

RUCH PĘCHERZYKA W CIECZACH I FIZYKOCHEMICZNA METODA DETEKЦИИ ZANIECZYSZCZEŃ POWIERZCHNIOWO- AKTYWNYCH W WODZIE

BUBBLE MOTION IN LIQUIDS AND PHYSOCOCHEMICAL METHOD OF DETECTION OF SURFACE-ACTIVE POLLUTANTS IN WATER

**Jan Zawala^{1*}, Dominik Kosior^{1,2},
Kazimierz Małysa¹**

¹ *Institut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej
Akademii Nauk, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

² *Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Geneva,
Sciences II, 30 Quai Ernest-Ansermet, 1205 Geneva, Switzerland
e-mail: jan.zawala@ikifp.edu.pl

***Publikacja ta dedykowana jest prof. Bogdanowi Burczykowi z podziękowaniami za
wieloletnią owocną współpracę naukową oraz Jego wyjątkową życzliwość i przyjaźń
(K. Małysa)***

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Powstawanie pęcherzyka w cieczy

2. Ruch pęcherzyka - dynamiczna warstwa adsorpcyjna

3. Prędkość graniczna pęcherzyka gazu

3.1. Czyste ciecze

3.2. Roztwory surfaktantów

4. Ruch pęcherzyka jako podstawa fizykochemicznej metody detekcji zanieczyszczeń
powierzchniowo-aktywnych w wodzie

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Jan Zawala – stopień doktora uzyskał w 2008 roku, a stopień doktora habilitowanego w roku 2016. Od początku swojej pracy naukowej związany z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN. Obecnie kierownik grupy „Oddziaływania międzyfazowe w układach zdyspergowanych” w IKiFP PAN, której zainteresowania badawcze obejmują podstawy tworzenia i stabilności układów zdyspergowanych, cienkich warstw oraz elementarne zjawiska leżące u podstaw flotacyjnego procesu separacji.

Dr Dominik Kosior – adiunkt w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN. Stopień doktora uzyskał w roku 2013. Beneficjent długoterminowych staży badawczych w jednostkach naukowych w Bułgarii, Niemczech, Kanadzie i Szwajcarii. Jego zainteresowania badawcze obejmują eksperymentalne oraz teoretyczne aspekty procesu adsorpcji surfaktantów, polimerów oraz cząstek koloidalnych na granicach międzyfazowych oraz hydrodynamikę poruszających się w cieczy mikro-objektów.

Prof. dr hab. Kazimierz Małysa – wieloletni pracownik Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni i Jerzego Habera PAN. Stopień doktora uzyskał w roku 1978, a habilitował się w roku 1993. W latach 1987 - 1993 był zastępcą dyrektora IKiFP PAN. Tytuł profesora uzyskał w roku 2002. Po habilitacji piastował stanowisko kierownika zespołu, którego zainteresowania obejmowały zjawiska leżące u podstaw tworzenia i stabilności układów rozproszonych. Podczas swojej pracy naukowej współpracował z wieloma zagranicznymi grupami badawczymi z Niemiec, Bułgarii, Francji, Kanady, Belgii i Australii.

ABSTRACT

Motion of gas bubbles in aqueous phase (either clean water or solutions of surface-active substances) is a phenomenon of great practical importance. Gas/liquid contacting is one of the most common operations in the chemical and petrochemical industry and mineral processing. In particular in mineral industry, for all kind of flotation processes it is the main act responsible for the success of the entire technology. As a result, properties of the liquid/gas interfaces are considered as one of the most important parameters, determining the outcome of industrial applications and engineering processes. These properties can be modified by surfactants which adsorption (molecules accumulation) at the interfaces leads to the decrease in the interfacial tension and modification of the hydrodynamic boundary conditions. Description of a single bubble motion in wide range of flow magnitude (Reynolds numbers) is not trivial and many attempts have been undertaken to quantify a bubble behavior in liquids. This paper presents a short overview of the current "state of arts" on physics of the bubble motion in liquids and the elaborated models, describing motion of the bubble formed in liquid phase. The comparison of the theoretical models predictions with the available experimental data is presented. It is shown, moreover, that the bubble velocity can be used as a very sensitive tool for detection of organic contaminations in environmental water samples.

Keywords: bubble, velocity, surfactant, drag coefficient, dynamic adsorption layer
Słowa kluczowe: surfaktanty, micelizacja, krytyczne stężenie micelarne, ultrafiltracja micelarna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

a, b	– parametry geometryczne pęcherzyka gazu w modelu Ngyuena
d_b	– średnica pęcherzyka
d_c	– średnica otworu, na którym narasta pęcherzyk
d_{eq}	– średnica równoważna pęcherzyka
d_h	– średnica pozioma pęcherzyka
d_v	– średnica pionowa pęcherzyka
χ	– stopień deformacji pęcherzyka
Θ_{eq}	– równowagowe pokrycie adsorpcyjne
Θ_{top}	– pokrycie adsorpcyjne górnego bieguna pęcherzyka
Θ_{bottom}	– pokrycie adsorpcyjne dolnego bieguna pęcherzyka
σ	– napięcie powierzchniowe
$\Delta\rho$	– różnica gęstości fazy ciągłej i rozproszonej
μ_l	– lepkość cieczy
μ_g	– lepkość gazu
u_T	– prędkość lokalna pęcherzyka
u_{max}	– prędkość pęcherzyka w wodzie destylowanej
u_{min}	– prędkość pęcherzyka z całkowicie unieruchomioną powierzchnią
c	– stężenie surfaktantu w roztworze
V_b	– objętość pęcherzyka
g	– przyspieszenie ziemskie
F_b	– siła wyporu
F_d	– siła oporu
A_p	– powierzchnia pęcherzyka
C_d	– współczynnik oporu ośrodka ciągłego
ρ_l	– gęstość cieczy
Re	– liczba Reynoldsa
Mo	– liczba Mortona
Bo	– liczba Bonda
Ar	– liczba Archimedesesa
Fl	– przepływ charakterystyczny
Ve	– prędkość charakterystyczna
J_c	– parametr modelu Clifta
$G(\chi), H(\chi)$	– parametry geometryczne w modelu Moore'a

WPROWADZENIE

Ruch pęcherzyków gazowych w cieczy jest zjawiskiem o bardzo dużym znaczeniu praktycznym i niejednokrotnie decyduje o efektywności procesów przemysłowych. Właściwości granic międzyfazowych ciecz/gaz i związane z nimi zjawiska hydrodynamiczne są ważnym czynnikiem wpływającym na procesy wykorzystywane w przemyśle petrochemicznym, chemicznym oraz przeróbce kopalin [1]. W przemyśle górnictwym, w którym proces flotacji pianowej jest bardzo ważnym etapem wzbogacania minerałów, właściwości te są decydujące i odpowiadają za efektywność i opłacalność całego procesu [2]. Ruch pęcherzyka jest kluczowym zjawiskiem także w takich zastosowaniach praktycznych jak absorpcja, destylacja czy separacja (wpienianie). Hydrodynamika tego zjawiska zależy od właściwości fizykochemicznych zarówno fazy ciągłej (lepkość, napięcie powierzchniowe, gęstość etc.) jak i rozproszonej (wielkość pęcherzyka, prędkość, stan warstwy adsorpcyjnej determinujący ruchliwość powierzchni ciecz/gaz). Bardzo dobrym przykładem istotności fizykochemicznych właściwości cieczy i rozproszonej fazy gazowej jest flotacja pianowa. Podczas tego procesu pęcherzyki gazu zderzające się z ziarnami mineralnymi tworzą tzw. agregaty flotacyjne, które uzyskując gęstość mniejszą, niż gęstość fazy ciągłej, mogą być wynoszone (flotują) do warstwy piany zbierającej się na szczycie komory flotacyjnej. Modyfikacja właściwości granic międzyfazowych realizowana jest przez dodatek do fazy ciekłej odczynników flotacyjnych, z których można wyróżnić dwa najważniejsze – są to speniacze i kolektory [3-5]. Kolektory mają za zadanie modyfikować właściwości powierzchni ciecz/ciało stałe, selektywnie adsorbując się na powierzchni ziaren mineralnych. Speniacze adsorbują się głównie na powierzchni ciecz/gaz, prowadząc do lepszej dyspersji fazy gazowej (powstawania pęcherzyków o mniejszych rozmiarach) oraz powstawania warstwy piany o zdefiniowanych właściwościach. Speniacze powodują także zmniejszenie prędkości pęcherzyków, która jest bardzo ważnym parametrem determinującym prawdopodobieństwo i czas trwania zderzeń pęcherzyk-ziarno mineralne, wpływające na prawdopodobieństwo utworzenia agregatu flotacyjnego. Mechanizm tego zjawiska był przedmiotem wielu prac badawczych [2, 6-25], które poruszały także aspekty wciąż nie do końca wyjaśnione, m. in. wpływ obecności nano-pęcherzyków na powierzchniach hydrofobowych [17-22] na kinetykę utworzenia kontaktu trójfazowego [23-25].

