VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Luiza USEVIČIŪTĖ

LIGNOCELIULIOZINĖS
ŽEMATEMPERATŪRĖS BIOANGLIES
HIDROFILIŠKUMO DIDINIMO TYRIMAI IR
TECHNOLOGIJOS KŪRIMAS

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
APLINKOS INŽINERIJA (T 004)

Vilnius, 2021

Disertacija rengta 2017–2021 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovai

prof. dr. Edita BALTRĖNAITĖ-GEDIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, aplinkos inžinerija – T 004) (2017-09-01–2020-03-11; 2021-01-15–2021-08-31),

prof. habil. dr. Pranas BALTRĖNAS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, aplinkos inžinerija – T 004) (2020-03-12–2021-01-14).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

dr. Jurgita MALAIŠKIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, aplinkos inžinerija – T 004).

Nariai:

dr. Abhishek DUTTA (Izmiro technologijos institutas, chemijos inžinerija – T 005),

dr. Dalia FEIZIENĖ (Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centras, agronomija – A 001),

doc. dr. Aušra MAŽEIKIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, aplinkos inžinerija – T 004),

doc. dr. Rasa VAIŠKŪNAITĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, aplinkos inžinerija – T 004).

Disertacija bus ginama viešame Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2021 m. lapkričio 12 d. 10 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vilniustech.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2021 m. spalio 11 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus Gedimino technikos universiteto talpykloje <http://dspace.vgtu.lt> ir Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto 2021-044-M mokslo literatūros knyga

doi:10.20334/2021-044-M

© Vilniaus Gedimino technikos universitetas, 2021

© Luiza Usevičiūtė, 2021

luiza.useviciute@vilniustech.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Luiza USEVIČIŪTĖ

INVESTIGATIONS AND TECHNOLOGY
DEVELOPMENT OF HYDROPHILICITY
ENHANCEMENT OF LIGNOCELLULOSIC
LOW TEMPERATURE BIOCHAR

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
ENVIRONMENTAL ENGINEERING (T 004)

Vilnius, 2021

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2017–2021.

Supervisors

Prof. Dr Edita BALTRĖNAITĖ-GEDIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Environmental Engineering – T 004) (2017-09-01–2020-03-11; 2021-01-15–2021-08-31),

Prof. Dr Habil. Pranas BALTRĖNAS (Vilnius Gediminas Technical University, Environmental Engineering – T 004) (2020-03-12–2021-01-14).

The Dissertation Defence Council of Scientific Field of Environmental Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Dr Jurgita MALAIŠKIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Environmental Engineering – T 004).

Members:

Dr Abhishek DUTTA (Izmir Institute of Technology, Chemical Engineering – T 005),

Dr Dalia FEIZIENĖ (Lithuanian Research Centre for Agriculture and Forestry, Agronomy – A 001),

Assoc. Prof. Dr Aušra MAŽEIKIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Environmental Engineering – T 004),

Assoc. Prof. Dr Rasa VAIŠKŪNAITĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Environmental Engineering – T 004).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defense Council of Environmental Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **10 a. m. on 12 November 2021.**

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail: doktor@vilniustech.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was send on 11 October 2021.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at Vilnius Gediminas Technical University repository <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje aprašoma bioanglies fizikinių ir cheminių savybių priklausomybė nuo pirolizės temperatūros, laiko ir pradinės žaliavos. Tiriamas ryšys tarp bioanglies drėkumo bei kitų jos fizikinių ir cheminių savybių. Vertinama, kaip kinta bioanglies drėkumas po jos modifikacijos skirtingų tirpalų garais. Teoriškai ir eksperimentiškai analizuojamas skysčių kapiliarinis pakilimo aukštis esant skirtingiems pradinių žaliavų, drėkumo ir dalelių dydžio bioanglies tipams.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados ir rekomendacijos, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai, priedai.

Įvadiniamе skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas ir uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, pateikiami ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autoriaus paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose, pateikiama disertacijos struktūra bei pareiškiamos padėkos.

Pirmasis skyrius skirtas mokslinės literatūros analizei. Jame pateikiama informacija apie fundamentinę bioanglies ir vandens sąveiką, ją lemiančius veiksnius, skirtingus bioanglies sudrėkimo vertinimo metodus, oro taršą lakiaisiais organiniais teršalais, biofiltracijos būdą užterštam orui valyti, drėgmės įtaką biofiltrų veikimui, kapiliarumo reiškinių deformuojamoje poringojoje medžiagoje ir mišinių teorinius modelius. Skyriaus pabaigoje formuluojamos išvados ir tikslinami disertacijos uždaviniai.

Antrajame skyriuje aprašoma atliktų tyrimų metodologija. Pristatyti metodai, kuriais vertinamos bioanglies fizikinės ir cheminės savybės, analizuojamas bioanglies drėkumas remiantis vandens lašelio skverbimosi laiko testu, etanolio lašelio molingumo testu bei kontakto laipsnio analize, nagrinėjama bioanglies modifikacija gamtos procesais pagrįstais būdais bei jos fizikinių ir cheminių savybių pokyčiai, nustatoma modifikuotos bioanglies geba šalinti lakiuosius organinius ir neorganinius teršalus biofiltracijos sistemoje, įvertinama bioanglies geba didinti smėlingojo rudžemio fizikines ir chemines savybes. Skyriaus pabaigoje suformuotos išvados.

Trečiasis skyrius skirtas atliktų tyrimų rezultatams apibendrinti, ryšiams tarp skirtingų bioanglies savybių atskleisti bei bioanglies naudojimo biofiltracijos sistemoje ir dirvožemyje galimybėms įvertinti. Visų tyrimų rezultatai lyginti su kitų autorių darbais. Rezultatų skyrius baigiamas išvadomis.

Abstract

The dissertation describes dependence of biochar's physical-chemical properties on pyrolysis temperature, holding time, and primary feedstock. The connection between biochar wettability and its physical-chemical properties was analysed. It was shown how biochar wettability alters after its modification with steam of different solutions. Height of solutions capillary rise of biochar (in the case of different sizes of particles, primary feedstock, and wettability) was analysed theoretically and experimentally.

The dissertation consists of an introduction, three chapters, general conclusions and recommendations, references, as well as a list of the author's publications and annexes.

Introduction consists of the research problem, relevance of the thesis, the research object, wordings of the aim and objectives of the thesis. It also includes scientific novelty and practical value of the thesis, presents the defended propositions. At the end of the introduction, the author's publications on the topic of the dissertation as well as the structure of the dissertation and acknowledgements are provided.

The first chapter is dedicated to the review of scientific literature. Fundamental interaction of biochar with water as well as the controlling factors, various methods for determination of biochar wettability, application of biochar in biofiltration technology, effect of moisture content on biofilters' operation, mathematical models of capillarity phenomena in deformable porous media and mixture theoretical models. At the end of the chapter, the conclusions are drawn and the objectives of the thesis are revised.

The second chapter is devoted to the description of the research methodology. It presents methods used to evaluate physico-chemical properties of biochar, biochar wettability according to water drop penetration time test, the molarity of ethanol droplet test and contact angle analysis, modification of biochar by nature-based methods, and evaluation of changes in physico-chemical properties, modified biochar's ability to remove volatile organic and inorganic contaminants in the biofiltration system, its ability in enhancing physical-chemical properties in sandy loam. Conclusions are made at the end of the chapter.

The third chapter deals with summarizing the results of the research, revealing the relationships between different biochar's properties and its application in the biofiltration system and soil. The results of all studies are compared with the works of other authors. The section of conclusion sums up the key findings.

Žymėjimai

Simboliai

A	– medžiagos skerspjūvio plotas, cm^2
C	– energijos paradimo koeficientas, J/m
g	– laisvasis kritimo pagreitis, m/s^2
G_m	– vamzdelio masė, g
h	– kapiliarinio kilimo aukštis, m
K	– medžiagos laidumas, m^2
m	– medžiagos masė skysčio kapiliarinio kilimo metu, g
P_c	– kapiliarinis slėgis, N/m^2
r	– kapiliaro spindulys, m
R	– vamzdelio spindulys, m
r_h	– hidraulinis kapiliaro spindulys, m
r_s	– išbrinkusio kapiliaro spindulys, m
S_{wf}	– galutinė medžiagos prisotinimo būseną
S_{wi}	– pradinė medžiagos prisotinimo būseną
u	– tūrinis vidutinis Darsi greitis, m/s

ρ_s	–	skysčio tankis, g/cm ³
ρ_m	–	medžiagos tankis, g/cm ³
ξ	–	kompozito parametras, bedimensis
φ	–	medžiagos poringumas, %
ε_0	–	pradinis medžiagos poringumas, %
μ	–	skysčio dinaminė klampa, mN·s/m ²
δ_v	–	tūrinis medžiagos brinkimas, %
θ	–	kontakto laipsnis tarp medžiagos ir nagrinėjamo skysčio, °
γ	–	skysčio paviršiaus įtempis, N/m

Santrumpos

BET	–	Braunauer, Emmerr ir Teller
BMR	–	branduolio magnetinis rezonansas
CTAB	–	cetiltrimetilamonio bromidas
EBS	–	Europinis bioanglies sertifikatas
ELM	–	etanolio lašelio molingumo testas
GCL	–	greitojo ciklo laukas
MEK	–	metiletilketonas
NPK	–	natrlio, fosforo ir kalio trąšos
PCP	–	pentachlorofenolis
PDP	–	porų dydžio pasiskirstymas
PSO	–	Pasaulio sveikatos organizacija
SEM	–	skenuojančioji elektronų mikroskopija
VSG	–	vandens laikomoji geba
VLSL	–	vandens lašelio skverbimosi laiko testas
XSD	–	X spindulių difrakcija

Apibrėžtys

Absorbcija – procesas, kurio metu viena medžiaga (absorbentas) sulaikoma kitos (absorbento) (PAC, 1990).

Adsorbcija – ištirpusios medžiagos koncentracijos padidėjimas, esant kondensuotos ir skystosios fazės sąsajai, dėl paviršiaus jėgų veikimo (PAC, 1990).

