



**VILNIUS
TECH**

Aplinkos inžinerijos
fakultetas

Luiza Usevičiūtė

Mokslinis vadovas: prof. dr.
Edita Baltrėnatė-Gedienė

**Kapiliarinio kilimo aukščio
bioanglyje modeliavimas
remiantis modifikuota
Luko-Vašburno lygtimi**



**VILNIUS
TECH**

Aplinkos inžinerijos
fakultetas

2021-03-19

Darbo problema, aktualumas ir tikslas

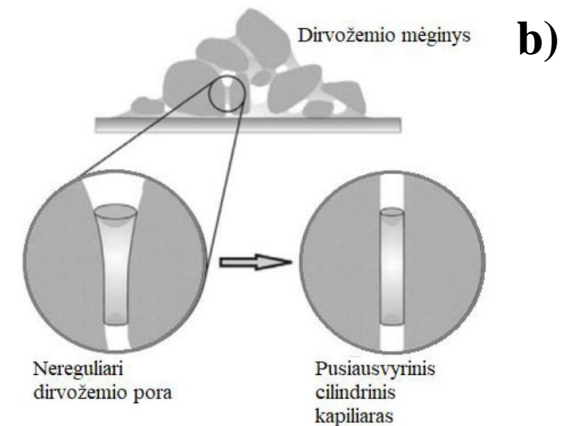
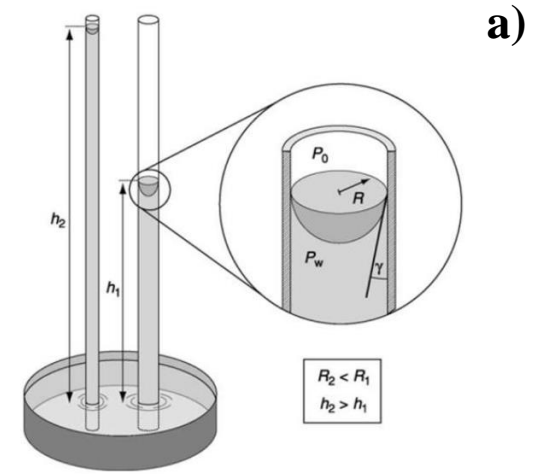
Aktualumas

- Kapiliarinis fenomenas yra svarbus ne tik gamtoje, bet ir procesuose, vykstančiuose drėkinamoje biofiltro įkrovoje (Ima and Mann 2011);
- Dvi pagrindinės teorijos, naudojamos įvertinti kapiliarinio kilimo greitį poringose medžiagose, remiasi Vašburno lygtimi (taip pat žinoma Luko-Vašburno lygtimi), o kita - Darsi dėsniumi.

Problema

- Ryšys tarp kapiliarinio kilimo greičio ir medžiagos struktūros kelia daugiausiai sunkumų, kadangi poringos medžiagos struktūra pasižymi didelėmis variacijomis.

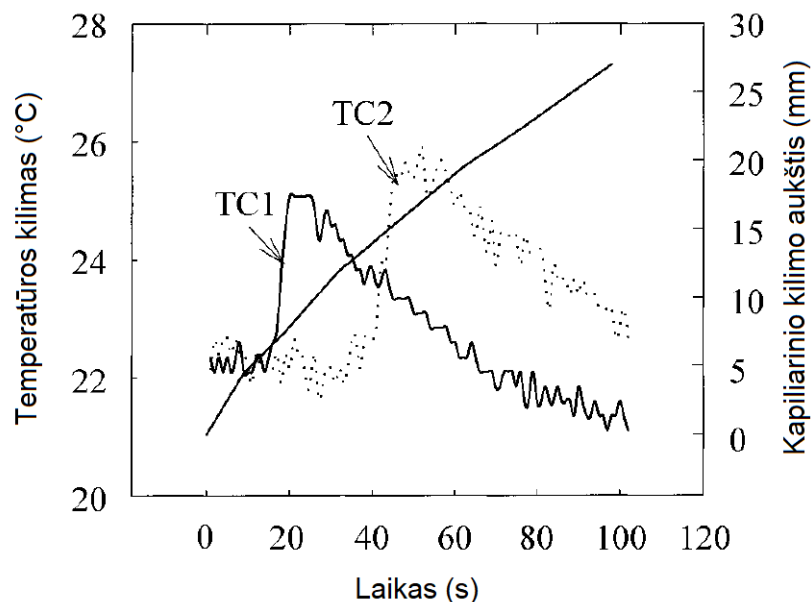
Darbo tikslas - teoriškai įvertinti skysčių kapiliarinio kilimo greitį lignoceliuliozinėje bioanglyje.