Jak już wspomniano, prędkość pęcherzyka w cieczy zależy głównie od jego wielkości, lepkości i gęstości fazy gazowej i ciekłej oraz, w bardzo dużej mierze, od właściwości granicy międzyfazowej ciecz/gaz [26-29]. Monografia autorstwa Dukhina, Millera i Loglio [27] jest najlepszym obecnie źródłem wiedzy na temat wpływu stanu warstwy adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyka na jego ruch w cieczy. W przypadku czystych cieczy, powierzchnia pęcherzyka jest całkowicie

ruchliwa (z powodu braku warstwy adsorpcyjnej), dlatego jego prędkość jest większa, w porównaniu do prędkości ciała stałego o identycznym kształcie, wymiarach i gęstości. Pojawienie się na powierzchni pęcherzyka warstwy adsorpcyjnej zmniejsza ruchliwość powierzchni cieczech/gaz, co powoduje wzrost siły oporu. Jednocześnie, na powierzchni pęcherzyka pojawia się indukowane ruchem nierównomierne pokrycie adsorpcyjne, które nazwano dynamiczną warstwą adsorpcyjną (ang. dynamic adsorption layer – DAL) [27]. Tworzenie DAL jest jednym z najważniejszych czynników, który wpływa na hydrodynamikę ruchu pęcherzyka w roztworach surfaktantów.

Niniejsza praca przybliży obecny stan wiedzy na temat ruchu pęcherzyka w cieczach, przedstawiając jego podstawy fizyczne oraz opisując najważniejsze wyniki badań eksperymentalnych i teoretycznych, zmierzających do opisu tego zjawiska. Analiza danych eksperymentalnych i modeli teoretycznych pokazuje, że prędkość pęcherzyka jest niezwykle czułym parametrem, który zmienia się w łatwo mierzalnych granicach już w obecności śladowych ilości surfaktantów w roztworze, kiedy napięcie powierzchniowe jest jeszcze praktycznie równe napięciu czystej wody. Czystość wód i ochrona środowiska naturalnego człowieka jest koniecznością i obowiązkiem wszystkich, jak podkreślał B. Burczyk w monografii „Zielona Chemia” [30] już w 2006 roku, a pomiary zmian prędkości pęcherzyka mogą być prostą metodą do wyznaczenia bardzo czułego parametru przydatnego do oceny stopnia zanieczyszczenia wód. Ten aspekt omówiono szczegółowo w ostatnim rozdziale niniejszej pracy.

1. POWSTAWANIE I RUCH PĘCHERZYKA W CIECZACH

Pęcherzyki gazu powstają w cieczach w wyniku: (i) spontanicznej nukleacji w ciekłej fazie przesyconej lub (ii) w trakcie celowej dyspersji gazu [31, 32]. W metodach dyspersyjnych pęcherzyki generowane są w cieczy w wyniku mieszania fazy gazowej i ciekłej. W praktyce, dyspersja gaz/ciecz otrzymywana jest najczęściej poprzez rozpraszanie (ang. sparging), polegające na pompowaniu gazu do fazy ciekłej przez kapilary, spieki, porowate przegrody, dysze, itp. Podczas tego procesu dochodzi do wielokrotnych zderzeń nowopowstałych pęcherzyków, które sprawiają, że w rezultacie rozkład ich wielkości w układzie rozproszonym może być bardzo niehomogeniczny. Odpowiada za to tzw. proces koalescencji, której prawdopodobieństwo determinowane jest przez skład fazy ciekłej, wpływający bezpośrednio na właściwości granic międzyfazowych gaz/ciecz. W przypadku fazy wodnej, dodatek surfaktantów znacznie obniża prawdopodobieństwo koalescencji, powodując, że rozkład wielkości powstających pęcherzyków jest bardziej jednorodny. Prawdopodobieństwo koalescencji spada wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu w roztworze. Kiedy stężenie to przyjmuje

wartość tzw. krytycznego stężenia koalescencji (ang. Critical Coalescence Concentration, CCC), zjawisko koalescencji jest praktycznie całkowicie zahamowane [32-34].

W przypadku powolnego wzrostu pęcherzyka na pojedynczej kapilarze w warunkach quasi-statycznych (przy braku dynamicznych zderzeń z innymi powierzchniami międzyfazowymi), średnica pęcherzyka (d_b) może być łatwo kontrolowana. Jej wartość zależy bowiem od równowagi pomiędzy siłą wyporu oraz siłą kapilarną, utrzymującą pęcherzyk w otworze, na którym rośnie. Zależność ta opisana została po raz pierwszy przez Tate'a [35] i znana jest dzisiaj jako prawo Tate. Dla pęcherzyka, po odpowiednim przekształceniu wzorów stanowiących podstawę tego prawa, można bezpośrednio obliczyć wartość d_b jako:

$$d_b = \left(\frac{6d_c\sigma}{\Delta\rho g} \right) \quad (1)$$

gdzie d_c jest średnicą otworu, na którym narasta pęcherzyk, σ to równowagowe napięcie powierzchniowe, $\Delta\rho$ jest różnicą gęstości fazy ciekłej i gazowej, natomiast g to przyspieszenie ziemskie. W praktyce, ze względu na fakt, że poruszający się pęcherzyk ulega deformacji spowodowanej oporem ośrodka ciągłego (lepkiego), używa się często wartości tzw. średnicy równoważnej (d_{eq}), zakładając, że pęcherzyk jest zdeformowaną elipsoidą, której średnice horyzontalna i wertykalna wynoszą odpowiednio d_h i d_v . Średnicę równoważną można obliczyć zatem z prostej relacji:

$$d_{eq} = (d_h^2 d_v)^{1/3} \quad (2)$$

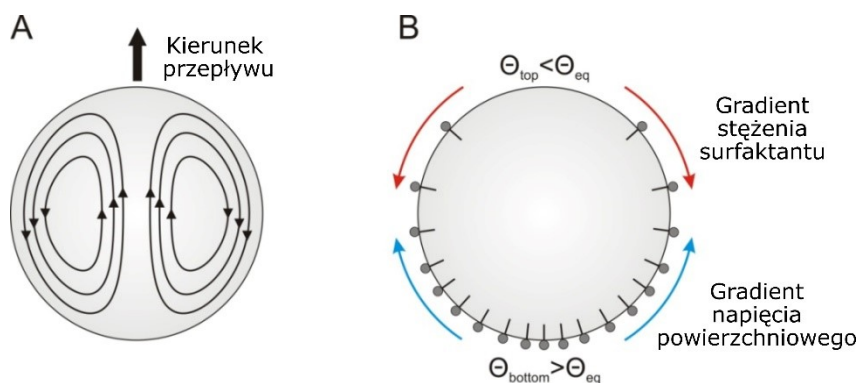
Deformacja pęcherzyka (χ) zdefiniowana jest natomiast jako iloraz tych średnic:

$$\chi = \frac{d_h}{d_v} \quad (3)$$

2. RUCH PĘCHERZYKA - DYNAMICZNA WARSTWA ADSORPCYJNA

Na początku XX wieku, Hadamard [36] i Rybczyński [37] wykazali niezależnie, rozwiązując równanie Naviera-Stokesa dla warunków przepływu pełzającego (ang. creeping flow conditions), tzn. dla liczb Reynoldsa $Re \ll 1$, że prędkość graniczna kuli fazy płynnej poruszającej się w cieczy jest o 50% wyższa niż kuli ciała stałego o identycznych rozmiarach i gęstości. Efekt ten związany jest ze zmniejszeniem oporu lepkościowego płynnej granicy międzyfazowej oraz cyrkulacjami wewnątrz płynu w kropelkach (rozproszonej fazy ciekłej) lub pęcherzykach (wewnątrz fazy gazowej). Zjawisko to zilustrowano schematycznie na Rys. 1A. Obecność w cieczy cząsteczek substancji powierzchniowo aktywnych (SPA), które adsorbują się na powierzchni cieciz/gaz, powoduje stopniowy zanik

wewnętrznych cyrkulacji gazu, co bezpośrednio wynika z wpływu warstwy adsorpcyjnej na stopień ruchliwości (płynność) granicy międzyfazowej (powierzchni pęcherzyka). Zmniejszenie ruchliwości powierzchniowej powoduje w konsekwencji zmniejszenie prędkości pęcherzyka unoszącego się w cieczy [26, 38-43]. Mechanizm tego zjawiska został po raz pierwszy opisany przez Frumkina i Levicha [26, 28], którzy postulowali odmienny, ruchem indukowany stan warstwy adsorpcyjnej na powierzchni poruszającego się pęcherzyka, w porównaniu z pęcherzykiem w spoczynku. Według postulowanego mechanizmu, warstwa adsorpcyjna na powierzchni nieruchomego pęcherzyka (np. przed oderwaniem od kapilary) jest równomiernie rozłożona po całej powierzchni. Jej struktura jednak zmienia się podczas ruchu pęcherzyka w cieczy, na skutek działania na powierzchnię gaz/ciecz oporu lepkościowego ośrodka ciągłego.



Rysunek 1. Schematyczna ilustracja (A) indukowanych ruchem wewnętrznymi cyrkulacji gazu wewnątrz pęcherzyka, (B) nierównomiernego rozkładu cząsteczek surfaktantu po powierzchni wznoszącego się pęcherzyka

Figure 1. Schematic illustration of (A) motion induced internal circulations of gas inside a bubble, (B) uneven distribution of surfactant's molecules at a rising bubble surface

Działanie to prowadzi do powstania nierównomiernego pokrycia adsorpcyjnego, które schematycznie przedstawiono na Rys. 1B. Zjawisko to powoduje, że na górnym biegunie pęcherzyka pokrycie adsorpcyjne (Θ_{top}) jest mniejsze od równowagowego (Θ_{eq}), natomiast na dolnym biegunie dochodzi do kumulacji cząsteczek surfaktantu, w wyniku czego pokrycie dolnego bieguna (Θ_{bottom}) jest większe od Θ_{eq} . W konsekwencji, na powierzchni pęcherzyka dochodzi do pojawienia się gradientu napięcia powierzchniowego, powodującego tzw. zjawisko Marangoniego, tj. przepływ powierzchniowy w kierunku przeciwnym do działania siły oporu ośrodka lepkiego (fazy ciągłej) [26, 39, 42] i do ustalenia stacjonarnego rozkładu SPA po powierzchni wypływającego pęcherzyka. Utworzenie dynami-

cznej warstwy adsorpcyjnej (ang. Dynamic Adsorption Layer – DAL) o wyżej opisanej strukturze powoduje zahamowanie ruchliwości powierzchni pęcherzyka (jako konsekwencja współistnienia dwóch przeciwstawnych sił na powierzchni cieczech/gaz). Zahamowana zostaje także wewnętrzna cyrkulacja gazu oraz rośnie opór ośrodka ciąglego w kierunku wartości charakterystycznej dla całkowicie nieruchliwej powierzchni stałej [43-46].