Bioanglis – heterogeniškas junginys, sudarytas iš aromatinės anglies ir mineralų; gaminama pirolizės būdu iš tviais būdais gautos biomasės kontroliuojamomis sąlygomis (EBC, 2012).

Biofiltras – oro valymo įrenginys, kuriame aktyviąją biomasę laiko inertinis užpildas (Daukšas et al., 2003).

Biomasė – mikroorganizmų, augalų ir gyvūnų gaminama biomasė (PAC, 1992).

Bioplėvelė – mikroorganizmų apaugos arba sluoksnelis reaktoriaus ar biofiltro inertinės įkrovos paviršiuje (Daukšas et al., 2003).

Biotechnologija – gamtos ir inžinerijos mokslų integracija dėl organizmų, ląstelių, molekulių ir jų dalių panaudojimo prekėms ir paslaugoms (PAC, 1992).

Cheminis modifikavimas – procesas, kurio metu bent viena polimero cheminės sandaros dalis pakeičiama cheminėmis reakcijomis (PAC, 2004).

Fizikinės savybės – spalva, kietumas, lydymosi bei virimo temperatūra ir kitos savybės, lemiančios medžiagos kokybę ir atskiriančios ją nuo kitų medžiagų (Daukšas et al., 2003).

Fizikinis modifikavimas – medžiagų savybių keitimas fizikiniais metodais, pvz., kristalizuojant, maišant su priedais ir pan. (Daukšas et al., 2003).

Funkcinė grupė – atomas ar atomų grupė, turinti panašių cheminių savybių (PAC, 1994).

Hidrofiliškumas – tendencija, kai molekulė yra tirpinama vandeniui (PAC 1997).

Hidrofobiškumas – medžiagos nesugebėjimas sudaryti molekulinį ryšių su vandens molekulėmis (Daukšas et al., 2003).

Įkrova – 1) technologiniam procesui paruoštas žaliavų rinkinys; 2) inertiniai kūnai (pvz., keraminiai žiedai), padidinantys fazių sąlyčio paviršių (Daukšas et al., 2003).

Kapiliariniai reiškiniai – reiškiniai, susiję su skysčių paviršiaus įtemptimi fazių riboje (Daukšas et al., 2003).

Kapiliarinis slėgis – slėgių skirtumas tarp dviejų fazių, kurias kapiliare skiria kreivas paviršius (Daukšas et al., 2003).

Lignoceliuliozinė biomasė – biomasė, sudaryta iš trijų polimerų (celiuliozės, hemiceliuliozės ir lignino) bei nedidelio kiekio kitų komponentų, pvz., acetilo grupių, mineralų ir fenolinių junginių (Isikgor, Becer, 2015).

Lietaus vanduo – lietaus pavidalu į žemę patenkantis vanduo, kuris kaupiasi paviršiuje, nuteka į gruntą ar gilesnius požeminius sluoksnius (Paulauskas et al., 2008).

Paviršiaus aktyvumo medžiaga, PAM – medžiaga, mažinanti terpės, kurioje ji yra ištirpusi, paviršiaus įtemptį (PAC, 1972).

Paviršiaus įtemptis – jėga, mažinanti kūno paviršių (PAC, 1996).

Pirolizė – termolizė, paprastai susijusi su aukštos temperatūros poveikiu inertiškoje aplinkoje (PAC, 2007).

Repelentas – atbaidančioji medžiaga (Daukšas et al., 2003).

Sorbcija – procesas, kurio metu medžiaga (sorbatas) sorbuojama (adsorbuojama arba absorbuojama) ant ar kitoje medžiagoje (sorbente) (PAC, 1990).

Žematemperatūre bioanglis – bioanglis, gaminama žemose pirolizės temperatūrose (<500 °C), kurios lemia didesnę jos hidrofobiškumo laipsnį (Werdin et al., 2020).

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas.....	1
Darbo aktualumas.....	2
Tyrimų objektas.....	2
Darbo tikslas.....	2
Darbo uždaviniai	2
Tyrimų metodika	2
Darbo mokslinis naujumas	3
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	3
Ginamieji teiginiai.....	4
Darbo rezultatų aprobavimas.....	4
Disertacijos struktūra.....	5
Padėka	5

1. LIGNOCELIULIOZINĖS ŽEMATEMPERATŪRĖS BIOANGLIES HIDROFILIŠKUMO DIDINIMAS IR JOS PRITAIKYMAS DIRVOŽEMYJE, ORO VALYMO TECHNOLOGIJOSE	7
1.1. Bioanglies ir vandeninių tirpalų sąveikos svarba	7
1.2. Bioanglies drėkumas ir jį lemiantys veiksniai	10
1.2.1. Pirolizės sąlygos	10
1.2.2. Biomasės tipas	13
1.2.3. Fizikinės savybės	15
1.2.4. Cheminės savybės.....	18
1.3. Bioanglies drėkumo nustatymo metodai	23
1.4. Biologiniai, fizikiniai ir cheminiai bioanglies modifikacijos būdai.....	27
1.5. Bioanglies naudojimas oro valymo technologijose	29
1.6. Kapiliarinio kilimo greičio teoriniai tyrimai	33
1.7. Kapiliarinio kilimo greičio skaitinis modeliavimas.....	37
1.8. Tvarumo aspektai bioanglies modifikavimo technologijose	38
1.9. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas.....	40
2. BIOANGLIES FIZIKINIŲ IR CHEMINIŲ SAVYBIŲ NUSTATYMAS, MODIFIKAVIMAS, KAPILIARINIS KILIMAS, NAUDOJIMAS DIRVOŽEMYJE IR BIOFILTRACIJOJE	43
2.1. Kapiliarinio kilimo greičio teoriniai tyrimai	44
2.2. Bioanglies drėkumo ryšio su jos fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis nustatymas	50
2.3. Bioanglies drėkumo įvertinimas vandens lašelio skverbimosi laiko testu, molingumo testu ir kontakto laipsnio analize	54
2.4. Bioanglies modifikacija fizikiniais ir cheminiais metodais	55
2.5. Bioanglies naudojimas biofiltracijos procese lakiesiems teršalams iš oro šalinti..	56
2.6. Bioanglies poveikis dirvožemio cheminių ir hidrofizikinių savybių didinimui.....	60
2.7. Kapiliarinio kilimo greičio bioanglyje skaitinis modeliavimas	63
2.8. Antrojo skyriaus išvados	64
3. BIOANGLIES DRĖKUMO TEORINIŲ IR EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI.....	67
3.1. Kapiliarinio kilimo greičio bioanglyje teoriniai tyrimai.....	68
3.2. Bioanglies drėkumo bei kitų jos fizikinių ir cheminių savybių ryšys.....	72
3.3. Bioanglies drėkumas, įvertintas vandens lašelio skverbimosi laiko testu, etanolio lašelio molingumo testu ir kontakto laipsnio analize	93
3.4. Bioanglies, modifikuotos fizikiniais ir cheminiais metodais, savybės	100
3.5. Modifikuotos bioanglies įtaka lakiųjų teršalų šalinimo efektyvumo didinimui biofiltre.....	110
3.6. Trumpalaikė bioanglies geba didinti rudžemio drėkumą	113
3.7. Kapiliarinio kilimo greičio bioanglyje skaitinio modeliavimo rezultatai	130
3.8. Inžineriniai bioanglies modifikacijos gairės sprendimai	136

3.9. Trečiojo skyriaus išvados	140
BENDROSIOS IŠVADOS	143
REKOMENDACIJOS	147
LITERATŪROS SĄRAŠAS	149
AUTORĖS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	163
SUMMARY IN ENGLISH.....	165
PRIEDAI ¹	181
A priedas. Disertacijos autorės sąžiningumo deklaracija	183
B priedas. Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos	184

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Contents

INTRODUCTION	1
Formulation of the problem.....	1
Relevance of the thesis	2
The object of research	2
The aim of the thesis	2
The tasks of the thesis	2
Research methodology	2
Scientific novelty of the thesis	3
Practical value of the research findings.....	3
Defended statements	4
Approval of the research findings	4
The structure of the dissertation	5
Gratitude.....	5
 1. INCREASING THE HYDROPHILITY OF LIGNOCELLULOSIS LOW TEMPERATURE BIOCHAR AND ITS APPLICATION IN SOIL, AIR CLEANING TECHNOLOGIES	 7
1.1. The importance of the interaction between biochar and water	7
1.2. Biochar wettability and its factors	10

1.2.1. Pyrolysis conditions	10
1.2.2. Biomass type.....	13
1.2.3. Physical properties	15
1.2.4. Chemical properties	18
1.3. Methods for the determination of biochar wettability	23
1.4. Biological, physical and chemical biochar modification techniques	27
1.5. Biochar usage in air treatment technologies.....	29
1.6. Theoretical studies of capillary rise height.....	33
1.7. Numerical modelling of capillary rate.....	37
1.8. Sustainability aspects of biochar modification technologies	38
1.9. Conclusions of the first chapter and formulation of dissertation tasks	40
 2. DETERMINATION OF BIOCHAR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES, MODIFICATION, CAPILLARY RISE, ITS USAGE IN SOIL AND BIOFILTRATION	 43
2.1. Theoretical studies of capillary rise rate	44
2.2. Determination of biochar wettability relationship with its physico-chemical properties	50
2.3. Estimation of biochar wettability by water droplet penetration time test, molarity of ethanol droplet test and contact angle analysis	54
2.4. Modification of biochar by physico-chemical methods	55
2.5. Usage of biochar in biofiltration to remove volatile pollutants from the air	56
2.6. Effect of biochar on increasing soil physico-chemical properties	60
2.7. Numerical modelling of capillary rise rate in biochar	63
2.8. Conclusions of the second chapter	64
 3. RESULTS OF THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF BIOCHAR WETTABILITY.....	 67
3.1. Theoretical studies of capillary rise rate in biochar	68
3.2. Relationship between biochar wettability and its other physicochemical properties	72
3.3. Biochar wettability assessed by the water droplet penetration time test, ethanol droplet molarity test and contact angle analysis.....	93
3.4. Properties of biochar modified by physico-chemical methods.....	100
3.5. Influence of modified biochar on the increase of volatile pollutant removal efficiency	110
3.6. Short-term effect of biochar ability to increase hydro-physico-chemical properties of soil	113
3.7. Results of numerical modelling of capillary rise rate in biochar	130
3.8. Engineering solutions for biochar modification with steam	136
3.9. Conclusions of the third chapter	140
 GENERAL CONCLUSIONS	 143
RECOMMENDATIONS	147

REFERENCES	149
THE LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION.....	163
SUMMARY IN ENGLISH.....	165
ANNEXES ²	181
Annex A. Declaration of academic integrity	183
Annex B. Copies of the scientific publications by the author on the topic of the dissertation.....	184

² The annexes are supplied in the enclosed compact disc.

