
2.2. Układy porowate.....	10
2.2.1. Charakterystyka układu porowatego.....	10
2.2.2. Rzeczywiste układy porowate.....	12
2.3. Metody wyznaczania porowatości	12
2.4. Chłonność materiałów porowatych	16
2.5. Równanie Washburna	18
2.6. Zwilżanie i kąt zwilżania.....	21
2.7. Kąt zwilżania materiałów porowatych	24
2.8. Zwilżanie układów innych niż proste cylindryczne kapilary	29
2.9. Charakterystyka układu porowatego metodą flotacji powierzchniowej	33
2.10. Charakterystyka układu porowatego metodą wzniesienia kapilarnego.....	36
2.11. Podsumowanie omówienia literaturowego	38
3. CEL I ZAKRES PRACY	39
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	40
4.1. Materiały.....	40
4.1.1. Mikrokulki szklane	40
4.1.2. Spieki szklane	41
4.1.3. Trzcina Miscanthus	41
4.1.4. Perlit ekspandowany	44
4.1.5. Modyfikowane proszki wapienne	47
4.1.6. Membrany polimerowe	50
4.2. Ciecze zwilżające	51
4.2.1. Ciecze jonowe	51
4.2.2. Ciecze organiczne i nieorganiczne	54
4.3. Aparatura pomiarowa	55
4.3.1. Układ do pomiarów metodą wzniesienia kapilarnego.....	55
4.4. Metodyka badawcza	56
4.4.1. Pomiar lepkości i napięcia powierzchniowego badanych cieczy	56
4.4.1. Metoda flotacji powierzchniowej	57
4.4.2. Metoda wzniesienia kapilarnego.....	58

4.4.3. Ocena chłonności materiałów porowatych w warunkach statycznych.....	59
4.4.4. Ocena chłonności materiałów porowatych w warunkach dynamicznych.....	60
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW	61
5.1. Wyznaczenie kąta zwilżania mikrokulek szklanych przez wodę i dekan	61
5.2. Ocena zwilżalności spieków szklanych oraz membran polimerowych przez ciecze jonowe.....	64
5.3. Ocena zwilżalności trzciny chińskiej (miskant olbrzymi, Miscanhtus Sinensis Giganteous) przez węglowodory	71
5.4. Ocena zwilżalności i chłonności modyfikowanych proszków wapiennych pod kątem zastosowania ich jako środki przeciwwybuchowe w kopalniach oraz sorbenty olejów i cieczy ropopochodnych	73
5.5. Zwilżalność fotokatalizatorów jako parametr niezbędny do określenia ich przydatności w reakcjach fotodegradacji zanieczyszczeń w ściekach oraz reakcjach fotokatalizy	82
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	86
7. LITERATURA.....	90
8. STRESZCZENIE	98
9. ABSTRACT	100

Spis symboli

a	powierzchnia	m^2
A_z	całkowita powierzchnia złoża	m^2
A_p	powierzchnia pojedynczego ziarna	m^2
A	powierzchnia właściwa	m^2/m^3
A_i	wymiar oczek sita	m
a_r	rzeczywista powierzchnia	m^2
a_b	wielkość związana z pojęciem powierzchni właściwej złoża	
C	stała geometryczna zmodyfikowanego równania Washburn'a	
d	średnica powierzchni styku między kroplą cieczy a ciałem stałym	m
d_c	średnica cylindra	m
ρ_d	średnica ziarna	m
d_r	średnica ziaren piasku	m
d_z	średnica zastępcza ziaren złoża	m
f	ułamek powierzchniowy	
g	przyspieszenie ziemskie	m/s^2
h	wysokość penetracji	m
h_c	odległość od dna cylindra do powierzchni cieczy	m
h_k	wysokość kropli cieczy na powierzchni ciała stałego	m
K, K_1, K_2	stała	
K_s	kinetyka sorpcji cieczy	
m	masa słupa cieczy penetrującej	kg
m_z	masa złoża	kg
M	masa molowa	
N	liczba frakcji	
P_k	ciśnienie kapilarne	Pa
P_h	ciśnienie hydrostatyczne	Pa
R_{sp}	współczynnik szorstkości powierzchni	
r	promień kapilary	m
r	średni promień (efektywny promień) porów zgodnie z założeniem Washburn'a	m
h_r	promień hydrauliczny kanalików	m
R_k	promień rurki z wypełnieniem	m
r_{kryt}	promień krytyczny	m
R_d	hydrodynamiczny promień	m
R_s	statyczny promień	m
S_{sat}	saturacja ogólna	
$S_{z,m}$	saturacja związana maksymalna	
S	średni przekrój poprzeczny prostych kanalików w warstwie	m^2

S_0	przekrój poprzeczny kolumny	m^2
T	temperatura	$^{\circ}C$
t	czas	s
U	obwód przekroju płytki	m
V	objętość	m^3
V_a	objętość powietrza	m^3
V_z	całkowita objętość złoża	m^3
V_p	objętość pojedynczego ziarna	m^3
v	prędkość	m/s
v_e	średnia prędkość liniowa przepływu przez kanaliki	m/s
x_i	udział masowy frakcji	
α	maksymalne nachylenie elementu powierzchni na powierzchni roboczej	
β	liczba rurek połączonych do danej rurki	
β_s	stała równania stanu Neumann'a	
ε	porowatość złoża	
γ	napięcie powierzchniowe cieczy	N/m
γ_d	składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego	N/m
γ_{di}	składowa napięcia powierzchniowego wynikającego z wiązania typu dipol – dipol	N/m
γ_h	składowa napięcia powierzchniowego wynikającego z wiązania typu wodorowego	N/m
γ_n	niedispersyjna składowa napięcia powierzchniowego	N/m
γ	napięcie powierzchniowe cieczy	N/m
γ_s	napięcie powierzchniowe ciała stałego	N/m
γ_{sc}	napięcie międzyfazowe pomiędzy cieczą i ciałem stałym	N/m
γ_k	krytyczne napięcie powierzchniowe	N/m
η	lepkość cieczy	$Pa \cdot s$
η_c	lepkość fazy ciągłej	$Pa \cdot s$
θ	kąt zwilżania	deg
θ_a	postępujący kąt zwilżania	deg
θ_p	pozorny kąt zwilżania	deg
θ_r	cofający kąt zwilżania	deg
φ	powierzchnia właściwa materiału porowatego na jednostkę masy	m^2/kg
ρ	gęstość cieczy	kg/m^3
ρ_p	gęstość pary	kg/m^3
τ	krętość porów	
ΔP	spadek ciśnienia	Pa

1. Wstęp

Układy porowate są atrybutem przyrody i warunkują rozwiązania technologiczne w poszczególnych obszarach gospodarki, np. przy wydobyciu kopalin. Istotną cechą charakteryzującą układy porowate jest zjawisko wzniesienia kapilarnego. Najczęściej spotykanym układem porowatym jest litosfera, a niedostateczną niekiedy porowatość układów geologicznych staramy się zwiększyć np. przez niwelowanie hydrauliczne.

Porowatość warunkuje użyteczność produktów handlowych, jak np. sorbentów, stosowanych do usuwania ze środowiska szkodliwych substancji, np. olejów, paliw, kwasów itp. W tym celu wykorzystuje się chłonne materiały naturalne, np. wióry drewniane, torf, ziemię okrzemkową, bądź syntetyczne, np. sorbenty polimerowe, celulozowe itp. Spotykane są sorbenty naturalne, których właściwości chłonne poprawiono poprzez modyfikację ich powierzchni, np. w celu uzyskania lepszej chłonności czy selektywności względem konkretnych substancji.

W przypadku sorbentów istotna jest ich selektywność, czyli zdolność do chłonięcia konkretnych substancji. Ta cecha jest równie ważna w innych gałęziach przemysłu, np. chemicznego, gdzie potrzebne jest równomierne rozprowadzenie cząstek proszku w cieczy. Przykładem może być stosowanie katalizatorów w różnego rodzaju reakcjach. Często katalizator występuje w postaci rozdrobnionej – proszku, który wprowadza się do środowiska reakcji. W przypadku środowiska wodnego wymagane jest zastosowanie katalizatora hydrofilowego, który równomiernie rozprowadzi się w mieszaninie reakcyjnej, nie będzie się zbrylał, co zapewni większą powierzchnię kontaktu jego cząstek ze środowiskiem reakcji, a w rezultacie – większą wydajność procesu. Podobnie jest w przemyśle farbiarskim. Poważną przeszkodę we wprowadzaniu nowych pigmentów do produkcji farb jest nierównomierne rozprowadzanie się pigmentu w farbie. Znając właściwości powierzchniowe cząstek wprowadzanych do farby, można odpowiednio dobrać składniki bazy, a tym samym zapewnić lepsze mieszanie się pigmentu i w rezultacie stabilniejszy kolor gotowego produktu.

Znajomość właściwości powierzchniowych materiałów porowatych ma istotne znaczenie w innych gałęziach przemysłu. W przemyśle budowlanym na szeroką skalę stosuje się różnego rodzaju impregnaty, np. do drewna, betonu czy tynków. W górnictwie lub przemyśle wydobywczym jedną z metod wzbogacania rudy jest flotacja. Znajomość właściwości powierzchniowych pożądanego minerału jest kluczowa do doboru środowiska procesu, a tym samym pozwala uzyskać lepszą wydajność uszlachetniania rudy. W kopalniach w celu ochrony przeciwwybuchowej stosuje się pył

wapienny. Pożądaną cechą takiego środka jest jego silna hydrofobowość, dzięki której pył nie będzie pochłaniał wilgoci, nie będzie się zbrylał, co znacząco ułatwi jego stosowanie.

Powyżej przytoczone przykłady świadczą o tym, jak bardzo istotna jest znajomość właściwości powierzchni materiałów porowatych. W niniejszej pracy scharakteryzowano kilka wybranych układów porowatych stosując udoskonaloną metodę wzniesienia kapilarnego, oraz w przypadku sorbentów, oznaczono ich chłonność za pomocą trzech metod: wzniesienia kapilarnego, sorpcji w warunkach statycznych i sorpcji w warunkach dynamicznych.

2. Omówienie literatury przedmiotu

2.1. Układ porowaty

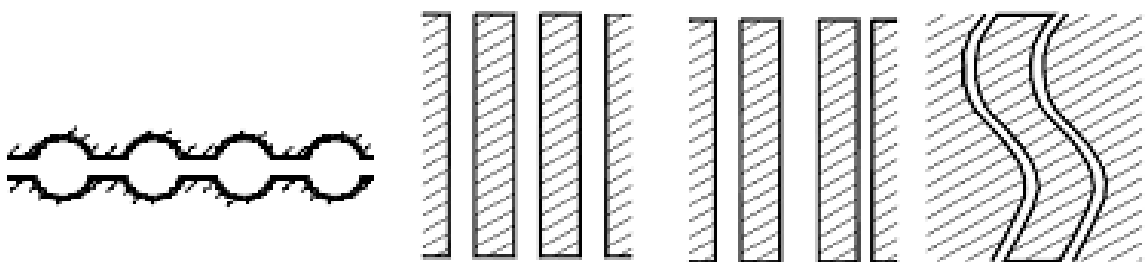
Układem porowatym możemy określić ciało stałe, które zawiera puste przestrzenie o względnie małej wielkości w porównaniu z wymiarem charakterystycznym układu. Wyróżniamy pory otwarte, łączące się ze sobą, oraz zamknięte. Układ porowaty opisuje porowatość, powierzchnia właściwa, rozkład ziarnowy, wielkość ziaren, krętość i przepuszczalność. [1, 2]

2.2. Układy porowate

2.2.1. Charakterystyka układu porowatego

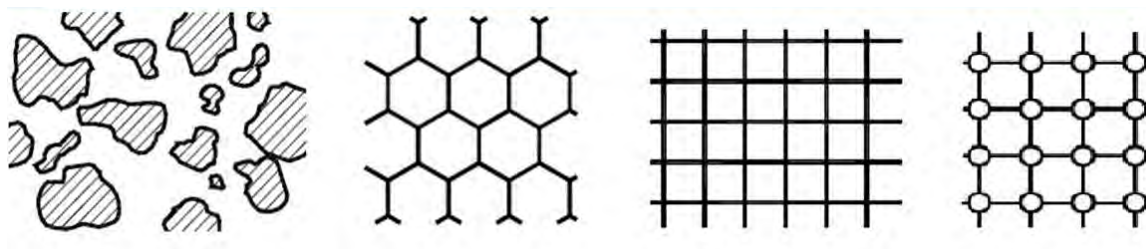
Ze względu na złożoność struktury, modele układu porowatego z reguły nawiązują do celów użytkowych, m. in. symulowania upakowania cząstek, wyznaczenie wielkości porów, czy opisu zjawiska transportu. Ich klasyfikacje są oparte na różnych kryteriach. Jednym z nich jest liczba kierunków transportu płynu.

W modelu jednowymiarowym zakłada się przepływ płynu tylko w jednym kierunku [3, 4], wyróżnia się modele równoważnego i hydraulicznego promienia oraz krętych rurek (Rysunek 1). Modele te są wykorzystywane m. in. w metodzie wzniesienia kapilarnego. W późniejszych pracach wprowadzono korektę na krętość rurek [5].



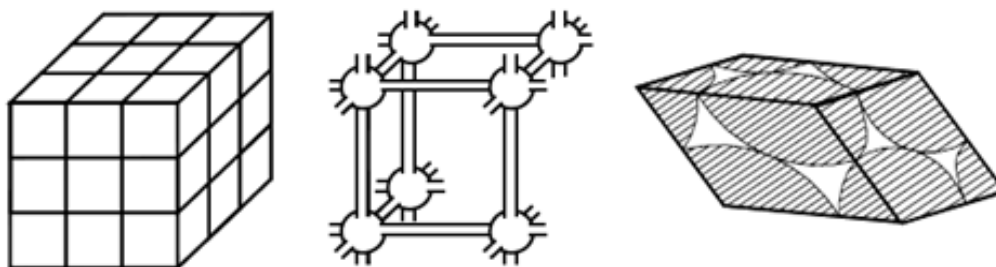
Rysunek 1. Jednowymiarowe modele przestrzeni porów [3, 4]

W modelu dwuwymiarowym – występują rozgałęzienia w płaszczyźnie, przepływ płynów jest możliwy w płaszczyźnie, występują tu m. in. modele sieci oraz modele z elementami fazy stałej (Rysunek 2). Model sieci do przedstawienia przestrzeni porów szeroko opisał Fatt [6 – 11]. W modelu z elementami fazy stałej skupiono się na opisie geometrii fazy stałej zamiast przestrzeni międzyziarnowej.



Rysunek 2. Dwuwymiarowe modele przestrzeni porów [3]

W modelu trójwymiarowym – transport płynu możliwy jest w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku makroskopowego transportu (Rysunek 3) [2, 3]. Do najpopularniejszych modeli można zaliczyć modele regularnego upakowania oraz modele sieci. W przypadku modeli regularnego upakowania najczęstszym przypadkiem były układy zbudowane z kulek, które były w późniejszych pracach były wykorzystywane do opisywania zjawisk transportu w układzie porowatym. W przypadku modeli sieci stosowane są sieci losowe oraz sieci połączonych wnek.



Rysunek 3. Trójwymiarowe modele przestrzeni porów [2, 3]

W opisach układów porowatych przyjęto wiele uproszczeń: układ porowaty jest statyczny, homogeniczny i izotropowy, powierzchnia międzyfazowa substancji porowatej jest stała, nie zachodzą takie procesy jak zestalanie czy pęcznienie, jest obojętna chemicznie względem drugiej fazy, a przestrzeń porów jest ciągła.

2.2.2. Rzeczywiste układy porowate

Rzeczywiste układy porowate nie mają regularnej struktury, zbudowane są z cząstek o różnorodnym kształcie. Nie spełniają one wielu założeń stosowanych w opisie układów modelowych lub metodzie Washburna. Średnica porów może się zmieniać w czasie lub pod wpływem np. medium zwilżającego. Problem opisu takiego układu dotyczy wielu zjawisk i procesów zachodzących w przemyśle, zarówno tych niepożądanych, jak np. podsiąk kapilarny w murach, chłonięcie wilgoci przez różnego rodzaju proszki, ale również wykorzystanie tych zjawisk, jak np. stosowanie sorbentów do usuwania zanieczyszczeń, chromatografia czy wzbogacanie rud metali. W literaturze dużo uwagi poświęcono materiałom budowlanym i surowcom mineralnym, skupiano się głównie na wyznaczaniu porowatości, poznania struktury przestrzeni międzyziarnowej i określaniu zwilżania tych materiałów przez różne ciecze, a w przypadku substancji wykorzystywanych jako sorbenty, określano również chłonność względem wody lub innych cieczy.

2.3. Metody wyznaczania porowatości

Zhitnikov i inni [12] mierzyli porowatość za pomocą aparatury składającej się z dwóch naczyń z próbką betonu jako przegrodą porowatą. Autorzy mierzyli szybkość wyrównywania się ciśnień między naczyniami.

M Can and A B Etemoglu mierzyli porowatość za pomocą Carlo Erbo Series 200 [13, 14]. Próbkę proszku umieszcza się między dwiema koncentrycznymi rurami (Rysunek 4), po czym zamyka z dwóch stron za pomocą miedzianych korków. Przez układ przepuszcza się strumień wody, który przepływa przez próbkę i przez czujniki (elektrody).

Porowatość filtrów stalowych obliczono korzystając ze wzoru (1).

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \cdot 100 \quad (1)$$

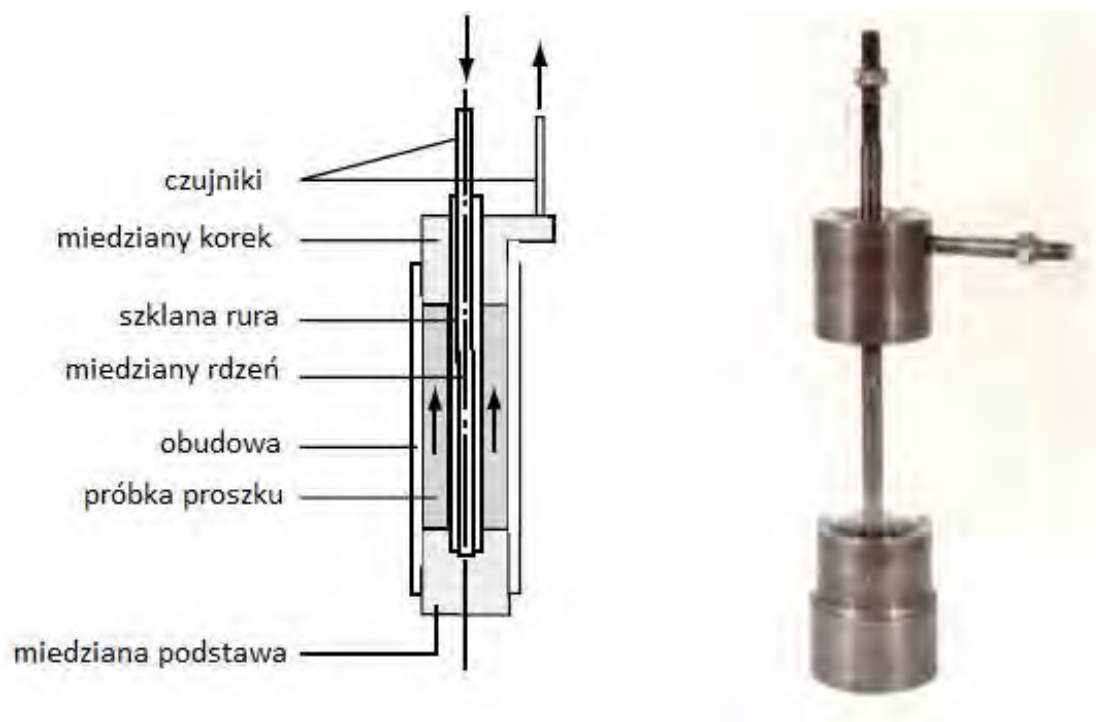
gdzie:

V_p – objętość porów

V – objętość próbki materiału porowatego

Matko [15] wyznaczał porowatość próbki kilkoma metodami. Jedną z nich było nasączenie próbki materiału wodą i obliczenie porowatości ze wzoru (1) (metoda

saturacyjna). Objętość porów wyznaczono na podstawie ilości wody wchłoniętej przez próbkę.



Rysunek 4. Układ do mierzenia porowatości [13]

Inną metodą jest metoda backscatter SEM i komputerowa analiza porów na wykonanych zdjęciach. [16, 17]

Metoda piknometru helowego [13, 18] polega na umieszczeniu badanej próbki między dwa naczynia o dokładnie znanej objętości. Do jednego z naczyń wpuszcza się gaz (znane jest ciśnienie gazu w naczyniach) i mierzy zmiany ciśnienia. Porowatość oblicza się stosując zależność (2).

$$\varepsilon = \frac{V_n - V_p}{V_n} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

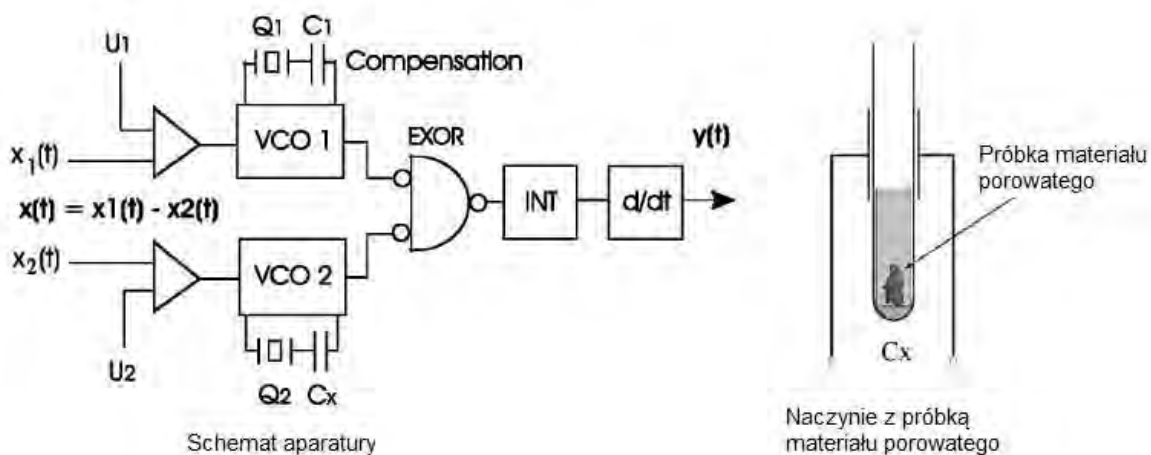
V_n – objętość naczynia

V_p – objętość powietrza w próbce

Van Degriift [19] opisał układ do pomiarów porowatości z wykorzystaniem czujnika mierzącego zmiany objętości wchłoniętej cieczy. W późniejszych badaniach

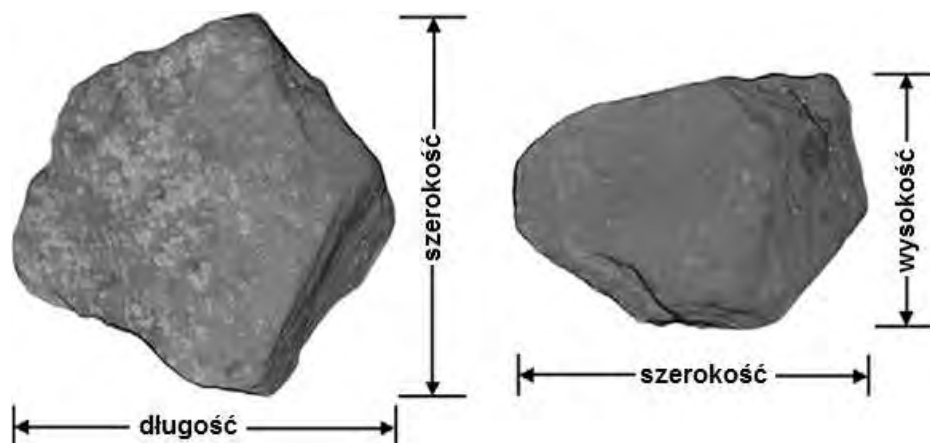
Matko zastosował inny, udoskonalony czujnik ilości cieczy wchłoniętej przez próbkę [20].

Nowa metoda (Rysunek 5), opisywana przez Matko [15] jest prosta w wykonaniu, w przeciwieństwie do wcześniej opisywanej metody, woda nie zwilża próbki materiału porowatego, tylko próbka jest zanurzana w wodzie. Ponadto metoda ta nie wymaga dużej ilości próbki materiału badanego.

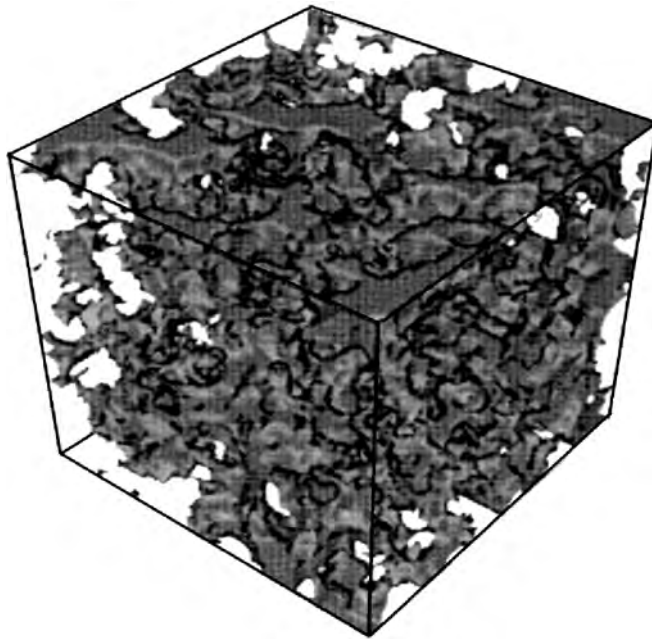


Rysunek 5. Układ do wyznaczania porowatości [15]

Inną metodą oceny porowatości jest rentgenowska tomografia komputerowa (x-ray CT) [21, 22], za pomocą której można również wykonywać trójwymiarowe zdjęcia cząstek materiału analizowanego oraz badać jego strukturę przestrzenną, a na ich podstawie wyznaczać m. in. powierzchnię ziaren czy objętość porów, jak również oceniać skład fazowy (Rysunek 6, 7).

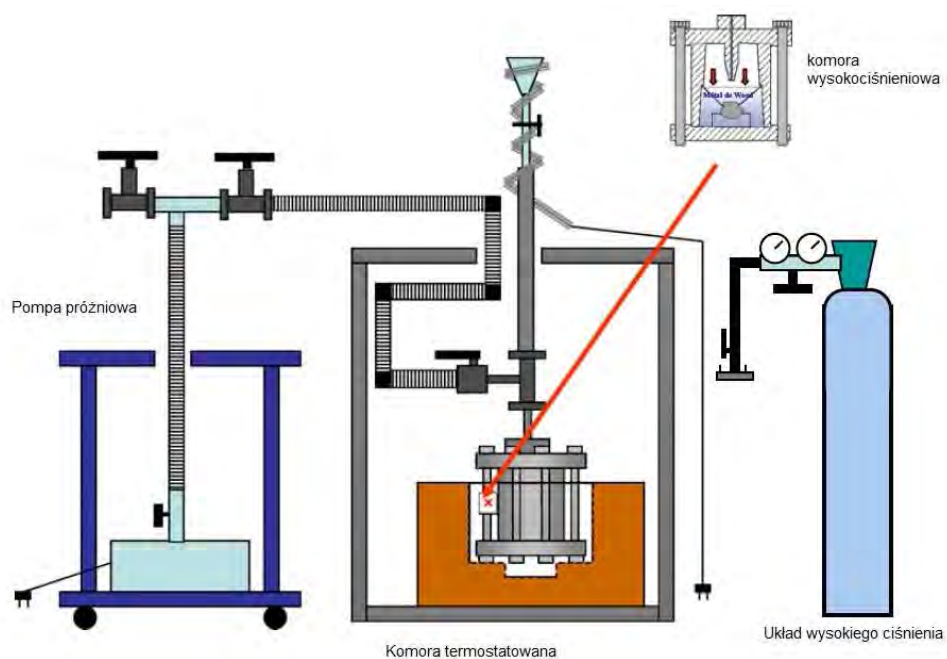


Rysunek 6. Trójwymiarowy obraz pojedynczej cząstki skały, wykonany za pomocą tomografii komputerowej [21]



Rysunek 7. Struktura przestrzenna materiału porowatego, uzyskana metodą tomografii komputerowej [22]

Porowatość można również mierzyć metodą porozymetrii rtęciowej. Metoda polega na wstrzykiwaniu rtęci pod wysokim ciśnieniem (ok. 230 MPa) w próbkę. Alternatywą dla tej metody jest wstrzykiwanie stopu Wooda w pory (Rysunek 8) [23]. Tak przygotowaną próbkę ogląda się następnie pod skaningowym mikroskopem elektronowym



Rysunek 8. Układ do pomiarów metodą porozymetrii rtęciowej i stopem Wooda [23]

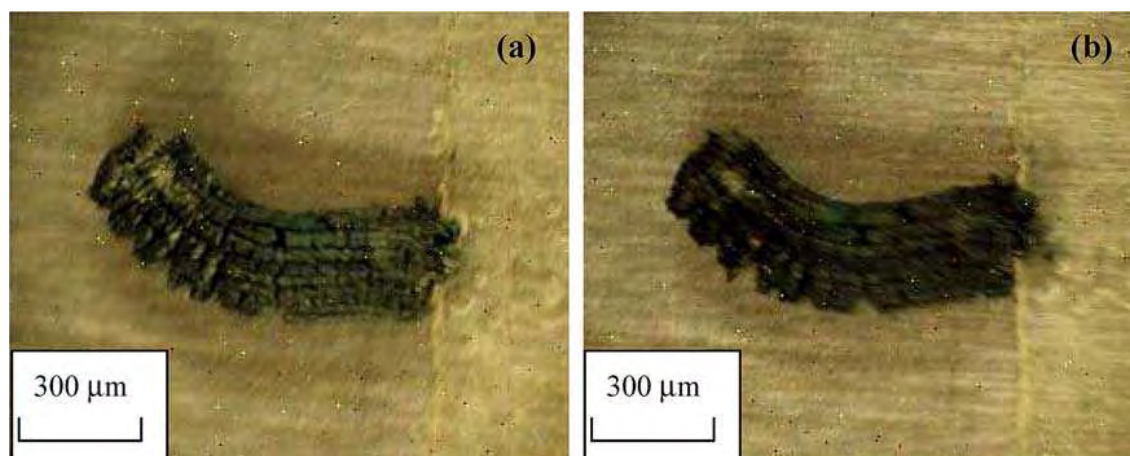
Podobną metodą jest nasączenie próbki materiału porowatego, np. skały, metakrylanem metylu znaczonego węglem C-14, a następnie za pomocą promieniowania gamma monomer polimeryzuje wewnątrz porów. Tak przygotowaną próbkę tną się na cienkie plastry i analizuje metodą autoradiografii [24].