Proces tworzenia się DAL podczas ruchu pęcherzyka nie jest zjawiskiem natychmiastowym [40, 41, 43]. Po oderwaniu się od kapilary pęcherzyk przyspiesza i dopiero po pewnym czasie, zależnym od kinetyki adsorpcji SPA, osiąga tzw. prędkość graniczną, której wartość zależy od właściwości powierzchni cieczech/gaz. W roztworach surfaktantów osiągnięcie prędkości granicznej oznacza, że struktura DAL (tj. równowaga sił oporu lepkościowego oraz gradientów napięcia powierzchniowego) została ustalona. Kinetyka formowania DAL w roztworach zależy od stężenia oraz rodzaju surfaktantu i oscyluje w przedziale czasowym od ułamków do kilkunastu sekund [41, 43]. W ostatnich latach powstało kilka teorii próbujących opisać tworzenie się DAL w sposób matematyczny [42]. Niestety, poważną wadą wszystkich z nich jest fakt, że pozwalają na opis tego zjawiska tylko dla tzw. warunków stacjonarnych, tj. takich, w których pęcherzyk porusza się ze stałą prędkością, tj. z prędkością graniczną [42]. Jak pokazują eksperymenty, etapy ruchu pęcherzyka świadczące o stopniowym powstawaniu DAL na jego powierzchni mogą być jednak bardzo istotnymi, obejmującymi znaczną część trajektorii ruchu [42, 43]. Obecnie nie istnieje ogólna teoria pozwalająca w pełni opisać kinetykę tworzenia DAL w roztworach surfaktantów [42], szczególnie dla wyższych wartości liczb Reynoldsa. Etapy tworzenia DAL można śledzić, monitorując prędkość pęcherzyka w roztworze, określając jego tzw. profile prędkości, tj. zmiany prędkości lokalnych pęcherzyka w funkcji czasu lub przebytej przez niego odległości od kapilary oraz stężenia roztworów SPA (surfaktantów) [40-43, 46-50]. Pojawiające się na profilach prędkości maksima, jak również etapy deceleracji (stopniowego zmniejszania prędkości pęcherzyka przed osiągnięciem stałej, granicznej prędkości) pozwalają na określenie kinetyki tworzenia się DAL [40, 41, 43].

Analiza prędkości pęcherzyków pozwala także na wyznaczenie minimalnych stężeń surfaktantów, które powodują pełne unieruchomienie granicy międzyfazowej cieczech/gaz podczas ruchu pęcherzyka [40, 45, 47]. Stężenia te są wartościami granicznymi, powyżej których nie następuje już żadna modyfikacja parametrów ruchu pęcherzyka (zmiana ruchliwości/płynności powierzchni cieczech/gaz), tj. pęcherzyk porusza się z prędkością graniczną. Stężenia te nazwano stężeniem przy minimalnej prędkości pęcherzyka (ang. concentration at the minimum bubble velocity – CMV) [46, 51, 52] i jest to parametr, który może zostać wykorzystany do

porównania aktywności powierzchniowej i wpływu rodzaju surfaktantów na właściwości granic ciecz/gaz w warunkach dynamicznych.

Szeroka analiza wartości stężeń granicznych pęcherzyków gazowych przeprowadzona została przez Kowalczuka i współpracowników [53], na podstawie eksperymentalnych danych prędkości granicznych alkoholi alifatycznych, 1,ω-dioli, eterów alkilowych poli(glikolu propylenowego) oraz poli(glikolu etylenowego), bromków n-alkilotrimetyloamonionych jak również komercyjnych spieniaczy flotacyjnych. Na podstawie analizy danych dotyczących prędkości granicznych, wykazano, że graniczne stężenie powodujące całkowite unieruchomienie powierzchni poruszającego się pęcherzyka zależą bardzo wyraźnie od rodzaju surfaktantu. Wykazano ponadto, że niezależnie od rodzaju surfaktantów kluczową rolę w tym zjawisku odgrywają ich właściwości powierzchniowe, ponieważ jeśli znormalizuje się stężenia surfaktantów względem wartości ich CMV, wszystkie wyniki zbiegają się w jedną uniwersalną krzywą. Analiza wyników przedstawiona w pracy [53] umożliwiła także wyprowadzenie równania w formie:

$$u_T = u_{min} + (u_{max} - u_{min}) \cdot e^{-3(\frac{c}{CMV})^2} \quad (4)$$

gdzie u_T to prędkość graniczna pęcherzyka przy danym stężeniu surfaktantu (c), u_{max} jest prędkością pęcherzyka w wodzie, a u_{min} jest prędkością pęcherzyka z całkowicie unieruchomioną powierzchnią. Dzięki tej empirycznej zależności (bardzo dobrze opisującej wyniki eksperymentalne [53]) można obliczyć wartość CMV, znając tylko skrajne wartości prędkości pęcherzyka w wodzie i wysokim stężeniu surfaktantu (kiedy porusza się on z całkowicie unieruchomioną powierzchnią). Ponadto, znając wartości u_{max} , u_{min} oraz CMV, na podstawie równania 3 przewidzieć można całą zależność prędkości granicznej pęcherzyka w funkcji stężenia konkretnej substancji powierzchniowo-aktywnej.

3. PRĘDKOŚĆ GRANICZNA PĘCHERZYKA GAZU

Ruch (wznoszenie lub opadanie) obiektu w cieczy ze stałą prędkością (tzw. prędkością graniczną u_T) jest konsekwencją równowagi siły wyporu (F_b) oraz oporu (F_d), które można wyrazić wzorami:

$$F_b = \Delta\rho V_b g \quad (5)$$

$$F_d = 0.5A_p C_d \rho_L u_T^2 \quad (6)$$

gdzie A_p i V_b to odpowiednio powierzchnia oraz objętość obiektu, ρ_L to gęstość cieczy, a C_d jest tzw. współczynnikiem oporu. Dla sferycznego ciała o średnicy d_b jego prędkość graniczną w cieczy można wyrazić zatem jako:

$$u_T = \frac{4d_b \Delta\rho g}{3C_d \rho_L} \quad (7)$$

Głównym problemem związanym z obliczeniem prędkości obiektu opisanej przez równanie 7 jest wartość współczynnika oporu, który, dla danych warunków przepływu, wyznacza się eksperymentalnie. W literaturze istnieją także analityczne zależności, pozwalające obliczyć wartość C_d , które zostały wyprowadzone na podstawie danych eksperymentalnych (modele półempiryczne) lub na podstawie obliczeń numerycznych.

Współczynnik oporu, C_d , zależy od wielkości przepływu cieczy, który często opisuje się wykorzystując do tego celu liczbę Reynoldsa (Re), wyrażoną wzorem:

$$Re = \frac{d_b \rho_L u_T}{\mu_l} \quad (8)$$

gdzie μ_l to lepkość dynamiczna cieczy. Wartość Re jest miarą stosunku sił bezwładności do sił lepkości podczas ruchu płynu. Ze względu na wartość Re wyróżnić można wspomniany wcześniej przepływ pełzający ($Re \ll 1$) oraz dodatkowo przepływ laminarny ($Re < 1$), przejściowy ($1 < Re < 2000$) oraz turbulentny ($Re > 2000$). Liczby Reynoldsa, jak również liczba Morton'a (Mo) oraz Eötvös'a, lub inaczej nazywana liczbą Bonda (Bo), używane są do charakterystyki warunków hydrodynamicznych podczas ruchu ciała w cieczy. Zarówno Mo jak i Bo są miarą stosunku sił grawitacyjnych i sił napięcia powierzchniowego i używane są do opisu kształtu poruszających się w cieczy pęcherzyków lub kropeł. Obie wspomniane liczby można wyrazić następującymi wzorami:

$$Mo = \frac{\mu_l^4 \Delta \rho g}{\rho_L^2 \sigma^3} \quad (9)$$

$$Bo = \frac{d_b^2 u_T^2 \Delta \rho}{\sigma} \quad (10)$$

W opisie hydrodynamiki pęcherzyków i kropeł wykorzystuje się również bardzo często liczbę Webera (We):

$$We = \frac{d_b u_T^2 \Delta \rho}{\sigma} \quad (11)$$

3.1. CZYSTE CIECZE

Jednym z pierwszych modeli, pozwalających obliczyć wartość współczynnika oporu był model Stokes'a. Na podstawie rozwiązania równania Naviera-Stokesa, opisującego ruch sfery ciała stałego dla warunków przepływu pełzającego, wartość C_d wyrażona zostało jako [38]:

$$C_d = \frac{24}{Re} \quad (12)$$

W połączeniu z równaniem 7, możliwe było obliczenie prędkości sfery z równania:

$$u_T = \frac{d_b^2 \Delta \rho g}{18 \mu_l} \quad (13)$$

Wspomniani już wcześniej Hadamard oraz Rybczyński wykazali niedługo potem niezależnie od siebie [36, 37], że w przypadku analogicznego ruchu pęcherzyka w cieczy, ze względu na ruchliwość powierzchni cieciz/gaz i wewnątrzcyrkulacje gazu, prędkość pęcherzyka określona jest wzorem:

$$u_T = \frac{d_b^2 \Delta \rho g}{6\mu_l} \cdot \frac{\mu_l + \mu_g}{2\mu_l + 3\mu_g} \quad (14)$$

gdzie μ_g to lepkość dynamiczna gazu. Porównanie prędkości obliczonych z równania 13 i 14 w funkcji wielkości sfery (odpowiednio stałej i gazowej) przedstawiono na Rys. 2. Z porównania równania 13 i 14 wynika, że prędkość pęcherzyka jest 1.5 razy większa od prędkości sfery ciała stałego o identycznej średnicy oraz gęstości.