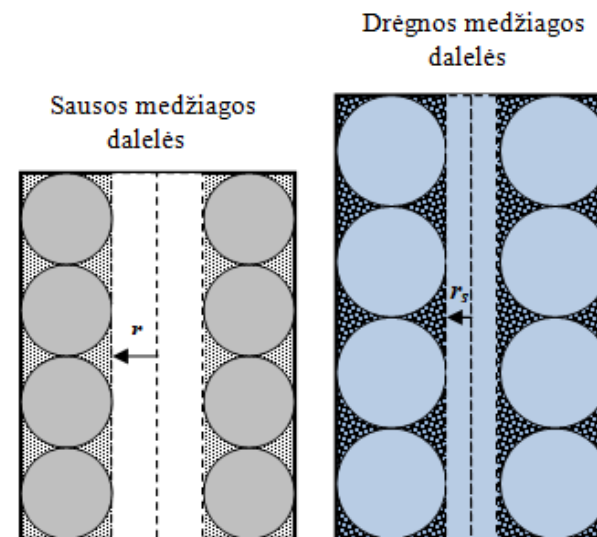
1 pav. Skysčio kilimas cilindrinuose vamzdeliuose (a); tarpų tarp dirvožemio porų kaip cilindrinų vamzdelių vaizdas

Lignoceliuliozinių medžiagų brinkimas

- Skaidulų brinkimas yra svarbus fenomenas, kuris veikia kapiliarinį vandens kilimą bioskaidulose ir augalinėse medžiagose (Masoodi and Pillai 2010);
- Kai skystis skverbiasi ir yra adsorbuojamas ant vidinio polimerų mikroporų paviršiaus, išsiskiria šilumos energija, kuri yra vadinama brinkimo arba adsorbcijos šiluma (Shi and Gardner 2000).



2 pav. Kapiliarinio kilimo aukščio priklausomybė nuo laiko skirtinguose vandens kapiliarinio kilimo aukščiuose medienos dalelėse (Shi and Gardner 2000)



3 pav. Dalelių brinkimo schema (dalelės spindulys tiesiogiai įtakoja kapiliaro spindulį (r ir r_s))

Metodika. Modifikuoto Luko-Vašburno modelio vystymas

- Cai et al. (2014) modelis skiriasi nuo anksčiau minėtų tuo, kad į jį įeina kompozito parametras (ζ), skysčio tankis (ρ_s), pradinė (S_{wi}) ir galutinė (S_{wf}) skysčio prisotinimo būsenos;
- Į galutinę naujojo modelio formą yra įtraukiamas kapiliaro efektyvusis spindulys (r_e) ir panašiai kaip ir kitame tyrime (Shi and Gardner 2000), į modelį įtraukiamas tūrinis medžiagos brinkimas (δ_v) bei energijos paradimo koeficientas (C).

$$h^2 = \frac{r_s^2 \sigma \cos \theta}{2\mu r} t - \frac{C \delta_v}{4\mu\pi} \left(\frac{r_s}{r}\right)^2 t \quad (1)$$

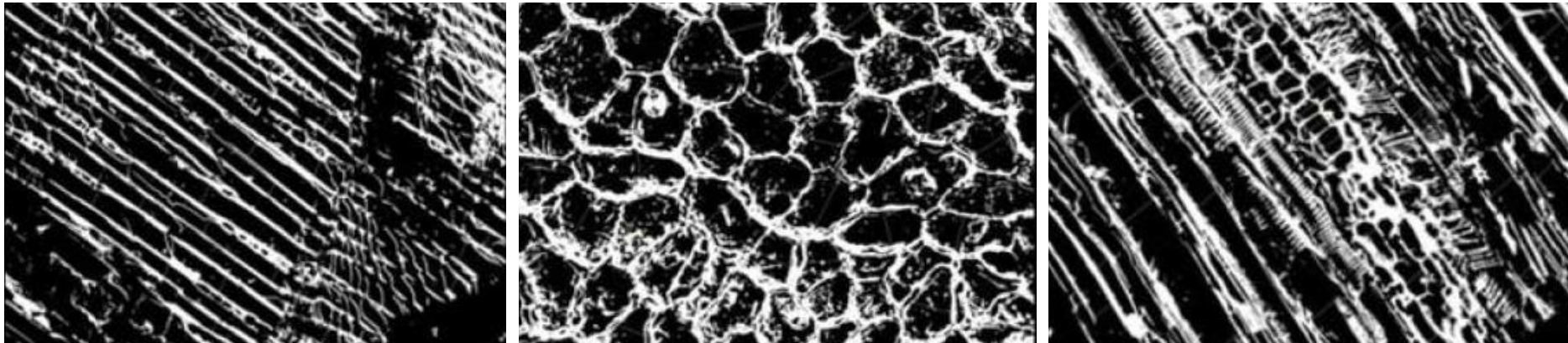
$$m^2 = \zeta \frac{\rho_s^2 A^2 \phi^2 (S_{wf} - S_{wi})^2 r \sigma \cos \theta}{2\mu} t \quad (2)$$