Porowatość można również wyznaczyć metodami: metodą adsorpcyjną, metodą wzniesienia kapilarnego, metodą dielektryczną, metodą NMR, chromatograficzną oraz ultradźwiękową. [25, 26]

2.4. Chłonność materiałów porowatych

W przypadku materiałów porowatych często konieczna jest znajomość ich chłonności, czyli ilości cieczy, która jest w stanie wniknąć w pory materiału. W przypadku materiałów budowlanych duża chłonność oznacza wnikanie wody w strukturę, co może powodować wiele szkód, m. in. narastanie grzybów czy straty ciepła. Duża chłonność jest pożądana w przypadku sorbentów, których zadaniem jest np. usuwanie rozlewów olejowych.

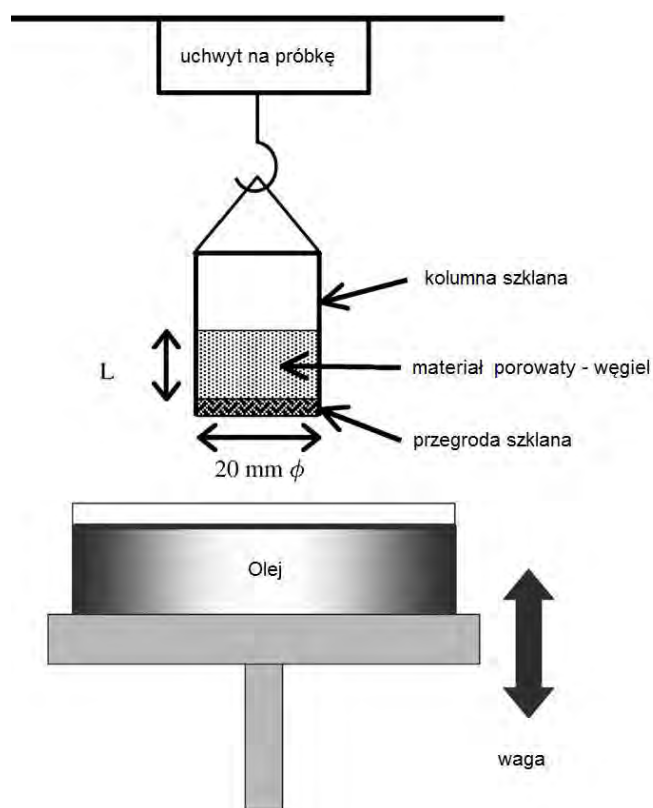
Istnieją normy na określanie chłonności materiałów budowlanych [27, 28] czy porowatych tworzyw sztucznych [29]. Polegają one na zanurzeniu próbki materiału w wodzie na określony czas i wyznaczeniu masy wchłoniętej cieczy.



Rysunek 9. Wygląd próbki porowatego grafitu przed nasączeniem olejem (a) i po nasączeniu olejem (b) [30]

W literaturze można spotkać wiele opisów pomiarów chłonności przez różnorodne sorbenty. Najprostszym sposobem jest zanurzenie próbki sorbentu w cieczy [30]. Najczęściej badanymi cieczami są oleje, ze względu na duże zagrożenie związane z rozlewami olejowymi czy katastrofami statków, kiedy do środowiska dostają

się duże ilości paliw. Na Rysunku 9 przedstawiono jeden z takich sorbentów – porowaty grafit, przed i po sorpcji.



Rysunek 10. Pomiar kinetyki sorpcji metodą wzniesienia kapilarnego [32]

Inną metodą pomiaru chłonności jest wykorzystanie zjawiska wzniesienia kapilarnego. Tą metodą można również zbadać kinetykę procesu sorpcji oleju w próbce [31, 32]. Układ do pomiarów, przedstawiony na Rysunku 10, składa się z wagi, na której położono naczynie z cieczą badaną, materiału badanego w szklanej kapilarze z przegrodą porowatą i uchwytu na kapilarę.

Przyrost masy oleju w czasie przedstawia się równaniem (3):

$$m_s = K_s \sqrt{t} + B \quad (3)$$

Gdzie K_s oznaczono jako współczynnik sorpcji cieczy, który wyznaczano z nachylenia krzywej zależności m_s i \sqrt{t} na początku procesu sorpcji.

Kolejna metoda pomiaru chłonności ma za zadanie zbadać chłonność sorbentu w warunkach symulujących rozlewy olejowe na wodach [33]. Układ pomiarowy składa się z kolby, w której znajduje się olej i woda, oraz wytrząsarki.

Stężenie oleju wyznacza się z zależności:

$$C_o = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10^{-3}}{V_c} \quad (4)$$

Gdzie C_o – stężenie oleju (mg/dm^3), m_1 – masa naczynia z olejem, m_2 – masa pustego naczynia, V_c – objętość cieczy w naczyniu (olej + woda).

Chłonność wyznacza się z zależności:

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \quad (5)$$

Gdzie: q – chłonność (g/g), C_i – początkowe stężenie oleju, C_f – końcowe stężenie oleju, m – masa sorbentu.

2.5. Równanie Washburna

Metoda wzniesienia kapilarnego jest często stosowana do opisu układu porowatego, pozwala wyznaczyć m.in. średni promień porów w układzie porowatym, kąt zwilżania materiału przez ciecz czy swobodną energię powierzchniową. Otrzymane wyniki (pomiar przyrostu masy lub odległości penetracji) analizuje się za pomocą równania Washburn'a, wyprowadzonego z równania Poiseuille'a przedstawiającego zależność przepływu płynu od spadku ciśnienia nakładanego. [34]

Dla przepływu laminarnego równanie Poiseuille'a ma postać (6).

$$dV = \frac{r^4 \cdot \Delta P \cdot \pi}{8 \cdot \eta \cdot h} dt \quad (6)$$

$$dV = r^2 \cdot \pi \cdot dh \quad (7)$$

Spadek ciśnienia ΔP oblicza się z różnicy ciśnienia kapilarnego P_k i hydrostatycznego P_h :

$$P_k = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta \quad (8)$$

$$P_h = g \cdot \rho \cdot h \quad (9)$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta - g \cdot \rho \cdot h \quad (10)$$

Po wstawieniu równania (7) i (10) do (6) otrzymuje się zależność przyrostu wysokości penetracji od czasu:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2}{8\eta \cdot h} \left(\frac{2\gamma}{r} \cos \theta - g \cdot \rho \cdot h \right) \quad (11)$$

Gdy przepływ następuje pod własnym ciśnieniem kapilarnym, to można pominąć ciśnienie hydrostatyczne i równanie (11) upraszcza się:

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{4\eta} \quad (12)$$

Po scałkowaniu dla warunków początkowych ($t=0$ i $h=0$) otrzymuje się równanie Washburna [34]:

$$h^2 = \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{2\eta} t \quad (13)$$

Przy stosowaniu równania Washburn'a stosuje się uproszczenia:

- laminarny i stacjonarny przepływ,
- brak poślizgu – brak przepływu na granicy faz ciało stałe-ciecz (współczynnik ślizgu $\varepsilon=0$)
- brak wewnętrznego ciśnienia

Równanie Washburn'a występuje również w zmodyfikowanej postaci, jako zależność masy cieczy zwilżającej od czasu pomiaru. Masa słupa cieczy w kolumnie z wypełnieniem zależy od wysokości:

$$m = \pi \cdot R_k^2 \cdot h \cdot \rho \cdot \varepsilon \quad (14)$$

Wstawiając równanie (14) do (13) otrzymuje się:

$$m^2 = \left[\frac{r(\pi \cdot R_k^2)^2 \cdot \varepsilon^2}{2} \right] \frac{\rho^2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\eta} t \quad (15)$$

oraz:

$$m^2 = \frac{C \cdot \rho^2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\eta} t \quad (16)$$

gdzie C:

$$C = \frac{r \cdot (\pi \cdot R_k^2)^2 \cdot \varepsilon^2}{2} \quad (17)$$

Równanie Washburn'a (13) i jego modyfikacja (17) przedstawia liniową zależność kwadratu przyrostu masy lub odległości od czasu, natomiast zaobserwowano również brak liniowości. Prawdopodobną przyczyną jest dochodzenie do równowagi, nierównomierny rozkład ziaren w materiale porowatym czy zmiana linii startu cieczy penetrującej do złoża [35].

Hipoteza nierównomiernego rozkładu ziaren w złożu jest sprawą dyskusyjną, ponieważ nie przeprowadzono szczegółowych badań mających to potwierdzić.

Szekely i współautorzy rozpatrywali energetyczny bilans układu i wprowadzili równanie zależności wysokości wzniesienia cieczy w kapilarze od czasu [36]:

$$\left(h + \frac{7}{6} r \right) \cdot \frac{d^2 \cdot h}{dt^2} + 1,225 \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 + \frac{8\eta}{r^2 \cdot \rho} \cdot h \cdot \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{r} - \rho \cdot g \cdot h \right) \quad (18)$$

Bosanquet wprowadził do równania Washburn'a poprawkę na bezwładność cieczy [38]. Równanie Newtona wskazuje na zależność oporu bezwładności

$\rho \left[h \frac{d^2 h}{dt^2} + \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 \right]$ od ciśnienia kapilarnego: $\frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{r}$, ciśnienia hydrostatycznego

$\rho g h$ oraz oporu lepkości cieczy w kapilarze: $\frac{8}{r^2} \eta \cdot h \cdot \frac{dh}{dt}$ i ma postać (19).

$$\rho \left[h \frac{d^2 h}{dt^2} + \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 \right] = \frac{2}{r} \cdot \gamma \cdot \cos \theta - \rho \cdot h \cdot g - \frac{8}{r^2} \eta \cdot h \cdot \frac{dh}{dt} \quad (19)$$

Powyższe równanie w warunkach stacjonarnych i dla małych wartości h prowadzi do równania Washburn'a.

Hamraoui i Nylander [38] stwierdzili wyraźny wpływ bezwładności na kinetykę wzniesienia kapilarnego, nie może być ona pominięta, gdy kapilary są duże, a ich promień przekracza wartość krytyczną r_{kryt} (20).

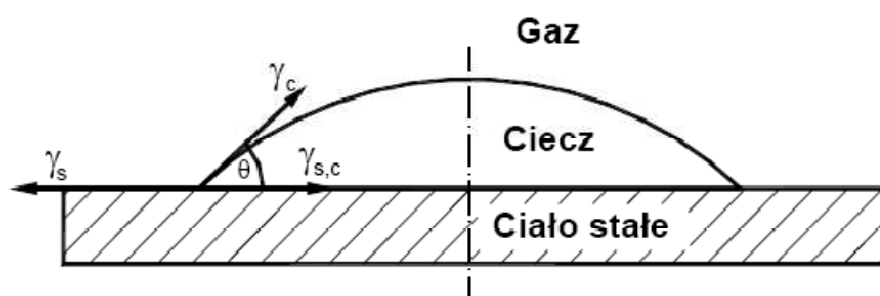
$$r_{kryt} = 2 \frac{(\gamma \cdot \cos \theta \cdot \eta^2 \cdot \rho^2 \cdot g^3)^{1/5}}{\rho \cdot g} \quad (20)$$

2.6. Zwilżanie i kąt zwilżania

Zwilżanie można zdefiniować jako zjawisko, w którym faza ciekła lub gazowa całkowicie lub częściowo wypiera inną fazę ciekłą lub gazową z powierzchni ciała stałego. Kąt zwilżania (Rysunek 11) jest definiowany jako kąt utworzony przez ciecz na granicy trójfazowej ciecz-gaz-ciało stałe. Im mniejszy kąt zwilżania, tym ciecz bardziej się rozpyływa po powierzchni ciała stałego. Kąt równy 0 oznacza całkowite zwilżanie [39].

Substancje całkowicie zwilżane wodą nazywane są hydrofilowymi, natomiast te, które łatwo przyłączają pęcherzyk powietrza – hydrofobowymi.

Gdy granica trójfazowa (ciało stałe-ciecz-gaz) jest w ruchu, to kąt nazwano dynamicznym kątem zwilżania. Występuje rosnący kąt zwilżania (napływający) i malejący (spływający). Dynamiczny kąt zwilżania może być oznaczany dla różnych szybkości, w przypadku niskiej prędkości zmierzony kąt jest zbliżony do równowagowego.



Rysunek 11. Kąt zwilżania [39]

Kąt zwilżania można rozpatrywać w zależności od energii międzyfazowej [40]:

$$\gamma \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sc} \quad (21)$$

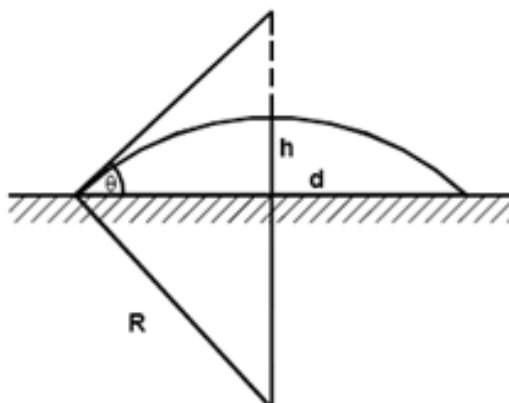
W zależności od zmiany swobodnej energii powierzchniowej zwilżanie można podzielić na 3 typy: pracę adhezyjną, rozlewającą i zanurzeniową.

Metody pomiaru kąta zwilżania [41, 42] przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Metody pomiaru kąta zwilżania [41, 42]

Rodzaj powierzchni ciała stałego	Metoda
Powierzchnia płaska	Metoda siedzącej kropli lub uwięzionego pęcherzyka Metoda płytki nachylonej Metoda płytkowa Wilhelmy'ego
Włókna lub pręty	Metoda pojedynczego włókna Wilhelmy'ego Metoda „knota”
Materiał sypki lub porowaty	Metoda bezpośrednia i obliczeniowa Prasowany dysk Flotometria Metoda wzniesienia kapilarnego w kolumnie ziaren Metoda mikroskopowych sił atomowych

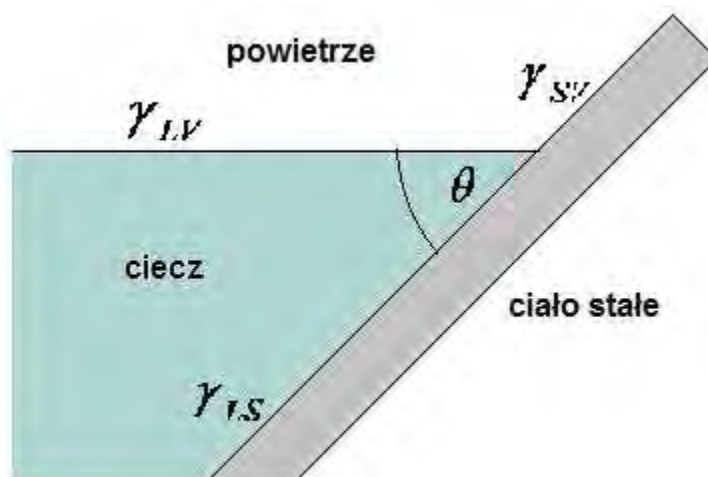
Pomiar kąta zwilżania płaskiej powierzchni metodą siedzącej kropli lub uwięzionego pęcherzyka (Rysunek 12) jest najprostszym sposobem, a jego modyfikacją jest metoda polegająca na obliczeniu kąta zwilżania z geometrii kropli (pęcherzyka). Wyznacza się wysokość czasy kulistej h_k i średnicy d przy założeniu kulistego kształtu kropli [41].



Rysunek 12. Pomiar kąta zwilżania metodą siedzącej kropli [41]

Metoda płytki nachylonej (Rysunek 13) polega na pomiarze kąta nachylenia płytki z badanego materiału w momencie, gdy menisk cieczy jest poziomy. Można też mierzyć kąt nachylenia płytki, po przekroczeniu którego kropla cieczy zaczyna spływać [43].

Metoda płytkowa Wilhelmy'ego [44] zbliżona jest do metody stosowanej do wyznaczania napięcia powierzchniowego cieczy.



Rysunek 13. Pomiar kąta zwilżania metodą nachylonej płytki [44]

Kąt zwilżania płytki jest wyznaczany na podstawie masy wzniesionej cieczy i obwodu przekroju płytki:

$$\gamma \cos \theta = \frac{m}{U} \quad (22)$$

2.7. Kąt zwilżania materiałów porowatych

W przypadku materiałów porowatych metody pomiaru kąta zwilżania można podzielić na cztery grupy [45], w zależności od mechanizmu zwilżania (Tabela 2).

Tabela 2. Metody pomiaru kąta zwilżania materiałów porowatych [45]

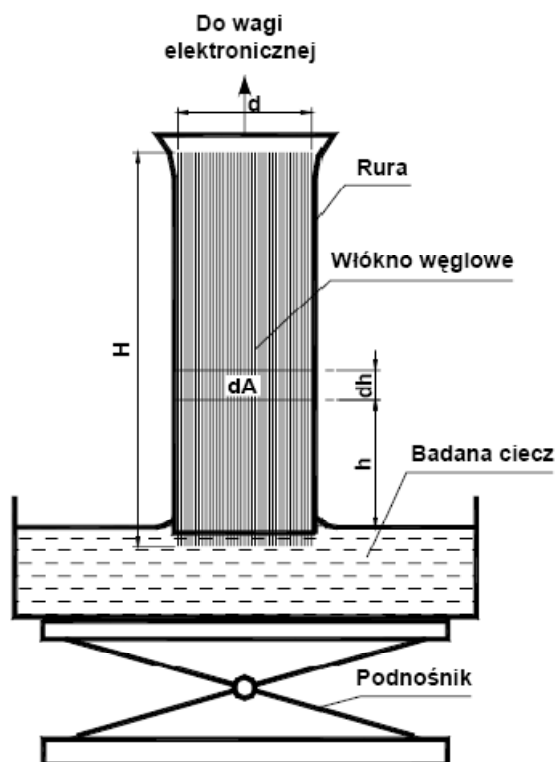
Mechanizm zwilżania	Metoda
Rozpływanie na powierzchni układu porowatego	Metoda bezpośrednia Obliczenie z geometrii kropli Obliczenie za pomocą równania Younga-Laplace'a
Opadanie cząstek ciała stałego w cieczy	Czas penetracji
Przenikanie cieczy w głąb układu porowatego	Pomiar na prasowanej płaskiej powierzchni Metoda wzniesienia kapilarnego
Chemiczne sondowanie materiału porowatego	Chromatografia Elektrokinetyka Adsorpcja surfaktantu

Metoda „knota” [46] polega na umieszczeniu wiązki kapilar na powierzchni badanej cieczy i zmierzenie masy cieczy zwilżającej (Rysunek 14).

Promienie kapilar są jednakowe (w przeciwieństwie do rurki wypełnionej materiałem porowatym). Swobodną energię powierzchniową zwilżania cieczy w kapilarze przedstawia się równaniem (23).

$$\Delta\gamma = \frac{128 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot H^2 \cdot \rho \cdot \eta \cdot \alpha \left(\frac{m^2}{t} \right) + \frac{g \cdot \rho \cdot d \cdot H}{4 \cdot W} (m)}{K^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot V \cdot W \cdot d \cdot \rho_1^2} \quad (23)$$

Siła bezwładności ze względu na jej niewielką wartość została pominięta.



Rysunek 14. Metoda „knota” – układ badawczy [46]

Równanie Washburn'a zostało zmodyfikowane i wyprowadzono wzór na zależność masy cieczy od czasu penetracji:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{K_1 \cdot r^5 \cdot \cos \theta}{m} \quad (24)$$

gdzie:

$$K_1 = \frac{2\pi^2 \cdot \rho^2 \cdot \gamma}{8\eta} \quad (25)$$

Jedną z metod było również przyklejanie próbek materiału do płytki szklanej i pomiar zwilżalności metodą płytki Wilhelmy'ego, jak również przyklejanie cząstek do pręta wykonanego z tego samego materiału (co materiał badany) [47]. Zaproponowano również pomiar wysokości kropli na sprasowanej próbce proszku nasyconej cieczą.

Po uwzględnieniu porowatości [48] przedstawiono wzór (26) i (27):

$$\cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{1}{3 \cdot (1 - \varepsilon)} \left(\frac{1}{\frac{g \cdot \gamma}{2 \cdot \rho} \cdot h^2} - \frac{1}{2} \right)} \quad (26)$$

dla $0^\circ < \theta < 90^\circ$

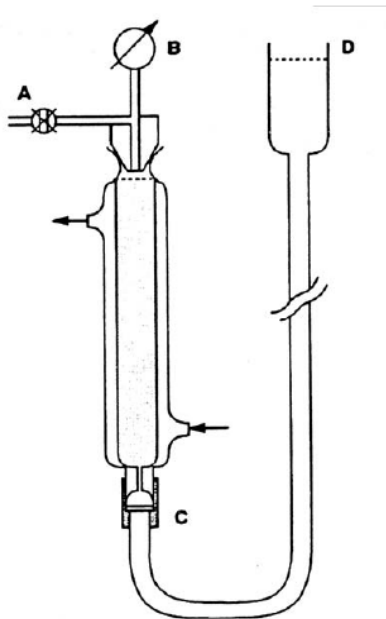
oraz:

$$\cos \theta = -1 + \sqrt{\frac{2}{3 \cdot (1 - \varepsilon)} \left(\frac{1}{\frac{g \cdot \gamma}{2 \cdot \rho} \cdot h^2} - 1 \right)} \quad (27)$$

dla $\theta > 90^\circ$

W przypadku opadania cząstek ciała stałego w cieczy mierzy się czas penetracji cząstek w cieczy o różnej energii powierzchniowej.

Metoda wzniesienia kapilarnego polega na pomiarze różnicy ciśnienia kapilarnego (Rysunek 15) lub szybkości penetracji cieczy do materiału porowatego [49, 50, 51].



Rysunek 15. Schemat układu do pomiaru ciśnienia kapilarnego: A - zawór regulujący, B - przetwornik ciśnienia, C - kapilara, D - zbiornik cieczy [49]

W przypadku pomiaru różnicy ciśnienia kapilarnego pomiar polega na wyznaczeniu ciśnienia, przy którym następuje zatrzymanie penetracji:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{r} \quad (28)$$

W przypadku, gdy dla ilorazu $\frac{\cos \theta}{r}$ dla kilku cieczy otrzymana się maksymalną wartość, to można przyjąć, że $\cos \theta = 1$. Można obliczyć wtedy wartość średniego promienia kapilar, a następnie otrzymany wynik wykorzystać przy obliczeniach kąta zwilżania.

Metoda pomiaru szybkości penetracji polega na pomiarze wysokości penetracji lub przyrostu masy cieczy w kolumnie wypełnionej materiałem badanym. Zakłada się przy tym, że występuje n cylindrycznych rurek kapilarnych [49].

Zależność kwadratu przyrostu masy lub wysokości penetracji od czasu jest liniowa,

a nachylenie krzywej wynosi: $\frac{r \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{2\eta}$ oraz: $\frac{C \cdot \rho^2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\eta}$. Wartości: gęstość ρ , napięcie powierzchniowe γ , lepkość η badanej cieczy są znane lub można je w łatwy sposób wyznaczyć, więc obliczenie iloczynu $r \cdot \cos \theta$ i $C \cdot \cos \theta$ nie stanowi problemu [34].

Zaproponowano również zmodyfikowaną metodę knota, tzw. „cienkiej warstwy knota” [35], która polega na osadzeniu cząstek ciała stałego na płycie szklanej (poprzez odparowanie zawiesiny). Tak przygotowaną płytkę zanurzano w badanej cieczy i mierzono wysokość penetracji lub przyrost masy cieczy. Kąt zwilżania, średnicę porów i napięcie powierzchniowe wyznaczono za pomocą równania Washburn’a.

Odrębnym problemem jest wyznaczenie średnicy porów badanego materiału czy stałej geometrycznej C. Potrzebny jest do tego materiał porowaty w rurce (kapilarze), dwie cieczy, z których jedna jest cieczą doskonale zwilżającą ($\cos \theta = 1$). Materiał porowaty w kapilarach musi być powtarzalnie upakowany w każdej kapilarze [52]. Dla cieczy doskonale zwilżającej słuszne jest równanie (26).

$$h^2 = \frac{r \cdot \gamma_0}{2\eta_0} t_0 \quad (29)$$

indeks „0” dotyczy cieczy doskonale zwilżającej

Gdy materiał jest upakowany w kapilarze w sposób powtarzalny, to r jest stałe i dla każdej innej cieczy otrzymujemy równanie (30)

$$h^2 = \frac{r \cdot \gamma_1 \cdot \cos \theta_1}{2\eta_1} t_1 \quad (30)$$

indeks „1” dotyczy badanej cieczy

Gdy podzielimy równania (28) i (29) stronami, otrzymamy równanie (31).

$$\cos \theta_1 = K \frac{t_0}{t_1} \quad (31)$$

Stała K jest oznaczona jako:

$$K = \frac{\gamma_0 \cdot \eta_1}{\gamma_1 \cdot \eta_0} \quad (32)$$

Gdzie:

$t_0, \gamma_0, \eta_0 \rightarrow$ czas penetracji, napięcie powierzchniowe i lepkość cieczy wzorcowej,

$t_1, \gamma_1, \eta_1 \rightarrow$ czas penetracji, napięcie powierzchniowe i lepkość cieczy badanej.

Za ciecz doskonale zwilżającą wybiera się tą ciecz, dla której wartość $r \cdot \cos \theta$ lub $C \cdot \cos \theta$ jest największa wśród zbadanych cieczy.

Metoda wzniesienia kapilarnego zaproponowana przez Subrahmanyama wymaga wykonania pomiarów dla różnych wysokości wypełnienia, natomiast nie trzeba wyznaczać r czy C [53]. Dla cieczy doskonale zwilżającej mamy zależność (33).

$$\left(\frac{h^2}{t} \right)_0 = r \frac{r_0}{2\eta_0} \quad (33)$$

Dla dowolnej cieczy zapisuje się zależność (34).

$$\left(\frac{h^2}{t} \right)_1 = r \frac{r_1}{2\eta_1} \cos \theta_1 \quad (34)$$

Dzieląc oba równania (33 i 34) stronami otrzymujemy równanie (35).

$$\cos \theta_1 = \frac{\left(\frac{h^2}{t}\right)_1 \gamma_0 \cdot \eta_1}{\left(\frac{h^2}{t}\right)_0 \gamma_1 \cdot \eta_0} \quad (35)$$

Wygodnie jest stosować zmodyfikowane równanie Washburn'a, w którym zamiast wysokości penetracji jest masa cieczy penetrującej [54, 55]:

$$m^2 = \frac{C \cdot \rho \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\eta} \cdot t \quad (36)$$

gdzie stała C:

$$C = \frac{r(\pi R_k^2)^2 \varepsilon^2}{2} \quad (37)$$

Innym sposobem jest wyznaczenie średniego promienia kapilary (zakładając, że szklane mikrokulki zachowują się jak wiązka kapilar) używając równania (4), a następnie obliczenie kąta zwilżania przy użyciu równania Washburn'a (10).

Zjawisko wzniesienia kapilarnego ma duże znaczenie dla różnorodnych obszarów i zastosowań takich jak przepływ w glebie oraz innych materiałów porowatych czy badanie właściwości powierzchniowych różnorodnych układów porowatych [56, 57, 58, 59, 60].

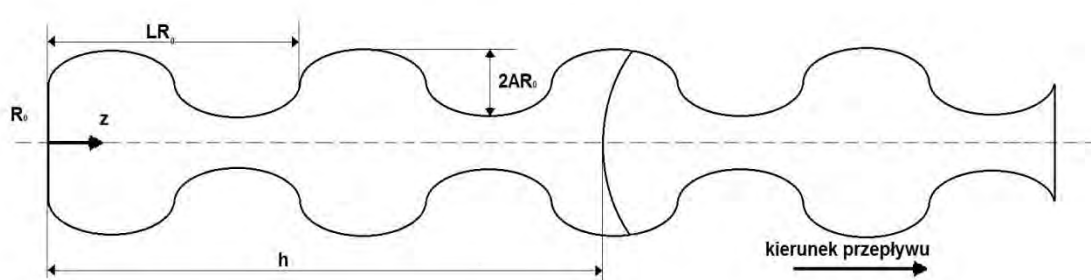
2.8. Zwilżanie układów innych niż proste cylindryczne kapilary

Większość badań na układach rzeczywistych odbywa się przy założeniu, że przestrzenie międzyziarnowe zachowują się jak wiązka prostych kapilar, co jest dużym uproszczeniem i może w znacznym stopniu zafałszować wyniki pomiarów. W latach dziewięćdziesiątych pojawiły się pierwsze prace, w których autorzy stosowali inne układy niż wiązki kapilar o okrągłym przekroju poprzecznym [61]. W 1994 r. prowadzono badania w układach kapilar o trójkątnym przekroju poprzecznym. Badano efekt kształtu porów w materiale porowatym na zjawisko wzniesienia kapilarnego [62, 63].

Wzniesienia kapilarne w cylindrycznych kapilarach o nieregularnym przekroju poprzecznym były również badane. Przeprowadzono analizy jednowymiarowego osiowego przepływu kapilarnego w prostych kapilarach o nieokrągłym przekroju poprzecznym [64]. W późniejszych pracach [65] rozszerzono badania na cylindryczne

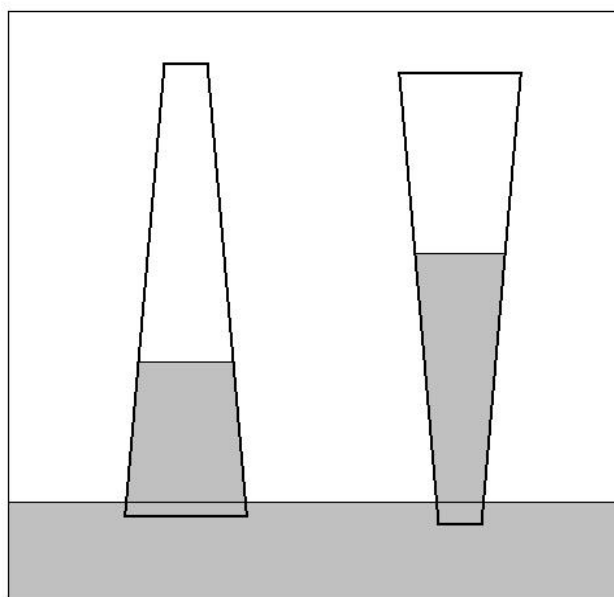
kapilary o prostokątnym przekroju poprzecznym, które kontynuowane były w latach późniejszych [66].