Dla przepływu potencjalnego wokół pęcherzyka i kropli, Levich [26] wprowadził równanie na C_d dla $Re < 50$ oraz $d_b < 0.5$ w postaci:

$$C_d = \frac{48}{Re} \quad (15)$$

Ograniczenie stosowalności modelu dla średnic < 0.5 mm wynikało z faktu, że większe pęcherzyki podczas ruchu ulegają deformacji (ich kształt jest sferoidą), co w znaczącym stopniu wpływa na wartości współczynników oporu. Dla takich warunków przepływu, Moore [54, 55], wykorzystując model rozpraszania energii w warstwie przypowierzchniowej, wyprowadził zależność na współczynnik oporu w postaci:

$$C_d = \frac{48}{Re} G(\chi) \left[1 + \frac{H(\chi)}{Re^{0.5}} \right] \quad (16)$$

gdzie $G(\chi)$ oraz $H(\chi)$ są współczynnikami geometrycznymi, zależnymi od deformacji pęcherzyka. Współczynnik $G(\chi)$ podany przez Moore'a przyjmuje postać:

$$G(\chi) = \frac{1}{3} \chi^{\frac{4}{3}} (\chi^2 - 1)^{3/2} \frac{[\sqrt{(\chi^2 - 1) - (2 - \chi^2) \sec^{-1}(\chi)}]}{[\chi^2 \sec^{-1}(\chi) - \sqrt{(\chi^2 - 1)}]^2} \quad (17)$$

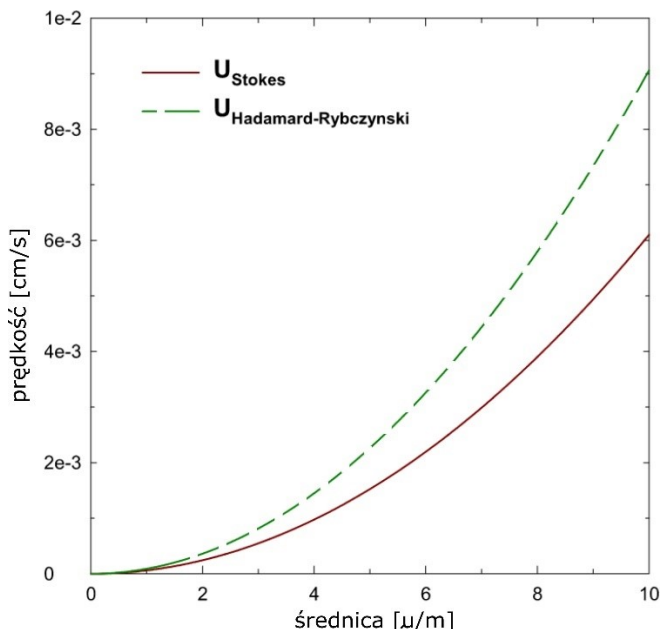
natomiast współczynnik $H(\chi)$ został w oryginalnej pracy Moore'a przedstawiony w formie tabeli. Jak wykazano odpowiednio w pracach [56] i [57], współczynniki te można z dobrą dokładnością przybliżyć wielomianami:

$$G(\chi) = 0.4466\chi^2 + 0.4256\chi + 0.1287 \quad (18)$$

$$H(\chi) = 0.0195\chi^4 - 0.2134\chi^3 + 1.7026\chi^2 - 2.1461\chi - 15732 \quad (19)$$

Deformację natomiast zgodnie z modelem, można obliczyć ze wzoru:

$$We = 4\chi^{-\frac{4}{3}} (\chi^3 + \chi - 2) \left(\chi^2 \sec^{-1} \chi - \sqrt{\chi^2 - 1} \right)^2 (\chi^2 - 1)^{-3} \quad (20)$$



Rysunek 2. Prędkości graniczne pęcherzyka (w warunkach przepływu pełzającego, tj. dla $Re \ll 1$) w funkcji wielkości sfery ciała stałego (linia czerwona) oraz pęcherzyka z całkowicie ruchliwą powierzchnią (linia zielona)

Figure 2. Terminal velocity (creeping flow conditions, $Re \ll 1$) as a function of diameter for solid sphere (red line) and air bubble (green line) with fully mobile interface

W 1978 roku Clift i współpracownicy w obszernej monografii „Bubbles, Drops and Particles” [38] dokonali przeglądu literaturowego dostępnych modeli teoretycznych oraz danych eksperymentalnych, podkreślając wpływ deformacji pęcherzyka na jego prędkość w czystej wodzie. Ich analiza zaowocowała [38] półempirycznym wyrażeniem na współczynnik oporu dla $Re < 150$:

$$C_d = 14.9 \cdot Re^{-0.78} \tag{21}$$

oraz na u_T dla $Re > 565$:

$$u_T = \left(\frac{2.14\sigma}{d_b \rho_l} + 0.505 d_b g \right)^{0.5} \tag{22}$$

Podobną analizę przeprowadził Masliyah i współpracownicy [58], podając półempiryczne równanie dla pęcherzyka poruszającego się w czystej wodzie dla $Re < 130$:

$$C_d = \frac{16}{Re} (1 + 0.077 Re^{0.65}) \tag{23}$$

Karamanev [59, 60] wykorzystując literaturowe dane eksperymentalne i istniejące korelacje, zaproponował równanie, wiążące prędkość pęcherzyka z jego geometrią. Ponadto, współczynnik oporu został wyrażony w bardziej przystępny

sposób – jego wartość zależała nie od liczby Reynoldsa ale od liczby Archimedesesa (Ar), która wyrażona jest zależnością:

$$Ar = \frac{d_b^3 \Delta \rho g \rho_l}{\mu_l^2} \quad (24)$$

Zgodnie z rozważaniami Karamaneva, prędkość graniczna pęcherzyka określona jest równaniem:

$$u_T = 40.3 \frac{d_{eq}}{d_h} \sqrt{\frac{V_b^{1/3}}{C_d}} \quad (25)$$

gdzie współczynnik oporu określony jest wzorem:

$$C_d = \frac{432}{Ar} \left(1 + 0.047 Ar^{\frac{2}{3}}\right) + \frac{0.517}{1 + 154 Ar^{-1/3}} \quad (26)$$

dla $Ar < 13000$. Dla $Ar > 13000$, wg. modelu, współczynnik oporu przyjmuje stałą wartość równą 0.95. Zależność d_{eq}/d_h obliczyć można z równania zaproponowanego przez Clifta i współpracowników [38]:

$$\frac{d_{eq}}{d_h} = (1 + 0.16 Bo^{0.757})^{-1/3} \quad (27)$$

dla $Bo < 40$. Dla $Bo > 40$, model zakłada stałą wartość d_{eq}/d_h , wynoszącą 0.62.

Inna ogólna korelacja zaproponowana została przez Rodrigue [61, 62]. Zakłada ona użycie tzw. przepływu charakterystycznego (Fl) oraz prędkości charakterystycznej (Ve), których wartość została wyprowadzona przez Abou-El-Hassan'a [63]:

$$Fl = g \left(\frac{\rho_l^5 d_b^8}{\sigma \mu_l^4} \right)^{1/3} \quad (28)$$

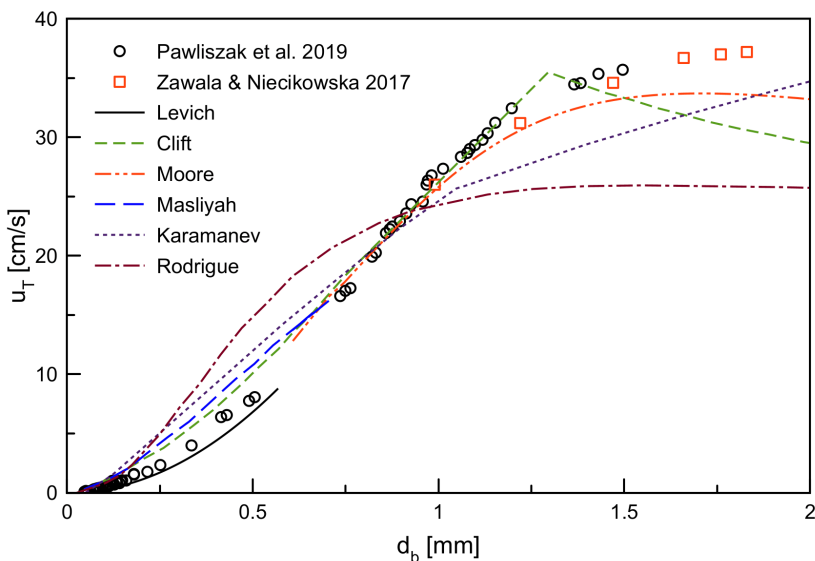
$$Ve = u_T \left(\frac{\rho_l^2 d_b^2}{\sigma \mu_l} \right)^{1/3} \quad (29)$$

