

Jerzy SEK, Mariola BŁASZCZYK, Łukasz PRZYBYSZ

e-mail: jerzysek@p.lodz.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Opis procesu nasiąkania struktur porowatych za pomocą równania kinetycznego

Wstęp

Struktury porowate występują powszechnie zarówno jako materiały pochodzenia naturalnego oraz jako materiały otrzymywane w wyniku procesów technologicznych. Do pierwszej grupy można zaliczyć różnego rodzaju skały, gleby i grunty oraz drewno i materiały włókniste. Do drugiej grupy natomiast należy ceramika budowlana – cegły, konstrukcje betonowe, spiekane tworzywa sztuczne i inne.

Ilość wilgoci w złożach porowatych jest istotnym czynnikiem, który decyduje o ich właściwościach mechanicznych i procesowych. Nadmierne lub niedostateczna wilgotność może prowadzić do spadku wytrzymałości tych struktur na naprężenia zewnętrzne, jak również zmieniać ich właściwości izolacyjne. Woda poruszająca się w tych materiałach powoduje przenoszenie substancji chemicznych, zarówno zanieczyszczeń jak i substancji specjalnie wprowadzonych. Substancje chemiczne wprowadzane do wnętrza porów, najczęściej w postaci emulsji, mają za zadanie zabezpieczyć strukturę przed przedostawaniem się wilgoci w głąb materiału, a co za tym idzie przed pogarszaniem się właściwości złoża.

W praktyce istotny jest przebieg zjawiska nasiąkania kapilarnego. Kinetyka nasycania kapilar jest ściśle związana z parametrami charakteryzującymi strukturę ciał porowatych oraz właściwościami fizykochemicznymi cieczy zwilżających to ciało. W literaturze przedmiotu jedynym istniejącym modelem służącym do opisu zjawiska nasiąkania jest model *Washburna* [1]. Przydatność tego modelu jest jednak ograniczona, ponieważ daje on dobry opis danych doświadczalnych tylko w początkowym okresie procesu [2]. Dlatego niezbędne jest poszukiwanie innych zależności, które pozwoliłyby na przewidywanie przebiegu procesu nasiąkania we wszystkich jego fazach z zadawalającą dokładnością. W niniejszej pracy zaproponowany został opis proces nasiąkania za pomocą zmodyfikowanego równania kinetyki procesu. Zastosowana została tutaj analogia pomiędzy szybkością nasiąkania cieczą zwilżającą ciała porowatego a szybkością przebiegu reakcji chemicznych.

Rozważania teoretyczne

Równania kinetyczne opisują zmiany stężenia substratów w trakcie trwania procesu. Jednym z często stosowanych jest zależność o następującej postaci:

$$c = c_0 \exp(-kt) \quad (1)$$

gdzie: c – stężenie substratu w danej chwili, c_0 – stężenie początkowe substratu, t – czas procesu, k – stała szybkości procesu

Opis procesu nasiąkania za pomocą równań kinetycznych można oprzeć na założeniu, że na początku procesu złoże posiada pewien potencjał do pochłonięcia określonej ilości cieczy. Wraz z upływem czasu potencjał ten maleje i osiąga wartość minimalną. Początkowo szybkość nasycania się cieczą złoża ziarnistego jest duża, jednak maleje wraz z upływem czasu.

Potencjał złoża do pochłonięcia określonej ilości cieczy w rzeczywistych warunkach, nigdy nie zostanie w pełni wykorzystany. W końcowych etapach procesu nasiąkania, gdy jego szybkość jest już bardzo mała, zjawiska takie jak na przykład parowanie wsiąkającej cieczy utrudniają lub nawet uniemożliwiają osiągnięcie stanu nasycenia wynikającego z rozważań teoretycznych. W związku z tym, do równania modelowego można wprowadzić parametr y_0 , będący miarą końcowego, możliwego do uzyskania w praktyce stopnia nasycenia struktury

porowatej. Można więc zależność (1) zapisać w następującej postaci uwzględniając, że ma ono zostać wykorzystane do opisu procesu nasiąkania:

$$c_n = y_0 + (c_{0n} - y_0) \exp(-k_n t_n) \quad (2)$$

gdzie: c_n – potencjał złoża do nasiąkania wyrażony jako stosunek masy cieczy która zostanie jeszcze wchłonięta przez złoże od danej chwili, do całkowitej masy cieczy, która złoże jest w stanie wchłoniąć

$$c_n = \frac{m_k - m_{pc}}{m_k} \quad (3)$$

gdzie: m_k – całkowita teoretyczna masa cieczy którą złoże jest w stanie pochłoniąć, m_{pc} – masa cieczy pochłonięta przez złoże do danego momentu, c_{0n} – całkowity potencjał złoża do nasiąkania cieczą równy 1 dla czasu $t = 0$, t_n – czas trwania procesu nasiąkania, k_n – stała szybkości procesu nasiąkania

Teoretyczną maksymalną masę cieczy m_k , którą złoże jest w stanie pochłoniąć można obliczyć korzystając z kapilarnego modelu warstwy ziarnistej [3, 4].

$$m_k = nm \quad (4)$$

gdzie: n – liczba kapilar, obliczana za pomocą zależności:

$$n = \frac{\varepsilon A_z}{\pi \left[\frac{d_o}{6} \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \right]^2 K_1} \quad (5)$$

gdzie: ε – porowatość złoża, d_o – średnica zastępcza ziaren złoża, A_z – pole przekroju złoża, K_1 – krętość kapilar.