Badania ruchu cieczy podczas procesu wzniesienia kapilarnego, teoretyczne rozważania zostały rozbudowane (wzbogacone) o przepływ kapilarny, w którym kapilary posiadają zróżnicowany kształt poprzeczny wzdłuż osi. Sharma i Ross wyprowadzili równanie opisujące kinetykę penetracji cieczy w kapilarze o sinusoidalnym kształcie (Rysunek 16), jednak pominieli część grawitacyjną oraz bezwładnościową [67]. Dopiero w 2002 roku zaproponowano równanie zawierające część grawitacyjną [68].



Rysunek 16. Kapilara o sinusoidalnym kształcie [67]

Powyższy model kapilary posłużył do badań przepływu cieczy przez ceramiczne materiały porowate [59, 60]. Innym modelem do badań przepływu przez warstwy porowate były kapilary zwężające się i rozszerzające się [69] (Rysunek 17).

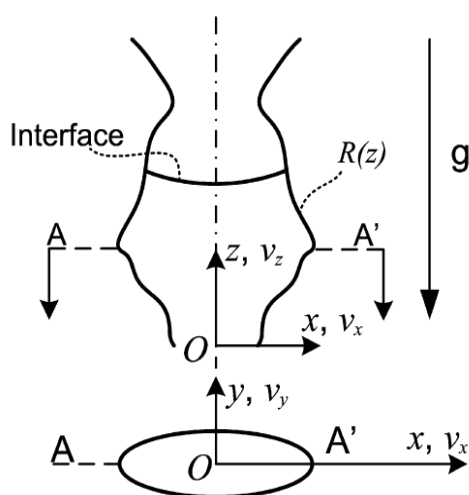


Rysunek 17. Kapilary: rozszerzająca się i zwężająca [wg 69]

W 2004 r. powstał model kapilary rzeczywistej, który jest kontynuacją wyników badań poprzedników. Zastosowano model niegrawitacyjnego przepływu [70], zmniejszono najszersze i najwęższe fragmenty kapilary i badano zmiany.

Wszystkie przedstawione modele przepływu cieczy przez kapilary mają nieregularny kształt, ale pomijają wpływ ważnych czynników, jak efekt inercyjny czy grawitacyjny.

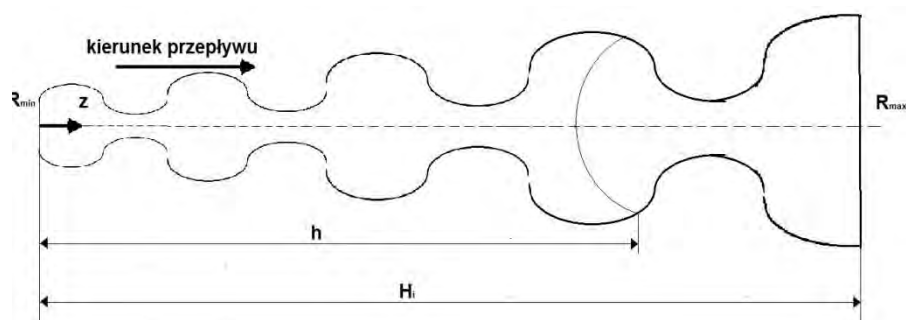
Dlatego zaproponowano model przepływu przez nieregularną kapilarę o eliptycznym przekroju [71] (Rysunek 18).



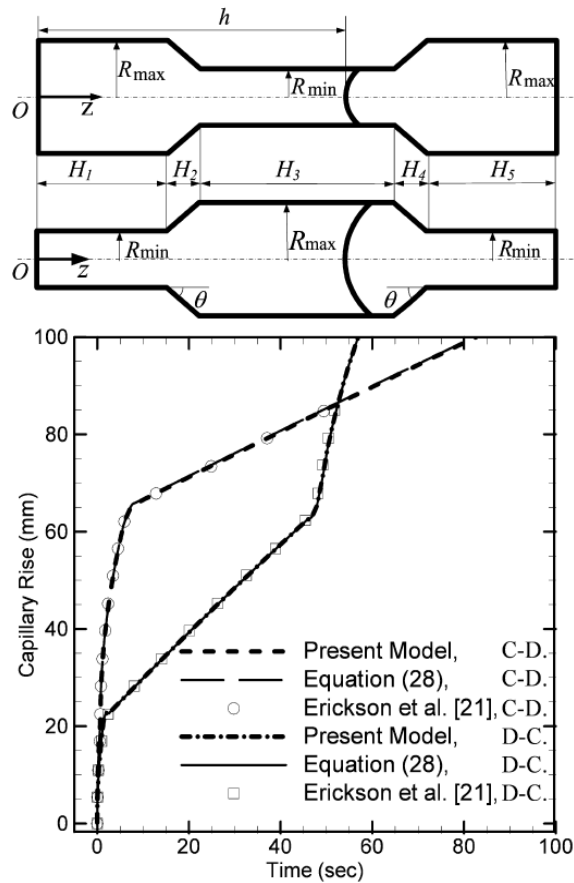
Rysunek 18. Model kapilary nieregularnej [71]

Zbadano następujące modele kapilar [71]:

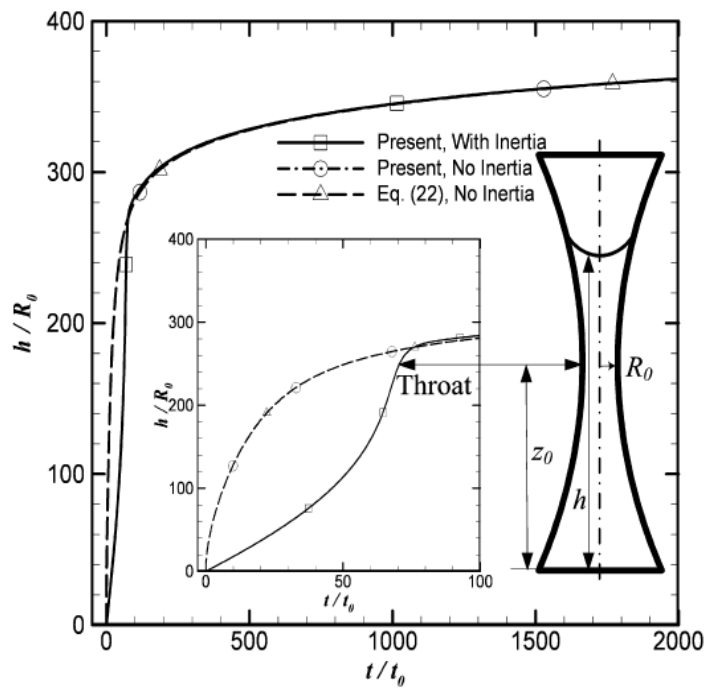
- kapilary o sinusoidalnym kształcie (Rysunek 19).
- kapilary o okrągłym i kwadratowym przekroju (Rysunek 20.)
- kapilary o parabolicznym kształcie (Rysunek 21)



Rysunek 19. Kapilara rozszerzająca się o sinusoidalnym kształcie [71]



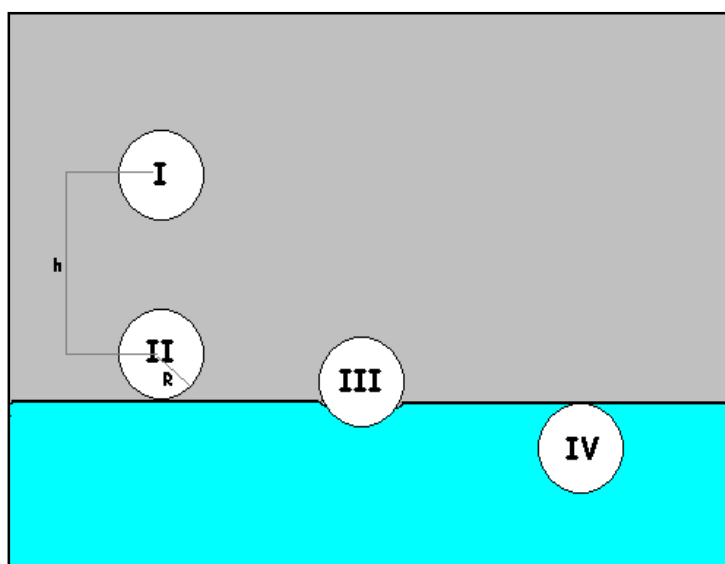
Rysunek 20. Modele kapilar o okrągłym i kwadratowym przekroju [71]



Rysunek 21. Porównanie wzniesienia kapilarnego w kapilarze o parabolicznym kształcie [71]

2.9. Charakterystyka układu porowatego metodą flotacji powierzchniowej

Zachowanie się małej cząstki w kontakcie z powierzchnią cieczy zależy m. in. od napięcia powierzchniowego danej cieczy. Wyróżniane są następujące stany, w których znajduje się cząstka (Rysunek 22). Stan I występuje w momencie upuszczania na powierzchnię cieczy cząstki. Stan II występuje w momencie zetknięcia się cząstki z powierzchnią cieczy. Następnie, w zależności od kąta zwilżania substancji przez badaną ciecz, uzyskuje się stan III (tworzy się trójfazowa linia zwilżania), stan IV (cząstka znajduje się tuż pod powierzchnią cieczy – jest całkowicie zanurzona) lub cząstka tonie. [72, 73, 74, 75, 76, 77].



Rysunek 22. Zachowanie cząstek na powierzchni cieczy [77]

Rysunek 23 przedstawia zachowanie się cząstek tego samego materiału, ale różnej wielkości. Cząstki największe toną, natomiast cząstki małe pływają zanurzone częściowo w cieczy [78].

Całkowita zmiana energii (przejście ze stanu I do IV) jest sumą energii kinetycznej, potencjalnej oraz międzyfazowej:

$$\Delta G_r = \Delta G_k + \Delta G_p + \Delta G_i \quad (38)$$

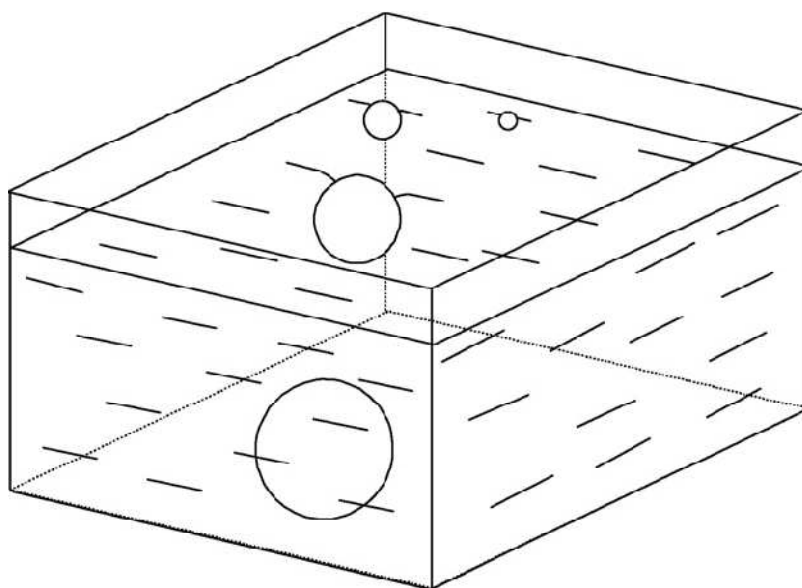
Zmiana energii międzyfazowej jest z kolei sumą zmian energii: adhezyjnej, rozlewającej i zanurzeniowej:

$$\Delta G_i = \Delta G_a + \Delta G_l + \Delta G_s \quad (39)$$

praca adhezyjna $\Delta G_a = -\gamma_{SV} + \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$ (40)

praca zanurzania $\Delta G_i = -\gamma_{SV} + \gamma_{SL}$ (41)

praca rozlewająca $\Delta G_s = -\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ (42)



Rysunek 23. Zachowanie się różnych cząstek tego samego materiału, w zależności od wielkości cząstki [78]

Wykorzystując równanie Younga:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (43)$$

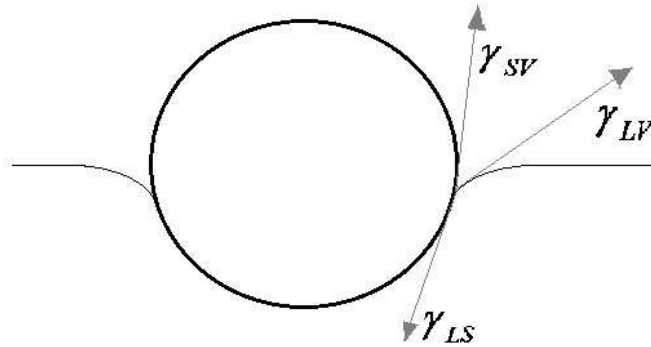
otrzymujemy:

$$\Delta G_a = -\gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (44)$$

$$\Delta G_i = -\gamma_{LV} \cos \theta \quad (45)$$

$$\Delta G_s = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \quad (46)$$

Zwilżanie adhezyjne będzie procesem spontanicznym, gdy $\theta < 180^\circ$, zwilżanie zanurzeniowe, gdy $\theta < 90^\circ$, natomiast rozlewające, gdy $\theta = 0^\circ$.



Rysunek 24. Oddziaływania międzyfazowe [wg 77]

Metoda flotacji powierzchniowej polega na umieszczaniu na powierzchni cieczy (czystej substancji lub roztworu) cząstki ciała stałego. Ważne jest, aby cząstki tworzyły monowarstwę, w przeciwnym wypadku część zatonię z powodu nacisku wyższej warstwy cząstek. W przypadku serii pomiarów cząstki uwalniane są z tej samej, stałej wysokości.

Na powierzchni cząstki na granicy faz ciecz/gaz można wyróżnić siły [78]:

Unoszenia:
$$F_b = \frac{\pi R_p^3 \rho_l g}{3} (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha) \quad (47)$$

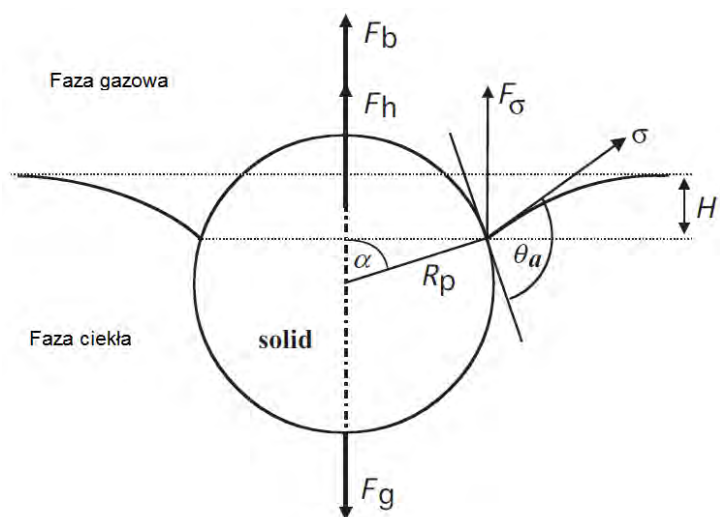
Kapilarne:
$$F_\sigma = 2\pi R_p \sigma \sin \alpha \sin(\theta_a - \alpha) \quad (48)$$

Ciśnienia hydrostatycznego:
$$F_h = \pi R_p^2 \rho_l g H \sin^2 \alpha \quad (49)$$

Ciężaru cząstki:
$$F_g = \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_p g \quad (50)$$

Metoda flotacji powierzchniowej ma wiele zastosowań, m. in. wyznaczenie kąta zwilżania substancji sypkich, wyznaczenie cieczy wzorcowej – idealnie zwilżającej cząstki czy wyznaczenie krytycznego napięcia powierzchniowego.

Na Rysunku 25 przedstawiono w sposób graficzny działanie sił występujących na granicy faz.

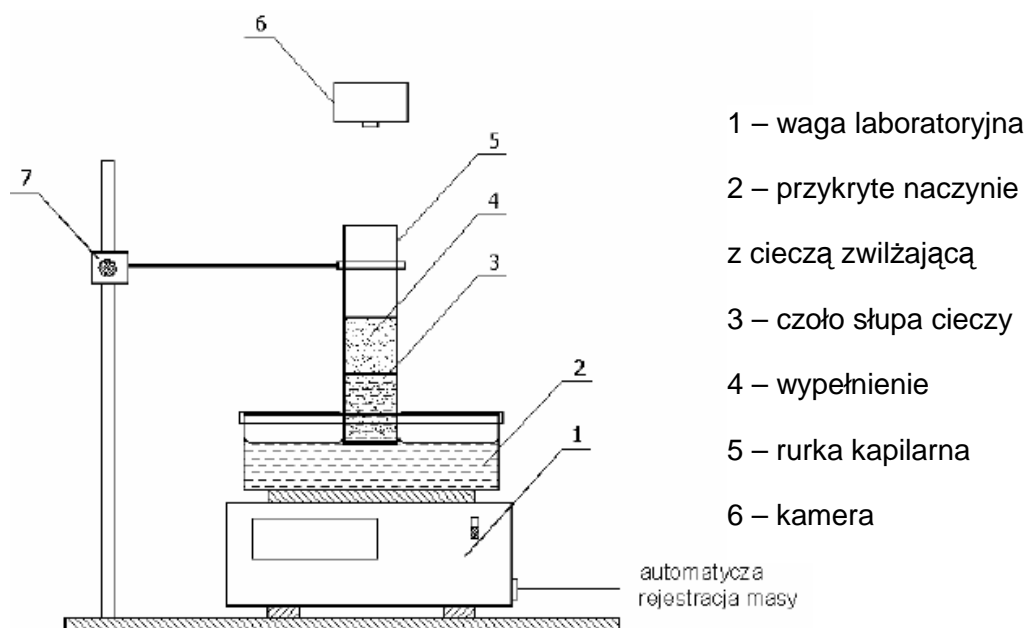


Rysunek 25. Siły działające na powierzchni cząstki na granicy faz ciecz/gaz [78]

2.10. Charakterystyka układu porowatego metodą wzniesienia kapilarnego

Badanie metodą wzniesienia kapilarnego wykonuje się w kolumnach lub kapilarach, ważne jest, aby średnica wewnętrzna kapilary była wielokrotnie większa od rozmiarów cząstek (wykluczenie wpływu ścianek naczynia na zjawisko wzniesienia). Kolumnę napełnia się do uzyskania stałej wysokości wypełnienia, co można otrzymać przez delikatne ostukiwanie rurki, upuszczanie jej z niewielkiej wysokości itd. [39]

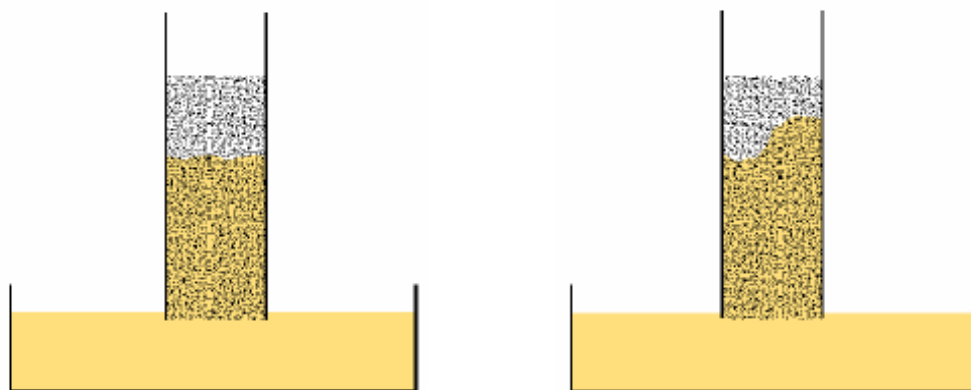
Zestaw do pomiaru wzniesienia jest przedstawiony na Rysunku 26.



Rysunek 26. Zestaw do badania wzniesienia kapilarnego [39]

W przypadku gdy mamy złożę o wąskim zakresie wielkości porów (materiał jednorodny), czas przepływu czoła cieczy jest w przybliżeniu równy czasowi nasycenia złoża cieczą. Natomiast, gdy zakres wielkości porów jest większy, czoło cieczy nie przesuwa się równomiernie, za czas przepływu przyjęto w momencie, gdy ciecz zajmie ok. $\frac{1}{16}$ powierzchni przekroju wypełnienia (Rysunek 27). [39, 79]

Zaletą przedstawionych metod jest minimalizacja błędów pomiarowych przy zmianie warunków pracy, właściwości wszystkich cieczy zmieniają się proporcjonalnie do zmian parametrów stanu. Otrzymany wynik jest obarczony jedynie błędem wynikającym z nieliniowych zmian właściwości substancji. Dużą niedogodnością natomiast jest konieczność wyboru cieczy doskonale zwilżającej. Zawsze istnieje ryzyko, że inna, niezbadana ciecz, może mieć większy iloczyn $r\cos\theta$ niż wybrana. Dlatego w celu minimalizacji tego błędu należy zbadać możliwie dużą ilość cieczy o różnych wartościach napięcia powierzchniowego, lepkości i hydrofobowości.



Rysunek 27. . Złoże: o wąskim przedziale wielkości porów

szerokim przedziale wielkości porów [39]

2.11. Podsumowanie omówienia literaturowego

W literaturze opisanych jest wiele metod oceny zwilżania powierzchni minerałów, jednak niewiele jest metod mających zastosowanie w przypadku substancji sproszkowanych i porowatych. Istniejące metody są metodami pośrednimi, wymagają użycia cieczy referencyjnej – której kąt zwilżania równy jest zero, lub należy wprowadzić wiele założeń, np. laminarny przepływ, jednorodne lub bardzo zbliżone wielkością pory, brak wewnętrznego ciśnienia czy brak poślizgu. Stąd otrzymane wyniki mogą budzić wątpliwości i zastrzeżenia co do ich wiarygodności. Prowadzone są próby wprowadzenia modyfikacji metody Washburn'a, aby można było jej używać jako uniwersalnej metody pomiaru kąta zwilżania każdego materiału sypkiego i porowatego.

Odrębnym problemem pozostaje wybór cieczy referencyjnej, której kąt zwilżania byłby równy zero. W metodzie Washburn'a przyjęto, że ciecz doskonale zwilżająca to taka, dla której otrzymana się największą wartość $C \cdot \cos\theta$. Gdyby jednak przyjęto inne kryterium, to mogłoby się okazać, że ta ciecz jest inna.

Do wyznaczenia cieczy referencyjnej przydatna może być metoda flotacji powierzchniowej. Do jej zalet należy zaliczyć przede wszystkim prostotę wykonania, brak skomplikowanej aparatury i szybkość pomiaru.

3. Cel i zakres pracy

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania metody wzniesienia kapilarnego do charakterystyki właściwości powierzchniowych różnorodnych, rzeczywistych układów porowatych – takich, jak sorbenty, nośniki ciekłych membran, fotokatalizatory czy proszki.

W tym celu należało opracować metodę doboru cieczy wzorcowej – idealnie zwilżającej. Jako układ modelowy wybrano mikrokulki szklane, gdyż jest to układ wielokrotnie stosowany w literaturze, pozwalający w sposób kontrolowany zdywersyfikować właściwości powierzchni.

Przeprowadzone doświadczenia na układach rzeczywistych miały na celu

1. Ocenę zwilżalności spieków szklanych wykonanych ze stłuczki szklanej. W ostatnich latach wracają do praktyki membrany ceramiczne, z uwagi na swoją odporność i stabilność struktury (nie pęcznieją pod wpływem mediów), wymagają one jednak oceny pod względem zwilżalności. Należało sprawdzić, czy metoda wzniesienia kapilarnego może dostarczyć nam informacji na temat możliwości wykorzystania takich materiałów jako stabilnych nośników ciekłych membran. Spieki wykonane zostały z odpadowej stłuczki szklanej, a nie z granulowanego szkła
2. Ocenę zwilżalności membran polimerowych jako nośnika zaawansowanych ciekłych membran utworzonych z cieczy jonowych. Należało sprawdzić, czy metoda wzniesienia kapilarnego może służyć do predykcji stabilności membrany ciekłej w nośniku polimerowym.
3. Ocenę zwilżalności układów, których elementy nie zachowujących sztywnej struktury, mogących pęcznieć pod wpływem cieczy, kruszyć się i łamać. Przykładem takiego układu jest trzcina *Miscanthus*, wykorzystywana wraz z wysuszonym osadem nadmiernym, jako sorbent węglowodorów.
4. Ocenę zwilżalności układów o małych cząstkach, dużym rozkładzie wielkości ziaren, a więc zmiennym upakowaniu zewnętrznym na przykładzie modyfikowanych proszków wapiennych, stosowanych jako środki przeciwwybuchowe w kopalniach węgla.
5. Ocenę zwilżalności materiałów charakteryzujących się anizotropowością powierzchni i struktury na przykładzie ekspandowanego perlitu, modyfikowanego ditlenkiem tytanu dla uzyskania właściwości fotokatalizujących – fotodegradujących zanieczyszczenia.

4. Część doświadczalna

4.1. Materiały

4.1.1. Mikrokulki szklane

W badaniach podstawowych użyte zostały mikrokulki szklane o gęstości 2410 kg/m^3 (gęstość pozorna 1773 kg/m^3), wielkości ziaren $150 - 250 \mu\text{m}$ (Rysunek 28).

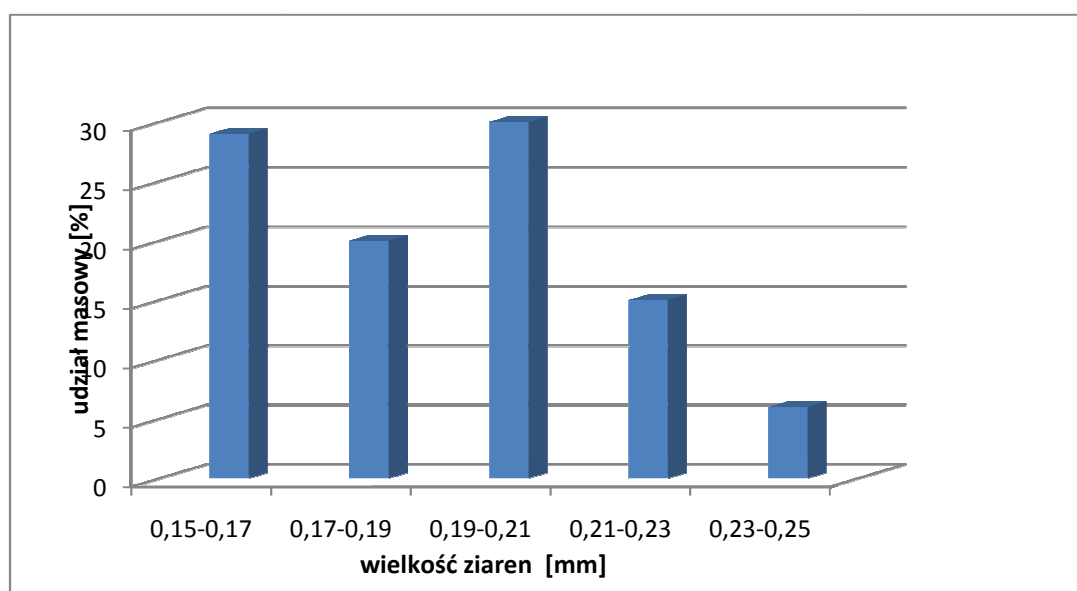
Skład chemiczny kulek:

SiO₂ 70 – 73%

Na₂O 13 – 15%

CaO 7 – 11%

Fe₂O₃ max 0,1%.



Rysunek 28. Rozkład wielkości ziaren mikrokulek szklanych

Przed badaniem kulki zostały dokładnie oczyszczone i wysuszone. Pierwszym etapem oczyszczania było zanurzenie kulek w mieszaninie rozpuszczalników (chloroform:aceton:metanol w stosunku objętościowym 1:1:1), następnie zostały przemyte kolejno: chloroformem, metanolem, acetonem i wodą. Na koniec wysuszono kulki do stałej masy.

4.1.2. Spieki szklane

Użyte w badaniach spieki szklane zostały wykonane ze stłuczki szklanej o składzie podanym w Tabeli 3. Spieki szklane mają służyć jako nośnik ciekłych membran. Zastosowanie stłuczki szklanej ma na celu otrzymanie spieków o bardzo rozwiniętej powierzchni (nieregularne ziarna, w przeciwieństwie do spieków otrzymywanych z granulatu szklanego), ale również wykorzystanie surowca wtórnego.

Tabela 3. Skład chemiczny spieków szklanych

Tlenek	Udział procentowy
SiO ₂	73,2
Na ₂ O	12,5
CaO	9,87
Al ₂ O ₃	2,62
MgO	0,96
K ₂ O	0,59
Fe ₂ O ₃	0,10
TiO ₂	0,07
SO ₃	0,06
MnO	0,02

4.1.3. Trzcina *Miscanthus*

Miskant olbrzymi (*Miscanthus Sinensis Giganteus*, rysunek 29) jest krzyżówką dwóch gatunków: *Miscanthus Sachariflorus* i *Miscanthus Sinensis*. Do niedawna w naszej części świata była traktowana jako roślina ozdobna. Około 15 lat temu w Europie (Dania, Niemcy) zwrócono na nią uwagę ze względów energetycznych.

Jest rośliną wieloletnią nie wytwarzającą nasion, o silnie rozbudowanych podziemnych kłęczach i rozległym systemie korzeniowym (nawet do 2,5 m w głąb gleby) zapobiegającym erozji gleb. Charakteryzuje się szczególną formą fotosyntezy, metabolizmem C-4. W naszym klimacie u większości roślin fotosynteza przebiega wg schematu C-3, w którym podczas asymilacji węgla przez roślinę podczas fotosyntezy od $\frac{1}{5}$ do $\frac{1}{3}$ CO₂ jest wydalana do atmosfery w procesie oddychania (respiracji). W przypadku metabolizmu C-4 respiracja nie występuje [80]. Powoduje to szybki przyrost biomasy oraz tworzenie tkanki o większej zawartości węgla. Ponadto jest niewymagająca, jeśli chodzi o wartości odżywcze [81, 82].