Analiza danych eksperymentalnych pozwoliła na wyprowadzenie następującej zależności:

$$Ve = \frac{Fl}{12} \left[\frac{(1 + 1.31 \cdot 10^{-5} \cdot Mo^{11/20} Fl^{73/33})^{21/176}}{(1 + 0.020 Fl^{10/11})^{10/11}} \right] \quad (30)$$

Porównanie omówionych powyżej modeli z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi dla szerokiego zakresu średnic pęcherzyka przez Pawliszaka i współpracowników [49], przedstawiono na Rys. 3. Jak widać, żaden z modeli nie pozwala na dokładny opis prędkości pęcherzyka w zakładanych przedziałach średnic. Nawet model Moore'a, który w założeniu powinien wykazywać dobrą zgodność w szerokim zakresie Re ($100 < Re < 10000$), nie pozwala na dokładny opis prędkości pęcherzyka dla $d_b > 1.2$ mm, co zostało już wcześniej zauważone przez Clifta i współpracowników [38] oraz Duineveld'a [64]. Prędkości przewidywane przez model dla $d_b > 1.2$ mm są mniejsze niż te zaobserwowane eksperymentalnie. Taki stan rzeczy jest spowodowany przede wszystkim faktem, że praktycznie wszystkie modele teoretyczne wyprowadzane były w oparciu o współcześnie istniejące dane eksperymentalne. Można przypuszczać, że nie

wszystkie takie dane uzyskano dla idealnie czystej wody, w której pęcherzyk posiadał całkowicie ruchliwą powierzchnię. Prędkość pęcherzyka zmniejsza się w obecności nawet śladowych ilości substancji powierzchniowo-aktywnych w cieczy. Jest to bardzo ciekawa cecha powierzchni ciecZ/gaz, ujawniająca się w dynamicznych warunkach, której praktyczne implikacje opisano poniżej, w rozdziale 4.



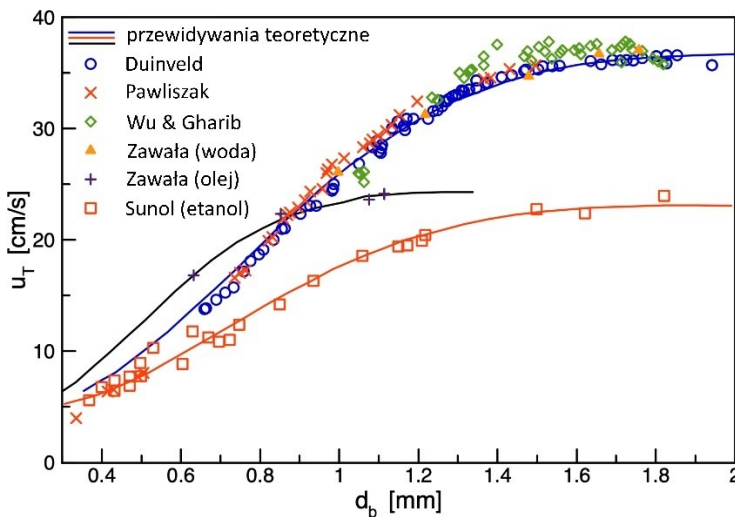
Rysunek 3. Porównanie wartości eksperymentalnych granicznych prędkości pęcherzyków w czystych cieczach (punkty) z wynikami obliczonymi z różnych modeli teoretycznych (linie) dla różnych średnic pęcherzyka

Figure 3. Comparison of the experimental values of the bubble terminal velocity in clean liquids (points) with predictions of various theoretical models' (lines), as a function of bubble diameter

Ostatnio, model opracowany przez Moore'a użyty został przez Manica i współpracowników [57] do obliczenia prędkości wypływania zdeformowanych pęcherzyków gazu w szerokim zakresie średnic 0.6–2 mm, na podstawie równania 7 oraz równań 16-19. Do obliczenia zależności pomiędzy prędkością pęcherzyka a jego deformacją wykorzystano jednak, zamiast oryginalnej zależności wiążącej geometrię pęcherzyka z liczbą Webera wyprowadzonej przez Moore'a (równanie 20), równanie uzyskane na podstawie najnowszych danych eksperymentalnych przez Legendre'a i współpracowników [65]:

$$\chi = \left(1 - \frac{9}{64} We\right)^{-1} \quad (31)$$

Manica i współpracownicy wykazali [57], że równanie 31 można wyprowadzić także opisując teoretycznie krzywizny oraz ciśnienia Laplace'a, skonfrontowane z ciśnieniami wokół zdeformowanego pęcherzyka, które można obliczyć na podstawie teorii przepływu potencjalnego. Porównanie przewidywań modelu Manica i współpracowników [57] z danymi eksperymentalnymi dostępnymi w literaturze dla wody, etanolu oraz oleju silikonowego o gęstości 750 kg/m^3 i lepkości $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ przedstawiono na Rys. 4. Widać tam dobrą zgodność przewidywań teoretycznych z eksperymentem, co jest dowodem na to, że równanie 31 bardzo dokładnie opisuje zależność deformacji pęcherzyka oraz liczby We (która zależy głównie od prędkości).



Rysunek 4. Porównanie eksperymentalnych granicznych prędkości pęcherzyków w czystych cieczach (punkty) oraz teoretycznych przewidywań modelu Manica i współpracowników [57] (linie), w funkcji średnicy pęcherzyka

Figure 4. Comparison of experimental terminal bubble velocities (points) with predictions of the theoretical model by Manica et al. [57] (lines) in clean liquids, as a function of bubble diameter

3.2. ROZTWORY SURFAKTANTÓW

Ruch pęcherzyka w roztworze surfaktantu był przedmiotem wielu eksperymentalnych i teoretycznych badań. Skupiały się one głównie na ruchu pęcherzyka z całkowicie unieruchomioną powierzchnią (tj. kiedy DAL utworzona na powierzchni pęcherzyka doprowadziła już do całkowitego unieruchomienia powierzchni ciecz/gaz). Wykazano, że w przypadku przepływu laminarnego, współczynnik oporu może być opisany równaniem Stokes'a (równanie 12). Jednak nawet dla bardzo małych prędkości pęcherzyków, zauważono pewne odchylenia od

przewidywać tego równania [38]. Po uproszczeniu równania Navier'a-Stokes'a poprzez jego linearyzację wykazano, że współczynnik oporu może być większy, niż ten opisany równaniem 12. Dla $Re < 0.1$ wartość C_d można obliczyć z następującego równania:

$$C_d = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re\right) \quad (32)$$

W przypadku dużo większych liczb Reynoldsa ($Re < 800$), Schiller i Naumann zaproponowali następujące wyrażenie [38]:

$$C_d = \frac{24}{Re} \left(1 + 0.15 Re^{0.687}\right) \quad (33)$$

Clift i współpracownicy [38] zebrali i przeanalizowali dane ruchu pęcherzyka w czystych cieczach i w roztworach substancji powierzchniowo-aktywnych, wyprowadzając półempiryczne równanie na prędkość graniczną pęcherzyka, w postaci:

$$u_T = \frac{\mu_l}{\rho_l d_b} Mo^{-0.149} (J_c - 0.857) \quad (34)$$

gdzie:

$$J_c = 0.94 H_c^{0.757} \quad (35)$$

dla $2 < H_c < 59.3$ oraz:

$$J_c = 3.42 H_c^{0.441} \quad (36)$$

dla $H_c > 59.3$, natomiast H_c wyrażone jest wzorem:

$$H_c = \frac{4}{3} Bo \cdot Mo^{-0.149} \quad (37)$$

Karamanew [60] założył, że równanie 26, wyprowadzone dla czystej wody, może zostać użyte do oszacowania wartości C_d podczas ruchu sfery ciała stałego. W takim wypadku nie trzeba brać pod uwagę parametrów geometrycznych pęcherzyka. Prędkość sferycznego pęcherzyka może być zatem obliczona z równania 7, w którym współczynnik oporu wyrażony jest równaniem 26. Zależność ta jest słuszna dla $Ar < 1.18 \cdot 10^6 d_b^2$. Dla $Ar > 1.18 \cdot 10^6 d_b^2$ współczynnik oporu, zgodnie z założeniem modelu, jest stały i wynosi 0.95.