Ivadas

Problemos formulavimas

Su vandens sąveika susiję fenomenai, kurie vyksta tik hidrofiliniuose paviršiuose, buvo neseniai pastebėti ir ant bioanglies paviršių. Bioanglis, kaip ir juodoji anglis, pagaminta iš miško kirtimo atliekų, yra natūraliai hidrofobiška. Bioanglies hidrofobiškumas gali neleisti vandeniui prasiskverbti į jos vidines poras. Taip pat bioanglies hidrofobiškumas nėra pastovus. Nustatyta, kad nors bioanglis pasižymi pradiniu hidrofobiškumu, praėjus tam tikram laiko tarpui (vieneriems metams), ji gali virsti hidrofile (remiantis kontakto laipsnio sumažėjimu iki 69,5 %). Todėl bioanglies drėkumo savybės nėra pastovios laiko atžvilgiu ir dar nėra gerai suprastos.

Bioanglis, pagaminta aukštesnėje kaip 500 °C temperatūroje, yra hidrofiliškesnė nei pagaminta žemesnėje. Kita vertus, bioanglies gaminimas aukštesnėse temperatūrose yra energiniu ir sąnaudų požiūriu brangus procesas. Dėl šios priežasties yra poreikis gaminti bioanglį kuo mažesnėse pirolizės temperatūrose bei mažinti energijos sąnaudas intensyviai pirolizės procesui, kuris naudojamas gaminti bioanglį, pasižyminčią didele sorbcijos geba vandens atžvilgiu.

Darbo aktualumas

Nuo praeito dešimtmečio pradžios vis daugiau mokslininkų atlieka bioanglies tyrimų atsižvelgiant į jos panaudojimą dirvožemyje anglies sekvestracijai, šiltnamio efektą sukeliančių dujų mažinimui, atsinaujinančioje energetikoje, atliekų mažinime ir dirvožemio gerinime. Šiuo metu ji plačiai tyrinėjama dėl jos pritaikymo žemės ūkyje, dėl kurio padidėja javų derlius, gerėja naudingosios dirvožemio savybės ir padidėja atmosferinės anglies sekvestracija. Ateityje aktuali bioanglies tyrimų sritis gali būti jos ekotoksikologinis poveikis, bioanglies maistinių medžiagų ir kenksmingųjų junginių pernešimas, pradinės žaliavos ir pirolizės sąlygų poveikis pagrindinėms bioanglies savybėms.

Reikia gauti daugiau žinių apie pageidautinų savybių bioanglies kūrimą, atsižvelgiant į pradinę žaliavą ir pirolizės procesus. Bioanglies poveikis dirvožemio aplinkai, įtraukiant jo fizikines ir chemines savybes, vis dar nėra gerai suprastas, todėl būtina atlikti daugiau tyrimų.

Tyrimų objektas

Darbo tyrimų objektas – hidrofobinės žematemperatūros (450 °C) lignoceliuliozinės bioanglies sąveika su vandeniniais tirpalais.

Darbo tikslas

Šio darbo tikslas – įvertinti žematemperatūros lignoceliuliozinės bioanglies ir tirpalų sąveiką jos hidrofiliškumui didinti.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Sudaryti modifikuotą Luko ir Vašburno modelį organinių ir neorganinių skysčių kapiliarinio kilimo greičiui lignoceliuliozinėje bioanglyje įvertinti.
2. Nustatyti lignoceliuliozinės bioanglies, pagamintos žematemperatūros (300–500 °C) pirolizės sąlygomis, fizikines ir chemines savybes bei jų ryšį su drėkumu ir vandens laikomąja geba.

3. Pritaikyti medžiagos drėkumo įvertinio metodus žematemperatūrei lignoceliuliozinei bioangliai.
4. Sukurti bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginį ir sumažinti žematemperatūros bioanglies (450 °C) hidrofobiškumą gamtos procesais pagrįstais būdais (lietaus vandens garais, ramnolipidinės medžiagos tirpalo garais).
5. Palyginti modifikuotos ir nemodifikuotos bioanglies poveikį lakiųjų organinių ir neorganinių teršalų šalinimo efektyvumui biofiltre su kapiliarine drėkinimo sistema.
6. Įvertinti dirvožemio, pagerinto lignoceliuliozine bioanglimi, hidrofiliskumo pokyčius lauko sąlygomis.
7. Taikant modifikuotus Luko ir Vašburno bei multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modelius, įvertinti vandens kapiliarinio kilimo greitį lignoceliuliozinėje bioanglyje.

Tyrimų metodika

Atliekant bioanglies hidrofiliskumo didinimo teorinius, eksperimentinius ir skaitinio modeliavimo tyrimus, buvo taikytos metodikos, kuriomis eksperimentiškai įvertintas skysčių kapiliarinio kilimo greitis bioanglies įkrovose (remiantis modifikuotu Luko ir Vašburno modeliu, Brooks ir Corey modeliu bei Darsi dėsnio), taip pat bioanglies fizikinės ir cheminės savybės priklausomai nuo kaitinimo temperatūros ir laiko, drėkumas (taikant vandens lašelio skverbimosi laiko testą, etanolio molingumo testą, kontakto laipsnio analizę), analizuoti bioanglies savybių pokyčiai po jos modifikavimo fizikiniais (ramnolipidinio tirpalo garais ir lietaus vandens garais) ir cheminiais (azoto tirpalu) metodais, įvertinta bioanglies geba šalinti lakiuosius organinius ir neorganinius teršalus biofiltre bei didinti dirvožemio hidrofizikines ir chemines savybes.

Darbo mokslinis naujumas

Suformuotas bioanglies drėkumo nustatymo metodas. Modifikuotas matematinis modelis skysčių kapiliarinio greičio prognozei bioanglyje, įtraukiant tūrinį bioanglies brinkimą ir išbrinkusio kapiliaro spindulį.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Žematemperatūrė pušies medienos bioanglis yra tinkama lakiųjų neorganinių teršalų šalinimo efektyvumui biofiltre ir vandens sulaikymui smėlingo lengvojo priemolio rudžemyje didinti. Aukštesnė nei 500 °C pirolizės temperatūra tinkama bioanglies dideliame savitajam paviršiaus plotui ir hidrofiliskumui sukurti. Beržo medienos ir kanapių bioanglies tipai lemia hidrofiliskos bioanglies pasigaminimą nuo 300 °C ir 350 °C.

Ginamieji teiginiai

1. Medienos bioanglis pasižymi didesniu drėkumu ir vandens laikomąja geba, lyginant su žievės bioanglimi dėl šešiais kartais mažesnio pelenų kiekio, blokuojančio porų ertmę.
2. Bioanglies savitajam paviršiaus plotui padidėjus tris kartus, amoniako biofiltracijos išvalymo efektyvumas padidėja 18 procentinių vienetų.
3. Nepriklausomai nuo hidrofobiškos bioanglies įterpimo normos į smėlingąjį rudžemį, jis išlieka hidrofilinis dėl paviršiaus hidroksilinių oksidacinių funkcinių grupių.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema yra publikuotos penkios mokslinės publikacijos, kurios įtrauktos į tarptautinius žurnalus. Trys iš jų išspausdintos tarptautiniuose mokslo žurnaluose, referuojamame *Clarivate analytics Web of Science* duomenų bazėje, ir dvi mokslinės publikacijos yra paskelbtos tarptautiniuose mokslo žurnaluose, referuojamuose *Clarivate analytics Web of Science* duomenų bazėje.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti keturiuose respublikinėse konferencijose ir dviejose užsienio konferencijose:

- Respublikinėse jaunųjų mokslininkų konferencijose „*Mokslas – Lietuvos ateitis*“, 2018–2021 m. Vilniuje;
- Tarptautinėje mokslinėje konferencijoje „*International Conference on Plant Systems Biology and Biotechnology*“ 2021, Auksinės Smiltys, Bulgarija.
- Tarptautinėje mokslinėje konferencijoje „*European Geosciences Union*“, 2019 m. Vienoje, Austrijoje;

- Tarptautinėje mokslinėje konferencijoje „*Central and Eastern European Conference on Health and the Environment*“, 2018 m. Krokuvoje, Lenkijoje.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados ir rekomendacijos, literatūros ir autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašai. Taip pat yra du priedai.

Darbo apimtis – 181 puslapis, neskaitant priedų, tekste panaudota 31 numeruota formulė, 78 paveikslai ir 32 lentelės. Rašant disertaciją buvo panaudotas 181 literatūros šaltinis.

Padėka

Visų pirma dėkoju savo vadovams – prof. dr. Editai Baltrėnaitei-Gedienei ir prof. habil. dr. Pranui Baltrėnui už pagalbą rengiant disertaciją. Už pagalbą atliekant dirvožemio, papildyto bioanglimi, lauko tyrimus, dėkoju dr. Daliai Feizienei iš Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centro. Už pagalbą atliekant statistinę duomenų analizę nuoširdžiai dėkoju doc. dr. Rūtai Simanavičienei iš Matematinės statistikos katedros. Taip pat dėkoju doc. dr. Teresei Leonavičienei iš Matematinio modeliavimo katedros už mokslinius patarimus atliekant teorinius tyrimus. Nuoširdžiai dėkoju Latvijos valstybinio medienos chemijos instituto darbuotojams – habil. dr. Galinai Duobelei (Galina Dobeleva), Aleksandrui Volpertsui (Aleksandrs Volperts) ir dr. Oskarsui Bikovensui (Oskars Bikovens) – už šiltą priėmimą ir pagalbą stažuotės metu.