Rysunek 29. Trzcina chińska *Miscanthus Sinensis Giganteus*

Tabela 4. Skład chemiczny wybranych paliw [83, 84, 85, 86, 87]

Zawartość [% wag.]						
Składniki	Trzcina pospolita	Trzcina <i>Miscanthus</i>	Drewno iglaste	Słoma pszenna	Torf wysoki	Węgiel kamienny
<i>Węgiel</i>	40,4	53,3	49,9	48,1	55,0	68,0-95,0
<i>Tlen</i>	37,2	41,6	42,9	43,0	36,5	2,5-18,0
<i>Wodór</i>	4,9	4,6	6,2	6,1	5,4	2,5-5,5
<i>Azot</i>	0,3	0,2	do 1,0	1,2	1,5	do 1,0
<i>Siarka</i>	0,05	0,1	-	0,3	0,3	0,5-1,2
<i>Krzemionka</i>	2,0	3,1-3,5	3,9	1,8	0,8	-
<i>Woda</i>	14,5	14,0	15,0-20,0	15,0	40,0	1,0-12,0
<i>Popiół</i>	2,6-3,0	4,7-4,9	0,2-6,0	4,0	4,0	5,0-20,0

W związku z zaostrażającymi się wymaganiami w zakresie ochrony powietrza atmosferycznego, tradycyjne paliwa zostają zamieniane na gaz i olej opałowy. Jednak

z powodu rosnących cen konwencjonalnych paliw oraz cen transportu węgla i koksu rośnie zainteresowanie biopaliwami dostępnymi w najbliższym otoczeniu.

Takimi paliwami mogą być odpady drzewne, odpady domowe i przemysłowe, ale może to być również słoma czy rośliny energetyczne typu trzcina *Miscanthus* lub wierzba energetyczna. Porównanie składu chemicznego wybranych paliw tradycyjnych oraz roślin energetycznych przedstawiono w Tabeli 4.

Szczególnie wielkim atutem roślin energetycznych jest ich duży przyrost roczny oraz wysoka wartość opałowa, porównywalna lub nawet wyższa od drewna (Tabela 5). Stosunek wartości opałowej węgla do biopaliw wynosi w przybliżeniu 1,5:1 [83, 84, 85, 86, 87]. W Tabeli 5 zamieszczono porównanie wartości opałowe wybranych paliw.

Tabela 5. Wartość opałowa wybranych paliw w stanie suchym [83, 87, 88]

Biopaliwo	Wartość opałowa [MJ/kg]
Słoma pszenna	17,3
Słoma jęczmienna	16,1
Drewno opałowe	19,0
Torf	21,6
Węgiel kamienny	16,5-29,3
Węgiel brunatny	7,5-21
Trzcina <i>Miscanthus</i>	18

4.1.4. Perlit ekspandowany

Perlit jest skałą pochodzenia wulkanicznego, który powstawał przez wydobywanie się lawy z podmorskich wulkanów. Stygnąca lava zamykała w swoim wnętrzu kropelki wody (w ilości ok. 2-5%) [89, 90, 91].

Orientacyjny skład chemiczny:

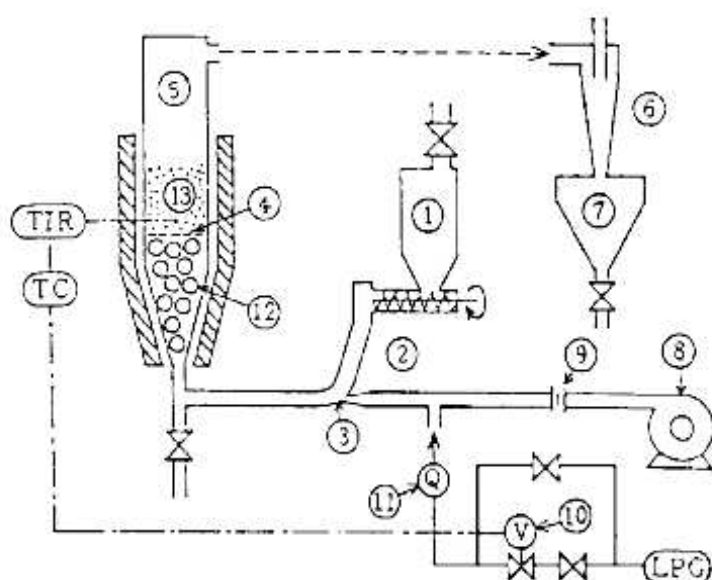
a) perlit słowacki:

- SiO ₂	69%
- Al ₂ O ₃	18%
- Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, K ₂ O	13%

b) perlit czeski, grecki:

- SiO ₂	65-75%
- Al ₂ O ₃	10-18%
- K ₂ O + Na ₂ O	6-9%
- MgO + CaO	2-6%
- Fe ₂ O ₃	1-5%

W celu otrzymania perlitu ekspandowanego, zmielony do odpowiedniej granulacji materiał poddaje się obróbce termicznej w temp. 800-1200°C w instalacji przedstawionej na Rysunku 30.



1. zbiornik proszku perlitowego
 2. przenośnik śrubowy
 3. przewód
 4. piec
 5. wydech
 6. zbiornik produktu
 7. przenośnik śrubowy
 8. właz
 9. właz
 10. licznik przepływu powietrza
 11. licznik przepływu gazu
 LPG

Rysunek 30. Schemat instalacji pieca [89]



Rysunek 31. Fragment skały perlitowej [fot. D. Hołownia - Kędzia]

Pod wpływem temperatury woda uwięziona w perlicie zwiększa swoją objętość i powoduje nawet 20-krotną ekspansję perlitu. Otrzymany materiał ma gęstość 0,2 – 0,3 kg/dm³, podczas gdy perlit surowy – ok. 2,4 kg/dm³. Masa nasypowa gotowego perlitu ekspandowanego waha się (w zależności od frakcji) od 30 do 180 kg/m³. [90] Surowa skała perlitowa jest koloru jasnoszarego (Rysunek 31 i 32), natomiast perlit ekspandowany jest biały (Rysunek 31).



Rysunek 32. Rozdrobniona skała perlitowa [fot. D. Hołownia - Kędzia]



Rysunek 33. . Ekspandowany perlit – trzy różne klasy wielkości ziaren [fot.: www.zebiec.com]

Zastosowanie perlitu ekspandowanego:

- budownictwo (wypełnienie do betonów, izolacja cieplna i dźwiękowa)
- hutnictwo (zasypki izolacyjne i izolacyjno – egzotermiczne)
- rolnictwo (podsypka pod rośliny, hydroponika)
- ceramika (produkcja lekkich materiałów ceramicznych – cegły izolacyjne)
- przemysł spożywczy (filtracja w produkcji cukru, soków owocowych, win owocowych, piwa i olejów jadalnych)
- ochrona środowiska (sorbent benzyny i olejów na stacjach paliw, symulant rozlewów ropy naftowej na morzu)
- nośnik wielu substancji, w tym np. szczepionek [92]

4.1.5. Modyfikowane proszki wapienne

Badane proszki pochodzą z Kopalni Kamienia Wapiennego w Czatkowicach. Średni skład chemiczny pyłu podano w Tabeli. 6. Z tabeli wynika, że głównym składnikiem (96%) stanowi węglan wapnia, reszta składników (krzemionka, węglan magnezu, tlenki żelaza, glinu, sodu i potasu) występuje w niewielkich ilościach – maksymalnie 1,5%. W materiale surowym występują w śladowych ilościach metale ciężkie.

Tabela 6. Średni skład chemiczny surowego pyłu wapiennego (dane producenta)

składnik	CaCO ₃	SiO ₂ +NR	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	metale ciężkie
[%]wag.	96,00	1,50	1,50	0,11	0,08	0,023	0,037	Śladowo

Proszek wapienny występuje w postaci dwóch frakcji: mączki, której ziarna mają wielkość do 80 µm (maks. 5% frakcji pozostało na sicie o wielkości 80 µm), oraz pyłu, którego ziarna mają wielkość 100 – 400 µm). Wybrane właściwości mączki i pyłu przedstawiono w Tabeli 7. Do pomiarów użyto urządzenie Powder Characteristic Tester, które służy do analizy suchych proszków. Badania zostały wykonane w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Tabela 7. Wartości parametrów charakteryzujących pyły surowe oznaczone z użyciem urządzenia Powder Characteristics Tester

oznaczenie	Wartości	
	Mąka	pył
gęstość rzeczywista [g/cm ³]	2,764	2,717
gęstość nasypowa luźna [g/cm ³]	0,724	1,257
gęstość nasypowa ubita [g/cm ³]	1,475	1,625
ściśliwość [%]	50,9	22,6
kąt nasypu [deg]	52	38
kąt opadania [deg]	35	29
kąt różnicowy [deg]	17	9
rozpraszalność [%]	20	19
współczynnik Hausner'a I_{Hr}	2,0	1,3

Współczynnik Hausner'a jest stosunkiem gęstości nasypowej utrzęsionej (ubitej) do gęstości nasypowej luźnej. Jest parametrem charakteryzującym sypkość proszków. Jeśli współczynnik I_{Hr} jest większy niż 1,4 to jest prawdopodobne, że proszek ma wszystkie własności spójnego proszku. Materiały charakteryzujące się współczynnikiem I_{Hr} mniejszym od 1,25 określane są jako proszki o dobrej sypkości. Kiedy wielkość cząstek nie przekracza 100 μm następuje znaczny wzrost współczynnika Hausnera. Im większa wartość tego współczynnika tym spójniejszy proszek z powodu wzrastających sił międzycząsteczkowych.

Proszki wapienne są od wielu lat stosowane jako środki przeciwwybuchowe w kopalniach [93, 94]. Mimo licznych badań i eksperymentów nie znaleziono lepszej ochrony przed wybuchami pyłu węglowego. Jednak zmiany na rynku zachęcają do poszukiwań innych substancji niż czysty pył wapienny, dlatego na Wydziale Energetyki i Paliw AGH trwają badania nad modyfikowanym materiałem wapiennym, który występuje jako odpad z przemysłu budowlanego. Skupiono się na pyłach wapiennych hydrofobizowanych kwasem stearynowym (w postaci roztworów – w eterze naftowym i w eterze etylowym oraz przez nasycenie proszku parą kwasu), preparatem silikonowym i substancji bitumicznej [95]. Wszystkie trzy substancje są stosowane w przemyśle budowlanym do ochrony materiałów budowlanych (m. in. cegieł, tynków, gipsów itp.).

W Tabeli 8 przedstawiono nazwy i krótki opis próbek użytych do badań.

W celu określenia przydatności modyfikowanych proszków wapiennych jako środków przeciwwybuchowych, należało m. in. wyznaczyć jedną z ich właściwości powierzchni - kąt zwilżania (ocena hydrofobowości materiałów).

Oprócz proszków otrzymanych w laboratorium przebadano również modyfikowaną próbkę proszku wapiennego – dostępnego na rynku środka przeciwwybuchowego.

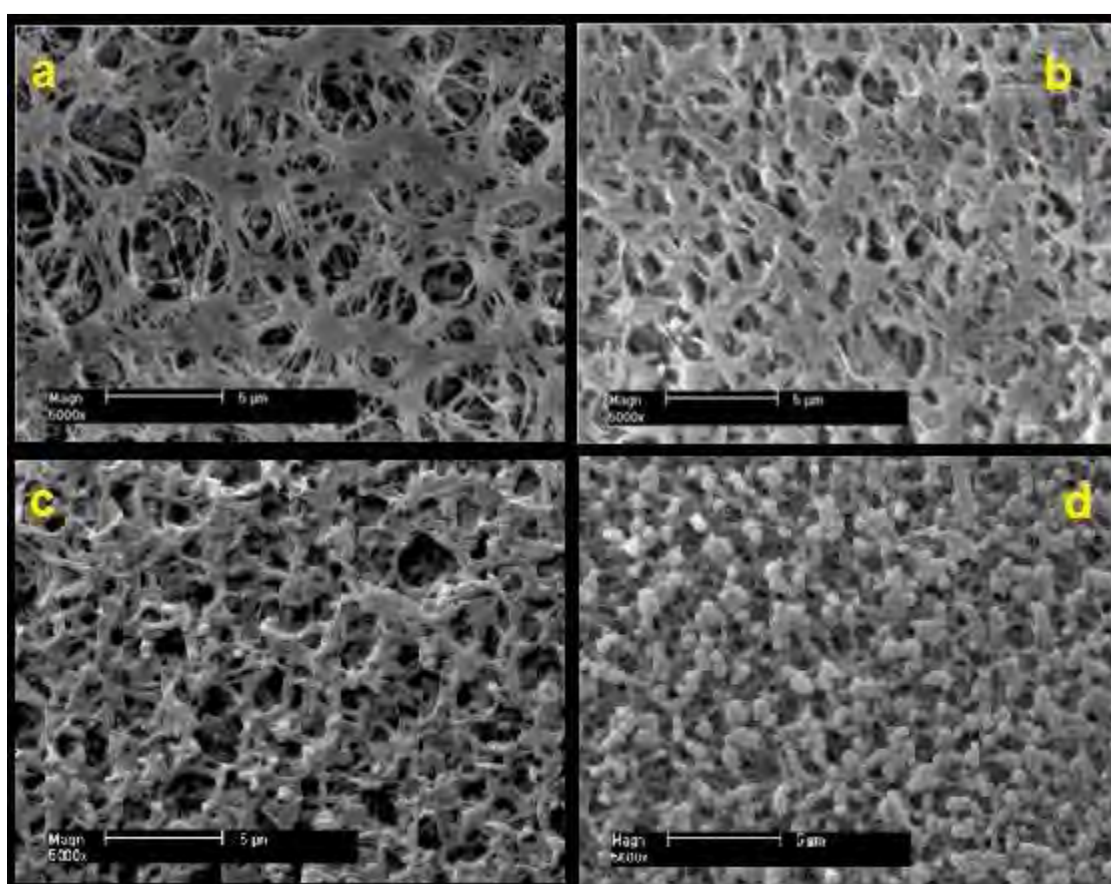
Tabela 8. Oznaczenie badanych próbek

l.p.	Rodzaj próbki – sposób modyfikacji	Nazwa próbki
1	Próbka modyfikowana roztworem kwasu stearynowego w eterze etylowym	EE
2	Próbka modyfikowana roztworem kwasu stearynowego w eterze naftowym	EN
3	Próbka modyfikowana parami kwasu stearynowego	ST
4	Próbka modyfikowana preparatem SARSIL® H-15 stosowanym w budownictwie do zabezpieczania materiałów budowlanych (cegły, beton, tynki, gips),	SA
5	Próbka modyfikowana substancjami bitumicznymi - preparat bitumenovoranchstrich produkowany przez firmę Köster (roztwór substancji bitumicznych w rozpuszczalniku organicznym)	BT
6	Próbka surowa – niemodyfikowana	PS
7	Próbka komercyjna – substancja dostępna na rynku jako środek przeciwwybuchowy	PH

4.1.6. Membrany polimerowe

Membrany polimerowe, podobnie jak spieki szklane, mogą zostać wykorzystane jako nośniki ciekłych membran. Należało sprawdzić, czy wybrane polimery są dobrze zwilżane cieczami jonowymi, czy ich struktura jest stabilna, nawet po nasączeniu cieczami. Wybrane membrany, wraz z ich podstawową charakterystyką [96], przedstawiono w Tabeli 9.

Wybrane polimery miały charakter hydrofilowy, ich struktura przedstawiona jest na Rysunku 34.



Rysunek 34. Struktura powierzchni próbek membran polimerowych widzianych pod mikroskopem skaningowym, a - PP, b - PVDF, c – Nylon, d - PES

Tabela 9. Podstawowe parametry charakteryzujące polimerowe nośniki ciekłych membran [96]

Materiał	Substancja	Gęstość [kg/m ³]	Wielkość porów [Mm]	Porowatość [%]	Grubość [μm]
PP	Polipropylen	900	0,2	80	92
PVDF	Fluorek poliwinylidenu	1790	0,2	80	123
Nylon	Poliamid	1130	0,2	80	110
PES	Polieterosulfon	1370-1510	0,2	80	148

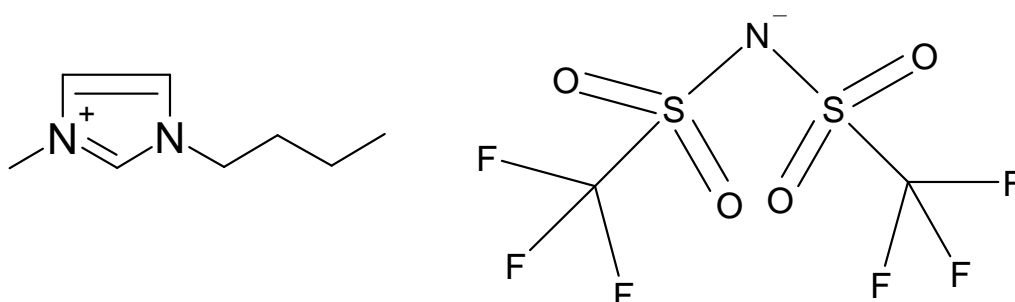
4.2. Ciecze zwilżające

4.2.1. Ciecze jonowe

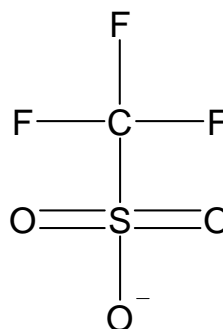
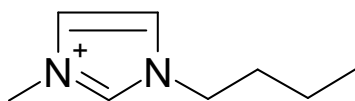
Ciecze jonowe są to substancje składające się z organicznego kationu i nieorganicznego anionu, mogą wykazywać charakter hydrofilowy, jak i hydrofobowy. Zwilżają powierzchnie metali, polimerów i minerałów. Są to substancje nietlne, niepalne, w temperaturze pokojowej najczęściej występujące w stanie ciekłym. Są dobrymi rozpuszczalnikami substancji organicznych i nieorganicznych, wykazują działanie katalityczne. Wykazują aktywność wobec bakterii i grzybów, konserwują drewno i papier, mogą być zamiennikami formaliny (balsamują tkanki).

Ciecze jonowe użyte w badaniach:

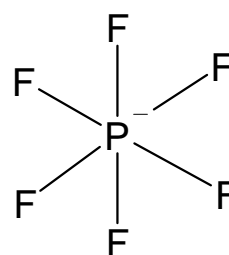
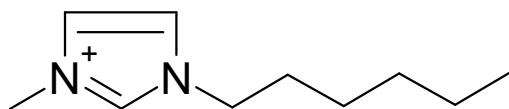
[BMIM][Tf₂N] - 1-butylo-3-metyloimidazolo bis[(trifluorometylo)sulfonylo]imid



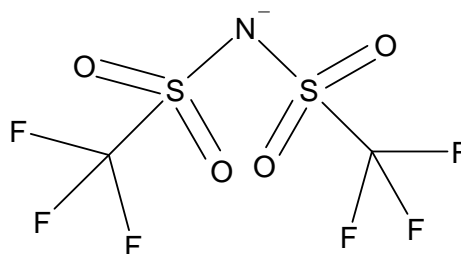
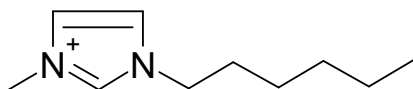
[BMIM][CF₃SO₃] - 1-butylo-3-metyloimidazolo trifluorometanosiarczan



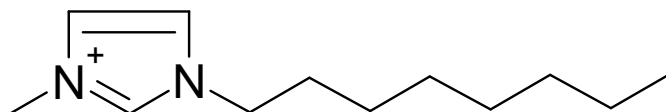
[HMIM][PF₆] - 1-hektylo-3-metyloimidazolo heksafluorofosforan



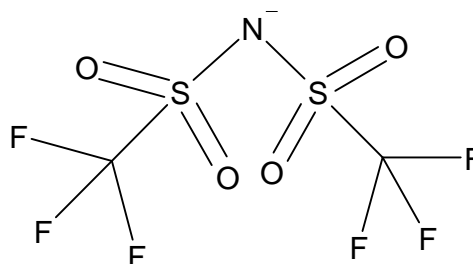
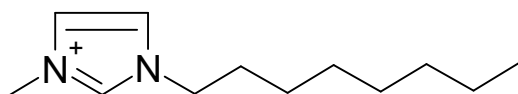
[HMIM][Tf₂N] - 1-hektylo-3-metyloimidazolo bis[(trifluorometylo)sulfonylo]imid



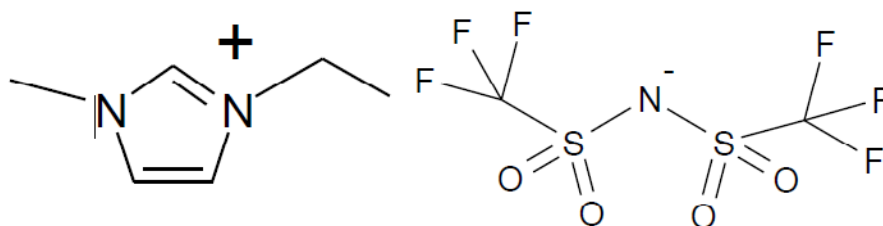
[OMIM]Cl - chlorek 1-oktylo-3-metyloimidazolu



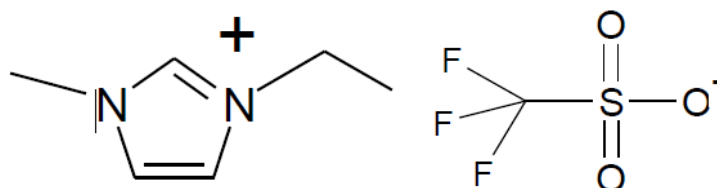
[OMIM][Tf₂N] - 1-oktylo-3-metyloimidazolo bis[(trifluorometylo)sulfonylo]imid



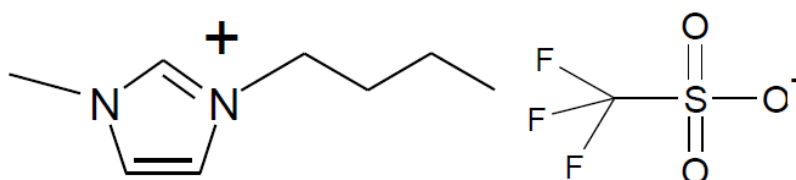
[EMIM][Tf₂N] – 1-etylo-3-metyloimidazolo bis[(trifluorometylo)sulfonylo]imid



[EMIM][TfO] – 1-etylo-3-metyloimidazolo trifluorometylosulfon



[BMIM][TfO] – 1-butylo-3-metyloimidazolo trifluorometylosulfon



Najważniejsze właściwości fizyczne badanych cieczy jonowych przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Właściwości cieczy jonowych

Ciecz jonowa	Gęstość [kg/m ³]	Lepkość [Pa·s]	Napięcie powierzchniowe [N/m]
[BMIM][Tf ₂ N]	1430	0,032	0,0370
[BMIM][TfO]	1328	0,070	0,0340
[BMIM][CF ₃ SO ₃]	1304	0,084	0,0445
[HMIM][PF ₆]	1290	0,585	0,0434
[HMIM][Tf ₂ N]	1371	0,069	0,0690
[EMIM][TfO]	1384	0,040	0,0440
[EMIM][Tf ₂ N]	1519	0,026	0,0410
[OMIM]Cl	1010	0,337	0,0338
[OMIM][Tf ₂ N]	1321	0,119	0,0360

4.2.2. Ciecze organiczne i nieorganiczne

Ciecze organiczne i nieorganiczne, użyte w badaniach, wraz z ich najważniejszymi parametrami, przedstawiono w Tabeli 11. Pomiar napięcia powierzchniowego oraz lepkości były wykonywane w laboratorium, w którym była utrzymywana temperatura 20°C.

Tabela 11. Ciecze użyte w badaniach metodą flotacji powierzchniowej oraz wzniesienia kapilarnego

ciecz	napięcie powierzchniowe mJ/m ²	lepkość mPa*s	gęstość kg/m ³	czystość
2-propanol	18.3	2.07	780	cz. d. a.
Aceton	22,7	0,30	790	cz. d. a.
Alkohol benzylowy	39.0	5.04	1042	cz. d. a.
Anilina	42.9	4.40	1020	cz. d. a.
Bromek etylenu	38.4	1,74	2180	cz. d. a.
CCl ₄	26.9	0.90	1590	cz. d. a.
Cykloheksanon	34.0	2.20	950	cz. d. a.
Dekan	23.9	0.93	726	cz. d. a.
Dichlorometan	27.2	0.42	1320	cz. d. a.
Etanol	22.0	1.20	810	cz. d. a.
Gliceryna	62.5	945.00	1260	cz. d. a.
Glikol etylenowy	47.0	21.00	1110	cz. d. a.
Heksanol	24.0	4.59	820	cz. d. a.
Heksan	17.9	0.29	660	cz. d. a.
Hydrazyna	91.5	0.91	1000	cz. d. a.
Izooktan	18.8	0,50	690	cz. d. a.
Ksylen	28.3	0.65	860	cz. d. a.
Kwas azotowy	41.2	0.75	1526	cz. d. a.
Kwas oleinowy	32.5	39.00	890	cz. d. a.
Kwas siarkowy	55.1	24.54	1840	cz. d. a.
Metanol	22.1	0.54	790	cz. d. a.
Nitrometan	36.2	0.61	1140	cz. d. a.
Octan n-butylu	25.1	0.74	880	cz. d. a.
Oktan	21.8	0.55	700	cz. d. a.
O-toluidyna	40.0	4,39	990	cz. d. a.
Pentan	16.0	0.25	630	cz. d. a.
Pirydyna	38.0	0.95	980	cz. d. a.
Woda	72,4	1	998	-
Toluen	27.8	0.55	870	cz. d. a.

4.3. Aparatura pomiarowa

4.3.1. Układ do pomiarów metodą wzniesienia kapilarnego

Układ do pomiarów metodą wzniesienia kapilarnego składa się z wagi analitycznej AS/X firmy RADWAG, podłączonej do komputera (Rysunek 35). Zastosowany program komputerowy umożliwił sterowanie wagą i rejestrację wyników pomiarów.



**Rysunek 35. Układ badawczy do pomiarów metodą wzniesienia kapilarnego
[fot. D. Hołownia – Kędzia]**

4.4. Metodyka badawcza

4.4.1. Pomiar lepkości i napięcia powierzchniowego badanych cieczy

Pomiary lepkości dynamicznej prowadzono w viskozymetrze Brookfield Rheometer DV-III, uzyskując zależność naprężeń ścinających (D/cm^2) od prędkości ścinania (1/s). Stosowano termostatowany układ pomiarowy płytka-stożek, do którego nastrzykiwano $0,5\text{ cm}^3$ roztworu cieczy jonowej. Wszystkie pomiary powtarzano trzykrotnie w temperaturze 298 K.

Napięcie powierzchniowe cieczy jonowych mierzono stosując analizator kształtu kropli DSA 10/ tensjometr Kruss DSA 10, udostępniony w Katedrze Technologii Tłuszczów i Detergentów, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej. Aparat jest wyposażony w automatyczny system dozujący, szybki system wideo (PA3030) – zintegrowaną kamerę CCD i kartę wideo - umożliwiające rejestrację obrazu z szybkością do 360 klatek/s. W tej metodzie wykorzystuje się zasadę, że objętość tworzonej kropli w stanie równowagi, tuż przed oderwaniem się kropli od igły, zależy od napięcia powierzchniowego cieczy, zgodnie z równaniem (51).

$$\sigma = \frac{V \cdot \Delta\rho_f \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r_c \cdot f} \quad (51)$$

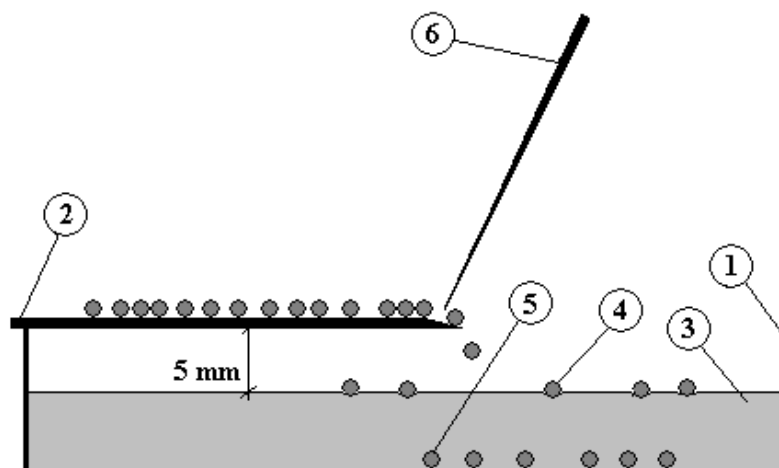
gdzie:

- V - objętość kropli,
- $\Delta\rho_f$ - różnica w gęstościach faz,
- g - przyspieszenie ziemskie,
- r_c - promień kapilary,
- f - współczynnik korekcyjny.

Wartości napięć powierzchniowych wyznaczano z dokładnością $\pm 0,01\text{ mN/m}$. Temperatura cieczy badanych utrzymywana była na poziomie $298 \pm 1\text{ K}$. Parametry kropli dla każdej próbki mierzono co najmniej czterokrotnie. W badaniach wykorzystywano strzykawkę o objętości 5,0 ml i średnicy wewnętrznej igły 1,05 mm.

4.4.1. Metoda flotacji powierzchniowej

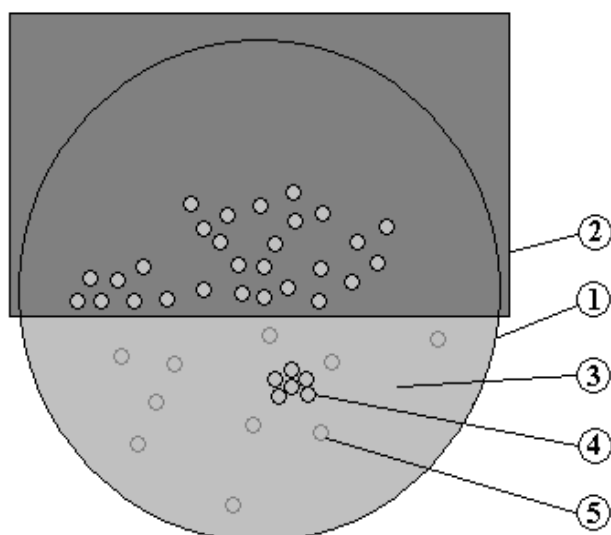
Oznaczenie metodą flotacji powierzchniowej polega na umieszczaniu pojedynczych cząstek materiału na powierzchni badanej cieczy z tej samej (identycznej dla wszystkich oznaczeń i cieczy) wysokości. Dla poprawności oznaczeń ważne jest, aby unikać tworzenia się podwójnej warstwy kulek – zapobiega to tonięciu nie z powodu oddziaływań ciało stałe – ciecz, lecz siły ciężkości. Jest to dość żmudna praca, ale dająca najlepsze wyniki, cząstki unoszące się na powierzchni nie łączą się od razu, co sprawia, że o unoszeniu się decydują tylko oddziaływania na granicy ciecz/gaz/ciało stałe, a nie oddziaływania między cząstkami ciała stałego. W tym celu potrzebne jest naczynie o dużej średnicy (większa powierzchnia cieczy). Układ pomiarowy przedstawiono na Rysunku 36 (widok z boku) i Rysunku 37 (widok z góry).