Podobne rozważania przeprowadzone przez Nguyen'a i współpracowników [66] wykazały również, że prędkość opadania sfery ciała stałego można przewidzieć wykorzystując liczbę Ar oraz liczbę Lyaschenki. Wykorzystując podobny tok rozumowania Nguyen [67] wyprowadził równanie na prędkość graniczną pęcherzyka o unieruchomionej powierzchni międzyfazowej. Założył on, że dla $Re < 130$ pęcherzyk zachowuje sferyczny kształt, przez co współczynnik oporu jest równy współczynnikowi dla sferycznej cząstki stałej. Dla tego przedziału Re zaproponował następujące równanie na prędkość graniczną pęcherzyka:

$$u_T = \frac{d_b^2 g \Delta \rho}{18 \mu_l} \left[1 + \frac{Ar/96}{(1+0.079 Ar^{0.749})^{0.755}} \right]^{-1} \quad (38)$$

Dla $Re > 130$, podobnie jak Karamanew, Nguyen zaproponował, aby wartość współczynnika oporu wynosiła 0.95. Ze względu na większą wartość przepływów,

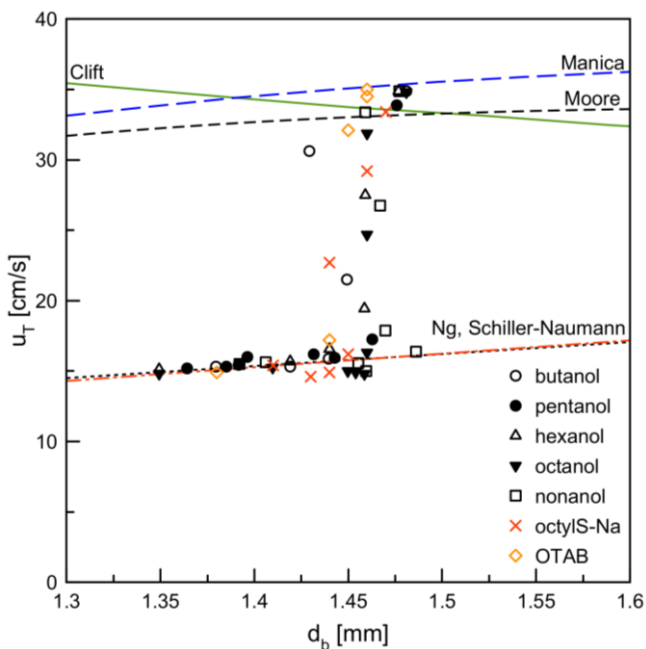
wyprowadzone równanie na prędkość graniczną [67] zawierało jednak parametry opisujące geometrię pęcherzyka (a , b):

$$u_T = \sqrt[3]{\frac{g\mu_l}{\sigma} \left(\frac{4a^2 M_0^{0.46b}}{2.85} \right)^{1/(2-2b)}} Ar^{\frac{2b+1}{6-6b}} \quad (39)$$

Ng i współpracownicy [68, 69], na podstawie rozwiązania równania opisującego prawo Oseen'a, zaproponowali wartość współczynnika oporu dla $0.2 < Re < 20000$, jako:

$$C_d = \frac{24}{Re} \left(\frac{7}{6} Re^{0.15} + 0.02 Re \right) \quad (40)$$

Porównanie prędkości granicznych obliczonych wg. wybranych modeli z prędkościami wyznaczonymi eksperymentalnie przedstawiono na Rys. 5. Przedstawione dane eksperymentalne dotyczą ruchu pęcherzyka w roztworach n-alkanoli (o długości łańcucha węglowego C4 - C9, jako przykład niejonowych substancji powierzchniowo-aktywnych), oktylo-siarczanu sodu (anionowy surfaktant) oraz bromku n-oktylo-trimetyloamoniowego (kationowy surfaktant) o różnym stężeniu. Pokazano tam również teoretyczne zależności dla modelu Clifta, Moora i Manica dotyczące prędkości pęcherzyków w czystej wodzie, jak również przewidywania modeli Ng oraz Schillera-Naumanna, które zakładają całkowite unieruchomienie powierzchni ciec/gaz. Jak widać, prędkość pęcherzyka zmienia się w granicach przewidzianych modelami opracowanymi dla całkowicie ruchliwej i całkowicie nieruchomej powierzchni unoszącego się pęcherzyka. Prędkości pośrednie zależą ściśle od wyindukowanej ruchem pęcherzyka struktury dynamicznej warstwy adsorpcyjnej, która bezpośrednio wpływa na stopień unieruchomienia powierzchni międzyfazowej. Ze względu na brak ogólnej teorii opisującej to zjawisko, nie istnieje generalny model, pozwalający przewidywać prędkości graniczne pęcherzyków w całym zakresie stężeń surfaktantu dla szerokiego zakresu Re .



Rysunek 5. Porównanie eksperymentalnych granicznych prędkości pęcherzyków w roztworach niejonowych i jonowych substancji powierzchniowo-aktywnych (punkty) oraz teoretycznych przewidywań wybranych modeli (linie), w funkcji średnicy pęcherzyka

Figure 5. Comparison of experimental terminal bubble velocities (points) with predictions of the some theoretical models (lines) in solutions of non-ionic and ionic surface active-substances, as a function of bubble diameter

4. FIZYKOCHEMICZNE METODY DETEKCJI ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W WODACH

Zanieczyszczenie potoków, rzek i wszelakich naturalnych zbiorników wodnych spowodowane chemikaliami jest obecnie szczególnie niebezpieczne w kontekście coraz częściej pojawiających się dotkliwych okresów suszy. Według AQUASTAT Polska należy do grupy pięciu europejskich krajów (obok Czech, Malty, Danii oraz Cypru) z najmniejszą ilością wód powierzchniowych i gruntowych [70]. Z tego powodu istnieje ogromna potrzeba opracowania systemów retencji, w których oczyszczanie wody oraz monitorowanie jej zanieczyszczeń będzie zadaniem o kluczowym znaczeniu. Ilości wody zużywane w procesach przemysłowych oraz w gospodarstwach domowych są ogromne. Powoduje to powstawanie bardzo dużych ilości ścieków, w których substancje organiczne, służące m. in. jako rozpuszczalniki, są jednym z głównych składników wpływających na stan środowiska naturalnego [30]. Są one grupą chemicznych

substancji organicznych wykorzystywanych szeroko w gospodarstwach domowych oraz w procesach przemysłowych związanych np. z przemysłem włókienniczym, spożywczym, polimerowym, farmaceutycznym, papierniczym czy przeróbką kopalin.

Woda jest naturalnym, łagodnym i tanim nietoksycznym rozpuszczalnikiem [30]. Wykazano, że wiele reakcji chemicznych, które prowadzone były wcześniej w obecności rozpuszczalników organicznych, z powodzeniem można prowadzić w środowisku wodnym, uzyskując dużo lepsze rezultaty [30], co niewątpliwie wpisuje się w zasady i reguły tzw. „Zielonej Chemii”. Z drugiej jednak strony procesy angażujące duże ilości wody, która następnie odprowadzana jest jako ścieki przemysłowe, powodują jej zanieczyszczenie, ponieważ zdecydowana większość substancji organicznych wykazuje właściwości powierzchniowe (ma zdolność adsorpcji na granicach faz). Prędkość pęcherzyka jest bardzo czuła na obecność nawet śladowych ilości substancji powierzchniowo-aktywnych w wodzie. Wykazano, że dla substancji organicznych o wysokiej aktywności powierzchniowej, pokrycia adsorpcyjnej na powierzchni ciecz/gaz poniżej 1% mogą prowadzić do znacznej redukcji prędkości granicznej pęcherzyka [43]. Z tego względu zaproponowano, aby wykorzystać to zjawisko jako prostą i czułą metodę detekcji zanieczyszczeń powierzchniowo-aktywnych w próbkach różnych wód środowiskowych [76].

Loglio i współpracownicy [71] byli prawdopodobnie pierwszymi naukowcami, którzy zaproponowali wyniki pomiaru odległości przebytej przez pęcherzyk w określonym czasie jako metodę detekcji substancji powierzchniowo-aktywnych w wodzie. Zauważyli, że prędkość pęcherzyka (o dość dużej średnicy 2-3 mm) maleje wraz ze wzrostem stężenia SPA w fazie wodnej. Następnie Ybert i di Meglio [72, 73] wykazali kluczowy wpływ kinetyki adsorpcji na stopień obniżenia prędkości pęcherzyków, wskazując, że prędkość ta może być użyta do oszacowania stałych kinetycznych. Lalanne i współpracownicy [74] wykazali na podstawie obliczeń teoretycznych, że analiza początkowych pulsacji kształtu pęcherzyka lub kropli, tuż po oderwaniu się od kapilary, może być użyta do obliczenia bardzo małych stężeń powierzchniowych zanieczyszczeń powierzchniowo aktywnych, nieodwracalnie zaadsorbowanych na powierzchni ciecz/gaz i ciecz/ciecz. Pawliszak i współpracownicy udowodnili [49], że czułość metody detekcji zanieczyszczeń powierzchniowo-aktywnych w wodzie zależy głównie od średnicy pęcherzyka. Jest to zależność tak duża, że dla odpowiednio małego pęcherzyka (o promieniu $< 200 \mu\text{m}$), jego powierzchnia ulega całkowitemu unieruchomieniu nawet w wodzie destylowanej. Jest to spowodowane faktem, że niezależnie od sposobu oczyszczania wody, znajdują się w niej śladowe ilości SPA. Oszacowano, że w przypadku pęcherzyków o średnicy $100 \mu\text{m}$ unieruchomienie ich powierzchni może zostać spowodowane przez adsorpcję na granicy ciecz/gaz tylko 10^{-17} mola