Lignoceliuliozinės žematemperatūrės bioanglies hidrofiliškumo didinimas ir jos pritaikymas dirvožemyje, oro valymo technologijose

Skyriuje aptariama bioanglies drėkumo samprata ir procesai, veiksniai, darantys įtaką jos drėkumui, skirtingi bioanglies drėkumo įvertinimo metodai, oro tarša lakiaisiais organiniais ir neorganiniais teršalais, šių teršalų valymas biofiltracijos metu, biofiltro efektyvumą veikiantys veiksniai, kapiliariniai reiškiniai poringojoje medžiagoje, kapiliarinio kilimo vertinimo lygtys.

Skyriaus tematika kartu su bendraautorais paskelbti keturi straipsniai (Usevičiūtė, Baltrėnaitė, 2019; Usevičiūtė, Baltrėnaitė 2020; Usevičiūtė, Baltrėnaitė-Gedienė, 2020; Usevičiūtė et al., 2021).

1.1. Bioanglies ir vandeninių tirpalų sąveikos svarba

Bioanglies ir vandens sąveika yra svarbi daugelyje procesų, iš kurių praktiniu požiūriu svarbiausi vyksta filtravimo sistemose. Bioanglies pritaikomumą lemia skirtingos jos savybės: didelis paviršiaus plotas, mikroporingumas, adsorbcinė geba ir jonų mainų geba (Oliveira et al., 2017). Bioanglies savybės turi reikšmę jos efektyvumui šalinant teršalus iš vandeninės terpės.

Bioanglies naudojimas yra tvarus pasirinkimas siekiant ilgą laiką išlaikyti dirvožemio derlingumą, ypač smėlinguosiuose dirvožemiuose, kur tvari žemdirbystė yra apribota dėl mažos vandens laikomosios gebos bei didelio maistinių medžiagų išsiplovimo. Jos naudojimas smėlinguosiuose dirvožemiuose gali suformuoti patrauklų dirvožemio valdymo būdą, nes ją taikant sumažėja papildomas sintetinių trąšų ir intensyvaus drėkinimo poreikis. Suliman et al. (2017) parodė, kad teigiamas bioanglies poveikis dirvožemio drėkumo didinimui vyksta dėl jos oksidacijos (oksidacinių funkcinių grupių sukūrimo). Kita vertus, geresnis bioanglies veikimas drėkumo požiūriu vyksta dėl kompleksinio savybių poveikio (pvz., poringumo, rūgštinių funkcinių grupių) ir tai negali būti siejama tik su viena jos savybe. Dėl poringos struktūros ir didelio paviršiaus ploto bioanglis naudojama ne tik kaip dirvožemio gerintojas, didinantis derlingumą, bet ir kaip efektyvus vandenyje ištirpusių organinių ir neorganinių teršalų sorbentas (Rao et al., 2017).

Bioanglis naudojama ir vandens filtravimo sistemose. Dėl bioanglies gebos šalinti daugelį teršalų iš vandeninio tirpalo ji yra efektyvus adsorbentas (Gwenzi et al., 2017). Buvo įrodyta, kad bioanglis yra efektyvi mažinant vandenyje ištirpusių metalų koncentracijas, organinius junginius, suspenduotas kietąsias medžiagas, todėl ji gali būti naudojama įvairiuose pramoniniuose procesuose.

Samprata apie vandens ir kietos poringosios medžiagos sąveiką yra svarbus veiksnys efektyvaus produkto gamyboje. Kol kas atlikta mažai tyrimų apie bioanglies ir vandens sąveiką (Gray et al., 2014). Vandens patekimas į poringąją medžiagą priklauso nuo kapiliarinių jėgų, kurios gali paskatinti arba trukdyti vandens patekimui į poras. Kapiliarinių jėgų stiprumas priklauso nuo terpės paviršiaus cheminių ir fizikinių savybių ir yra apibūdinamas Laplaso lygtimi:

$$P_c = \frac{\gamma \cos \theta}{r}, \quad (1.1)$$

čia P_c – diferencialinis kapiliarinis slėgis tarp skysčių ir dujų vidinio paviršiaus, N/m^2 ; γ – vandens paviršiaus įtemptis, N/m ; θ – kontakto laipsnis, kuris priklauso nuo vidinės energijos ir kietosios medžiagos paviršiaus cheminių savybių; r – porų spindulys, m. Kapiliarinė jėga yra tiesiogiai proporcinga vandens lašelio ir medžiagos paviršiaus kontakto laipsniui ir atvirkščiai proporcinga porų spinduliui (Das, Sarmah, 2015). Kapiliarinio slėgio jėgos gali būti teigiamosios

arba neigiamosios, atsižvelgiant į paviršiaus savybes: hidrofiliniai paviršiai ($<90^\circ$) sukuria teigiamąjį kapiliarinį slėgį, dėl ko gerėja vandens patekimas į poras, o hidrofobiniai paviršiai ($>90^\circ$) sukuria neigiamąjį kapiliarinį slėgį, dėl ko trukdomas vandens patekimas į poras (Gray et al., 2014).

Trys fundamentinės fizinės savybės, besisiekiančios su kapiliariniu kilimu, yra svarbios praktiniu požiūriu: 1) didžiausias kapiliarinio kilimo aukštis; 2) kapiliarinio kilimo skysčio laikomoji geba; 3) kapiliarinio kilimo greitis. Kiekvienas iš šių aspektų turi svarbią reikšmę visuminiam inžineriniam neprisotinto dirvožemio / vandens sistemos veikimui ir yra sudėtinė dirvožemio porų vandens savybių funkcija (Lu, Likos, 2004). Kapiliarinis aukštis priklauso nuo porų dydžio. Kita vertus, didelės poros neturi didelės gebos sulaikyti vandenį. Dėl šios priežasties smėlingieji dirvožemiai greitai išdžiūsta. Kadangi mikroporos turi didesnę gebą sulaikyti vandenį, molingieji dirvožemiai tendencingai turi didesnę vandens laikomąją gebą. Todėl kuo mažesnės poros, tuo aukštesnis kapiliarinis kilimas.

Kontakto laipsnis yra labai svarbus, nes jis parodo, kiek paviršius yra drėkus. Kontakto laipsnis yra skysčio traukos prie kietosios medžiagos paviršiaus indikatorius ir susidaro dėl pusiausvyros balanso tarp adhezinių ir kohezinių jėgų. Jango lygtis (Depalo, Santomaso, 2013):

$$\cos\theta_E = \frac{\gamma_{SE} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}. \quad (1.2)$$

Ši lygtis sieja kontakto laipsnį su trimis paviršiaus įtempties jėgomis, kurios lemia skysčio lašelio formavimąsi ant plokščiojo gulsčiojo kietosios medžiagos paviršiaus, kaip parodyta 1.1 paveiksle.

1.1 pav. Pusiausvyros kontakto laipsnis tarp lašelio ir gulsčiojo plokščiojo kietosios medžiagos paviršiaus: γ_{SL} – paviršiaus įtempties jėga tarp kietosios medžiagos ir skysčio; γ_{SV} – tarp kietosios medžiagos ir garų; γ_{LV} – tarp skysčio ir garų (Depalo, Santomaso, 2013)

Fig. 1.1. Equilibrium contact angle between a droplet and a horizontal flat solid surface, where: γ_{SL} – surface tension force between solid and liquid; γ_{SV} – between solid and vapor; γ_{LV} – between liquid and vapor (Depalo, Santomaso, 2013)

Dvi jėgos, lemiančios skysčio kilimą arba nekilimą kapiliaru aukštyn, yra vadinamos adhezinėmis ir kohezinėmis jėgomis. Abipusės traukos jėgos, egzistuojančios tarp skysčio molekulių, vadinamos kohezija, kuri atsakinga už lašelių susijungimą. Ji lemia paviršiaus įtempies susidarymą. Kai traukos jėgos egzistuoja tarp dviejų nepanašių medžiagų, kaip kad skystis ir kietoji medžiaga, jos yra vadinamos adhezija. Jei adhezinės jėgos tarp skysčio ir kietosios medžiagos yra didesnės už kohezinės jėgas tarp skysčio, tuomet skystis drėkina paviršių. Kapiliarumą lemia vandens molekulių kohezija ir šių molekulių kartu su kietąja medžiaga adhezija.

1.2. Bioanglies drėkumas ir jį lemiantys veiksniai

Aiškūs bioanglies ir vandens sąryšio nustatymas yra svarbus jos tolesniam naudojimui. Hidrofilinė bioanglis yra tinkamesnė organinių teršalų sorbcijai. Šiuo metu nėra įvertinti visi veiksniai, skatinantys bioanglies drėkumą. Veiksnų, turinčių įtakos bioanglies ir vandens sąveikai, supratimas leidžia kurti pageidautinų savybių bioanglį. Jos drėkumas gali būti projektuojamas pasirenkant tinkamą pradinę žaliavą ir pirolizės temperatūrą (Kinney et al., 2012). Dažniausiai vartojamas terminas bioanglies hidrofobiškumui ir hidrofiliškumui apibūdinti yra drėkumas (Stevenson, 2016).