Rysunek 36. Układ badawczy użyty do badań metodą flotacji powierzchniowej: 1 – szklane naczynie, 2 – pozioma płyta, 3 – ciecz badana, 4 – pływające kulki, 5 – tonące kulki, 6 – spadające kulki, 7 – igła

W momencie umieszczenia wszystkich cząstek na powierzchni oddziela się cząstki pływające (flotujące) od tonących, a następnie wyznacza udział cząstek tonących. W przypadku cząstek większych, widocznych gołym okiem i o zbliżonych rozmiarach, oznaczać można ilościowo, umieszczając pojedyncze cząstki na powierzchni. W przypadku, gdy proszki są zbyt drobne – oznaczenie wykonuje się wagowo.

Pomiary wykonywane były w pomieszczeniu o temperaturze 20°C.



Rysunek 37. Układ badawczy użyty do badań metodą flotacji powierzchniowej – widok z góry: 1 – szklane naczynie, 2 – pozioma płytka, 3 – ciecz badana, 4 – pływające kulki, 5 – tonące kulki

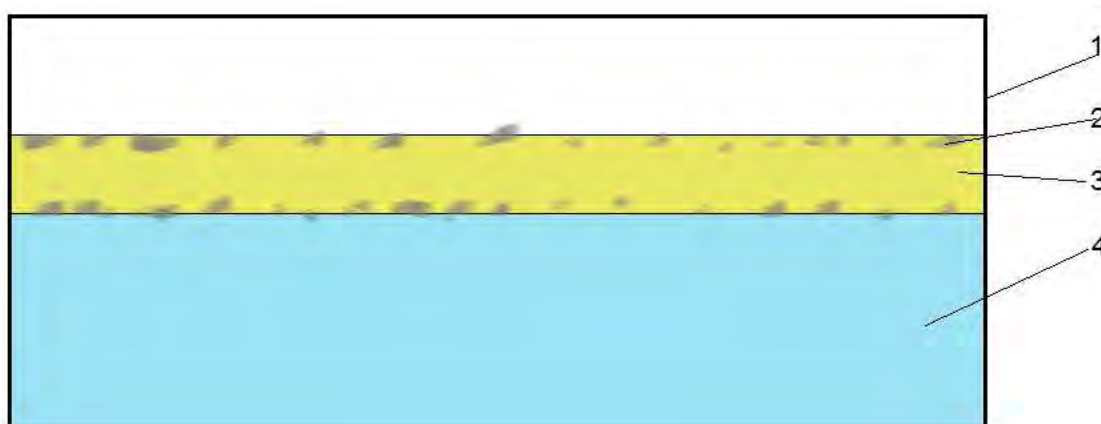
4.4.2. Metoda wzniesienia kapilarnego

Metoda wzniesienia kapilarnego polega na zmierzeniu zmian masy w czasie wnikania cieczy do materiału porowatego. W przypadku materiałów sypkich (proszki, pyły, mączki) próbka jest umieszczana w kapilarze (rurce) z przegrodą porowatą na końcu. Materiał przegrody jest tak dobrany, żeby przez jego pory nie wydostawały się cząstki badanego proszku, ale aby sprawiał pomijalnie mały opór cieczy wnikającej. Aparatura do pomiaru metodą wzniesienia kapilarnego, przedstawiona na Rysunku 26 składała się z wagi elektronicznej, komputera z programem obsługującym wagę i rejestrującym wyniki, statywu z możliwością umocowania kapilary szklanej, przykrytego naczynia z wodą oraz kapilar szklanych wypełnionych materiałem porowatym, np. kulkami szklanymi.

Metoda wzniesienia kapilarnego posłużyła również do oceny chłonności materiałów porowatych, w celu określenia ich przydatności jako sorbentów.

4.4.3. Ocena chłonności materiałów porowatych w warunkach statycznych

Metoda statyczna pomiarów chłonności sorbentów polega na zmierzeniu ilości wchłoniętej cieczy przez badany sorbent w układzie olej – woda. W szerokim naczyniu umieszcza się wodę (o znanej masie), a następnie, również znaną ilość oleju. Układ ten, przedstawiony na Rysunku 38, ma za zadanie symulować rozlew oleju na wodzie (morzu, jeziorze itp.).

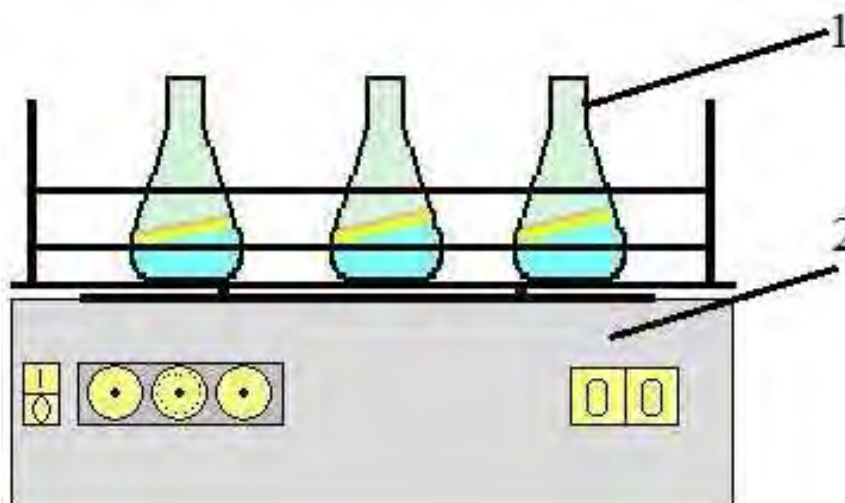


Rysunek 38. Układ badawczy do pomiarów chłonności metodą statyczną: 1 - naczynie, 2 - próbka sorbentu, 3 - warstwa olejowa, 4 - warstwa wodna

W tak przygotowanym układzie umieszcza się sorbent i zostawia na jakiś czas (2, 5, 12 lub 24h). Po tym czasie oddziela się badany sorbent od układu woda – olej i waży. Różnica w masie suchego sorbentu i sorbentu z cieczą jest masą wchłoniętej cieczy. Żeby określić ilość wchłoniętego oleju, należy oddzielić pozostały olej od wody i zmierzyć masę obydwu cieczy. Różnica między ilością początkową, a końcową to ilość wchłoniętej przez sorbent wody i oleju.

4.4.4. Ocena chłonności materiałów porowatych w warunkach dynamicznych

Metoda statyczna pomiarów chłonności sorbentów pozwala na określenie chłonności w warunkach braku ruchu cieczy. Jak powszechnie wiadomo, w przypadku rzeczywistego rozlewu oleju (lub innej substancji ropopochodnej) na wodzie (morze, jezioro, rzeka), taka sytuacja nie zdarza się prawie nigdy. Dlatego stosuje się też inną metodę pomiarów chłonności – dynamiczną. Test polega na umieszczeniu układu woda – olej w naczyniu, dodaniu do niego sorbentu, a następnie umieszczeniu na wstrząsarce. Układ taki, przedstawiony na Rysunku 39, ma symulować rzeczywiste falowanie wody w naturze. Chłonność materiału wyznacza się tak samo, jak w pomiarach w warunkach statycznych – oddziela sorbent od cieczy, oznacza ilość wchłoniętej cieczy, a następnie, na podstawie ubytku masy wody i oleju, oblicza ilość wchłoniętego przez sorbent oleju.



Rysunek 39. Układ badawczy do pomiarów chłonności metodą dynamiczną: 1 - kolby z badanym proszkiem i cieczą, 2 - wstrząsarka

5. Omówienie wyników

5.1. Wyznaczenie kąta zwilżania mikrokulek szklanych przez wodę i dekan

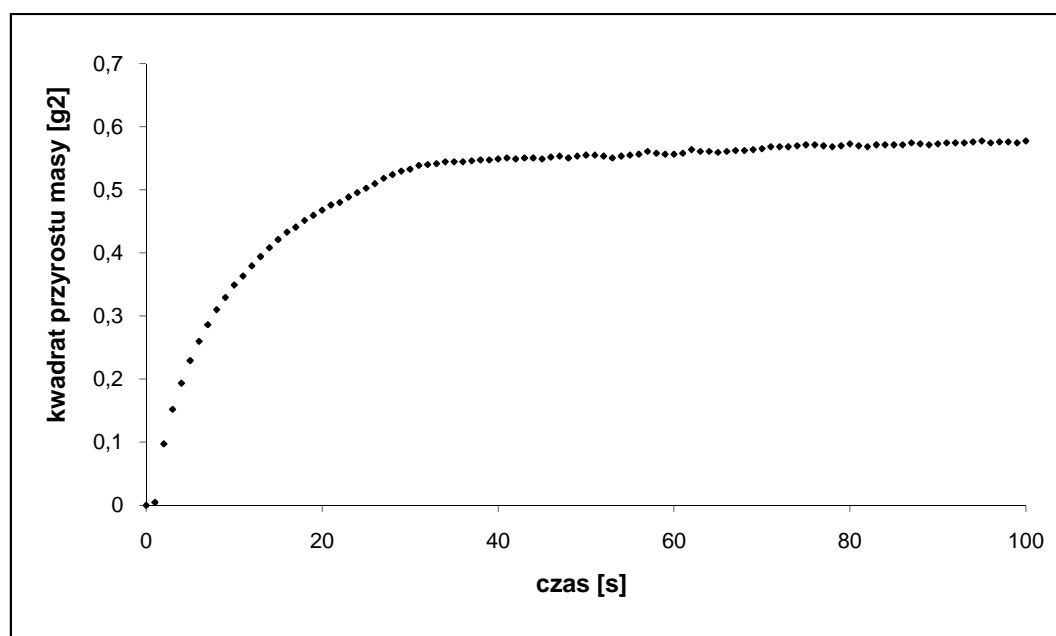
Pierwszym etapem badań było wyznaczenie cieczy wzorcowej – idealnie zwilżającej. W tym celu posłużono się metodą flotacji powierzchniowej. Przyjęto kryterium, że w cieczy idealnie zwilżającej (takiej, której kąt zwilżania wynosi zero), szklane mikrokulki „nie będą wiedziały, jak się zachować”, czyli teoretycznie powinny utrzymać się tuż pod powierzchnią cieczy. Ze względu jednak na wpływ siły ciężkości (duża różnica gęstości cieczy i kulek) za ciecz doskonale zwilżającą trzeba uznać taką, w której prawie wszystkie kulki utoną, na powierzchni utrzyma się niewielki procent. Wyniki przedstawiono w Tabeli nr 12.

Tabela 12. wyniki pomiarów metodą flotacji powierzchniowej (temp. 20°C) - poszukiwanie cieczy wzorcowej dla mikrokulek szklanych

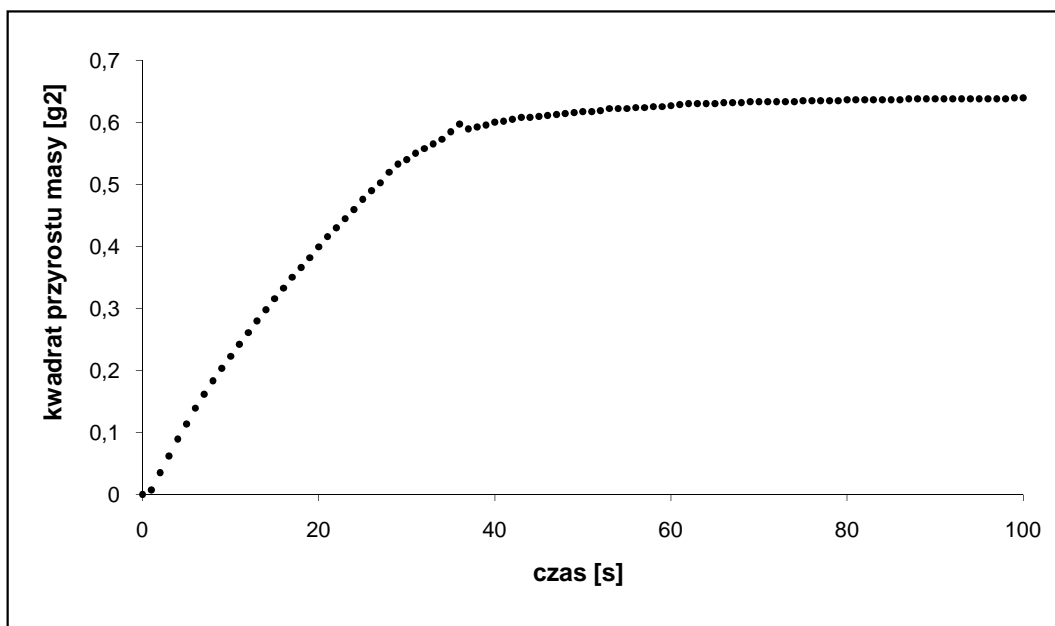
ciecz	% kulek flotujących	ciecz	% kulek flotujących
2-propanol	2	Anilina	45
Aceton	0	Bromek etylenu	2
Alkohol benzylowy	90	CCl ₄	0
Octan n-butylu	0	Cykloheksanon	0
Oktan	0	Dekan	0
O-toluidyna	40	Dichlorometan	1
Pentan	0	Etanol	0
Pirydyna	4	Gliceryna	100
Toluen	0	Glikol etylenowy	100
Woda	13	Heksanol	95
Kwas oleinowy	81	Heptan	0
Kwas siarkowy	23	Hydrazyna	30
Metanol	0	Izooktan	0
Nitrometan	3	Ksylen	0
Kwas azotowy	0		

Przebadano 29 cieczy, w przypadku 14 cieczy wszystkie kulki zatonęły. W dwóch (gliceryna i glikol etylenowy) wszystkie pływały, a w dwóch prawie wszystkie (alkohol benzylowy oraz heksanol). W przypadku aniliny prawie połowa kulek pływała. Warunek cieczy wzorcowej (kilka procent utrzymujących się cząstek na powierzchni) spełniał bromek etylenu, 2 – propanol, pirydyna, dichlorometan i nitrometan. Ze względu na fakt, że na powierzchni dichlorometanu utrzymała się jedna kulka, tą ciecz wybrano jako wzorcową – o kącie zwilżania równym zero.

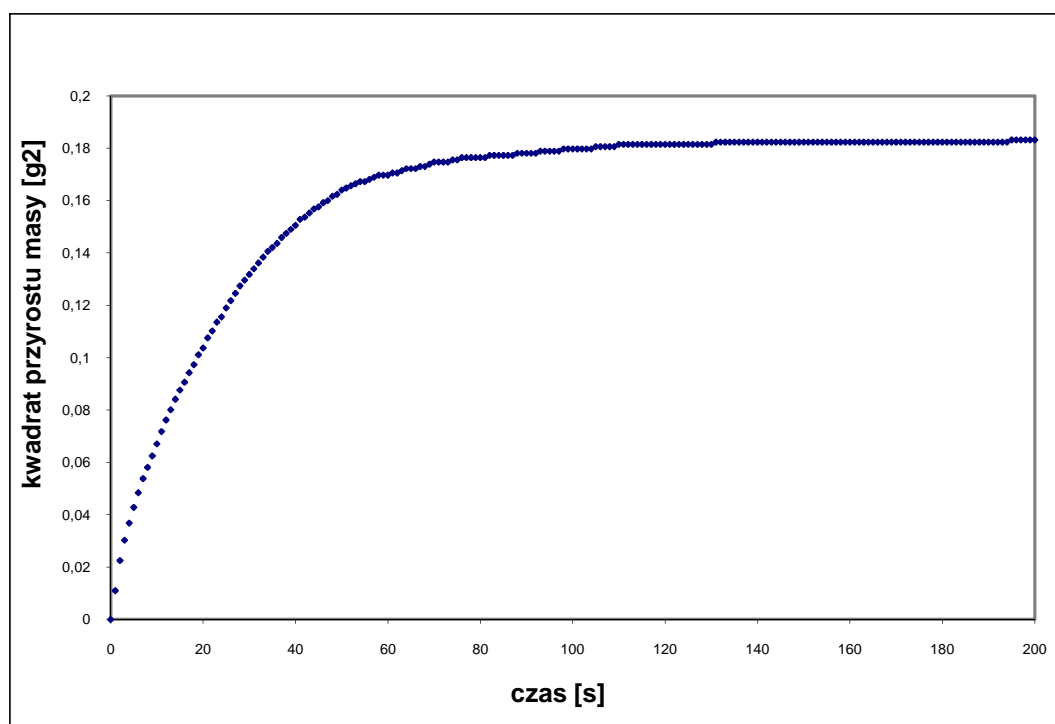
Wyznaczona ciecz wzorcowa została następnie użyta do pomiarów kąta zwilżania metodą wzniesienia kapilarnego. Oznaczenie polegało na umieszczeniu w szklanych kapilarach dokładnie odważonej porcji kulek (do każdej kapilary dokładnie taka sama masa kulek odważona z dokładnością do 0,001 g), a następnie upakowanie złoża na wytrząsarce aż do uzyskania takiej samej wysokości we wszystkich rurkach. Kapilary z tak przygotowanym złożem umieszczano w statywie w pozycji pionowej i rozpoczynano pomiar (Rysunek 24.). Wskazania wagi były rejestrowane programem komputerowym. Otrzymane wyniki przedstawiono w postaci zależności kwadratu przyrostu masy od czasu, aby łatwiej było można odczytać koniec penetracji (Rysunki: 40, 41, 42). Na Rysunku 40 przedstawiono wykres dla chlorku metylenu (ciecz wzorcowa), na Rysunku 41 dla wody, na Rysunku 42 dla dekanu.



Rysunek 40. Zależność kwadratu przyrostu masy chlorku metylenu (cieczy wzorcowej) od czasu penetracji



Rysunek 41. Zależność kwadratu przyrostu masy wody od czasu penetracji



Rysunek 42. Zależność kwadratu przyrostu masy dekanu od czasu penetracji

Na podstawie wykresów odczytano czasy penetracji dla poszczególnych cieczy (39 s dla chlorku metylenu, 49 s dla wody i 131 s dla dekanu) i na tej podstawie obliczono kąty zwilżania. Wyniki przedstawiono w Tabeli 13.

Tabela 13. Kąty zwilżania mikrokulek szklanych przez wodę i dekan

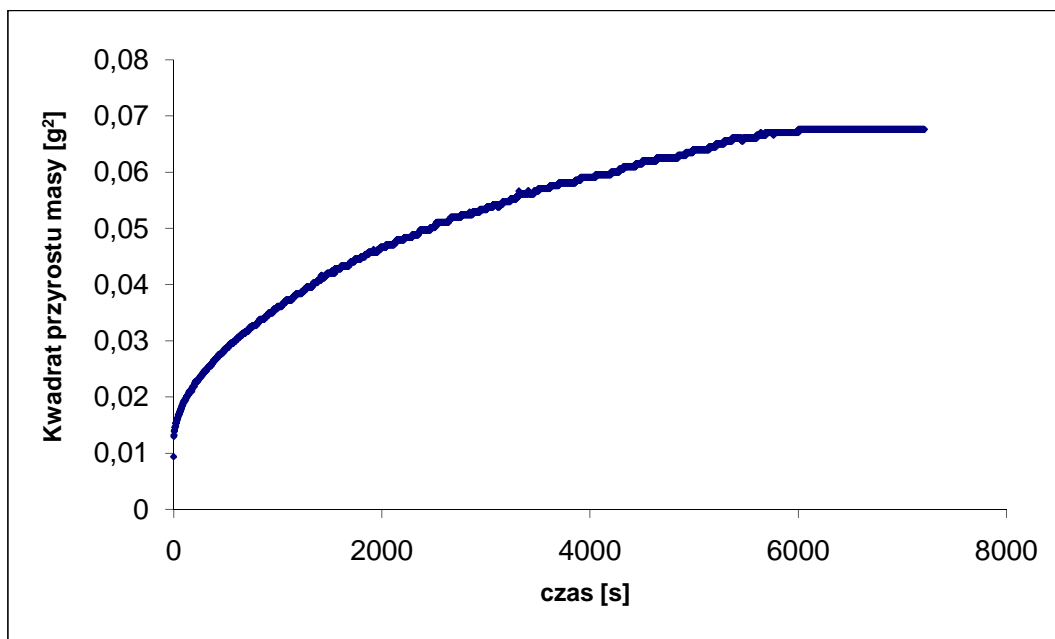
Ciecz badana	Kąt zwilżania obliczony przy pomocy równania (28)	Kąt zwilżania obliczony przy pomocy równania (10)
Woda	44.5	43.5
Dekan	41.4	40.2

Metoda wzniesienia kapilarnego użyta w badaniach posiada wiele zalet, m.in. nie wymaga skomplikowanej aparatury, jest szybka, a błędy pomiaru są minimalizowane przy zmianie warunków pracy (np. temperatury) – właściwości badanych cieczy zmieniają się proporcjonalnie do zmian parametrów stanu. Wadą i utrudnieniem tej metody jest natomiast konieczność wyboru cieczy referencyjnej – idealnie zwilżającej, co jest dość kłopotliwe.

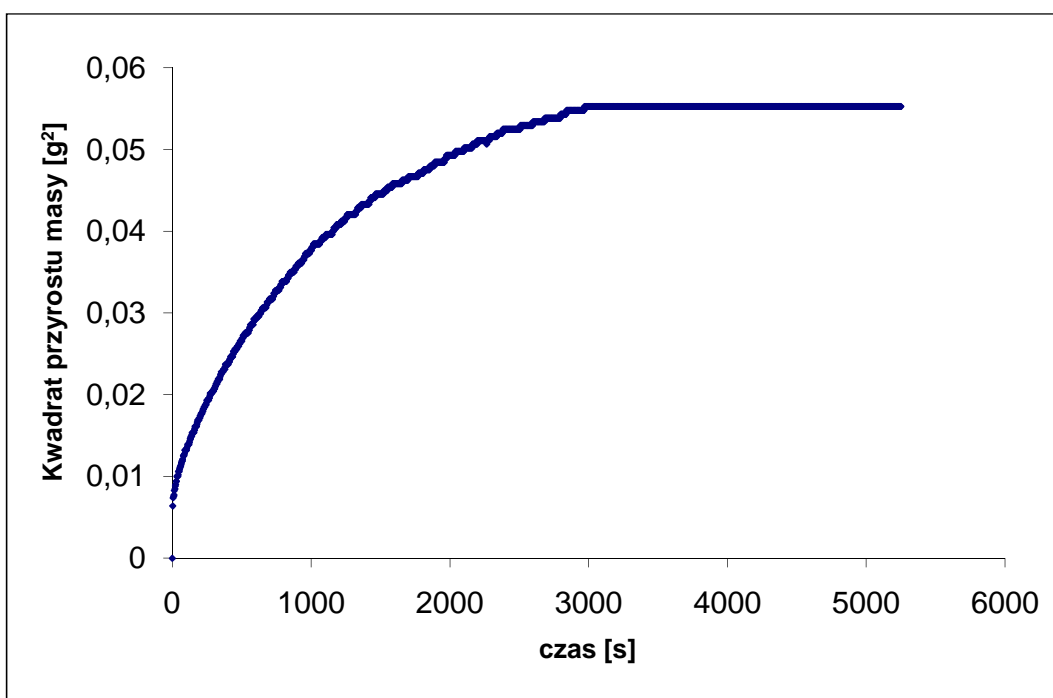
Przegroda była dobrana w taki sposób, aby ziarna materiału badanego nie wydostawały się poza kapilarę, a opory przepływu cieczy przez nią były pomijalne.

5.2. Ocena zwilżalności spieków szklanych oraz membran polimerowych przez ciecze jonowe

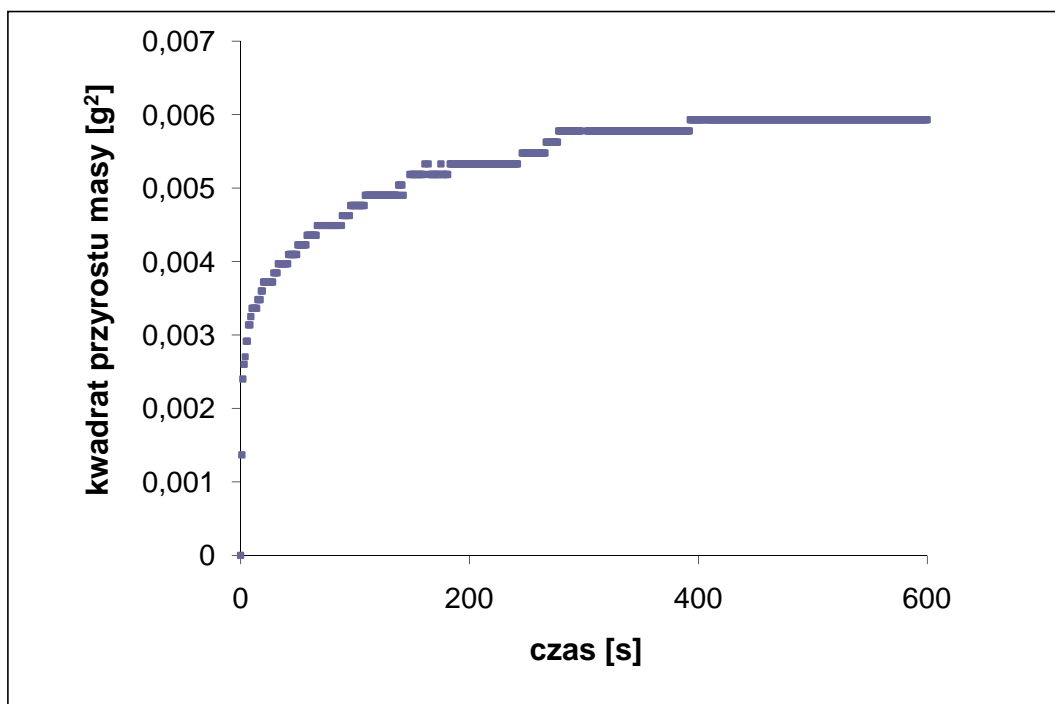
Pomiar kąta zwilżania wykonano metodą wzniesienia kapilarnego. Z wykonanych ze stłuczki szklanej spieków wycięto prostopadłościanny o wymiarach 5 x 5 x 10 mm, które następnie umieszczono w zestawie do pomiarów wzniesienia kapilarnego. Zmierzono przyrost masy cieczy penetrującej w czasie. Otrzymane wyniki w postaci wykresów zależności kwadratu przyrostu masy od czasu przedstawiono na Rysunkach 43 – 48.