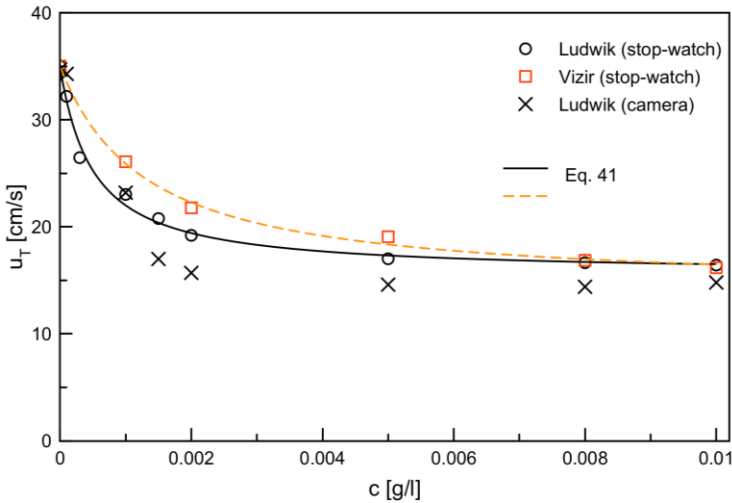
SPA. Czułość takiej metody jest więc zdumiewająca i może być w prosty sposób zmieniana (w zależności od potrzeb) poprzez odpowiedni dobór wielkości pęcherzyka. Ostatnio, Zawala i współpracownicy opracowali układ eksperymentalny, umożliwiający kontrolę stopnia pokrycia adsorpcyjnego na powierzchni pęcherzyka, przed jego uwolnieniem w roztworze [41, 75]. Najważniejszym elementem tego układu jest tzw. pułapka, która pozwala na „uwięzienie” oderwanego od kapilary pęcherzyka przez kontrolowany okres czasu, podczas którego powierzchnia ciecz/gaz nasycy się cząsteczkami SPA w stopniu, który jest wypadkową czasu przebywania pęcherzyka w pułapce oraz współczynnika dyfuzji cząsteczek SPA. W ten sposób, kontrolując odpowiednio czas „uwięzienia”, istnieje możliwość uwolnienia pęcherzyka w roztworze nawet z pokryciem równowagowym. Sytuacja taka jest niemożliwa do osiągnięcia w przypadku swobodnego wzrostu pęcherzyka na kapilarze, ponieważ w praktyce czas narastania pęcherzyka jest dużo krótszy niż czas potrzebny do utworzenia równowagowego pokrycia adsorpcyjnego. Użycie pułapki pozwala znacznie obniżyć limit detekcji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej, szczególnie dla substancji (lub ich mieszanin), które charakteryzują się długą kinetyką adsorpcji.

Bezpośrednie wykorzystanie prędkości pęcherzyka nie tylko do detekcji zanieczyszczeń organicznych, ale również ilościowego oznaczenia ich zawartości w wodach środowiskowych i przemysłowych opisane zostało przez Zawalę i współpracowników [76, 77], którzy zaproponowali podstawy szybkiej i taniej fizykochemicznej metody detekcji SPMD (ang. Simple Physicochemical Method of Detection). Metoda polegała na użyciu stopera do pomiaru czasu w jakim pęcherzyk o promieniu 1.5 mm pokonuje odległość 140 cm w szklanej kolumnie wypełnionej próbką badanej wody. Pęcherzyki wytwarzane były na kapilarze podłączonej do butli ze sprężonym powietrzem. Wykazano, że prędkości wznoszenia się pęcherzyka wyznaczone tą prostą metodą zgadzają się bardzo dobrze z pomiarami wykonanymi przy użyciu kamery oraz cyfrowej analizy obrazu. Jako substancji powierzchniowo aktywne, które miały służyć jako modelowe związki używane w gospodarstwach domowych dostające się do ścieków, użyto roztworów popularnych detergentów tj. „Ludwika” i „Viziru”. Rysunek 6 przedstawia porównanie prędkości granicznych pęcherzyka oznaczonych dwoma wspomnianymi powyżej metodami detekcji (tj. SPMD oraz za pomocą kamery). Linie widoczne na rysunku zostały obliczone na podstawie równania:

$$u_T = P \exp\left(\frac{Q}{c+R}\right) \quad (41)$$

gdzie P, Q i R są parametrami dopasowania. Po przekształceniu równania 41 można obliczyć tzw. stężenie równoważne (c_e) jako:

$$c_e = \frac{Q-R[\ln(u_T)-\ln(P)]}{\ln(u_T)-\ln(P)} \quad (42)$$



Rysunek 6. Porównanie prędkości granicznych pęcherzyka zmierzonych za pomocą SPMD (metoda stop-watch) oraz za pomocą kamery i analizy obrazu (metoda lab. set-up) (na podstawie danych z [76])

Figure 6. Comparison of the bubble terminal velocities determined by SPMD (stop-watch method) and using CCD camera with image analysis (lab. set-up method) (redrawn from [76])

Równanie 42 wykorzystane zostało do obliczenia stężeń równoważnych zanieczyszczeń powierzchniowo-aktywnych w próbkach wód pobranych z różnych rzek południowej Polski [76,77]. Szczegóły zastosowanej procedury badawczej oraz opis próbek opisano dokładnie w pracach [76,77]. W przypadku rzeki Wisłoki, wybór miejsca poboru próbek podyktowany był bliskością rafinerii petrochemicznej. Ponadto, zbadano również próbki wód używanych w systemie zamkniętym w procesie flotacji węgla w zakładzie przemysłowym Knurów oraz Jankowice. W tym przypadku, do obliczenia wartości c_e użyto danych prędkości pęcherzyków w roztworach Flotanolu i Montanolu, tj. komercyjnych mieszaninach substancji powierzchniowo-aktywnych, używanych w zakładzie Knurów i Janowice jako odczynników flotacyjnych. Najważniejsze wyniki badań zebrano w Tabeli 1 [76, 77].

Wyniki przedstawione w Tabeli 1 wyraźnie wskazują na potencjał prostej metody detekcji (SPMD) w analizie próbek wód, pod kątem obecności substancji organicznych (powierzchniowo aktywne). Metoda jest bardzo czuła i pozwala na oznaczenie obecności SPA na poziomie nawet 0.1 ppm. Podstawową zaletą tej metody jest to, że jest ona prosta, tania oraz nie wymaga użycia dodatkowych

odczynników czy ekstrakcji analitu z matrycy. Jej potencjał jest dużo większy w przypadku badania wód z obiegu zamkniętego, w których znany jest dokładny rodzaj SPA i w celach kalibracyjnych można użyć konkretnej, znanej substancji.

Tabela 1. Wartości stężeń równoważnych (c_e), obliczonych na podstawie kalibracji przy użyciu znanych SPA, zgodnie z równaniem 42

Table 1. Values of the equivalent concentration (c_e), calculated on the basis of calibration for known surface active substances, according to the Eq. 42

Próbka wody	c_e [mg/l]			
	Ludwik	Vizir	Flotanol	Montanol
Woda destylowana	0.00	0.00	0.00	0.00
Woda wodociągowa [77]	0.07	0.16	0.00	0.00
Woda wodociągowa [76]	0.12	0.29	-	-
Ścieklec Makocice	0.15	0.35	-	-
Wisła (Kraków)	0.30	0.70	-	-
Serafa	5.3	7.2	-	-
Wisła nad dopływem Rudawy (10.2011)	0.26	0.59	0.04	0.06
Wisła nad dopływem Rudawy (11.2011)	0.19	0.44	0.03	0.04
Wisła nad dopływem Rudawy (03.2012)	0.29	0.67	0.05	0.07
Rudawa (10.2011)	0.21	0.48	0.03	0.05
Rudawa (10.2011)	0.18	0.42	0.03	0.04
Rudawa (03.2012)	0.28	0.64	0.05	0.07
Wisła za dopływem Rudawy (10.2011)	0.16	0.37	0.02	0.03
Wisła za dopływem Rudawy (11.2011)	0.13	0.29	0.01	0.02
Wisła za dopływem Rudawy (03.2012)	0.23	0.53	0.04	0.05
Wisłoka przed rafinerią (2011)	0.10	0.23	0.01	0.01
Wisłoka poniżej rafinerii (2011)	0.20	0.45	0.03	0.04
Wisłoka przed rafinerią (2012)	0.08	0.17	0.00	0.00
Wisłoka poniżej rafinerii (2012)	0.12	0.28	0.01	0.02
Ropa (2011)	0.11	0.26	0.01	0.02
Wisłoka poniżej dopływu Ropy (2011)	0.12	0.28	0.01	0.02
Jasiołka (2011)	0.13	0.29	0.01	0.02
Wisłoka poniżej dopływu Jasiołki (2011)	0.12	0.28	0.01	0.02
Kopalnia węgla Knurów – woda obiegowa	0.25	0.57	0.04	0.06
Kopalnia węgla Knurów - przed flotacją	0.46	1.03	0.08	0.12
Kopalnia węgla Knurów – po flotacji	0.20	0.46	0.03	0.04
Kopalnia węgla Jankowice – woda obiegowa	4.75	6.86	0.89	1.35
Kopalnia węgla Jankowice – przed flotacją	3.81	5.97	0.73	1.10