$$m^2 = \zeta \frac{\delta_v^2 A^2 \phi^2 (S_{wf} - S_{wi})^2 r_e \sigma \cos \theta}{2\mu} t - \frac{C \delta_v}{4\mu\pi} \left(\frac{r_s}{r}\right)^2 t \quad (3)$$

Kur: m – medžiagos masė kapiliarinio kilimo metu (g), ρ_s – skysčio tankis (g/cm³), A – medžiagos skerspjūvio plotas (cm²), ϕ – medžiagos poringumas (%), S_{wf} – galutinė medžiagos prisotinimo būseną, S_{wi} – pradinė medžiagos prisotinimo būseną, r – kapiliaro spindulys (m), r_s – išbrinkusio kapiliaro spindulys; r_e – efektyvusis kapiliaro spindulys (m); σ – skysčio paviršiaus įtempis (mJ/m²), θ – kontakto laipsnis tarp medžiagos ir nagrinėjamo skysčio (°), μ – skysčio dinaminė klampa (mN·s/m²); t – laikas (s); δ_v – tūrinis medžiagos brinkimas (%); C – energijos paradimo koeficientas.

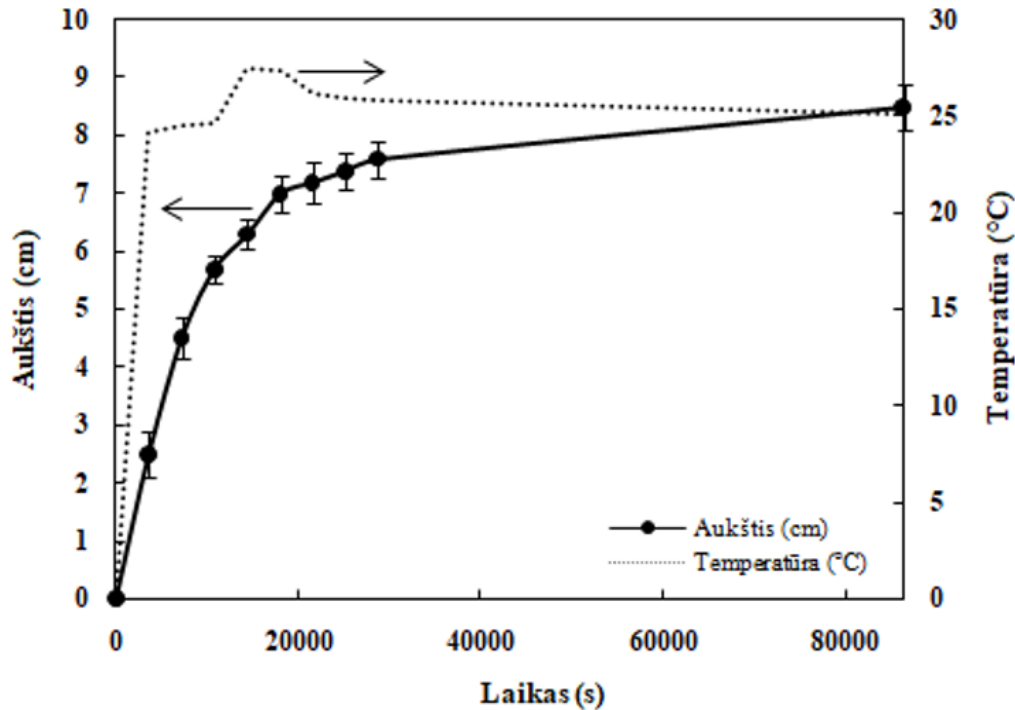
Metodika. Bioanglies gamyba ir modifikacija