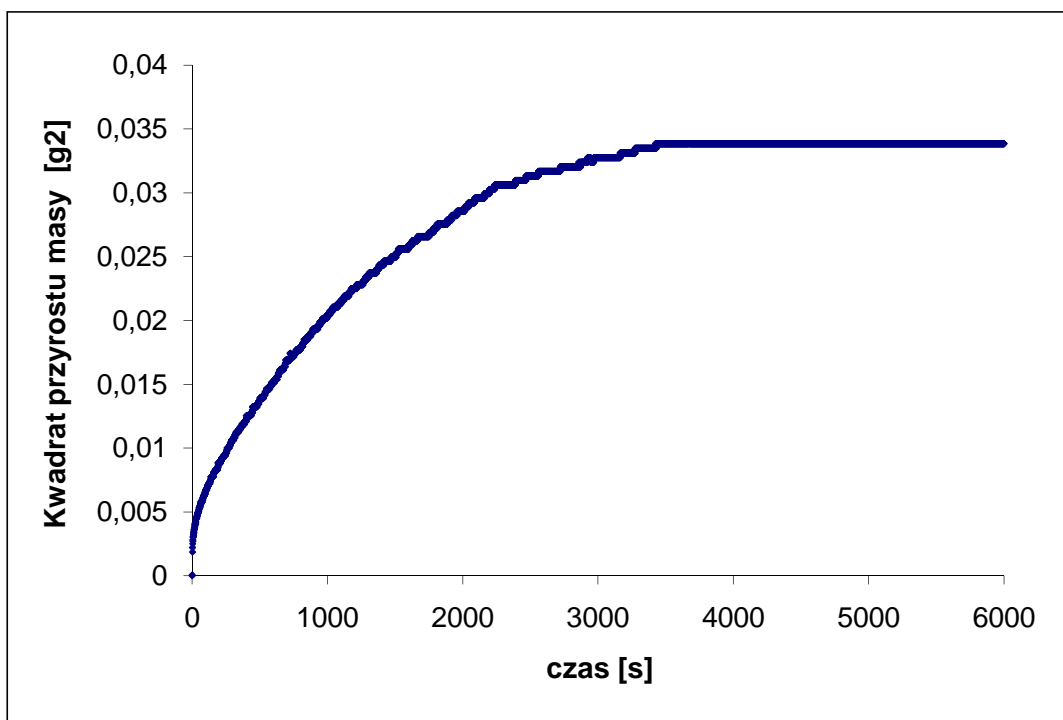
Rysunek 43. Wykres zależności kwadratu przyrostu masy od czasu dla [BMIM][Tf₂N]



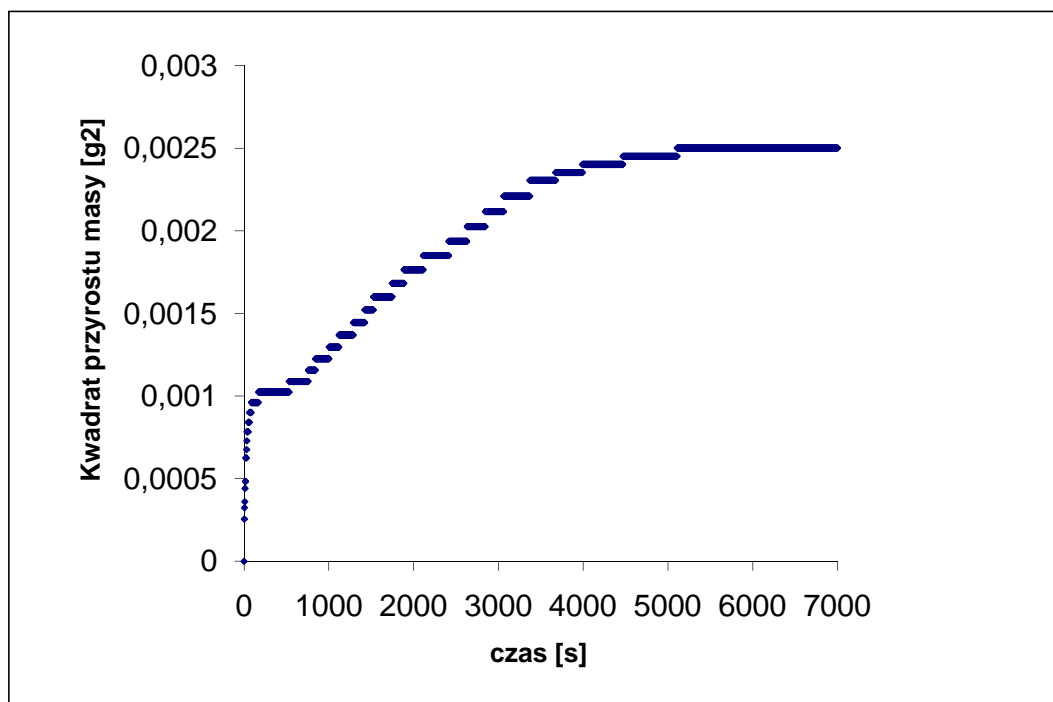
Rysunek 44. Zależność kwadratu przyrostu masy od czasu dla [BMIM][CF₃SO₃]



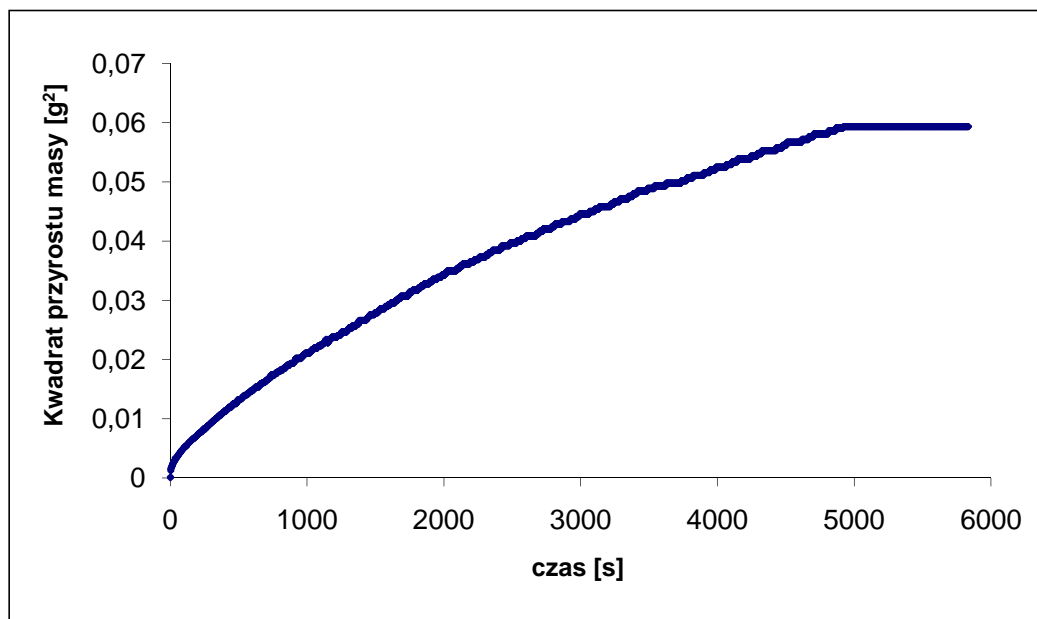
Rysunek 45. Zależność kwadratu przyrostu masy o czasie dla [HMIM][PF₆]



Rysunek 46. Wykres zależności kwadratu przyrostu masy od czasu dla [HMIM][Tf₂N]



Rysunek 47. Wykres zależności kwadratu przyrostu masy od czasu dla [OMIM]Cl



Rysunek 48. Wykres zależności kwadratu przyrostu masy od czasu dla [OMIM][Tf₂N]

Z uwagi na dość wysoką wartość lepkości cieczy jonowych, czasy penetracji są duże, pomiary dla niektórych cieczy trwały nawet godzinę. Analizując przebieg procesu, można dostrzec, że przyrost masy cieczy penetrującej jest bardzo nierównomierny, czasem skokowy, w przeciwieństwie do wzrostu cieczy w innych, zbadanych układach porowatych (mikrokulek szklanych lub trzciny *Miscanthus*). Przyczyną tego zjawiska może być niejednorodna, niepowtarzalna, struktura spieków.

Dla dwóch cieczy ([OMIM]Cl oraz [HMIM][PF6]) nie można było obliczyć kąta zwilżania ($\cos\theta > 1$). Dla pozostałych cieczy odczytano czasy penetracji, które wraz ze stałymi K oraz obliczonymi kątami zwilżania przedstawione zostały w Tabeli 14.

Tabela 14. Wyniki pomiarów kąta zwilżania dla badanych cieczy jonowych

Ciecz jonowa	Lepkość [Pa·s]	Napięcie powierzchniowe [N/m]	K	(rC)	t ₀ [s]	t ₁ [s]	cos θ*	θ*	cosθ	θ
[BMIM][Tf ₂ N]	0.07	0.069	64.3	2.3·10 ⁻⁷	39	2994	0.83	33.9	0.83	33.9
[BMIM][CF ₃ SO ₃]	0.08	0.045	122.8	2.3·10 ⁻⁷	39	6048	0.79	37.8	0.78	38.4
[HMIM][PF ₆]	0.59	0.043	866.8	2.3·10 ⁻⁷	39	401	84	-	84	-
[HMIM][Tf ₂ N]	0.07	0.069	60.3	2.3·10 ⁻⁷	39	3019	0.82	34.9	0.83	33.7
[OMIM]Cl	0.34	0.034	641.1	2.3·10 ⁻⁷	39	5216	4.8	-	4.9	-
[OMIM][Tf ₂ N]	0.12	0.036	212.6	2.3·10 ⁻⁷	39	4981	0.68	47.1	0.69	46.3

θ* - kąt zwilżania obliczony przy pomocy równania (31)

θ – kąt zwilżania obliczony przy pomocy równania Lucasa - Washburna (13)

Jako nośniki cieczy jonowych wykorzystano również cztery rodzaje membran polimerowych. Wszystkie one są hydrofilowe, więc dobrze zwilżane również przez cieczy jonowe. Z krążków polimerowych wycięto kwadraty o boku 10 mm.

Tabela 15. Właściwości cieczy wzorcowych

Ciecz	Napięcie powierzchniowe [N/m]	Lepkość [Pa*s]	Gęstość [kg/m ³]
Heksan	0.0179	0.00029	660
Toluen	0.0278	0.00055	870
Metanol	0.0221	0.00054	790

Tabela 16. Wyniki pomiarów zwilżania membran polimerowych metodą wzniesienia kapilarnego

Membrana	ciecz	Czas penetracji cieczy wzorcowej [s]	Czas penetracji cieczy badanej [s]	k	Cos θ	θ
PP	[EMIM][Tf2N]	4	212	25.3	0.478	61
PP	[EMIM][TfO]	4	213	36.9	0.374	46
PP	[BMIM][Tf2N]	4	376	35.1	0.681	68
PP	[BMIM][TfO]	4	505	86.0	0.681	47
PVDF	[EMIM][Tf2N]	5	471	38.2	0.406	66
PVDF	[EMIM][TfO]	5	707	55.7	0.332	67
PVDF	[BMIM][Tf2N]	5	799	53.0	0.802	71
PVDF	[BMIM][TfO]	5	809	129.7	0.802	37
PES	[EMIM][Tf2N]	2	367	38.2	0.208	78
PES	[EMIM][TfO]	2	297	55.7	0.239	66
PES	[BMIM][Tf2N]	2	444	53.0	0.489	76
PES	[BMIM][TfO]	2	530	129.7	0.489	61
Nylon	[EMIM][Tf2N]	4	209	31.5	0.602	53
Nylon	[EMIM][TfO]	4	247	45.8	0.492	42
Nylon	[BMIM][Tf2N]	4	354	43.6	0.977	60
Nylon	[BMIM][TfO]	4	437	106.7	0.977	12

Jako ciecze wzorcowe zastosowano heksan (dla membran PVDF oraz PES), toluen (Nylon) oraz metanol (PP). Ich właściwości przedstawiono w Tabeli 15. Zastosowano układ do pomiarów wzniesienia kapilarnego (Rysunek 24).

Wyniki pomiarów metodą wzniesienia kapilarnego przedstawiono w Tabeli 16.

Otrzymane wyniki są inne od oczekiwanych. Membrany zostały tak dobrane, aby były dobrze zwilżane przez hydrofilowe ciecze jonowe, więc kąty zwilżania powinny przyjmować niewielkie wartości. Jednak uzyskane wyniki nie potwierdzają dobrej ich zwilżalności. W trakcie pomiarów zaobserwowano również zjawisko pełzania cieczy po powierzchni wycinków polimerów, co na pewno miało wpływ na uzyskane wyniki. Otrzymany przyrost masy był sumą masy cieczy wchłoniętej przez pory oraz masy cieczy, która wznosiła się po powierzchni polimeru. W związku z tym postanowiono zmienić metodę pomiaru kąta zwilżania i zastosowano metodę siedzącej kropli.

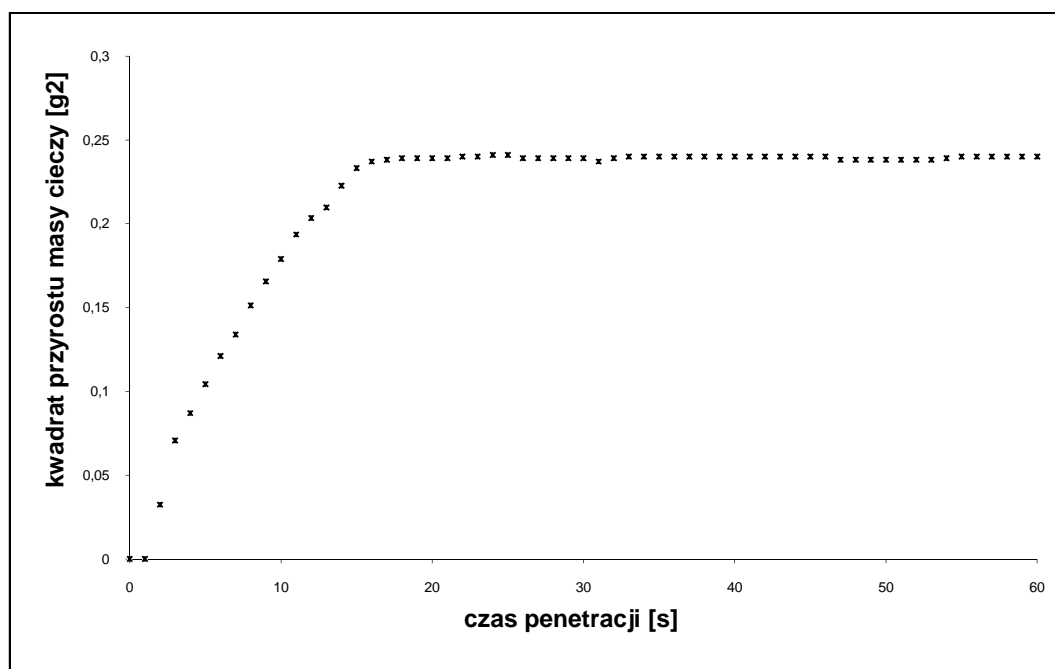
Otrzymano wyniki zgodne z oczekiwaniami – kąty zwilżania uzyskane tą metodą wahały się (w zależności od cieczy i nośnika) od 6.6 do 18.3 deg (Tabela 17) [96].

Tabela 17. Kąty zwilżania membran polimerowych otrzymane metodą siedzącej kropli [wg 96]

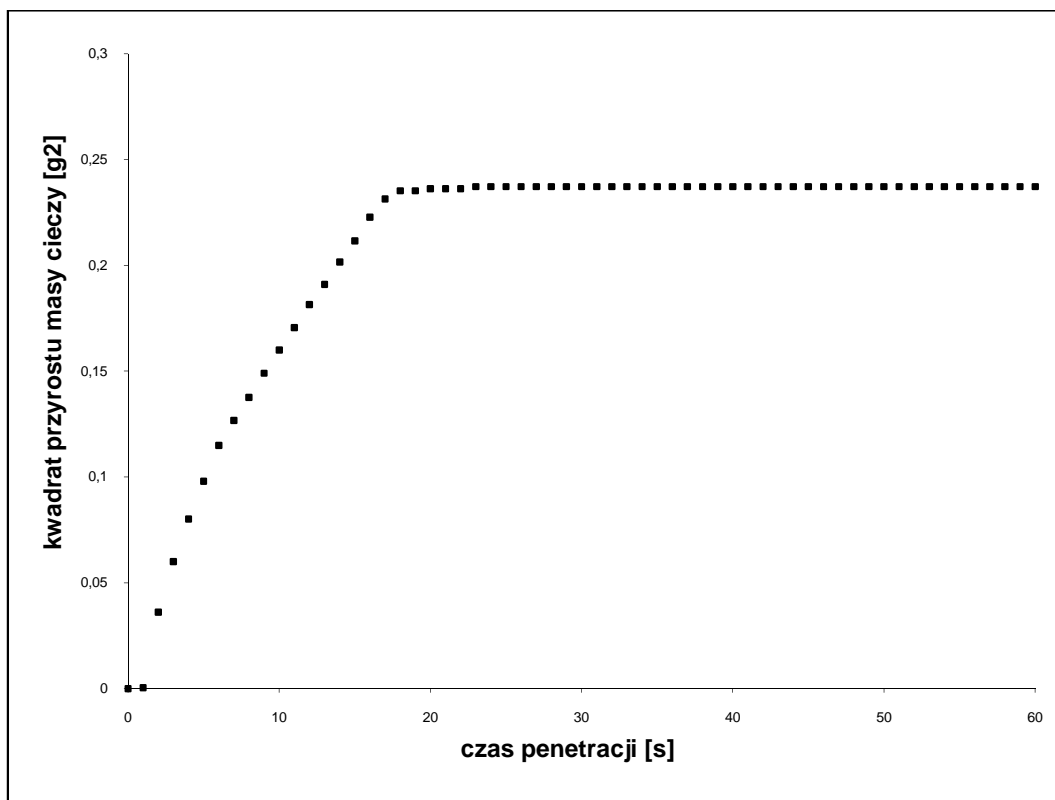
Membrana	Ciecz jonowa	Kąt zwilżania wstępujący θ_a [deg]	Kąt zwilżania zstępujący θ_r [deg]	Histereza $\theta_a - \theta_r$ [deg]
PP	[EMIM][Tf2N]	12.3	7.8	4.5
PP	[EMIM][TfO]	11.8	5.6	6.2
PP	[BMIM][Tf2N]	13.9	8.0	5.9
PP	[BMIM][TfO]	10.5	8.8	1.7
PVDF	[EMIM][Tf2N]	12.5	7.4	5.1
PVDF	[EMIM][TfO]	15.5	8.4	7.1
PVDF	[BMIM][Tf2N]	19.2	10.9	8.3
PVDF	[BMIM][TfO]	18.3	10.4	7.9
PES	[EMIM][Tf2N]	16.6	9.6	7.0
PES	[EMIM][TfO]	14.5	8.3	6.2
PES	[BMIM][Tf2N]	16.9	8.2	8.7
PES	[BMIM][TfO]	15.5	8.1	7.4
NYLON	[EMIM][Tf2N]	10.3	6.8	3.5
NYLON	[EMIM][TfO]	14.2	8.1	6.1
NYLON	[BMIM][Tf2N]	10.7	8.4	2.3
NYLON	[BMIM][TfO]	8.1	6.6	1.5

5.3. Ocena zwilżalności trzciny chińskiej (miskant olbrzymi, *Miscanthus Sinensis Giganteous*) przez węglowodory

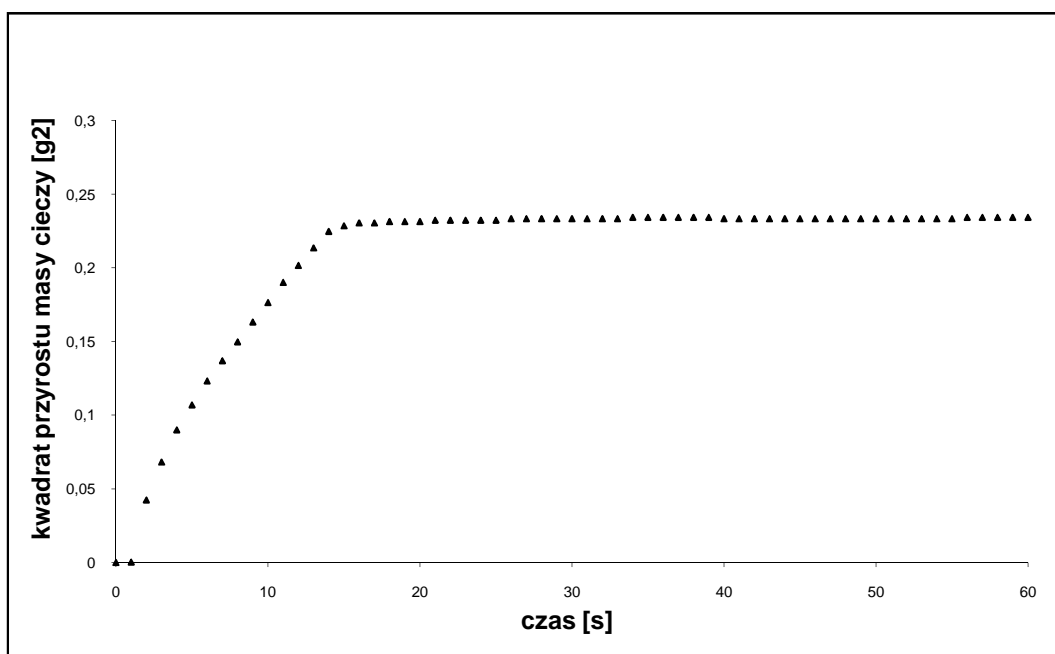
Opisana trzcina jest wykorzystywana nie tylko jako substancja energetyczna, ale również jako element strukturotwórczy przy kompostowaniu osadów nadmiernych pochodzących z oczyszczalni ścieków [97]. W celu określenia jej przydatności należało wykonać badania parametrów fizykochemicznych. Oznaczenie kąta zwilżania wykonano stosując metodę wzniesienia kapilarnego (Rysunki: 49 - 51). Za ciecz wzorcową użyto heptanu. Podobne badania były wcześniej wykonane dla wysuszonego osadu nadmiernego z osadu nadmiernego, dla którego heptan przyjęto jako ciecz wzorcową.



Rysunek 49. Zależność kwadratu przyrostu masy heptanu (cieczy wzorcowej) w trzcinie *Miscanthus* od czasu



Rysunek 50. Zależność kwadratu przyrostu masy oktanu w trzcinie *Miscanthus* od czasu



Rysunek 51. Zależność przyrostu kwadratu masy dekanu w trzcinie *Miscanthus* od czasu

Ciecze użyte w badaniach świetnie zwilżają słomę, czasy penetracji są krótkie (kilkanaście sekund) i łatwe do odczytania (wyraźny koniec procesu zwilżania próbki).

Wyznaczone czasy penetracji oraz kąty zwilżania dla oktanu i dekanu umieszczone zostały w Tabeli 18.

Tabela 18. Wyniki pomiarów właściwości powierzchniowych trzciny, masa próbki 0.224 g, wysokość wypełnienia 18 mm, w temperaturze 20°C [wg 97]

Ciecz	Czas penetracji [s]	Kąt zwilżania [deg]
Heptan	16	0
Oktan	18	40,1
Dekan	16	54,6

Uzyskane wyniki potwierdzają, że metoda wzniesienia kapilarnego może być z powodzeniem stosowana w układach o niestabilnej strukturze, takich jak sorbenty, których cząstki mogą pęcznieć pod wpływem badanej cieczy lub kruszyć się i tąpać.

5.4. Ocena zwilżalności i chłonności modyfikowanych proszków wapiennych pod kątem zastosowania ich jako środki przeciwwybuchowe w kopalniach oraz sorbenty olejów i cieczy ropopochodnych

Kąt zwilżania proszków wapiennych wyznaczono używając metody wzniesienia kapilarnego. Ciecz wzorcowa (taką, której kąt zwilżania jest równy zero dla danej substancji) wyznaczono przy pomocy metody flotacji powierzchniowej.

W Tabeli 19 przedstawione zostały wyniki pomiarów metodą flotacji powierzchniowej.

Na podstawie uzyskanych wyników za cieczce wzorcowe wybrane zostały:

- Izopropanol – dla próbek EE, EN i ST
- Alkohol benzyłowy – dla próbek BT i PS
- Chlorek metylenu – dla próbek SA

Tabela 89. Wyniki badań metodą flotacji powierzchniowej w temp. 20°C

Próbka	EE		EN		SA		BT		PS		ST		PH
	P	M	P	M	P	M	P	M	P	M	P	M	
Ciecz badana	Procentowy udział cząstek flotujących (pływających)												
Izopropanol	1	1	1	1	15	14	27	29	45	43	1	1	1
Chlorek etylenu	23	24	15	14	13	13	45	45	34	33	21	21	22
Chlorek metylenu	12	12	10	9	1	1	7	8	15	14	16	15	15
Alkohol benzylowy	7	8	6	6	15	14	1	1	1	1	22	23	21
Metanol	50	54	34	32	12	15	21	22	44	45	21	21	32
Etanol	45	45	30	31	15	15	19	18	35	35	46	46	34
Chloroform	13	16	43	42	34	32	18	18	13	12	43	45	32
Chlorek n-butyłu	35	38	46	46	23	23	54	53	13	14	12	11	18
Aceton	47	45	12	12	25	23	13	13	16	18	28	26	22

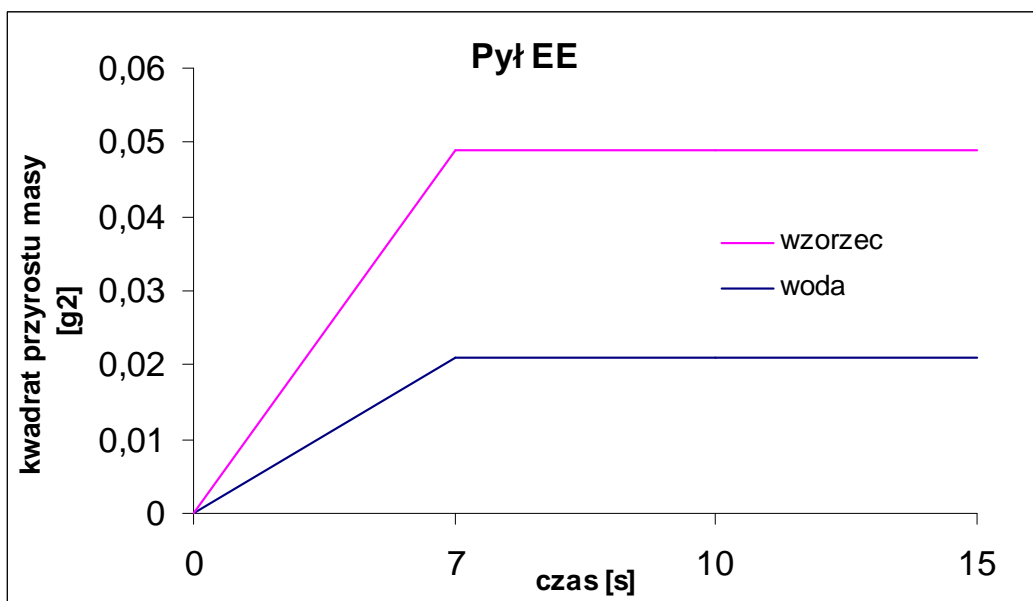
Gdzie P – frakcja grubsza – „pył”, M – frakcja drobna – „mączka”

Właściwości cieczy wzorcowych i wody przedstawiono w Tabeli 20.

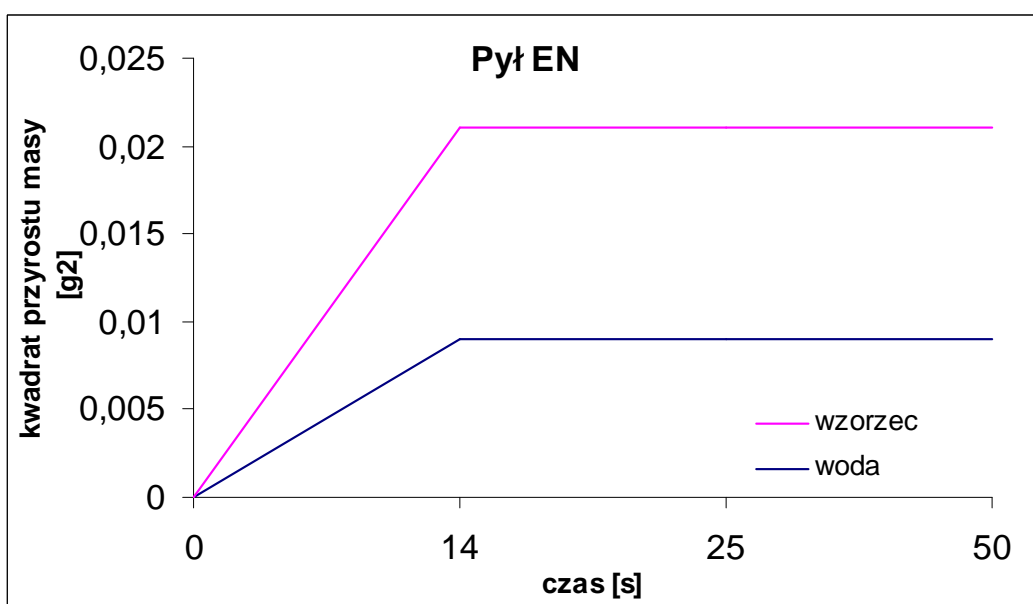
Tabela 20. Właściwości wody i cieczy wzorcowych użytych w badaniach, mierzone w temp. 20°C

ciecz	Gęstość [kg/m ³]	Lepkość [mPa·s]	Napięcie powierzchniowe [mJ/m ²]
woda	998	1	72,4
izopropanol	780	2,07	18,3
alkohol benzylowy	1024	5,04	39,0
chlorek metylenu	950	0,42	27,2

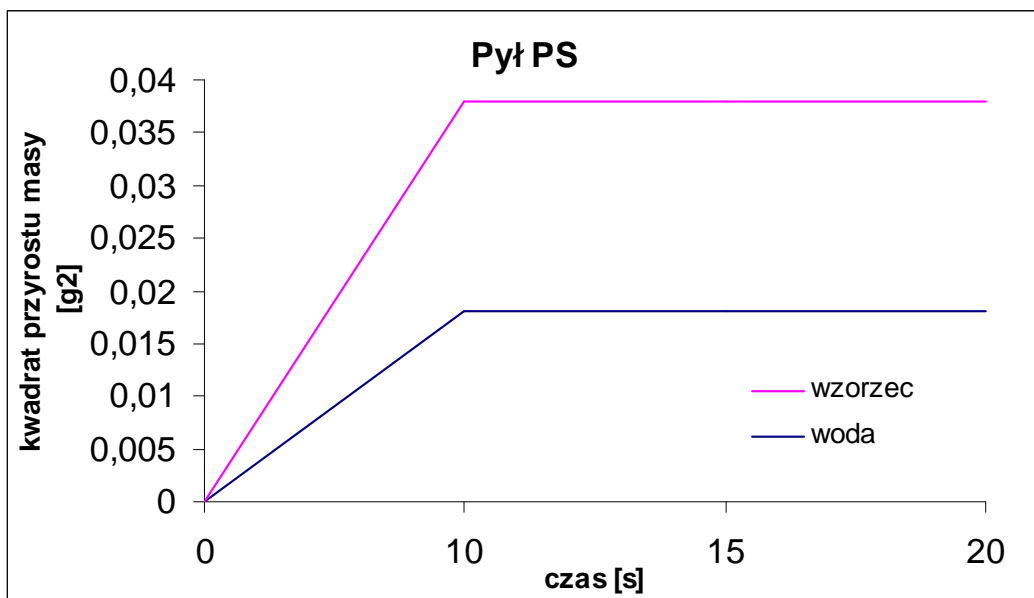
Wyniki pomiarów przedstawiono jako wykres zależności kwadratu przyrostu masy od czasu penetracji (Rysunek 52 – 64).