W równaniu (4) m jest maksymalną ilością cieczy, którą jest w stanie wchłoniąć pojedyncza kapilara o promieniu r , w której ciecz pod działaniem sił napięcia powierzchniowego wzniosła się na maksymalną wysokość h definiowaną następującym wzorem

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r\rho g} \quad (6)$$

gdzie: σ – napięcie powierzchniowe, θ – kąt zwilżania, g – przyspieszenie ziemskie, ρ – gęstość cieczy, r – promień hydrauliczny kapilar, opisany zależnością:

$$r = \frac{d_o}{6} \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \quad (7)$$

Ponieważ objętość V takiej kapilary można obliczyć ze wzoru

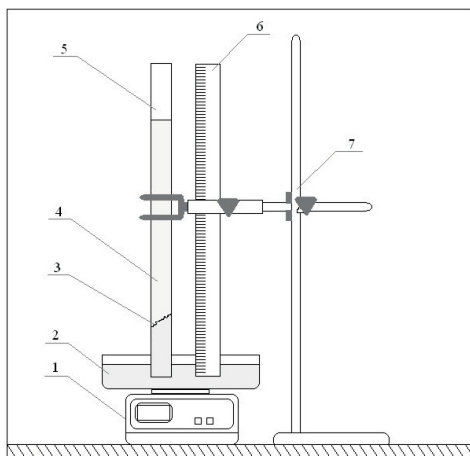
$$V = \pi r^2 h, \quad (8)$$

to wówczas masa m , po uwzględnieniu zależności (7) i (8) oraz gęstości cieczy będzie równa

$$m = \frac{2\pi\sigma\cos\theta r}{g} \quad (9)$$

Dane eksperymentalne

Badania procesu nasiąkania struktury porowatej przeprowadzono korzystając z aparatury przedstawionej na schemacie rys. 1 Składała się ona z rurki szklanej o średnicy 24 mm i zamocowanej w statywie. Do rurki tej nasypywane było wypełnienie w postaci warstwy piasku. Dolny koniec rurki był zabezpieczony przegrodą z siatki polimerowej, która umożliwiała penetrację cieczy w głąb złoża i jednocześnie zapobiegała jego wysypywaniu się. Do pomiaru masy pochłoniętej cieczy służyła waga elektroniczna. Temperatura w jakiej prowadzone były badania wynosiła 20°C.



Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczalnego: 1 – waga laboratoryjna, 2 – naczynie z cieczą zwilżającą, 3 – czoło słupa cieczy, 4 – wypełnienie, 5 – rurka kapilarna, 6 – przymiar liniowy, 7 – statyw

Cieczami sorbowanymi w wypełnieniu kolumny były woda wodociągowa, nafta świetlna *Pikko* (Wytwórnia Chemiczna *Dragon*), rafinowany olej rzepakowy (*Kruszwica S.A.*) oraz emulsje typu olej/woda, w których fazą rozproszoną była nafta. Emulsje te stabilizowano z pomocą emulgatora, jakim był *Rokafenol*. Dokładny skład używanych emulsji przedstawiony został w tab. 1.

Tab. 1. Skład emulsji

Stężenie obj. emulsji [%]	Objętość fazy olejowej [ml]	Objętość fazy wodnej [ml]	Emulgator [ml]
10	30	260	10
20	60	230	10
30	90	200	10
40	120	170	10

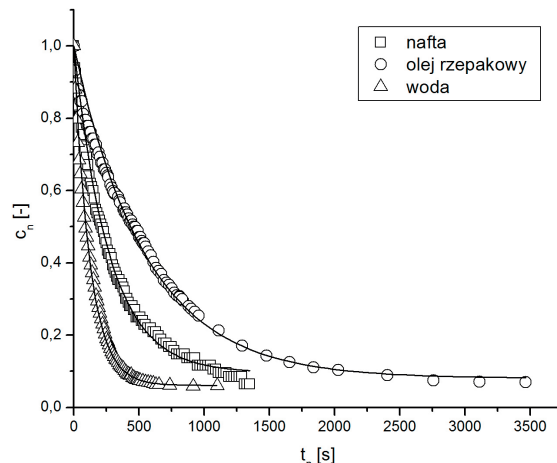
W ramach przeprowadzonych badań wyznaczono na drodze analizy sitowej średnicę zastępczą ziaren wypełnienia d_0 porowatość warstwy ϵ oraz wartości współczynnika krętości kanałków złoża K_1 . Zmierzono także gęstości badanych płynów oraz ich lepkości. Stosowane w badaniach emulsje ze względu na wysokie stężenie fazy wewnętrznej wykazywały właściwości płynów rozrzedzonych ścinaniem. Ze względu jednak na małe prędkości nasączenia i związane z tym małe wartości szybkości ścinania przyjęto wartości lepkości tych mediów uzyskane drogą ekstrapolacji ich krzywych płynięcia do zerowej wartości szybkości ścinania. Napięcie powierzchniowe płynów wyznaczano metodą stalagmometryczną. W przypadku emulsji przyjęto że wartość tego parametru będzie obliczana addytywnie.