UWAGI KOŃCOWE

Dynamika ruchu pojedynczego pęcherzyka w cieczy jest ważnym zagadnieniem, które rozpatrywane jest w kontekście jego oddziaływań z różnymi powierzchniami międzyfazowymi podczas tworzenia się układów rozproszonych oraz w zastosowaniach aplikacyjnych (np. procesach separacyjnych takich jak flotacja pianowa). W niniejszej pracy zaprezentowano istniejący stan wiedzy na temat ruchu pęcherzyka gazowego w cieczach, przedstawiając podstawy fizyczne oraz najważniejsze dotychczasowe wyniki badań eksperymentalnych i teoretycznych tego zjawiska. Zdefiniowano parametry, które mają decydujące znaczenie dla jakościowego i ilościowego opisu

ruchu pojedynczego pęcherzyka zarówno w czystej cieczy jak i roztworach substancji powierzchniowo-aktywnych. Ponadto przedstawiono wyniki badań, które udowadniają, że prędkość pęcherzyka jest niezwykle czułym parametrem przydatnym do oceny stopnia zanieczyszczenia wody przez substancje mające zdolność modyfikacji właściwości powierzchni międzofazowej ciecz/gaz.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.A. Kulkarni, J.B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5873.
- [2] A.V. Nguyen, H.J. Schulze, *Colloidal Science of Flotation*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [3] J. Leja, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, New York and London, 1982.
- [4] D.W. Fuerstenau, T.W. Healy, *Adsorptive bubble separation techniques*, Academic Press New York and London, 1972.
- [5] J.S. Laskowski, *Frothing in Flotation*, Gordon and Breach Publishers, 1998.
- [6] H.J. Schulze, G. Gotschalk, *Developments in Mineral Processing*, Proc. 13th Intern. Miner. Process. Congr., Warsaw, 1979.
- [7] H.J. Schulze, G. Gotschalk, *Aufbereitungstechnik*, 1981, **22**, 154.
- [8] H. Bergelt, H. Stechemesser, *Intern. J. Miner. Process.*, 1992, **34**, 321.
- [9] Z. Dai, Fornasiero, J. Ralston, *J. Coll. Interface Sci.*, 1999, **217**, 70.
- [10] A.V. Nguyen, H.J. Schulze, H. Stechemesser, G. Zobel, *Intern. J. Miner. Process.*, 1997, **150**, 113.
- [11] H. Stechemesser, A.V. Nguyen, *Colloids Surf. A.*, 1998, **142**, 257.
- [12] H.J. Schulze, K.W. Stockelhuber, A. Wenger, *Colloids Surf. A.*, 2001, **192**, 61.
- [13] G. Gu, Z. Xu, K. Nadakumar, J. Masliyah, *Intern. J. Miner. Process.*, 2003, **69**, 235.
- [14] R.-H. Yoon, *Intern. J. Miner. Process.*, 2000, **58**, 129.
- [15] W. Wang, Z. Zhou, K. Nandakumar, Z. Xu, Z. J.H. Masliyah, *Intern. J. Miner. Process.*, 2003, **68**, 47.
- [16] K. Malysa, M. Krasowska, M. Krzan, *Adv. Coll. Interface Sci.*, 2005, **114-115**, 205.
- [17] N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, K. Higashitani, K. Langmuir, 2000, **16**, 6377.
- [18] P. Attard, *Adv. Coll. Interface Sci.*, 2003, **104**, 75.
- [19] A.V. Nguyen, J. Nalaskowski, J.D. Miller, H.-J. Butt, *Intern. J. Miner. Proc.*, 2003, **72**, 215.
- [20] R. Steitz, T. Gutberlet, T. Hauss, B. Klösgen, R. Krastev, S. Schemmel, A.C. Simonsen, G.H. Findenegg, G. H. Langmuir, 2003, **19**, 2409.
- [21] J. Yang, J. Duan, D. Fornasiero, J. Ralston, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, **107**, 6139.
- [22] X. Zhang, N. Maeda, V.S.J. Craig, *Langmuir*, 2006, **22**, 5025.
- [23] M. Krasowska, R. Krastev, M. Rogalski, K. Malysa, *Langmuir*, 2007, **23**, 549.
- [24] M. Krasowska, K. Malysa, *Intern. J. Mineral Process*, 2007, **81**, 205
- [25] J. Zawala, M. Krasowska, T. Dabros, K. Malysa, *Can. J. Chem. Eng.*, 2007, **85**, 669.
- [26] V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.
- [27] S.S. Dukhin, R. Miller, G. Logio, *Drop and Bubbles Interfacial Research*, Elsevier, New York, 1998
- [28] A.N. Frumkin, V.G. Levich, *Zh. Phys. Chim.*, 1947, **21**, 1183
- [29] S.S. Dukhin, G. Kretzschmar, R. Miller, *Dynamics of adsorption at liquid interfaces. Theory, Experiments, Application*, Elsevier, 1995.
- [30] B. Burczyk, *Zielona chemia – zarys*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006
- [31] K. Malysa, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1992, **40**, 37.

- [32] Y.S. Cho, J.S. Laskowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 2002, **80**, 299.
- [33] Y.S. Cho, J.S. Laskowski, *Int. J. Miner. Process.*, 2002, **64**, 69.
- [34] R.A. Grau, R.A., J.S. Laskowski, K. Heiskanen, *Int. J. Miner. Process.* 2005, **76**, 225.
- [35] T. Tate, *Philos. Mag.* 1864, **27**, 176.
- [36] J.S. Hadamard, *CR Hebd. Seances Acad. Sci. Paris* 1911, **152**, 1735.
- [37] W. Rybczynski, *Bull Acad. Sci. Cracovie A.*, 1911, **1**, 40.
- [38] R. Clift, J.R. Grace, M.E. Weber, *Bubbles, Drops, and Particles*, Academic Press, New York, 1978.
- [39] S.S. Dukhin, G. Krezstchmar, R. Miller, *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [40] K. Malysa, M. Krasowska, M. Krzan, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 2005, **114-115**, 205.
- [41] D. Kosior, J. Zawala, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 2403.
- [42] S.S. Dukhin, V.I. Kovalchuk, G.G. Gochev, M. Lotfi, M. Krzan, K. Malysa, R. Miller, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, **222**, 260.
- [43] M. Krzan, J. Zawala, K. Malysa, *Colloids Surf. A:*, 2007, **298**, 42.
- [44] A. Navarra, C. Acuna, J.A. Finch, *Int. J. Miner. Process.* 2009, **91**, 68.
- [45] A.A. Rafiei, M. Robbertze, J.A. Finch, *Int. J. Miner. Process.* 2011, **98**, 89.
- [46] Y.H. Tan, A.A. Rafiei, A. Elmahdy, J.A. Finch, *Int. J. Miner. Process.* 2013, **119**, 1–5.
- [47] Y. Zhang, J.B. McLaughlin, J.A. Finch, *Chem. Eng. Sci.* 2001, **56**, 6605.
- [48] V. Ulaganathan, G. Gochev, C. Gehin-Delval, M.E. Leser, D.Z. Gunes, R. Miller, *Colloids Surf. A.*, 2016, **505**, 165.
- [49] P. Pawliszak P, V. Ulaganathan, B.H. Bradshaw-Hajek, R. Manica, D.A. Beattie, M. Krasowska, *J. Phys. Chem. C.*, 2019, **123**, 15131.
- [50] M. Krzan, K. Malysa, *Colloids Surf. A*, 2002, **207**, 279.
- [51] Y.H. Tan, J.A. Finch, *Miner. Eng.*, 2016, **92**, 1.
- [52] Y.H. Tan, J.A. Finch, *Miner. Eng.*, 2016, **95**, 14.
- [53] P.B. Kowalczyk, J. Zawala, J. Drzymala, *Minerals*, 2017, **7**, 118.
- [54] D.W. Moore, *J. Fluid Mech.* 1963, **16**, 161.
- [55] D.W. Moore, D.W., *J. Fluid Mech.*, 1965, **23**, 749.
- [56] M. Rastello, J.L. Marie, M. Lance, *J. Fluid Mech.* 2011, **683**, 434.
- [57] R. Manica, E. Klaseboer, D.Y.C. Chan, *Soft Matter*, 2013, **12**, 3271.
- [58] J. Masliyah, R. Jauhari, M. Gray, *Chem. Eng. Sci.*, 1994, **49**, 1905.
- [59] D.G. Karamanev, *AIChE J.* 1994, **40**, 1418.
- [60] D.G. Karamanev, D.G., *Chem. Eng. Commun.*, 1996, **147**, 75.
- [61] D. Rodrigue, *Can. J. Chem. Eng.* 2001, **79**, 119.
- [62] D. Rodrigue, *AIChE J.* 2001, **47**, 39.
- [63] M.E. Abou-El-Hassan, *Chem. Eng. Commun.*, 1983, **22**, 243.
- [64] P.C. Duineveld, *J. Fluid Mech.*, 1995, **292**, 325.
- [65] D. Legendre, R. Zenit and J. R. Velez-Cordero, *Phys. Fluids*, 2012, **24**, 043303.
- [66] A.V. Nguyen, H. Stechemesser, G. Zobel, H.J. Schulze, *Int. J. Miner. Process.*, 1997, **50**, 53.
- [67] A.V. Nguyen, *AIChE J.* 1998, **44**, 226.
- [68] S. Ng, P. Warszynski, M. Zembala, K. Malysa, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 1999, **33**, 143.
- [69] S. Ng, P. Warszynski, M. Zembala, K. Malysa, *Miner. Eng.*, 2000, **13**, 1505.
- [70] www.fao.org (21.04.2021)
- [71] G. Loglio, N. Degli Innocenti, U. Tesei, R. Cini, Q.-S. Wang, 1989, **12**, 289.
- [72] C. Ybert, J.-M. di Meglio, *Eur. Phys. J. B*, 1998, **4**, 313.
- [73] C. Ybert, J.-M. di Meglio, *Eur. Phys. J. E*, 2000, **3**, 143.
- [74] B. Lalanne, O. Masbernat, F. Risso, *PRL*, 2020, **124**, 194501.

- [75] J. Zawala, N. Niecikowska, *Rev. Sci. Instrum.*, 2017, **88**, 095106.
- [76] J. Zawala, K. Święch, K. Małysa, *Colloids Surf. A.*, 2007, **302**, 293.
- [77] J. Zawala, E. Małysa, M. Krzan, K. Małysa, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2014, **50**, 143.

Praca wpłynęła do Redakcji 17 maja 2021 r.