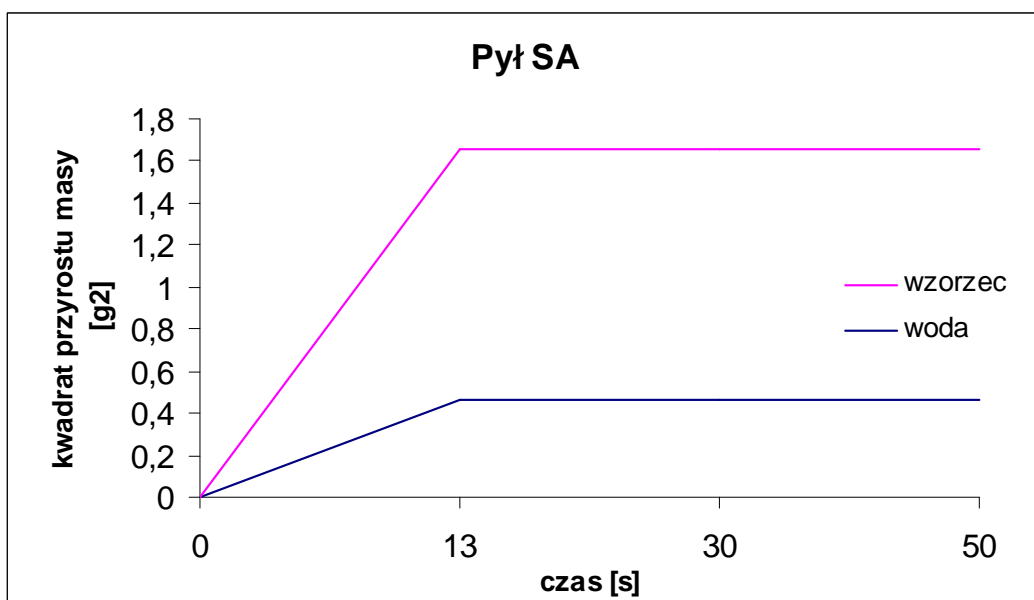
Rysunek 52. Zależność kwadratu przyrostu masy pyłu EE od czasu



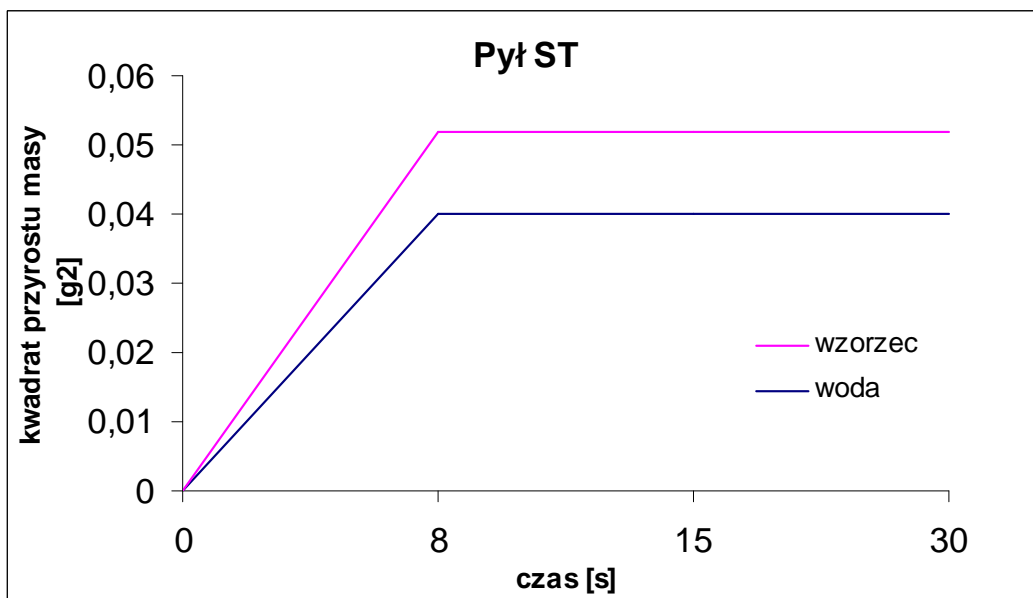
Rysunek 53. Zależność kwadratu przyrostu masy pyłu EN od czasu



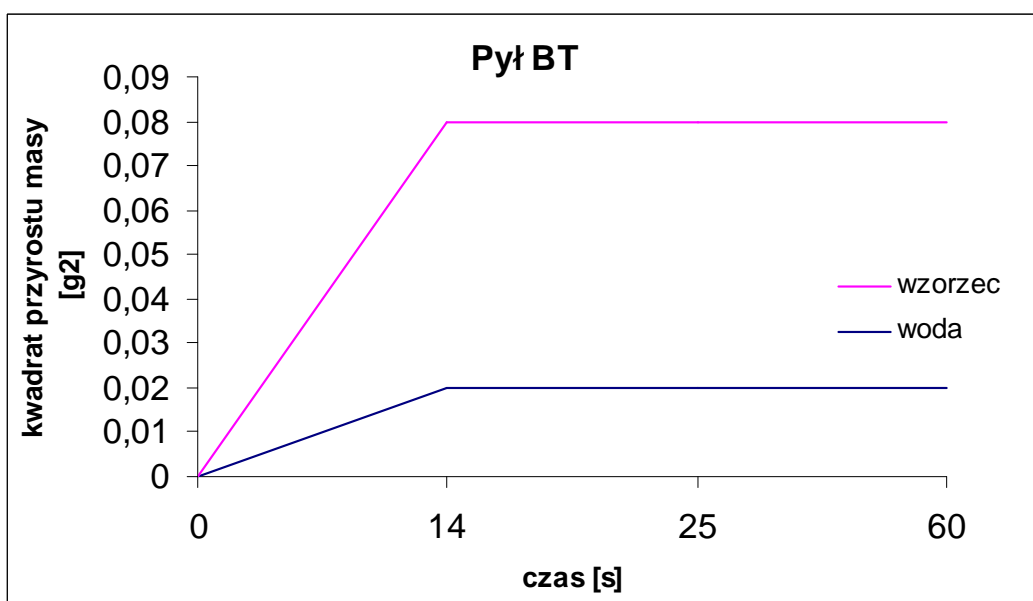
Rysunek 54. Zależność kwadratu przyrostu masy pyłu PS od czasu



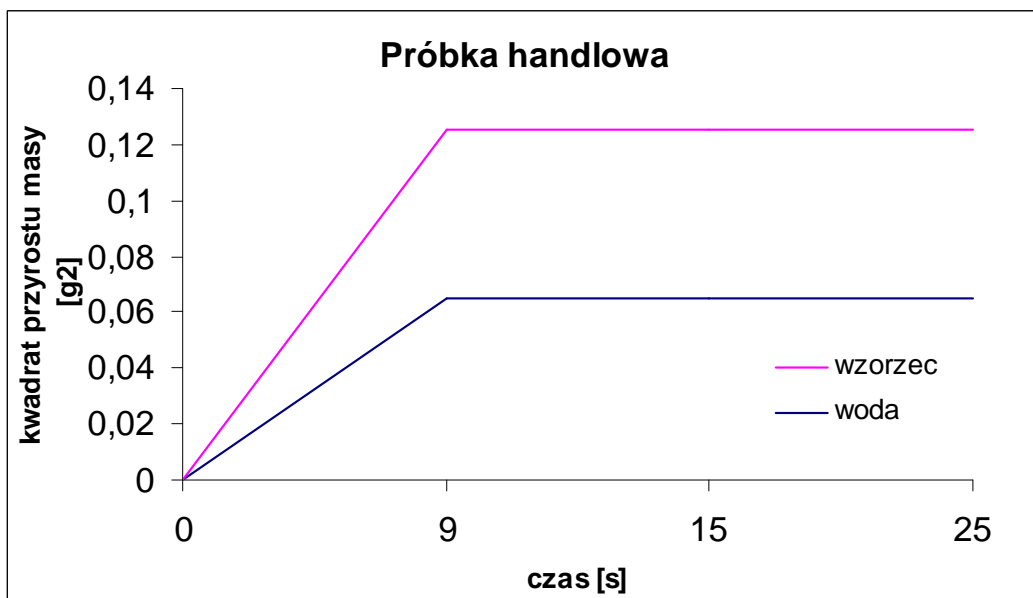
Rysunek 55. Zależność kwadratu przyrostu masy pyłu SA od czasu



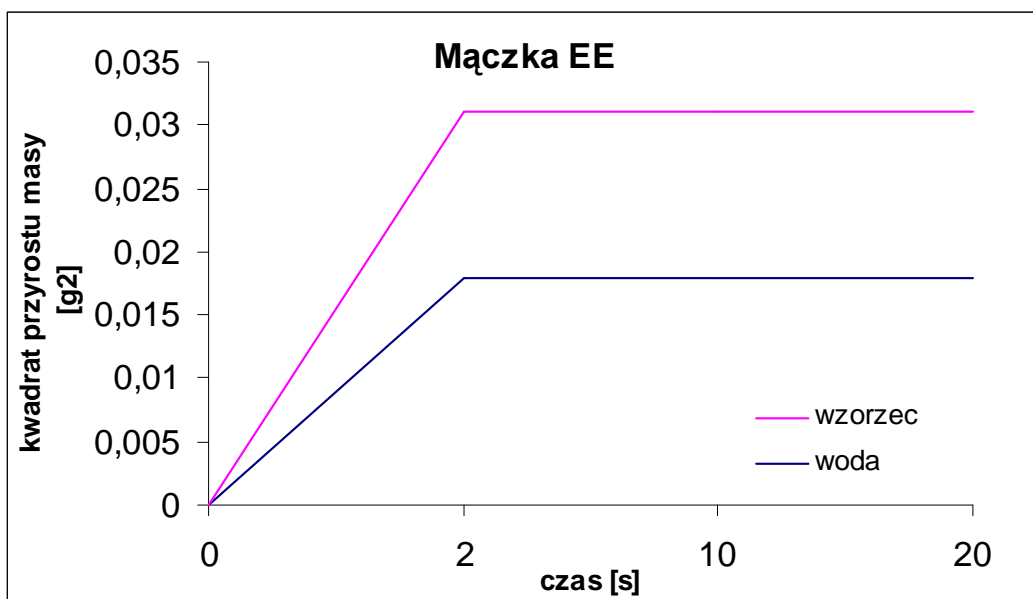
Rysunek 56. Zależność kwadratu przyrostu masy pyłu ST od czasu



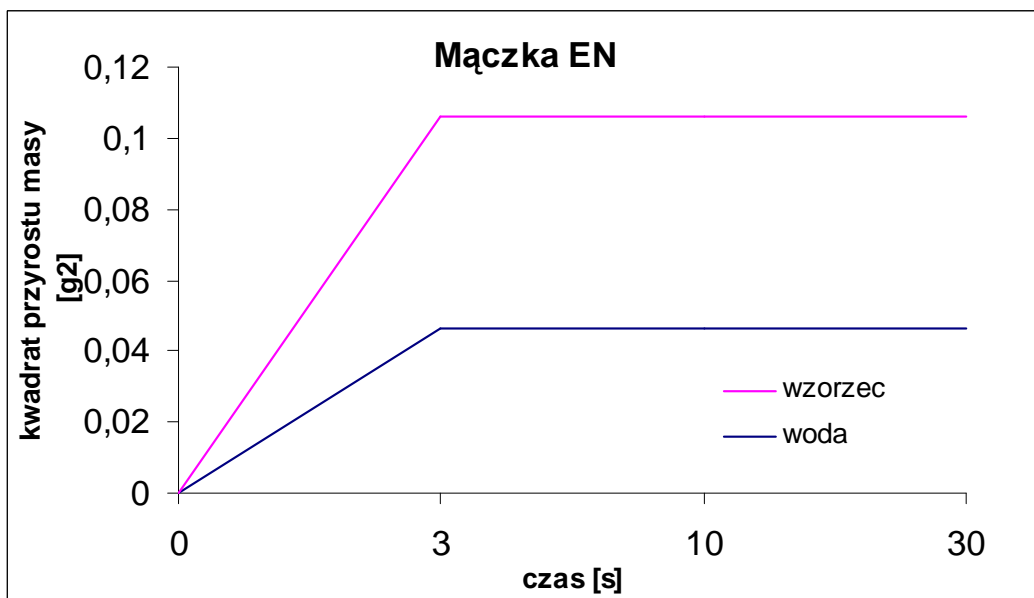
Rysunek 57. Zależność kwadratu przyrostu masy pyłu BT od czasu



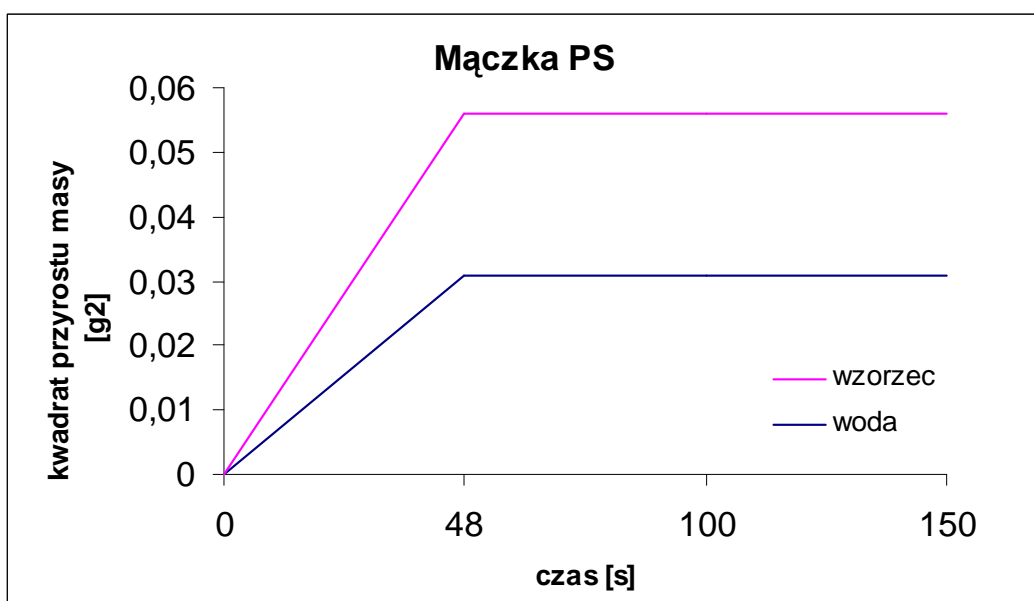
Rysunek 58. Zależność kwadratu przyrostu masy próbki handlowej od czasu



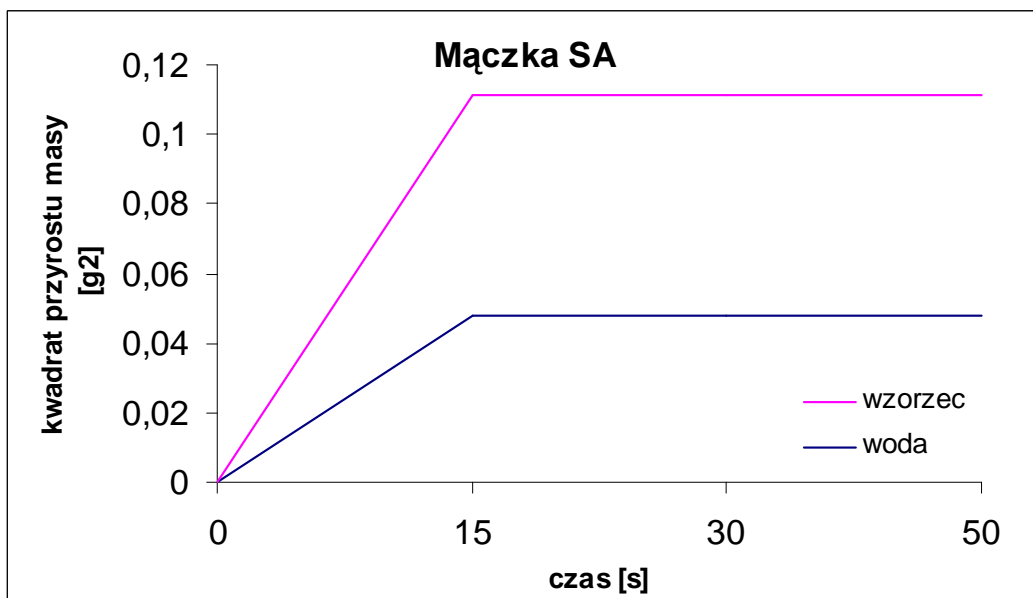
Rysunek 59. Zależność kwadratu przyrostu masy mączki EE od czasu



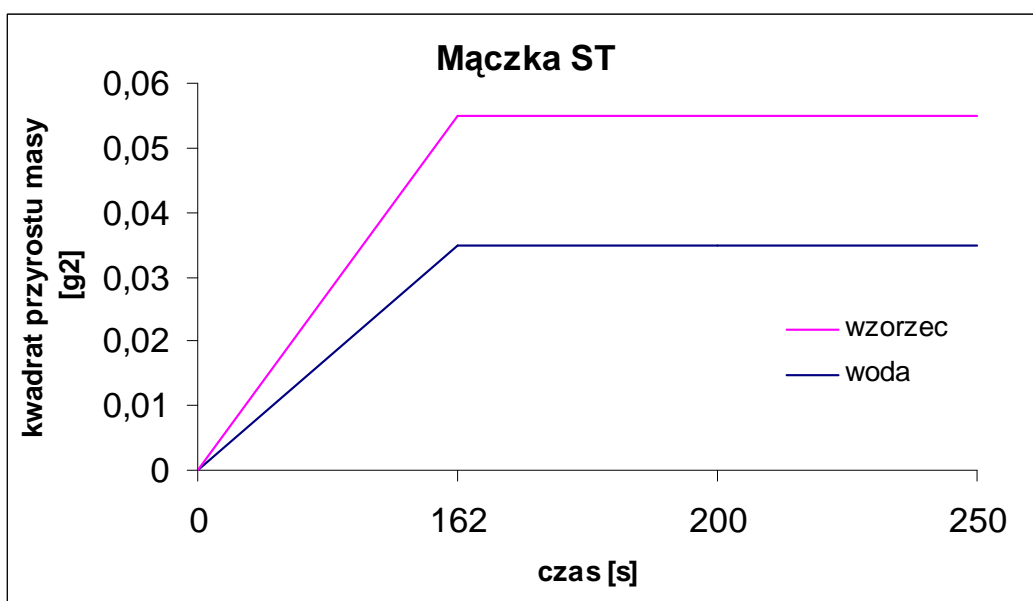
Rysunek 60. Zależność kwadratu przyrostu masy mączki EN od czasu



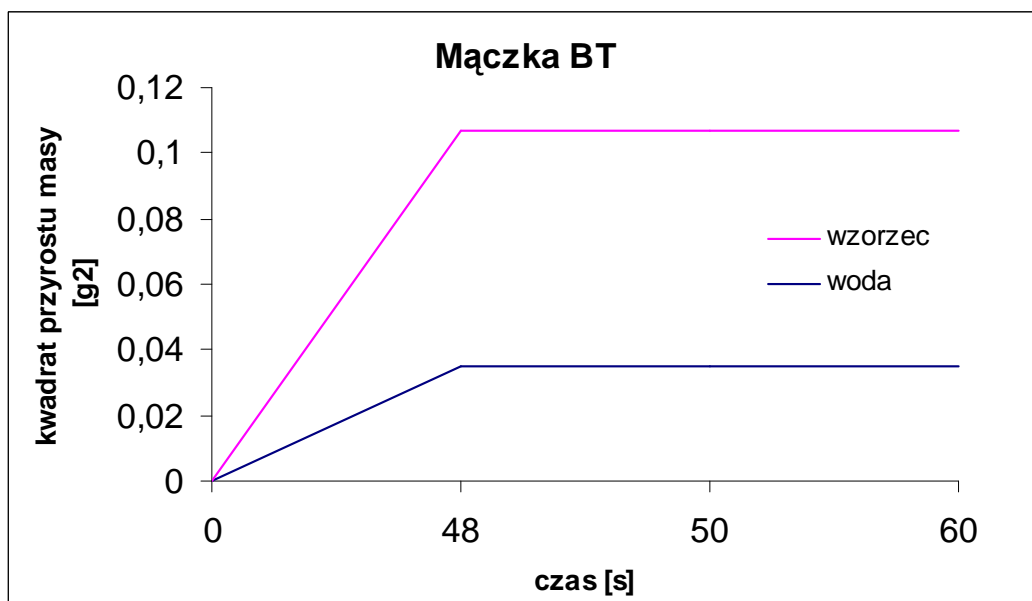
Rysunek 61. Zależność kwadratu przyrostu masy mączki PS od czasu



Rysunek 62. Zależność kwadratu przyrostu masy mączki SA od czasu



Rysunek 63. Zależność kwadratu przyrostu masy mączki ST od czasu



Rysunek 64. Zależność kwadratu przyrostu masy mączki BT od czasu

Wyniki pomiarów i obliczone kąty zwilżania przedstawiono w Tabeli 21.

Uzyskane podczas badań kąty zwilżania dla piasku jednoznacznie wskazują, że najslabsze właściwości hydrofobowe posiada materiał surowy. Wzrost wartości kąta dla materiału modyfikowanego parami kwasu stearynowego oraz roztworem kwasu stearynowego w eterze naftowym wskazują na uzyskanie wysokiego stopnia hydrofobizacji w przypadku tych sposobów modyfikacji. Kąt zwilżania wody oznaczony na pozostałych próbkach piasku (z wyjątkiem próbki modyfikowanej substancją bitumiczną) również wzrósł w stosunku do wartości oznaczonej dla piasku surowego. W przypadku materiału próbki BT uzyskano kąt taki sam jak dla próbki surowej co może być spowodowane faktem, że podczas tej modyfikacji dochodziło do sklejanie się ziaren piasku. Zjawisko to może mieć wpływ na otrzymywane wyniki bowiem mechanizm wznoszenia się cieczy w złożu materiału porowatego nie zależy wyłącznie od charakteru powierzchni ziaren ale również od porowatości złoża.

Otrzymane wyniki badań wskazują, że modyfikacja proszków wybranymi substancjami nie zwiększyła w znacznym stopniu ich hydrofobowości, gdyż uzyskane wyniki wskazują na niewiele większy kąt zwilżania niż w przypadku próbki surowej - niemodyfikowanej. Główną przyczyną jest fakt, że część cieczy organicznych wypłukuje modyfikatory z powierzchni ziarna (na powierzchni ziarna zachodzi najprawdopodobniej tylko adsorpcja fizyczna modykatorem), co może tłumaczyć zaobserwowany niewielki wzrost hydrofobowości. W przypadku badań próbki BT (próbka jest koloru ciemnobordowego) metodą flotacji powierzchniowej, zaobserwowano zabarwienie

niektórych cieczy organicznych (m. in. acetonu, metanolu, chlorku metylenu, chloroformu). W przypadku innych próbek nie można było stwierdzić, czy substancja modyfikująca jest wyłukiwana, ponieważ modyfikator nie zmienia koloru próbki (próbki modyfikowane mają kolor próbki surowej).

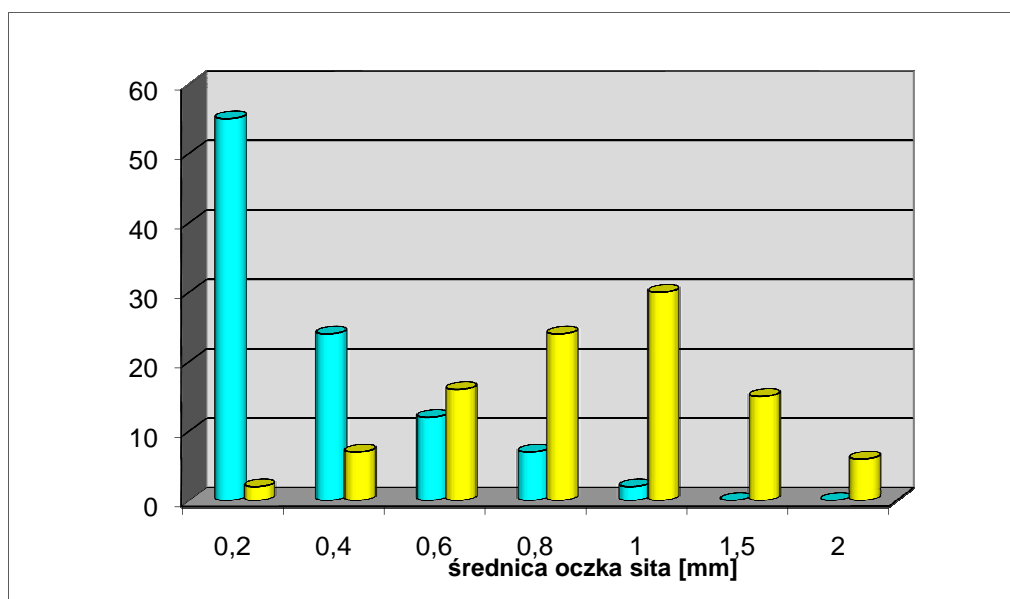
Tabela 21. Odczytane wyniki pomiarów i wyliczone kąty zwilżania dla próbek w temp. 20°C

próbka	Czas penetracji Woda/wzorzec [s]	K	Cos Θ	Θ [rad]	Θ [°]
Pył PS	7/10	0,107	0,153	1,417	81,2
Pył EE	6/7	0,122	0,142	1,428	81,8
Pył EN	325/14	0,122	0,005	1,566	89,7
Pył BT	57/14	0,107	0,026	1,545	88,5
Pył SA	124/13	0,896	0,094	1,477	84,4
Pył ST	68/8	0,122	0,014	1,556	89,2
Mączka PS	186/48	0,107	0,028	1,543	88,4
Mączka EE	59/2	0,122	0,004	1,567	89,8
Mączka EN	33/3	0,122	0,011	1,559	89,3
Mączka BT	33/48	0,107	0,156	1,414	81,0
Mączka SA	87/15	0,896	0,154	1,415	81,1
Mączka ST	245/162	0,122	0,081	1,490	85,4
Próbka PH	20/9	0,122	0,055	1,516	86,9

5.5. Zwilżalność fotokatalizatorów jako parametr niezbędny do określenia ich przydatności w reakcjach fotodegradacji zanieczyszczeń w ściekach oraz reakcjach fotokatalizy

W badaniach użyto ditlenek tytanu osadzony na ekspandowanym perlicie otrzymanym w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej. Tego rodzaju zastosowanie ma wiele zalet. Fotokatalizator w tej postaci bardzo łatwo jest wprowadzić do środowiska reakcji, a po skończonym procesie – usunąć i zregenerować. Perlit ekspandowany ma bardzo rozwiniętą powierzchnię, jest obojętny chemicznie i tworzy trwałe wiązanie z dwutlenkiem tytanu. W badaniach użyto dwie

frakcje perlitu ekspandowanego: pyłu i proszku. Rozkład procentowy wielkości cząstek przedstawiono na Rysunku 65. We frakcji „pył” 55% stanowią ziarna o wielkości cząstek poniżej 0.2 mm, 24% stanowią ziarna o wielkości 0.2 – 0.4 mm, 12% - 0.4 – 0.6 mm, 7% ziarna o wielkości 0.6 – 0.8 mm, 2% - ziarna o wielkości 0.8 - 1 mm. Frakcję „proszek” tworzą większe ziarna: 2% - ziarna poniżej 0.2 mm, 7% - ziarna z przedziału 0.2 – 0.4 mm, 16% - 0.4 – 0.6 mm, 24% - 0.6 – 0.8 mm, 30% - 0.8 – 1 mm, 15% - 1 – 1.5 mm, 6% - 1.5 – 2 mm.



Rysunek 65. Rozkład procentowy wielkości cząstek perlitu ekspandowanego: niebieski - frakcja "pył", żółty - frakcja "proszek"

Ekspandowany perlit był zmodyfikowany dwutlenkiem tytanu w ilości: 5, 10 i 15% masowych.

Oznaczono chłonność gotowego perlitu trzema metodami: wzniesienia kapilarnego, metodą statyczną i dynamiczną. Wyniki pomiarów przedstawiono w Tabeli 22.

Chłonność teoretyczna została obliczona wg wzoru (52) [98].

$$C = \frac{D_s - D_p}{D_s \times D_p} \times D_o \quad (52)$$

Gdzie:

D_s – gęstość sorbentu ($D_s = 0,9 - 2,5 \text{ g/cm}^3$)

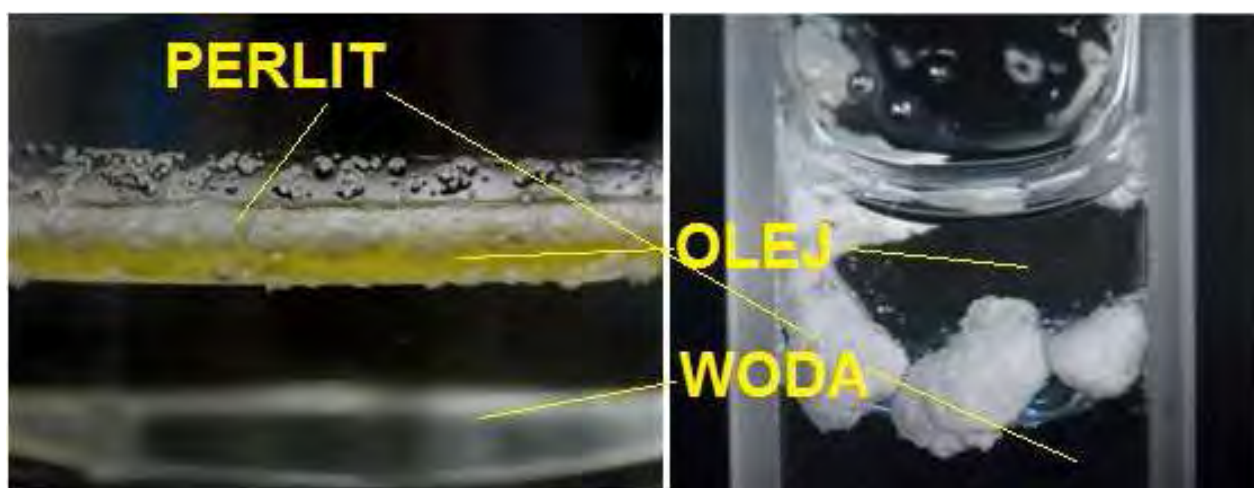
D_o – gęstość oleju ($D_o = 0,7 - 0,95 \text{ g/cm}^3$)

D_p – gęstość nasypowa sorbentu ($D_p = 0,01 - 0,3 \text{ g/cm}^3$)

Tabela 22. Chłonność modyfikowanego perlitu

próbka	Chłonność teoretyczna [g/g]	Chłonność wyznaczona metodą wzniesienia kapilarnego [g/g]	Chłonność wyznaczona metodą statyczną [g/g]	Chłonność wyznaczona metodą dynamiczną [g/g]
Pył surowy	5,81	8,5	8,99	9,15
Proszek surowy	5,49	6,48	6,69	8,74
Pył 5%	5,74	6,89	9,04	9,26
Proszek 5%	5,49	7,1	7,85	9,62
Pył 10%	5,69	7,52	7,89	8,69
Proszek 10%	5,47	8,56	9,57	10,75
Pył 15%	5,92	10,48	11,7	12,82
proszek 15%	5,43	9,79	10,43	11,35

Z powyższej Tabeli wynika, że perlit ma dużo większe właściwości chłonne niż wynikałoby to z obliczeń chłonności teoretycznej (Równanie 52). Na zwiększenie chłonności miała również wpływ modyfikacja powierzchni perlitu dwutlenkiem tytanu.



Rysunek 66. Zachowanie się cząstek perlitu ekspandowanego na powierzchni układu olej - woda

Zachowanie się cząstek sorbentu na powierzchni układu olej – woda pokazuje Rysunek 66. Jak widać, perlit utrzymuje się albo na powierzchni oleju, albo między fazą olejową i wodną, niewielki procent materiału uległ zatonięciu (ok. 04%). Rysunek 67 przedstawia ekspandowany perlit na powierzchni układu olej – woda, widziany z góry.

Cząstki perlitu nie rozpraszają się, tylko unoszą na powierzchni cieczy tworząc skupiska (aglomeraty).



Rysunek 67. Ekspandowany perlit na powierzchni układu olej - woda

6. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzono pomiary zwilżalności zarówno na układzie modelowym – mikrokulkach szklanych, jak i na różnorodnych układach rzeczywistych – katalizatorach, wypełnieniach, sorbentach, niezależnie od stabilności ich struktury, czy oddziaływań z cieczą badaną.