Opis danych doświadczalnych

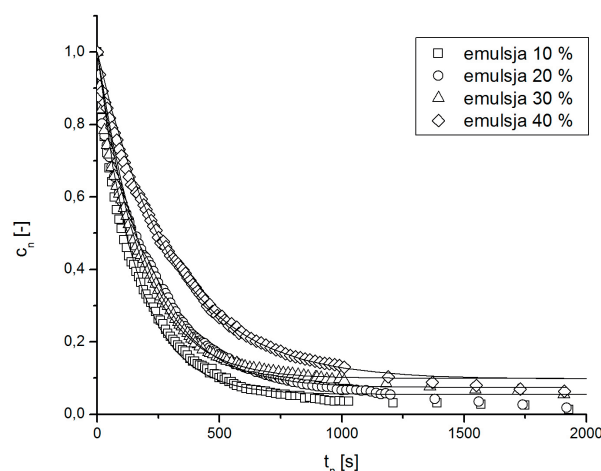
Opis danych doświadczalnych równaniem kinetycznym w postaci zależności (2) został zaprezentowany na wykresach przedstawionych na rys. 2 dla cieczy homofazowych oraz na rys. 3 dla emulsji o różnych stężeniach fazy wewnętrznej. Obliczone z zależności (4) wartości masy maksymalnej m_k oraz wyznaczone za pomocą zależności (2) wartości parametrów y_0 i k zostały zamieszczone w tab. 2.

Tab. 2. Wartości parametrów m_k , y_0 i k_n dla różnych cieczy zwilżających

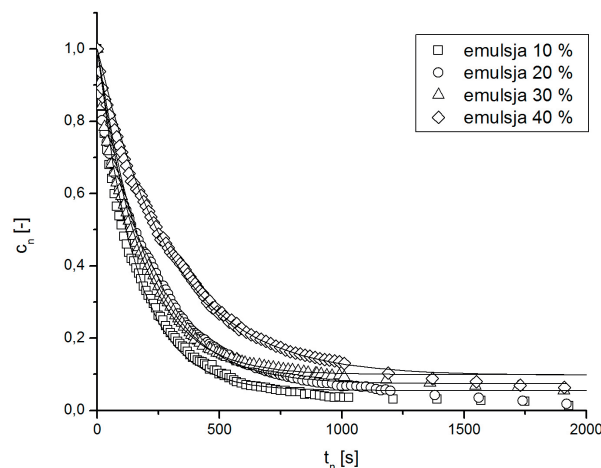
lp	Ciecz zwilżająca	m_k	y_0	k_n
1	Nafta	0,0098	0,0943	0,00373
2	Olej	0,0057	0,0804	0,00181
3	Woda	0,0023	0,0612	0,00821
4	Emulsja 10%	0,0111	0,0549	0,00644
5	Emulsja 20%	0,0103	0,0735	0,00495
6	Emulsja 30%	0,0084	0,0879	0,00558
7	Emulsja 40 %	0,0064	0,0965	0,00332



Rys. 2. Wykres zależności $c_n = f(t_n)$ dla cieczy jednorodnych wraz z ich opisem za pomocą równania (2)



Rys. 3. Wykres zależności $c_n = f(t_n)$ dla różnych stężeń emulsji nafta – woda wraz z ich opisem za pomocą równania (2)



Rys. 4. Wykres zależności wartości c_n wyznaczonych doświadczalnie od wartości c_n obliczonych za pomocą zależności (2)

Opis danych doświadczalnych równaniem o postaci (2) mieści się w granicach błędów $\pm 10\%$ w całym zakresie danych dla każdej cieczy zwilżającej co można zaobserwować na wykresie (Rys. 4). Wartości parametru y_0 stanowią poniżej 10% wartości c_{0n} .

LITERATURA

[1] S.J. Kowalski: Inżynieria materiałów porowatych, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004.
 [2] M. Lago, M. Araujo: J. Coll. Interf. Sci. **35**, 234, (2001).
 [3] J. Sęk, M. Tryluk, A. Kucharek: Inż. Ap. Chem. **48** nr 4, 112 (2009).
 [4] J. Sęk: Inż. Ap. Chem. **48**, nr 6, 164 (2009).