- Visi bioanglies tipai buvo gaminami žemoje (450°C) pirolizės temperatūroje esant 2 val. kaitinimo laikui ir apytiksliai $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ kaitinimo greičiui;
- Bioanglis buvo gaminama mufelinėje krosnyje (E5CK-T), o bedeguonėms sąlygoms užtikrinti žaliava buvo sukama į aliuminio foliją (Komkiene and Baltrenaite 2015);
- Bioanglies modifikacijai buvo naudojami rhamnolipidinio tirpalo (40 mg/l) garai (3 val.) ir lietaus tirpalo garai (3 val.).



4 pav. Skenuojančiojo elektroninio mikroskopo (SEM) nuotraukos: a) stambios frakcijos pušies medienos bioanglies; b) stambios frakcijos pušies žievės bioanglies; c) stambios frakcijos kanapių bioanglies

Rezultatai. Bioanglies brinkimo šilumos įvertinimas

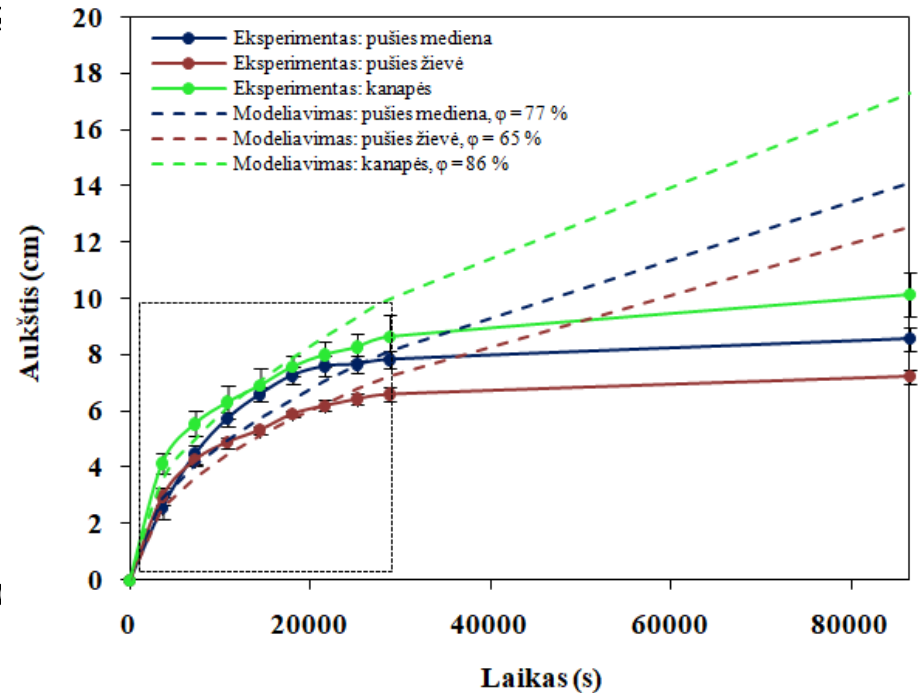


5 pav. Temperatūros kitimas pušies medienos bioanglyje kapiliarinio kilimo eksperimento metu, $n=3$

- Šilumos adsorbcija yra tipinis fenomenas, kuris vyksta medžiagoms brinkstant;
- Didžiausias temperatūros šuolis bioanglyje įvyko praėjus 4 val. nuo eksperimento pradžios;
- Tuo metu kapiliarinio kilimo aukštis padidėjo nuo 2,6 iki 6,6 cm.