Jednym z takich układów są nośniki ciekłych membran. Ze względu na ich odporność i stabilność struktury (nie pęcznieją pod wpływem mediów, są obojętne chemicznie i fizycznie) wraca się do wykorzystania nośników ceramicznych, np. spieków szklanych. Takie materiały wymagają oceny pod względem zwilżalności przez ciekłą membranę. W pracy zastosowano spieki szklane wykonane ze stłuczki szklanej (większa powierzchnia oraz możliwość recyklingu odpadów szklanych), a nie z granulowanego szkła. Do oceny zwilżalności zastosowano metodę wzniesienia kapilarnego. Dla porównania przeprowadzono również pomiary zwilżalności różnorodnych membran polimerowych. Należało sprawdzić, czy metoda wzniesienia kapilarnego może służyć do predykcji stabilności zaawansowanej membrany ciekłej w nośniku. Jako ciekłe membrany wykorzystano ciecze jonowe.

Wyniki otrzymane dla obu rodzajów nośników są inne od oczekiwanych. Mimo widocznej dobrej zwilżalności (ciecze jonowe szybko wnikały w strukturę materiałów), obliczone kąty zwilżania tego nie potwierdzają. W przypadku niektórych cieczy ([OMIM]Cl oraz [HMIM][PF₆]) nie można było obliczyć kąta zwilżania. Kąty zwilżania membran polimerowych różnią się dość znacznie od siebie i nie wskazywały na dobrą zwilżalność. W przypadku spieków szklanych możliwą przyczyną była niejednorodna struktura dla poszczególnych próbek, duże różnice w rozmiarach porów i występowanie porów zamkniętych. W przypadku nośników polimerowych zaobserwowano pełzanie cieczy po powierzchni membrany – widać było wyraźnie warstwę cieczy na powierzchni. Zjawisko to zafałszowało otrzymane wyniki – przyrost masy cieczy był sumą mas cieczy wnikałej w pory membrany oraz cieczy znajdującej się na powierzchni próbki. Dopiero pomiary metodą siedzącej kropli dały spodziewane wartości kąta zwilżania – od około 6.6 do 18 deg.

Kolejnym układem wykorzystanym w pracy jest trzcina *Miscanthus* – popularna roślina energetyczna, wykorzystywana również jako sorbent naturalny. Trzcina jest układem porowatym, którego elementy nie zachowują sztywnej struktury (w przeciwieństwie do cząstek szkła), fragmenty mogą pęcznieć pod wpływem wody (lub innej cieczy), łamać się i kruszyć. Wykorzystując taki układ jako sorbent, należy również znać jego właściwości powierzchniowe, zdolność do chłonięcia określonego

rodzaju cieczy, dlatego w tym wypadku również zastosowano metodę wzniesienia kapilarnego. Ponadto sprawdzono, czy wspomniana wyżej metoda ma zastosowanie w tego typu układach, czy nadaje się do wykorzystania jedynie w układach o stabilnej i sztywnej strukturze.

Pomiar wzniesienia kapilarnego przebiegał szybko, bez zakłóceń, a otrzymane kąty zwilżania potwierdziły, że metoda wzniesienia kapilarnego może być z powodzeniem stosowana w układach o niestabilnej strukturze, takich jak sorbenty, których cząstki mogą pęcznieć pod wpływem badanej cieczy lub kruszyć się i łamać.

Kolejnym układem aplikacyjnym są proszki wapienne, od wielu lat stosowane jako zabezpieczenie przed wybuchem pyłu węglowego w kopalniach. Ze względu na dość duży rozkład wielkości ziaren, a więc zmienne upakowanie przestrzenne, a jednocześnie niewielki rozmiar cząstek, jest to układ trudny do oceny zwilżalności. W badaniach zastosowano proszki wapienne surowe i modyfikowane substancjami stosowanymi w budownictwie. Celem badań było określenie przydatności metody wzniesienia kapilarnego, jako metody oceny zwilżalności takich proszków wodą, oraz określenie możliwości wykorzystania zmielonych odpadów budowlanych jako substytutu środków przeciwwybuchowych produkowanych na bazie czystej, zmielonej skały wapiennej.

Uzyskane podczas badań kąty zwilżania dla piasku jednoznacznie wskazują, że najłabsze właściwości hydrofobowe posiada materiał surowy. Wzrost wartości kąta dla materiału modyfikowanego parami kwasu stearynowego oraz roztworem kwasu stearynowego w eterze naftowym wskazują na uzyskanie wysokiego stopnia hydrofobizacji w przypadku tych sposobów modyfikacji. Kąt zwilżania wody oznaczony na pozostałych próbkach piasku (z wyjątkiem próbki modyfikowanej substancją bitumiczną) również wzrósł w stosunku do wartości oznaczonej dla piasku surowego. W przypadku materiału próbki bitum uzyskano kąt taki sam jak dla próbki surowej co może być spowodowane faktem, że podczas tej modyfikacji dochodziło do sklejanie się ziaren piasku. Fakt ten może mieć wpływ na otrzymywane wyniki bowiem mechanizm wznoszenia się cieczy w złożu materiału porowatego nie zależy wyłącznie od charakteru powierzchni ziaren ale również od porowatości złoża.

Otrzymane wyniki badań wskazują, że modyfikacja proszków wybranymi substancjami nie zwiększyła w znacznym stopniu ich hydrofobowości, gdyż uzyskane wyniki wskazują na niewiele większy kąt zwilżania niż w przypadku próbki surowej - niemodyfikowanej. Główną przyczyną jest fakt, że część cieczy organicznych wypłukuje modyfikatory z powierzchni ziarna (na powierzchni ziarna zachodzi najprawdopodobniej

tylko adsorpcja fizyczna modyfikatorem), co może tłumaczyć zaobserwowany niewielki wzrost hydrofobowości. W przypadku badań próbki BT (próbka jest koloru ciemnobordowego) metodą flotacji powierzchniowej, zaobserwowano zabarwienie niektórych cieczy organicznych (m.in. acetonu, metanolu, chlorku metylenu, chloroformu). W przypadku innych próbek nie można było stwierdzić, czy substancja modyfikująca jest wypłukiwana, ponieważ modyfikator nie zmienia koloru próbki (próbki modyfikowane mają kolor próbki surowej).

W przemyśle pojawiają się nowe materiały, niektóre z nich mają właściwości fotokatalityczne, są to np. sorbenty, które charakteryzują się anizotropowością powierzchni, struktury. Do takich układów, wykorzystanych w niniejszej pracy, zaliczany jest ekspandowany perlit, zmodyfikowany powierzchniowo ditlenkiem tytanu (TiO_2). Ekspandowany perlit jest bardzo dobrym sorbentem zarówno wody, jak i substancji oleistych. Ditlenek tytanu wprowadzony na jego powierzchnię, miałby pełnić funkcję fotokatalityczną – degradującą zaadsorbowane na jego powierzchni zanieczyszczenia, np. olejów.

Przeprowadzono badania chłonności otrzymanych próbek trzema metodami: wzniesienia kapilarnego, w warunkach statycznych i dynamicznych. W przypadku metody wzniesienia kapilarnego cieczą użytą był olej napędowy, natomiast w doświadczeniach w warunkach statycznych i dynamicznych – układ olej napędowy na wodzie.

Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują na zwiększenie chłonności próbek, w stosunku do chłonności teoretycznej, obliczonej wg równania (52), opierającej się na gęstościach oleju i sorbentu. Na zwiększenie chłonności wpływ miała również modyfikacja perlitu dwutlenkiem tytanu.

Eksperyment miał na celu symulację rzeczywistych rozlewów olejowych na powierzchni zbiorników wodnych. Metoda wzniesienia kapilarnego posłużyła do porównania ilości wchłoniętej wody - w przypadku dwóch pozostałych metod do struktury perlitu wnikała również woda. Z wyników łatwo wyliczyć, że perlit chłonie głównie olej, woda wnika do struktury cząstki stanowi około 6 – 10 % masy wchłoniętej cieczy.

Metoda wzniesienia kapilarnego użyta w badaniach posiada wiele zalet, m.in. nie wymaga skomplikowanej aparatury, jest szybka, a błędy pomiaru są minimalizowane przy zmianie warunków pracy (np. temperatury) – właściwości badanych cieczy zmieniają się proporcjonalnie do zmian parametrów stanu. Wadą tej metody jest natomiast konieczność wyboru cieczy referencyjnej – idealnie zwilżającej,

co jest dość kłopotliwe. Po raz pierwszy zastosowano metodę flotacji powierzchniowej jako metodę wyboru cieczy wzorcowej. Zaletą tego rozwiązania jest zmniejszenie masy próbki substancji porowatej użytej do badania oraz ilości badanej cieczy, skrócenie czasu trwania pomiaru i brak konieczności wykonywania obliczeń.

Po raz pierwszy scharakteryzowano układy porowate mające praktyczne zastosowanie – spieki szklane, membrany polimerowe, trzcinę *Miscathus*, modyfikowane proszki wapienne, fotokatalizatory osadzone na perlicie ekspandowanym.

7. Literatura

- [1] Scheidegger A. E., *The Physics of flow through porous media*, third edition, University of Toronto Press, Toronto (1974).
- [2] Collins R. E., *Flow of fluid through porous materials*, The Petroleum Publishing Company, Tulsa (1976).
- [3] Van Brakel J., *Space models for transport phenomena in porous media. Theory and evaluation with special emphasis on capillary liquid transport*, Powder Technol., 11 205 – 236 (1975).
- [4] Dullien F. A. L., Batra V. K., *Determination of structure of porous media, in: Flow through porous media*, American Chemical Society, Washington (1970).
- [5] Carman P. C., *Fluid flow through granular beds*, Trans. Inst. Chem. Engrs., **15** (1937) 150 – 166.
- [6] Fatt I. *The network model of porous media I. Capillary pressure characteristics*. Trans AIME **207** (1956) 144 – 159.
- [7] Fatt I. *The network model of porous media II. Dynamic properties of a single size tube network*. Trans AIME **207** (1956) 160 – 163.
- [8] Fatt I. *The network model of porous media III. Dynamic properties of networks with tube radius distribution*. Trans AIME **207** (1956) 164 – 181.
- [9] Fatt I., *Pore structure of sintered glass from diffusion and resistance measurements*, J. Phys. Chem., **63** (1959) 751 – 752.
- [10] Goodknight R. C., Klikoff W. A., Fatt I., *Non-steady-state fluid flow and diffusion in porous media containing dead-end pore volume*, J. Phys. Chem., **64** (1960) 1162 – 1168.
- [11] Goodknight R. C , Fatt I., J. *The diffusion time-lag in porous media with dead-end pore volume*, J. Phys. Chem., **65** (1961) 1709 – 1712.
- [12] Zhithikov Yu. Z., Mozhegov N. A., Matrosova Yu. N., *Determining the porosity of concrete*, *Physicochemical Measurement*, 45, 3, (2002) 305 - 310
- [13] Can M., Etemoglu A. B., *Porosity measurement of stainless steel filters produced by electrical discharge technique*, www.filtsep.com, (2004)
- [14] Can M. *Thermomechanical Behaviour Of Metal Powders Under High Voltage Electrical Discharge*, PhD Thesis, UMIST, UK, 1985.

- [15] Matko Matko V., *Porosity determination by using two stochastic signals*, Sensors and Actuators A 112 (2004) 320–327
- [16] W.W. Chen, B. Dunn, *Characterization of pore size distribution by infrared scattering*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2086
- [17] J. Fredrich, B. Menendez, T. Wong, *Imaging the pore structure of geomaterials*, Science 268 (1995) 276
- [18] H. Franz, *Herstellung von Drucksensoren*, Feinwerktechnik Messtechnik 95 (3) (1987) 145–151
- [19] Van degrift C.T. Van Degrift, *Modeling of tunnel diode oscillators*, Rev. Sci Instrum. 52 (5) (1981) 712–723
- [20] V. Matko, J. Koprivnikar, *Quartz sensor for water absorption measurement in glass-fiber resins*, IEEE Trans. Instrum. Meas. 47 (5) (1998) 1159–1162
- [21] Lin C.L., Miller J.D., *3D characterization and analysis of particle shape using X-ray microtomography (XMT)*, Powder Technology 154 (2005) 61 – 69
- [22] Lin C.L., Miller J.D., *Network analysis of filter cake pore structure by high resolution X-ray microtomography*, Chemical Engineering Journal 77 (2000) 79–86
- [23] Galaup S., Liu Y., Cerepi A., *New integrated 2D–3D physical method to evaluate the porosity and microstructure of carbonate and dolomite porous system*, Microporous and Mesoporous Materials 154 (2012) 175–186
- [24] Kuva J., Siitari-Kauppi M., Lindberg A., Aaltonen I., Turpeinen T., Myllys M., Timonen J., *Microstructure, porosity and mineralogy around fractures in Olkiluoto bedrock*, Engineering Geology 139–140 (2012) 28–37
- [25] H. Franz, *Herstellung von Drucksensoren*, Feinwerktechnik Messtechnik 95 (3) (1987) 145–151
- [26] Fripiat, *Porosity and Adsorption Isotherms*, Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Wiley, 1989, p. 28
- [27] PN-EN 1015-18:2003 *Metody badań zapraw do murów -- Część 18: Określenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy*
- [28] PN-EN 772-11:2011 *Metody badań elementów murowych -- Część 11: Określenie absorpcji wody elementów murowych z betonu kruszywowego, kamienia sztucznego i kamienia naturalnego spowodowanej podciąganiem*

kapilarnym oraz początkowej absorpcji wody elementów murowych ceramicznych

- [29] PN-C-89084:1993 *Tworzywa sztuczne sztywne porowate -- Oznaczanie chłonności wody*
- [30] Zheng Y.-P., Wang H. – N., F. Kang Y., Wang L. – N., Inagaki M., *Sorption capacity of exfoliated graphite for oils-sorption in and among worm-like particles* Carbon 42 (2004) 2603–2607
- [31] Inagaki M., Kawahara A., Nishi Y., Iwashita N., *Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts*, Carbon 40 (2002) 1487–1492
- [32] Nishi Y., Iwashita N., Sawada Y., Inagaki M., *Sorption kinetics of heavy oil into porous carbons*, Water Research 36 (2002) 5029–5036
- [33] Rajaković-Ognjanović V. , Aleksić G., Rajaković Lj., *Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials*, Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 558–56325]
- [34] Washburn E. W., *The dynamics of capillary flow*, Phys. Rev., 17 (1921) 273 – 283.
- [35] Siebold A., Walliser A., Nardin M., Oppliger M., Schultz J., *Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface*, J. Colloid Interface Sci., 186 60 – 70 (1997).
- [36] Szekely J., Neumann A. W., Chuang Y. K., *The rate of capillary penetration and the applicability of the Washburn equation*, J. Colloid Interface Sci., 35 273 – 278 (1971).
- [37] Bonsanquet C. H., *On the flow of liquids into capillary tubes*, Philos. Mag., Series 6, 45 525 – 531 (1923).
- [38] Hamraoui A., Nylander T., *Analytical approach for the Lucas-Washburn equation*, J. Colloid Interface Sci., 250 415 – 421 (2002).
- [39] T. Dang-Vu, *Charakterystyka układu porowatego metodą wzniesienia kapilarnego za pomocą równania Washburn'a*, praca doktorska, Gdańsk (2005).
- [40] Young T., *An essay on the cohesion of fluids*, Philos. Trans. R. Soc. London, 95 65 – 87 (1805).
- [41] Xu Z., Masliyah J. H., *Contact angle measurement on oxide and related surfaces*, in: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Hubbard A. (ed.), Marcel Dekker, New York 1228 – 1241 (2002).

- [42] Popovich L. L., Feke D. L., Manas-Zloczower I., *Influence of physical and interfacial characteristics on the wetting and spreading of fluid on powders*, Powder Technol., 104 68 – 74 (1999).
- [43] Adam N. K., Jessop G., *Angles of contact and polarity of solid surface*, J. Chem. Soc., 127 1863 – 1868 (1925).
- [44] Hayes R. A., Robinson A. C., Ralston J., *A Wilhelmy technique for the rapid assessment of solid wetting dynamics*, Langmuir, 10 2850 – 2852 (1994).
- [45] Perry R. H., Green D. W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, USA (1997).
- [46] Chwastiak S., *A wicking method for measuring wetting properties of carbon yarns*, J. Colloid Interface Sci., 42 298 – 309 (1973).
- [47] Kvitek L., Pikal P., Kovarikova L., Hrbac J., *The study of the wettability of powder inorganic pigments based on dynamic contact angle measurement using Wilhelmy method*, Chemica, 41 27 – 35 (2002).
- [48] Kossen N. W. F., Heertjes P. M., *The determination of the contact angle for system with a powder*, Chem. Eng. Sci., 20 (1965), 593 – 599. Heertjes P. M., Kossen N. W. F., *Measuring the contact angles of powder-liquid systems*, Powder Technol., 1 33 – 42 (1967).
- [49] D.W. Fuerstenau, J. Diao, M.C. Williams, *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation. 1. Experimental investigation*, Colloid and Surfaces, 60, 127-144 (1991).
- [50] Subrahmanyam T. V., Prestidge C. A., Ralston J., *Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles*, Miner. Eng., 9 727 – 741 (1996).
- [51] Bartell F. E., Whitney C. E., *Adhesion tension. III*, J. Phys. Chem. 36 (1932) 3115 – 3126.
- [52] Bartell F. E., Walton C. W. Jr., *Alteration of the surface properties of stibnite as revealed by adhesion tension studies*, J. Phys. Chem., 38 503 – 511 (1934).
- [53] Studebaker M. L., Snow C. W., *The influence of ultimate composition upon the wettability of carbon blacks*, Wettability of Carbon Blacks, 59 973 – 976. (1955).
- [54] Siebold A., Nardin M., Schultz J., Walliser A., Oppliger M., *Effect of dynamic contact angles on capillary rise phenomena*, Colloid Surf. A, 161 81 – 87 (2000).

- [55] Diggins D., Fokkink L. G. S., Ralston J., *The wetting of angular quartz particle: capillary pressure and contact angles*, Colloid Surf. A 44 299 – 313 (1990).
- [56] S. Bouaidat, O. Hansen, H. Bruus, et al., Lab Chip 5 (2005)
- [57] P. Chen, S.S. Susnar, A.W. Neumann, *Thermodynamics of liquid films and film tension measurements*, International Journal of Mineral Processing, 56, 75-97 (1998).
- [58] H. Czachor , *Modelling the effect of pore structure and wetting angles on capillary rise in soils having different wettabilities*, J. Hydrol 328 (2006) 604-6136
- [59] M. Grammatika, W.B. Zimmerman, *Microhydrodynamics of flotation processes in the sea surface layer*, Dynamics of Atmospheres and Oceans, 34, 327-348 (2001).
- [60] P. Debdutt, B. Saswata, J. Vikram, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3040
- [61] P. Debdutt, J. Vikram, Metall. Mater. Trans. B 39 (2008) 108
- [62] G. Mason, R.M. Norman, J. Colloid Interface Sci. 141 (1991) 262
- [63] G. Mason, N. Morrow, J. Colloid Interface Sci. 168 (1994) 130
- [64] M.T. Raffi, D.K. Frederick, AIChE J. 46 (2000) 695
- [65] N. Ichikawa, K. Hosokawa, R. Maeda, *Interface motion of capillary-driven flow in rectangular micro channel*, J. Colloid Interface Sci. 280 (2004) 155
- [66] W.R. Jong, T.H. Kuo, S.W. Ho c, H.H. Chiu a, S.H. Peng, *Flows in rectangular microchannels driven by capillary force and gravity* Int. Commun. Heat Mass Transfer 34 (2007) 186
- [67] R. Sharma, D.S. Ross, *Kinetics of liquid penetration into periodically constricted capillaries* J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (1991) 619
- [68] T.L. Staples, D.G. Shaffer, *Wicking flow in irregular capillaries*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects 204 (2002) 239
- [69] D. Erickson, D. Li, C.B. Park, *Numerical Simulations of Capillary-Driven Flows in Nonuniform Cross-Sectional Capillaries* J. Colloid Interface Sci. 250 (2002) 422
- [70] W. Young, *Analysis of capillary flows in non-uniform cross-sectional capillaries*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects 234 (2004) 123
- [71] W.W. Liou, Y. Peng, P.E. Parker, *Analytical modeling of capillary flow in tubes of nonuniform cross section* J. Colloid Interface Sci. 333 (2009) 389

- [72] D. W. Fuerstenau J. Diao, M.C. Williams, *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation. 1. Experimental investigation*, Colloid and Surfaces, 60,127-144 (1991).
- [73] N.V. Churaev, *Aqueous wetting films in contact with a solid phase*, Preface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 114-115, 3-7 (2005).
- [74] D.W. Fuerstenau, M.C. Williams, K.S. Narayanan, J.L. Diao, R.H. Urbina, *Assesing the Wettability and Degree of Oxidation of Coal by Film Flotation*, *Energy & Fuel*, (1988).
- [75] D.W. Fuerstenau, M.C. Williams, *Characterization of the lyophobicity of particles by film flotation*, *Colloids and Surface*, 22, 87-91 (1987).
- [76] D.W. Fuerstenau, M.C. Williams, *A new method for characterization of the surface energy of hydrophobic Particles, Part. Charact.*, 4, 7-13 (1987).
- [77] J. Diao, M.C. Williams, *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation. 2. Theoretical analysis*, *Colloids and Surfaces*, 60, 145-160 (1991).
- [78] Kowalczyk P. B., Drzymala J., *Surface flotation of particles on liquids. Principles and applications*, , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 393 (2012) 81– 85
- [79] H. Kikura, J. Matsushita, N. Kakuta, M. Aritomii, Y. Kobayashi, *Cluster formation of ferromagnetic nano-particles in micro-capillary flow*, *Journal of Material Processing Technology*, 181, 93-98 (2007).
- [80] Oniśko W., *Trzcinnik olbrzymi (Miscanthus sinensis "Giganteus") - nowy, perspektywiczny surowiec włóknisty i możliwości jego wykorzystania*, *Przemysł Drzewny* 11(47)/1996, 31÷34.
- [81] Scurlock J. M. O., *Miscanthus: A Review of European Experience with a Novel Energy Crop*, *Environmental Sciences Division*, Publication 4845, February 1999.
- [82] Kozak M., *Zastosowanie Miskanta olbrzymiego jako rośliny energetycznej*, materiały konferencyjne, *Wdrażanie przepisów UE regulujących wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w wybranych krajach członkowskich, ze szczególnym uwzględnieniem zagadnienia wykorzystania biomas*, Wrocław 2006.
- [83] Score, *Lokalne źródła energii – słoma*, materiały programu Holenderskiej Agencji Energii i Środowiska Novem, 1997.

- [84] Rozmej Z., *Technologia chemiczna drewna*, część I, 1955 PWN Poznań, 30-35.
- [85] Hurter, R. W., *Nonwood Plant Fiber Characteristics, Agricultural Residues*, TAPPI 1997 Nonwood Fibers Short Course Notes updated and expanded February 2006 .
- [86] Jenkins, B., *Biomass Energy Systems*, materiały Univ. of California Davis, *College of Engineering*, 2007.
- [87] Alakangas, E., *Properties of fuels used in Finland VTT, Tiedotteita 2045*, ESPO 2000.
- [88] Szlachta J., *Możliwości wykorzystania odnawialnych źródeł energii na Dolnym Śląsku*, materiały konferencyjne: *Wdrażanie przepisów UE regulujących wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w wybranych krajach członkowskich, ze szczególnym uwzględnieniem zagadnienia wykorzystania biomas*, Wrocław 2006.
- [89] K. Sodeyama, Y. Sakka, Y. Kamino, *Preparation of fine expanded perlite*, *Journal of Materials Science*, 34, 2461-2468 (1999).
- [90] M.Alkan, M. Dogan, *Surface Titration of Perlite Suspensions*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 207, 90-96 (1998).
- [91] R. Demirboga, R. Gül, *The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete*, *Cement and Concrete Research*, 33, 723-727 (2003).
- [92] Daza, C. Santamaria, D.N. Rodriguez – Navarro, M. Camacho, R Orive, F. Temprano, *Perlite as a carrier for bacterial inoculants*, *Soil Biology & Biochemistry*, 32, 567-572 (2000).A.V. Nguyen, *New method and equations for determining attachment tenacity and particle size limit in flotation*, *International Journal of Mineral Processing*, 68, 167-182 (2003).
- [93] Lebecki K., - *Neutralizacja osiadłego pyłu węglowego jako zabezpieczenie przed przenoszeniem wybuchu*. Prace Naukowe GIG, 784, 15. (1993)
- [94] Vogt E., Buczek B., - *Rola i znaczenie pyłu wapiennego w systemie zabezpieczeń przeciwwybuchowych w kopalniach węgla kamiennego*, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, T.23, Zeszyt specjalny 3, 235-242. (2007)
- [95] Vogt E. , Holownia D. *Badanie właściwości hydrofobowych modyfikowanych proszków wapiennych*, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* (2010)

- [96] Joskowska M., Kopczyńska I., Dębski B., Hołownia – Kędzia D., Aranowski R., Hupka J., *Wetting of supports by ionic liquids used In gas separation processes*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 48(1), 2012, 129–140
- [97] Wersocki S., *Badania dostępności tlenu w higienizacji osadu czynnego nadmiernego z wykorzystaniem trzciny Miscanthus jako materiału strukturotwórczego*, praca doktorska, Politechnika Gdańska (2008)
- [98] Hupka J., *Wyznaczanie własności chłonnych sorbentów przeznaczonych do likwidacji wycieków olejowych*, Stud. i Mater. Oceanol., 35 (1981)

8. Streszczenie

Przeprowadzono pomiary zarówno na układzie modelowym – mikrokulkach szklanych, jak i na różnorodnych układach rzeczywistych – katalizatorach, wypełnieniach, sorbentach, niezależnie od stabilności ich struktury, czy oddziaływań z cieczą badaną.

W niniejszej pracy skupiono się przede wszystkim na opracowaniu metody pomiaru kąta zwilżania materiałów porowatych. Zaproponowano udoskonaloną metodę wyznaczania cieczy wzorcowej w pomiarach kąta zwilżania metodą wzniesienia kapilarnego. Nowym sposobem wyznaczania cieczy wzorcowej – idealnie zwilżającej, była metoda flotacji powierzchniowej. W porównaniu do wcześniejszych sposobów wyboru cieczy wzorcowej, metoda ta jest szybsza, prostsza w wykonaniu oraz pozwala ograniczyć ilość użytej próbki do około 0,05 g. Ponadto, w przeciwieństwie do

wcześniejszej metody, opartej na iloczynie $\frac{m^2}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho^2 \cdot \gamma}$, nowa metoda nie wymaga obliczeń, a wynik jest znany od razu.

W pracy wykorzystano mikrokulki szklane, które są dobrym układem modelowym, były wykorzystywane w wielu pracach, gdyż w sposób najbardziej kontrolowany pozwalają zdywersyfikować właściwości powierzchni.

W dalszej części pracy skupiono się na możliwościach wykorzystania metody wzniesienia kapilarnego w badaniach różnego rodzaju materiałów porowatych – rzeczywistych układów, które mają zastosowanie praktyczne.

Wybrane układy porowate zostały tak dobrane, aby sprawdzić metodę wzniesienia kapilarnego jako metodę oceny zwilżalności materiałów:

- niestabilnej strukturze, których cząstki mogą pęcznieć pod wpływem mediów, kruszyć się lub łamać (na przykładzie trzciny *Miscanthus*),
- małych cząstkach, dużym rozkładzie wielkości ziaren, więc zmiennym upakowaniu przestrzennym (na przykładzie modyfikowanych proszków wapiennych)
- charakteryzujących się anizotropowością powierzchni i struktury (na przykładzie sorbentu o właściwościach fotodegradujących – ekspandowanego perlitu modyfikowanego di tlenkiem tytanu)

- spieków szklanych wykonanych z odpadowej stłuczki szklanej, a nie z granulowanego szkła
- porowatych polimerów jako nośników do zaawansowanych ciekłych membran

Metoda wzniesienia kapilarnego użyta w badaniach posiada wiele zalet, m.in. nie wymaga skomplikowanej aparatury, jest szybka, a błędy pomiaru są minimalizowane przy zmianie warunków pracy (np. temperatury) – właściwości badanych cieczy zmieniają się proporcjonalnie do zmian parametrów stanu. Wadą i utrudnieniem tej metody jest natomiast konieczność wyboru cieczy referencyjnej – idealnie zwilżającej, co jest dość kłopotliwe.

Przegroda była dobrana w taki sposób, aby ziarna materiału badanego nie wydostawały się poza kapilarę, a opory przepływu cieczy przez nią były pomijalne.

9. Abstract

The measurements of both the model system - glass microspheres, and on a variety of real systems - catalytic converters, fillings, sorbents, regardless of the stability of their structure or interactions with the investigated liquids were carried out.

In this study focuses primarily on developing methods of measuring the contact angle of porous materials. An improved method for determining the standard liquid for measuring the contact angle method of capillary rise was proposed. New way to determine the standard liquid - ideal wetting, was surface flotation method. In comparison to earlier ways of standard liquid selection, this method is faster, simpler and allows to limit the amount of sample used to about 0.05 g. Moreover, in contrast

to previous methods, based on the equation $\frac{m^2}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho^2 \cdot \gamma}$, the new method requires no calculations, and the result is known immediately.

In this work the glass microspheres, which are a good model system and have been used in many works, because in the most controlled way allow to diversify the surface properties, were proposed.

The rest of the work focuses on the possibilities of using the method of capillary rise in the study of various types of porous materials - real system to practical use.

The selected porous systems were chosen to test the method of capillary rise as a method for assessing the wettability of materials:

- an unstable structure, which particles can swell under the influence of the media, crushed or broken (for example, cane Miscanthus)
- small particles, large grain size distribution, so dense spatial variable (for example, the modified limestone powder)
- characterized by the surface anisotropy and structure (for example, the sorbent with photodegradating properties - expanded perlite modified with titanium dioxide)
- sinters made from waste glass cullet instead of granulated glass
- porous polymers as carriers for advanced liquid membranes

The method of capillary rise used in the study has many advantages, e.g. does not require any sophisticated equipment, is rapid, and the measurement errors are minimized when changing conditions (e.g. temperature) - the properties of the studied liquid vary proportionally with the changes in state parameters. Disadvantage and

difficulty of this method is the need to select the reference fluid - ideal wetting, which is quite cumbersome.

Compartment was selected in such a way that the grain of the investigated material does not leaked outside the capillary, and flow resistance of liquid through it were negligible.