1.2.1. Pirolizės sąlygos

Pirolizė – biomasės skaidymas esant karščiui ir bedeguonėms sąlygoms (Herath, 2012). Ji gali būti kategorizuojama į lėtąją ir greitąją priklausomai nuo kaitinimo greičio ir laiko. Lėtoji pirolizė gamina bioanglies tipus, kaitinant biomasę esant mažam greičiui palyginti ilgą laiką (iki kelių dienų). Greitosios pirolizės metu bioanglis gaminama esant dideliame greičiui ir trumpam laikui. Greitoji pirolizė lemia didesnę dervų produktyvumą, o lėtoji pirolizė lemia didesnę bioanglies produktyvumą (Xiu et al., 2017). Tipinės bioanglies gamybos sąlygos ir jos išėigos esant skirtingiems termocheminiams procesams pateiktos 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Termocheminiai procesai ir tipinė bioanglies išėiga (Xiu et al., 2017)

Table 1.1. Thermochemical processes and typical biochar yield (Xiu et al., 2017)

Procesas	Temperatūra, °C	Kaitinimo laikas	Bioanglies išėiga, %
Lėtoji pirolizė	400–600	Nuo 3600 s iki 86400 s	20–50
Greitoji pirolizė	400–600	~1 s	10–20

Pirolizės metu medienos biomasės išeigą sudaro trys pagrindiniai produktai: bioanglis, tankios dervos ir dujų mišinys, sudarytas iš anglies oksidų, angliavandenilių ir vandenilio (Solar et al., 2016). Produktų išeiga priklauso nuo proceso sąlygų, o daugiausia – nuo pirolizės reaktoriaus tipo, darbinių sąlygų bei fizikinių ir cheminių biomasės savybių (Nsamba et al., 2015).

Pirolizės metu skaidomi pagrindiniai lignoceliuliozinės biomasės organiniai junginiai, kaip kad celiuliozė ($C_6H_{10}O_5$)_n, hemiceliuliozė ($C_5H_8O_4$)_n ir ligninas ($C_{10}H_{12}O_3$) (1.2 pav.). Šių trijų organinių junginių terminio skaidymo greičiai apibrėžiami taip: hemiceliuliozė > celiuliozė > ligninas, todėl galutinių produktų kokybė priklauso nuo žaliavos sudėties. Pirmiausia skaidoma hemiceliuliozė (197–257 °C), po kurios eina celiuliozė (237–347 °C) ir ligninas (277–497 °C).

1.2 pav. Supaprastinta biomasės pirolizės schema (Brownsort 2009)

Fig. 1.2. Simplified scheme of biomass pyrolysis scheme (Brownsort 2009)

Tyrimais nustatyta, kad bioanglies drėkumą stipriai veikia pirolizės temperatūra. Viena tyrimė (Kinney et al., 2012) bioanglies hidrofobiškumas mažėjo augant produkcijos temperatūrai. Visų žaliavų atveju buvo pastebėtas mažesnis bioanglies hidrofiliškumas esant žemesnėms pirolizės temperatūroms. Remiantis etanolio lašelio molingumo testu (ELM), bioanglies drėkumas kito nuo ypač hidrofobiško (ELM = 17, magnolijos lapų bioanglis, 300 °C) iki hidrofilinio (ELM = 0, kukurūzų ir obelių medienos bioanglies tipai, >500 °C) atvejais (1.3 pav.). Kukurūzų ir obelių medienos bioanglies tipai tapo hidrofiliniai (ELM = 0) >400 °C temperatūroje. Didėjantis bioanglies hidrofiliškumas aukštesnėse produkcijos temperatūrose sudaro galimybes sulaikyti daugiau vandens (Gray et al., 2014).

1.3 pav. Bioanglies drėkumo priklausomybė nuo pirolizės temperatūros (Kinney et. al., 2012)

Fig. 1.3. Dependence of biochar wettability on pyrolysis temperature (Kinney et. al., 2012)

Zornoza et al. (2016) tyrė žaliavos savybių, pirolizės temperatūros (300, 400, 500 ir 700 °C) ir laiko (1, 2, 4 ir 5 val.) poveikį bioanglies stabilumui, maistinių medžiagų kiekiui ir drėkumui. Temperatūra turėjo įtakos visoms savybėms, o pirolizės trukmė neturėjo jokio poveikio, tik drėkumui bei terminiam stabilumui. Bioanglies tipai, pagaminti 300 °C temperatūroje, buvo stipriai hidrofobiški (>3600 s), o pasiekus 500 °C hidrofobiškumas išnyko dėl alifatinių junginių praradimo. Praėjus 4 val. javų atliekų bioanglis padidino savo hidrofiliškumo laipsnį. Viršijus 500 °C, visi bioanglies tipai tapo hidrofiliški (1.4 pav.).

1.4 pav. Ekskrementų, javų atliekų ir komunalinių atliekų bioanglies, pagamintos esant skirtingoms temperatūroms bei kaitinimo laikams, drėkumas (Zornoza et al., 2016)

Fig. 1.4. Wettability of biochar produced from pig excrement, cereal waste, and municipal solid waste at different pyrolysis and heating times (Zornoza et al., 2016)

Kitame tyrime (Aston et al., 2014) bioanglies drėkumui įtakos turėjo tiek pradinė medžiaga (žilvitis karklas, drambliažolė, sitkinė eglė), tiek pirolizės temperatūra (350, 500, 600 ir 800 °C). Nepriklausomai nuo biomasės, bioanglies hidrofiliškumas didėjo augant temperatūrai. Tai siejama tiek su alkilinių grupių skaidymu, tiek su dalelių susitraukimu pirolizės metu.

1.2.2. Biomasės tipas

Biomasė teikia daugelį pranašumų, lyginant su tradiciniu iškastiniu kuru: tai tvarus ir atsinaujinantis energijos šaltinis, lengvai prieinamas daugelyje šalių ir teikiantis neigiamą anglies balansą. Tvari bioanglis gali būti neigiama, kai anglis biomasėje yra transformuojama į stabilias struktūras, kaip kad bioanglis, kuri gali sekvestruoti anglį dirvožemyje šimtus ar tūkstančius metų. Tai lemia bendros CO₂ koncentracijos sumažėjimą atmosferoje, kaip parodyta diagramoje (1.5 pav.).

1.5 pav. Neigiamos bioanglies teorija (bioachar-international.org)

Fig. 1.5. Theory of biochar negative (bioachar-international.org)

Kiekvienos biomasės žaliavos savybės yra svarbios pirolizės procesui, ypač tiesioginėms analizėms (pelenų ir drėgmės kiekiui), šiluminei vertei, fiksuotos anglies frakcijoms ir lakiesiems komponentams, lignino, celiuliozės, hemiceliuliozės procentinei sudėčiai, neorganinių junginių procentinei sudėčiai, piltiniam ir tikrajam tankiui, dalelių dydžiui. Bioanglies gamybai gali būti naudojamos įvairios biomasės atliekos: energiniai javai, miškininkystės atliekos,

organinės atliekos, žemės ūkio atliekos, virtuvės atliekos ir nuotekų dumblas. Taigi didesnės išeigos ir poringumo bioanglis gaunama iš biomasės su didesniu lignino ir mažesniu celiuliozės kiekiu (Nartey, Zhao, 2014). Esant aukštomis pirolizės temperatūroms, medienos ir žolinės biomasės dažnai kuria daugiau karbonizuotą bioanglį, lyginant su kitomis žaliavomis, kaip kad nuotekų dumblas ar gyvūnų ekskrementai (Suliman et al., 2016).

Per paskutinius dešimtmečius ypatingą dėmesį įgauna lignoceliuliozinė biomasė dėl savo gausumo ir lengvo prieinamumo. Lignoceliuliozinę biomasę sudaro miškininkystės atliekos, žoliniai augalai ir aridinių teritorijų augalai (Kumar et al., 2016). Ji sudaryta iš celiuliozės (25–50 %), hemiceliuliozės (15–40 %), lignino (0–40 %), ekstraktų (0–15 %) ir paprastai mažos neorganinių mineralinių medžiagų frakcijos (Kan et al., 2016). Lignoceliuliozinės biomasės fizikinės ir cheminės savybės pateiktos 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. Lignoceliuliozinės biomasės fizikinės-cheminės savybės (Kambo, Dutta, 2015)

Table 1.2. Physico-chemical properties of lignocellulosic biomass (Kambo, Dutta, 2015)

Junginys	Celiuliozė	Hemiceliuliozė	Ligninas
Cheminė struktūra
Molekulinė formulė	$(C_6H_{10}O_5)_n$	$C_5H_{10}O_5$	$C_9H_{10}O_2$
Tipinė biomasės sudėtis	a) kietoji mediena: 39–54 %	a) kietoji mediena: 15–36 %	a) kietoji mediena: 17–29 %
	b) minkštoji mediena: 41–50 %	b) minkštoji mediena: 11–27 %	b) minkštoji mediena: 27–30 %
	c) žemės ūkio augalai: 24–50 %	c) žemės ūkio augalai: 22–35 %	c) žemės ūkio augalai: 7–29 %
Struktūra	Homopolimeriniai D-gliukozės subvienetai	Ksilozės, manozės, gliukozės ir galaktozės hetropolimeras	Hetropolimeras, sudarytas iš trijų skirtingų fenil-propano monomero grupių
Drėkumas	Vidutinis	Mažas	Didelis

Medienos biomasė – svarbiausias šaltinis anglies gamybai pasauliniu mastu. Medienos biomasę sudaro įvairūs hemiceliuliozės, celiuliozės, lignino ir nedideli kitų organinių ištraukų (pvz., riebalų, fitosterolių ir fenolių) ir neorganinių junginių (kaip kad azoto, fosforo, sieros, silicio bei šarminių žemės metalų ir įvairių mineralų) kiekiai. Gautos bioanglies struktūra gali kisti priklausomai nuo botaninės rūšies, augalo dalies, dirvožemio tipo, klimato sąlygų ir laiko (Suliman et al., 2016). Medienos biomasės naudojimo potencialas yra didelis dėl palyginti neišnaudotų jos išteklių. Kai kurie tyrėjai apskaičiavo, kad Europoje susidaro $4 \cdot 10^{18}$ J/metus medienos biomasės potencialas (beveik $2 \cdot 10^6$ km² miškų plotas), kuris apima 45 % viso bendro biomasės (medienos ir ne medienos) potencialo tame pačiame regione ir tik $2 \cdot 10^{18}$ J/metus viso bendro biomasės potencialo yra panaudojama (Solar et al., 2016).