Rezultatai. Kapiliarinio kilimo greičio priklausomybė nuo pradinės žaliavos

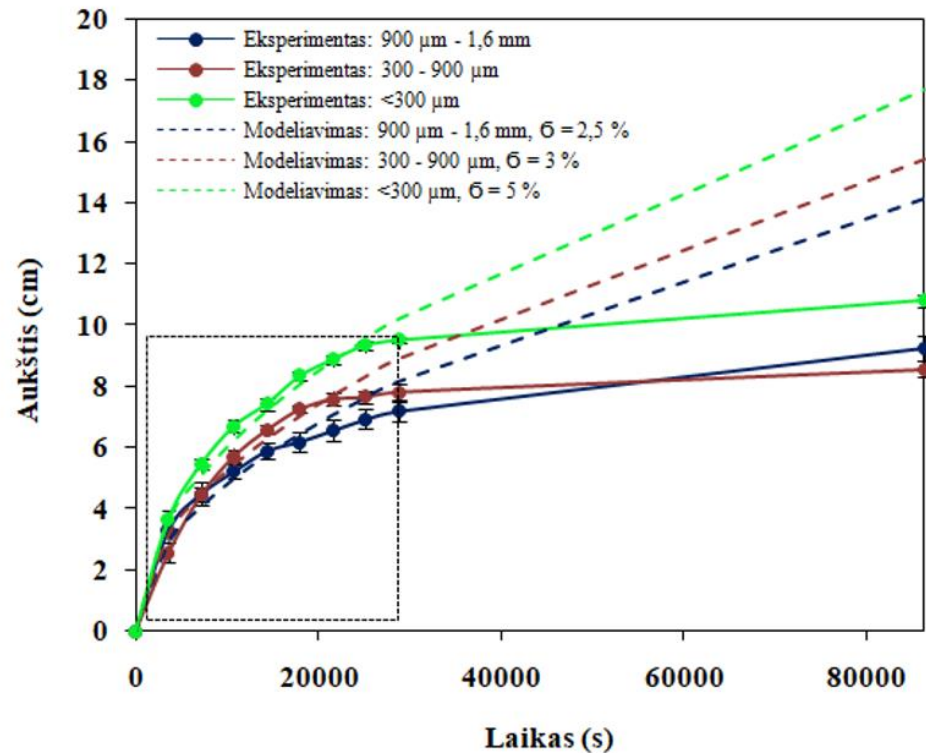
- Pagal modeliavimo ir eksperimentinius rezultatus skirtingos pradinės žaliavos rikiuojasi tokia tvarka: kanapės > pušies mediena > pušies žievė;
- Tokių žaliavų eiliškumą didele dalimi galėjo lemti bioanglies tipų poringumai: kanapės (86 %) > pušies mediena (77 %) > pušies žievė (65 %);
- Taip pat svarbus veiksnys kapiliarinio kilimo aukščiui - porų diametras, kuris šiame tyrime buvo didesnis kanapių atveju ($29,7 \mu\text{m}$), nei lyginant su pušies medienos ar žievės (atitinkamai $20,2$ ir $24,7 \mu\text{m}$).



6 pav. Kapiliarinio kilimo greičio (cm/s) eksperimentiniai ir modeliavimo rezultatai priklausomai nuo skirtingos bioanglies žaliavos remiantis modifikuotu Luko-Vašburno modeliu, $n=3$

Rezultatai. Kapiliarinio kilimo greičio priklausomybė nuo bioanglies frakcijos

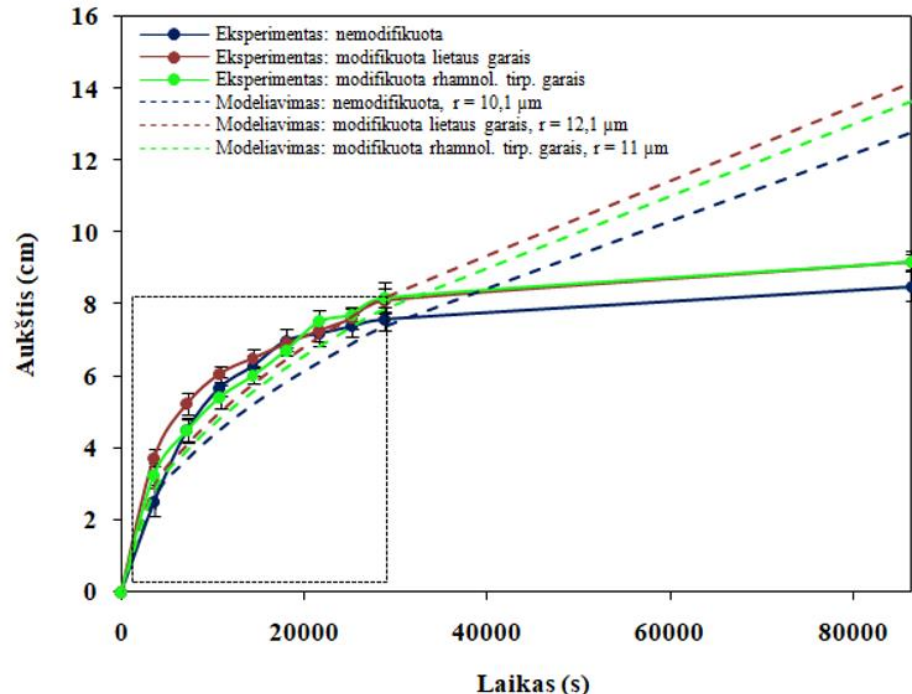
- Remiantis modeliavimo ir eksperimento rezultatais, kapiliarinio kilimo aukštis buvo atitinkamai 15 ir 25 % bei 17 ir 34 % didesnis smulkioje bioanglies frakcijoje lyginant su vidutine ir stambia;
- Smulkiausia bioanglis pasižymėjo didžiausiu tūriniu brinkimu (5,6 %), o didžiausia frakcija – mažiausiu (2,5 %);
- Didesnio poringumo medžiaga turi didesnę gebą išbrinkti.



7 pav. Kapiliarinio kilimo greičio (cm/s) eksperimentiniai ir modeliavimo rezultatai priklausomai nuo skirtingos bioanglies frakcijos remiantis modifikuotu Luko-Vašburno modeliu, $n=3$

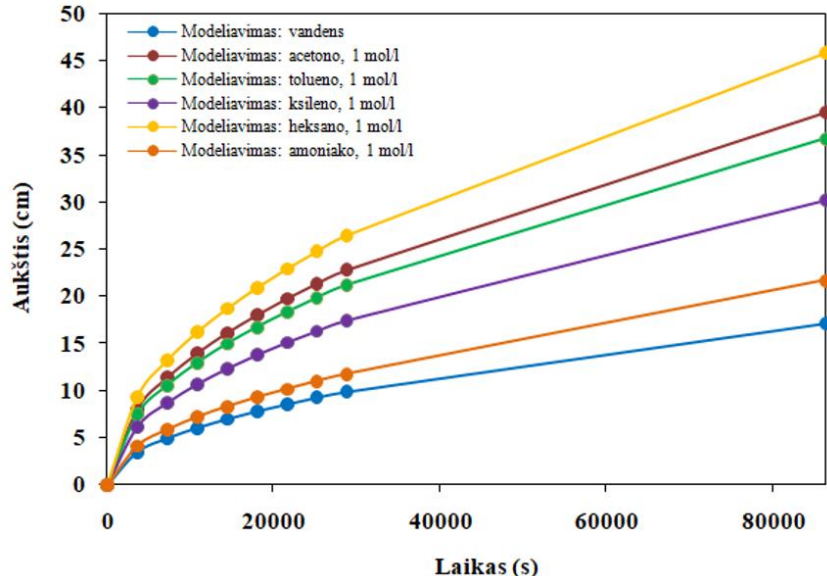
Rezultatai. Kapiliarinio kilimo greičio priklausomybė nuo bioanglies modifikacijos

- Remiantis modeliavimu, bioanglis, modifikuota lietaus tirpalo garais, turėjo 11 % didesnę kapiliarinio kilimo aukštį, o rhamnolipidinio tirpalo garais modifikuotos bioanglies – 7 % lyginant su nemodifikuota bioanglimi;
- Kapiliarų spinduliai rikiuojasi tokia tvarka: nemodifikuota bioanglis ($1.01 \cdot 10^{-5}$ m) < bioanglis, modifikuota rhamnolipidinio tirpalo garais ($1.01 \cdot 10^{-5}$ m) < bioanglis, modifikuota lietaus tirpalo garais ($1.21 \cdot 10^{-5}$ m);
- Kuo didesnis bioanglies porų spindulys, tuo kapiliarinio kilimo aukštis yra didesnis.