Taigi bioanglies gamybai gali būti naudojami įvairūs lignoceliuliozinės biomasės šaltiniai (energiniai javai, miškininkystės atliekos, organinės atliekos, žemės ūkio atliekos ir kt.). Vienas iš svarbesnių bioanglies gamybos šaltinių yra mediena dėl jos didelio naudojimo potencialo. Nustatyta, kad daugiau lignino ir mažiau celiuliozės turinti biomasė yra tinkamesnė didesnio poringumo ir išeigos bioangliai gauti.

1.2.3. Fizikinės savybės

Bioanglies savitojo paviršiaus plotas (SPP) ir poringumas yra tarp svarbiausių savybių, lemiančių bioanglies aktyvių vietų kiekybę ir kokybę, todėl yra skatinamos tokios savybės, kaip katijonų mainų geba, vandens laikomoji geba ir adsorbcinė geba. Buvo atlikti tyrimai, kuriais nagrinėtas biomasės žaliavos, pirolizės parametrų bei modifikacijos poveikis pageidaujamo bioanglies paviršiaus ploto ir poringumo gamybai. Bioanglis, pagaminta iš didesnio peleningumo žaliavų (ekskrementų), turi mažesnę paviršiaus plotą nei bioanglis, pagaminta iš struktūrizuotos, mažesnio peleningumo žaliavos (Leng et al., 2021). Zhao et al. (2013) nustatė, kad iš 12 žaliavų pjuvenos bioanglis, kurios peleningumas mažiausias (2,8 %), lėmė didžiausią bioanglies SPP (203 m²/g), o karvių ekskrementai (peleningumas apie 38 %) lėmė mažiausią SPP (3 m²/g). Ekskrementų biomasė turi didžiausią pelenų kiekį, po kurios eina dumblių biomasė, žolinė ir žemės ūkio atliekų biomasė, medienos ir medienos biomasė.

Didesnė pirolizės temperatūra (>500 °C) siejama su didesniu bioanglies SPP, nes tokiomis sąlygomis formuojama tvarkingesnė struktūra ir didesnis mikroporų (<1 nm) kiekis, prisidedantis prie didžiosios dalies SPP. Žemose temperatūrose (<500 °C) ir esant dideliems kaitinimo greičiams (30–1000 °C/min), bioanglies SPP siekia mažiau nei 10 m²/g. Elnour et al. (2019) nustatė, kad žematemperatūrės palmių bioanglies SPP buvo kur kas mažesnis nei aukštatemperatūrės. 300 °C ir

400 °C bioanglies SPP buvo gana mažas (2,04 ir 5,54 m²/g), o 500 °C bioanglies jis reikšmingai padidėjo ir siekė 124 m²/g.

Procesai, lemiantys bioanglies SPP didėjimą augant kaitinimo temperatūrai arba kaitinimo greičiui, dar nėra gerai supracasti. Derva, atsirandanti iš pradinės biomasės ląstelinės struktūros, gali užpildyti bioanglies poras žemose kaitinimo temperatūrose, taip mažinant SPP. Dervos komponentai garuoja esant aukštesnėms temperatūroms (650–750 °C), todėl tokiomis sąlygomis poros tampa prieinamos. Viršijus šią temperatūros ribą, bioanglies mikroporų struktūra suyra ir SPP mažėja (Mukherjee, Lal, 2013).

Bioanglies poringumas gali būti klasifikuojamas taip: mikroporos (<2 nm), mezoporos (2–50 nm) ir makroporos (>50 nm), remiantis IUPAC poringųjų medžiagų klasifikacine sistema. Remiantis kitais autoriais (Atkinson et al., 2010), bioanglies poringumas yra labai įvairus ir susideda iš nano- (<0,9 nm), mikro- (<2 nm) ir makroporų (>50 nm). Kadangi visų porų dydis yra apribotas nanoskalėje, bioanglies poringumas buvo įvardytas kaip bioanglies nanoporingumas (Lehmann, Joseph, 2009).

Pirolizės temperatūra laikoma dominuojančiu parametru, darančiu įtaką bioanglies paviršiaus plotui ir poringumui (Leng et al., 2021). Didesnės temperatūros skatina lakiosios medžiagos išgaravimą, taip skatinant erdvių tarp porų susidarymą. Vieno tyrimo rezultatai parodė (Gray et al., 2014), kad vandens patekimas į bioanglį priklausė tiek nuo pradinės žaliavos, kuri reguliuoja makroporingumą, tiek nuo produkcijos temperatūros, kuri kontroliuoja drėkumą ir pirogeninių nanoporų formavimąsi. Didėjant produkcijos temperatūrai, makroporingumas išliko palyginti pastovus, o pirogeninis nanoporingumas gerokai padidėjo (1.6 pav.).

1.6 pav. Fizikinis porų modelis (Gray et al., 2014)

Fig. 1.6. Physical pore model (Gray et al., 2014)

Morfologinė biomasės struktūra yra glaudžiai susijusi su porų išsivystymu ir lemia porų formas (Leng et al., 2021). Medienos bioanglis pasižymi vamzdinėmis porų struktūromis, kurios susidaro dėl jos pradinės žaliavos medienos indų. Remiantis SEM nuotraukomis (Komkiene, Baltrenaite, 2016), matyti, kad karščiu paveikta mediena išlaikė savo pradinę porų struktūrą (1.7 pav.). Paprastosios pušies (*Pinus sylvestris*) bioanglies mėginių poringumas labai nereikšmingai skyrėsi lėtosios ir greitosios pirolizės atvejais. Karpotojo beržo (*Betula pendula*) mėginių, pagamintų lėtosios pirolizės būdu, didžiausias poringumas buvo 8,4 % didesnis nei mėginių, pagamintų greitosios pirolizės būdu. Karpotojo beržo bioanglies porų struktūra reikšmingai skyrėsi nuo paprastosios pušies bioanglies mėginių. Tiek poringumas, tiek porų paviršiaus plotas buvo mažesni. Paprastosios pušies ir karpotojo beržo bioanglies mėginius sudarė didelio (40–80) μm ir mažo (5–10) μm skersmens poros, kurių ilgis buvo didesnis nei skersmuo ir siekė <1000 μm .

1.7 pav. Žaliavos ir bioanglies nuotraukos, gautos naudojantis skenuojančiu elektroniniu mikroskopu: a) pušies mediena; b) pušies medienos bioanglis (lėtoji pirolizė); c) pušies medienos bioanglis (greitoji pirolizė); d) beržo mediena; e) beržo medienos bioanglis (lėtoji pirolizė); f) beržo medienos bioanglis (greitoji pirolizė) (Komkiene, Baltrenaite, 2016)

Fig. 1.7. Feedstock and biochar images obtained using a scanning electron microscope: a) pine wood; b) pine wood biochar (slow pyrolysis); c) pine wood biochar (fast pyrolysis); d) birch wood; e) birch wood biochar (slow pyrolysis); f) birch wood biochar (fast pyrolysis) (Komkiene, Baltrenaite, 2016)

Kitame tyrime (Brewer et al., 2014) bioanglies poringumas daugiausia priklausė nuo pradinės žaliavos (medienos $<$ žolių) ir nežymiai didėjo augant pirolizės temperatūrai (1.8 pav.). Bioanglies tipų poringumas kito nuo 0,55 iki 0,86. Poringumo skirtumai tarp žaliavų siejami su dalelių dydžio skirtumais ir formų pasiskirstymu medienos ir žoliniuose augaluose, nes didžioji dalis pirminės augalo struktūros išsilaiko bioanglyje po pirolizės. Spėjama, kad poringumo didėjimas augant pirolizės temperatūrai vyksta dėl lakiųjų junginių pasišalinimo iš porų ir išliekančios skeletinės struktūros. Bioanglies paviršiaus plotas ir poringumas lemia svarbų poveikį jos pritaikymui. Bioanglis dažnai veikia kaip sorbentas ir jos sorbcinė geba stipriai koreliuoja su paviršiaus plotu ir poringumu.

1.8 pav. Bioanglies poringumo priklausomybė nuo pirolizės temperatūros (Brewer et al., 2014)

Fig. 1.8. Dependence of biochar porosity on pyrolysis temperature (Brewer et al., 2014)

Bioanglies tankis priklauso nuo pradinės žaliavos bei pirolizės sąlygų ir yra labai įvairus. Karim et al. (2020) nustatė, kad akacijos medienos bioanglies (550 °C, 3,5 val.) piltinis tankis siekė 0,11 g/cm³. Atlikus kitą tyrimą (Werder et al., 2020) buvo padaryta išvada, kad bioanglis, pagaminta iš mažesnio tankio eukalipto medžio rūšių, pasižymėjo didesne vandens laikomąja geba ir augalams prieinamu vandens kiekiu nei didesnio tankio žaliavos. Bioanglis (550 °C, 4 val.), pagaminta iš spindulinio eukalipto (*Eucalyptus radiata*), pasižymėjo didžiausiu augalams prieinamu vandens kiekiu (42,2 %), kai minėta mediena pasižymėjo palyginti mažu tankiu (689 kg/m³). O bioanglis, pagaminta iš didžiausio tankio (960 kg/m³) medienos (*E. polybractea*), pasižymėjo mažiausiu augalams prieinamu vandens kiekiu (28,6 %). Panašiai bioanglis, pagaminta iš mažesnio tankio eukalipto medienos, pasižymėjo iki 35 % didesne vandens laikomąja geba, lyginant su didesnio tankio mediena. Medienos tankis stipriai siejosi su žaliavos ląstelių struktūra. Buvo pasiūlyta, kad mažesnio tankio mediena su didesniais skaidulų skersmenimis ir plonesnėmis sienelėmis yra tinkamesnės bioanglies, pasižyminčios didesne augalams prieinamo vandens porų proporcija, gamybai.

Taigi atlikti tyrimai rodo, kad lignoceliuliozinė medienos biomasė yra tinkama gaminti poringą bioanglį dėl jos mažo pelenų kiekio, didelio lignino kiekio ir originalios biomasės porų struktūros išlaikymo. Bioanglies poringumas, išreikštas porų skersmeniu, mikroporų, mezoporų ir makroporų tūriu bei paviršiaus plotu, turi didelę svarbą sorbcijos procesams. Lignoceliuliozinės biomasės morfologinė struktūra yra palanki mikroporingumo vystymuisi, lyginant su kitomis žaliavomis.