8 pav. Kapiliarinio kilimo greičio (cm/s) eksperimentiniai ir modeliavimo rezultatai priklausomai nuo skirtingo bioanglies modifikacijos būdo remiantis modifikuotu Luko-Vašburno modeliu, $n=3$

Rezultatai. Kapiliarinio kilimo greičio priklausomybė nuo skirtingų tirpalų



9 pav. Modeliuoto Kapiliarinio kilimo greičio (cm/s) priklausomybė nuo skirtingų lakiųjų organinių junginių tirpalų (1 mol/l)

1 lentelė. Skirtingų organinių tirpalų savybės prie 25°C temperatūros

Tirpalas	Paviršiaus įtempis	Dinaminė klampa	Tankis	Kontakto laipsnis	Henrio konstanta (prie 25°C)	
	(mJ/m ²)	(mN·s/m ²)	(g/cm ³)	θ (°)	K _H	Šaltinis
Vanduo	72,8	1	0,99	84	-	-
Acetonas	22,8	0,32	0,78	26	0,00159	Peng and Wan 1998
Toluenas	28,4	0,55	0,87	33	0,235	
Ksilenas	28,9	0,78	0,86	33	0,3	
Heksanas	18,4	0,14	0,66	21	1,802	
Amoniakas	75	0,13	0,61	87	-	-

- Heksanas pasižymėjo didžiausiu kapiliariniu kilimo aukščiu (26 cm) pušies medienos bioanglyje, o amoniakas ir vanduo – mažiausiu (21,7 ir 17,1 cm, atitinkamai);
- Tai galima sieti su skysčių paviršiaus įtempimi bei iš dalies - dinamine klampa.

1. Vandens kapiliarinio kilimo metu pušies medienos bioanglyje bioanglis brinko, kadangi temperatūra medžiagoje pakilo $3,3^{\circ}\text{C}$ praėjus 4 valandoms. Tai rodo, kad vandens kapiliarinio kilimo metu išsiskiria brinkimo šiluma;
2. Lyginant skirting pradinių žaliavų bioanglies tipus, kanapių bioanglis pasižymėjo didžiausiu pakilimo aukščiu, kuris eksperimentiškai ir remiantis modeliavimu siekė 8,67 ir 10 cm praėjus 8 valandoms. Tai galima sieti su jos didesniu poringumu (86 %), vidutiniu kapiliaro spinduliu ($1,48 \cdot 10^{-5}$ m) ir drėkumu (65°) lyginant su kitais bioanglies tipais;
3. Smulčiausia pušies medienos bioanglis ($<300 \mu\text{m}$) pasižymėjo didžiausiu vandens pakilimo aukščiu, kuris remiantis modeliavimu siekė 10,2 cm praėjus 8 valandoms. Tai galima sieti su jos didesniu poringumu (82 %), drėkumu (79°) ir tūriniu brinkimu (5 %) lyginant su kitomis frakcijomis;
4. Kuomet bioanglies vidinio kapiliaro spindulys yra didesnis, vandens kapiliarinio kilimo greitis yra didesnis. Kanapių bioanglis ir lietaus tirpalo garais modifikuota bioanglis pasižymėjo didžiausiais kapiliaro spinduliais ($1,48 \cdot 10^{-5}$ m ir $1,21 \cdot 10^{-5}$ m, atitinkamai) bei modeliuotais kapiliarinio kilimo aukščiais (10 cm ir 8,18 cm, atitinkamai).

1. Ima, C. S.; Mann, D. D. 2011. Hygroscopic expansion of biofilter media consisting of woodchips, *Australian Journal of Agricultural Engineering* 2(1): 5–7;
2. Masoodi, R.; Pillai, K. M. 2010. Darcy's law-based model for wicking in paper-like swelling porous media, *AIChE Journal* 56(9);
3. Komkiene, J.; Baltrenaite, E. 2015. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium(II), Copper(II), Lead(II), Zinc(II)] from aqueous phase, *International Journal of Environmental Science and Technology* 13: 471–482. DOI: 10.1007/s13762-015-0873-3;
4. Cai, J.; Perfect, E.; Cheng, C.-L.; Hu, X. 2014. Generalized modeling of spontaneous imbibition based on Hagen-Poiseuille flow in tortuous capillaries with variably shaped apertures, *Langmuir* 30(18): 5142–5151;
5. Shi, S.; Gardner, D. J. 2000. A new model to determine contact angles on swelling polymer particles by the column wicking method, *Journal of Adhesion Science and Technology* 14: 301–314;
6. Peng, J.; Wan, A. 1998. Effect of ionic strength on Henry's constants of volatile organic compound, *Chemosphere* 36(13): 2731–2741.



**VILNIUS
TECH**

Vilniaus Gedimino
technikos universitetas

Luiza Usevičiūtė

luiza.useviciute@vilniustech.lt

Dėkojame