1.2.4. Cheminės savybės

Daugelis cheminių reakcijų tarp bioanglies ir aplinkos tiesiogiai siejasi su paviršiaus cheminėmis savybėmis (Brewer, 2012). Medžiagos paviršiaus funkcinės grupės atlieka svarbų vaidmenį įvertinant sorbentų adsorbcinę gebą dviem būdais. Pirma, funkcinės grupės sukelia tikrąjį paviršiaus rūgštingumą / baziškumą. Jos yra hidrofiliškos arba hidrofobiškos ir gali veikti kaip adsorbcinės vietos vandeniui. Antra, funkcinės grupės yra protonacijos (H^+ jono prisijungimo) ir deprotonacijos (H^+ jono praradimo) veiksnys, dėl ko atsiranda krūvis ant viso paviršiaus ir susiformuoja dvigubas elektrinis laukas šalia paviršiaus esančiame tirpale. Hidrofinės ir hidrofilinės bioanglies paviršiaus sritys gali veikti kaip aplinkos nepolinių ir polinių organinių molekulių adsorbentai. Ši adsorbcinė geba gali teikti naudą, kai bioanglis adsorbuoja organinę medžiagą arba aplinkos teršalus.

Kiekviena bioanglies dalelė yra sudaryta iš dviejų dalių: kristalinių grafeno lakštų ir atsitiktinai išsidėsčiusių amorfinių aromatinių struktūrų. Kristalines bioanglies dalis sudaro konjuguoti aromatiniai junginiai (Gezahegn et al., 2019). Bioanglies matriksą taip pat sudaro aromatiniai-alifatiniai junginiai, lakieji junginiai ir neorganiniai pelenai su įvairiomis tuštumomis ir poromis. Šiuose aromatinuose žieduose yra inkorporuoti H, O, N, P ir S atomai (Brewer 2012). Bioanglies paviršiaus cheminė sudėtis yra kompleksiška ir heterogeniška, todėl ji gali sąveikauti su daugybe aplinkos organinių ir neorganinių junginių. Šių sąveikų produktai yra funkcinės grupės. Lignoceliulioziniuose žaliavose paviršiaus funkcinės grupės daugiausia sudaro hidroksilinės ($-OH$), karboksilinės rūgštys ($-COOH$) ir mažos alkilinės grandinės, pvz., metilo grupės ($-CH_3$). Tipinės bioanglies funkcinės grupės pavaizduotos 1.9 paveiksle.

1.9 pav. Tipinės deguonį turinčios funkcinės grupės ant bioanglies paviršiaus (Li et al., 2011)

Fig. 1.9. Typical oxygen-containing functional groups on the biochar surface (Li et al., 2011)

Remiantis Zhao et al., (2019) tyrimu, juodosios tuopos bioanglis (500–550 °C) pasižymėjo FTIR pikais ties 1698 cm⁻¹ (karboksilinė grupė), 1672 cm⁻¹ (ketoninės ir esterinės grupės), 1236 cm⁻¹ (C=O/C–O–O grupės) ir 1029 cm⁻¹ (C–N grupė). Kukurūzų bioanglis (400–500 °C) pasižymėjo dviem pikais ties 1723 cm⁻¹ (karboksilinė grupė) ir 1644 cm⁻¹ (ketoninės ir esterinės grupės). Karboksilinė rūgštinė grupė yra labai naudinga sunkiųjų metalų adsorbicijai ir gali būti randama daugelyje lignoceliuliozinė kilmės adsorbentų. Zhao et al. (2017) nustatė, kad kai pirolizės temperatūra didėjo nuo 300 iki 600 °C, bendras rūgštinių funkcinių grupių skaičius, paviršiaus karboksilinių, fenolinių ir laktoninių funkcinių grupių skaičius mažėjo atitinkamai nuo 1,16 iki 0,44 mmol/g, nuo 0,49 iki 0,23 mmol/g, nuo 0,33 iki 0,09 mmol/g ir nuo 0,34 iki 0,13 mmol/g. Pirolizės proceso metu organinė medžiaga verčiama į vandenį ir dujas, todėl aukštesnė temperatūra lemia didesni lakiųjų junginių susidarymą, dėl ko bendras rūgštinių grupių kiekis mažėja. 1.3 lentelėje parodytos funkcinės grupės, kurios aptinkamos bioanglyje FTIR technika.

1.3 lentelė. Funkcinės grupės, aptiktos Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektru bioanglyje (Zhao et al., 2017)

Table 1.3. Functional groups detected by Fourier-transform infrared spectrum in biochar (Zhao et al., 2017)

Bangos skaičius (cm ⁻¹)	Funkcinė grupė
3500–3200	O–H
2935	C–H
1600	Aromatinė C=C, ketonų ir kuinonų C=O
1440	Lignino angliavandenilių C=C
1325	Fenolių O–H
1100–1030	Celiuliozės, hemiceliuliozės ir lignino C–O
885	Aromatinė C–H

Bioanglies struktūra paprastai priklauso nuo anglies atomų išsidėstymo pirogeniniuose junginiuose, susiformuojančiuose terminio skaidymo metu. Supratimas apie dominuojančias anglies (C) atomų formas bioanglyje yra svarbus veiksnys nustatant bioanglies chemines savybes ir reaktyvumą. Dominuojančias C formas sudaro alifatinės, aromatinės, karboksilinės ir karbonilinės struktūrinės grupės. 1.4 lentelė rodo, kad bendras anglies atomų kiekis, nustatytas Bruker DSX-300 13C BMR spektrometru, yra pasiskirstęs tarp skirtingų struktūrinių grupių priklausomai nuo pasirinktos medžiagos ir pirolizės temperatūros (Herath et al., 2012).

1.4 lentelė. Procentinis bendro C kiekio pasiskirstymas tarp bioanglies, pagamintos iš skirtingų žaliavų ir temperatūrų, funkcinų grupių, ND – nėra duomenų (Herath 2012)

Table 1.4. Percentage distribution of total C between biochar produced from different feedstocks and at different temperatures, functional groups, ND – no data available (Herath 2012)

Žaliava	Pirolizės temperatūra (°C)	Alifatinės	Aromatinės	Karboksilinės	Karbonilinės
Žemės riešutų kevalai	400	35	57	5	3
	500	12	82	3	3
Pekano riešutų kevalai	350	49	42	4	5
	700	29	58	14	0
Viščiukų ekskrementai	350	36	57	4	3
	700	ND	ND	ND	ND
Soros augalas	250	63	29	5	3
	500	12	82	3	3

Be anglies ir vandenilio (H), bioanglis susideda daugiausia iš deguonies (O), azoto (N) ir sieros (S) atomų. Šių elementų randama aromatinių žiedų funkcinėse grupėse ir turi poveikį specifinėms bioanglies cheminėms savybėms. Galutinės pirogeninės medžiagos elementinė sudėtis labiausiai priklauso nuo žaliavos tipo ir pirolizės temperatūros. Kitaip tariant, šie veiksniai daugiausia nusako bioanglies kiekybę bei savybes. 1.5 lentelėje pateikiama informacija apie bioanglies tipų elementinę analizę po žaliavos pirolizės (Herath et al., 2012).

1.5 lentelė. Bioanglies elementinė sudėtis, SM – sausoji masė (Herath et al., 2012)

Table 1.5. Elemental composition of biochar, SM – dry mass (Herath et al., 2012)

Žaliava	C (SM %)	H (SM %)	O (SM %)	N (SM %)	S (SM %)	Pelenai (SM %)
Kukurūzų burbulės	86,4	1,2	5,34	0,56	0,05	4,31
Mimosoidinio medžio (<i>Laucena</i>) mediena	85,4	1,27	6,37	0,53	0,04	4,62
Ažuolo lentelės	91,5	1,22	3,55	0,18	0,01	1,04
Pušies mediena	94,6	1,06	3,09	0,11	0,04	0,69
Ryžių lukštai	52,6	0,82	3,87	0,57	0,06	41,3

Pagrindinis bioanglies gamybos tikslas – pakeisti biomasės cheminę sudėtį, o daugiausia – didinti C kiekį. Tai vyksta dėl funkcinų grupių, turinčių O ir H, atskyrimo, todėl, didėjant gamybos temperatūrai, C kiekis taip pat didėja, o H ir O kiekiai mažėja. C ir O kiekio kitimas medienos bioanglyje pasižymi veidrodiniu atspindžiu (1.10 pav.). C kiekis nepaveiktoje medienoje paprastai siekia per 50 %, o kiekis – daugiau nei 40 %. Aukštos temperatūros bioanglies tipai gali pasiekti C kiekius, viršijančius 95 %, O kiekius, mažesnius nei 5 %. H kiekis medienoje varijuoja nuo 5 iki 7 % ir mažėja iki 2 %, didėjant temperatūrai (>700 °C). C, O ir H kiekiai medienos bioanglies tipuose kinta panašiai kylant temperatūrai, nepaisant įvairių medžių rūšių skirtumų ir apdorojimo sąlygų. Nėra aiškios koreliacijos tarp temperatūros ir N kiekio (Weber, Quicker, 2018).

1.10 pav. Medienos bioanglies elementų kiekio (%) priklausomybė nuo pirolizės temperatūros: a) anglies ir deguonies; b) azoto ir vandenilio (Weber, Quicker, 2018)
Fig. 1.10. Content of elements (%) in wood biochar according to pyrolysis temperature: a) carbon and oxygen; b) nitrogen and hydrogen (Weber, Quicker, 2018)

Dažnai naudojami atominiai O/C ir H/C santykiai bioanglies cheminei sudėčiai charakterizuoti. Jie svarbūs tuo, kad gali teikti žinių apie bioanglies ryšį su jos poliškumu, todėl ir apie jos sąveiką su vandeniu. H/C santykis gali būti naudojamas vidutiniam C–H jungčių įvertinimui anglies atome (Vantieghem, 2016). Dažnai brėžiama Van Kreveleno diagrama, kuri rodo, kaip kinta bioanglies funkcionalumas priklausomai nuo laiko, siejant jį su H/C ir O/C atominiais santykiais. Remiantis minėta diagrama, dominuojančios reakcijos, vykstančios pirolizės metu, yra dehidratacijos, dekarboksilizacijos ir demetilizacijos. 1.11 paveiksle Van Krevelenon diagrama pavaizduota remiantis Jafri et al. (2018) darbu. Jame palyginti skirtingų žaliavų bioanglies atominiai santykiai. Nguyen ir Lehmann (2009) nustatė didesnę tiek javų, tiek ąžuolo bioanglies, pagamintos esant 600 °C temperatūrai, lyginant su 350 °C, aromatingumą bei mažesnius H/C ir O/C santykius.

1.11 pav. Van Kreveleno diagrama, vaizduojanti skirtingų bioanglies tipų elementinės sudėties pokyčius priklausomai nuo atominių santykių (Jafri et al., 2018)

Fig. 1.11. Van Krevelen diagram depicting changes in the elemental composition of different biochar types according to atomic ratios (Jafri et al., 2018)

Taigi bioanglies cheminė struktūra ir elementinė sudėtis labiausiai priklauso nuo žaliavos tipo ir pirolizės temperatūros. Deguonis siejasi su biomasės žaliavos funkcinėmis grupėmis (hidroksilinėmis, fenolinėmis, eterio, karbonilinėmis ir karboksilinėmis). H siejasi su alifatiniais junginiais ir paviršiaus aromatinėmis struktūromis (aromatine C–H). Pirolizės metu H ir O yra prarandami kaip H_2O , o C kondensuojasi į aromatinės struktūras. Sisteminius bioanglies elementinės sudėties pokyčius taip pat atspindi atvirkštinis sąryšis tarp H/C bei O/C atominių santykių bei pirolizės temperatūra.

1.3. Bioanglies drėkumo nustatymo metodai

Kontakto laipsnis yra tipinis bioanglies drėkumo nustatymo parametras: kuo mažesnis bioanglies drėkumas, tuo didesnis kontakto laipsnis, ir atvirkščiai (Das, Sarmah, 2015). Jis parodo kietosios ir skystosios medžiagos sąveikos drėkumo laipsnį. Mažas kontakto laipsnis ($<90^\circ$) rodo didelį drėkumą, o didelis ($>90^\circ$) – mažą drėkumą (Yuan, Lee, 2013).

Daugelis technikų, naudojamų kontakto laipsniui įvertinti, klasifikuojama į dvi pagrindines grupes: tiesioginį optinį metodą ir netiesioginį jėgų metodą (Yuan, Lee, 2013). Plačiausiai naudojama technika kontakto laipsniui įvertinti yra tiesioginis tangento laipsnio nustatymas trijų fazių kontakto taške, esančiame nejudriame lašelio profilyje. Kai vandens lašelis užlašinamas ant paviršiaus, jis gali įgauti formas, pavaizduotas 1.12 paveiksle. Kontakto laipsnį veikia šie veiksniai: cheminės kietosios medžiagos paviršiaus kilmė, paviršiaus poringumo bei kitos

molekulės, esančios ant paviršiaus. Bet kuris iš šių arba visi veiksniai gali sumažinti kontakto laipsnį medžiagai sudrėkstant.

1.12 pav. Lašelių formos ant kietųjų paviršių: A – kontakto laipsnis tarp 90° ir 180° – nedrėkus paviršius; B – 90° – vidutinio drėkumo; C – tarp 0° ir 90° – drėkus (Rowen, Gagliardi, 1947)

Fig. 1.12. Droplet shapes on solid surfaces: A – contact angle between 90° and 180° – non-wettable surface; B – 90° – medium wettability; C – between 0° and 90° – wet) (Rowen, Gagliardi, 1947)

Bigelow 1946 m. sukūrė paprastą instrumentą, kurį pavadino teleskopiniu goniometru, skirtu įvairių skysčių ant nupoliruotų paviršių kontakto laipsniui įvertinti. Šis tiesioginis optinis metodas turi pranašumų dėl jo paprastumo ir fakto, kad reikalingi nedideli skysčio (keli μl) ir maži paviršiaus substrato (keli mm^2) kiekiai. Pirmasis komercinis kontakto laipsnio goniometras, projektuotas W. A. Zismano, buvo pagamintas 1960 m. *rema-hart* instrumentų kompanijos (1.13 pav.). Šiuo metu visi goniometrų tiekėjai teikia susietą kompiuterių programinę įrangą, kuri leidžia interpretuoti rezultatus (Williams et al., 2010). Trys atvirosios prieigos programos yra *ImageJ* programos papildiniai.

1.13 pav. Teleskopinis goniometras, skirtas kontakto laipsniui matuoti (Yuan, Lee, 2013)

Fig. 1.13. Telescopic goniometer for measuring the contact angle (Yuan, Lee, 2013)

Vandens lašelio skverbimosi laikas (VLSL) yra naudingas metodas, taikomas tiriamų medžiagų drėkumui vertinti. Jį sudaro vandens lašelio nuleidimas ant tiriamos medžiagos paviršiaus ir laiko, skirto visiškam prasiskverbimui, įvertinimas. Jei lašelis iš karto neprasiskverbia, medžiaga laikoma kaip hidrofobinė (Stevenson, 2016). Atliekant šį testą, naudojantis laikmačiu, vertinama, kiek laiko užtruks vandeniui prasiskverbti pro mėginį (Kinney et al., 2012). Trumpiausias laikas (0,2 s) atitinka momentinį prasiskverbimą. Įvertinimai baigiami praėjus 3600 s (1.6 lentelėje).

1.6 lentelė. Medžiagos drėkumo kategorijos su atitinkamais vandens lašelių skverbimosi laikais (Leelamanie et al., 2008)

Table 1.6. Wettability categories of the material with appropriate water droplet penetration times (Leelamanie et al., 2008)

VLSL, s	Drėkumo kategorija
≤1 s	Hidrofilishkas
1–60 s	Nežymiai hidrofobiškas
60–600 s	Stipriai hidrofobiškas
600–3600 s	Labai hidrofobiškas
≥3600 s	Ypatingai hidrofobiškas

Stevenson (2016) vertino vynmedžio bioanglies drėkumą priklausomai nuo vėsinimo, įmirkimo ir prisotinimo vandeniui remdamasis VLSL testu. Arbatiniu šaukšteliu buvo paimta maža bioanglies dalis (1.14 pav.). Buvo naudojamas 1 mm švirkštas, kuriuo vandens lašelis buvo paleistas iš <10 mm aukščio. Skverbimosi laikas buvo pradėtas skaičiuoti nuo pirmojo vandens ir bioanglies kontakto momento ir baigtas skaičiuoti, kai lašelis visiškai prasiskverbė pro medžiagą.

1.14 pav. VLSL testas su bioanglimi (Stevenson 2016)

Fig. 1.14. WDPT test with biochar (Stevenson 2016)

Etanolio lašelio molingumo (ELM) testas buvo išrastas Doerr 1998 m. ir vėliau modifikuotas kitų tyrėjų, naudojusių įvairias medžiagas. Šiame tyrime naudojami septyni etanolio ir dejonizuoto vandens mišiniai jų sorbcijai pro bioanglies paviršių vertinti. Testuoti naudojamos etanolio tirpalo koncentracijos: 0, 3, 5, 11, 13, 18, 24 ir 36 % (1.7 lentelė). 0 % etanolio vertė atitinka labai hidrofilišką medžiagą, o 36 % vertė – ypatingai hidrofobišką. Lašeliai lašinami ant medžiagos paviršiaus iš ne didesnio nei 5 mm aukščio (Page-Dumroese et al., 2015). Jei tirpalas prasisunkia pro bioanglį per 3 s, medžiagai priskiriamas atitinkamas drėkumo indeksas (Bontchev et al., 2016).

1.7 lentelė. Bioanglies drėkumo indeksai su atitinkamomis etanolio tirpalų koncentracijomis (Bontchev et al., 2016)

Table 1.7. Wettability indices of the biochar with appropriate concentrations of ethanol solutions (Bontchev et al., 2016)

Etanolio koncentracija tirpale, %	Drėkumo indeksas
0	0 labai hidrofiliškas
3	1 hidrofiliškas
5	2 nežymiai hidrofiliškas
11	3 nežymiai hidrofobiškas
13	4 vidutiniškai hidrofobiškas
18	5 stipriai hidrofobiškas
24	6 labai hidrofobiškas
36	7 ypatingai hidrofobiškas

Hale et al. (2015) tyrime bioanglies drėkumas buvo vertinamas sausuose mėginiuose, persijotuose per 0,5 mm sietą pagal ELM testą. Žematemperatūrės (300 °C) pušies bioanglies drėkumo indeksas siekė 1 (hidrofiliška medžiaga), o aukštatemperatūrės (600 °C) pušies bioanglies – 4, kuris rodė vidutinišką medžiagos hidrofobiškumą. Atliekant kitą tyrimą (Kinney et al., 2012) bioanglies, pagamintos iš magnolijos lapų, obels pjuvenų ir paprastojo kukurūzo pašaro mėginių paviršiaus drėkumas taip pat buvo vertinamas naudojantis ELM testu. Korenkova et al. (2015) tyrime, priklausomai nuo etanolio lašelio molingumo (M, mol/l), dirvožemių drėkumas buvo klasifikuojamas taip: 0–0,85 – M drėkus, 0,85–1,45 M – nežymiai hidrofobiškas, 1,45–2,22 M – vidutiniškai hidrofobiškas, 2,22–3,07 M – stipriai hidrofobiškas, 3,07–6,14 M – labai stipriai hidrofobiškas ir >6,14 M – ypatingai hidrofobiškas.

Kitas iš bioanglies drėkumo įvertinimo būdų – branduolių magnetinis rezonansas (BMR). Jis siejasi su atomų branduolių atsaku į magnetinius laukus. Daugelis branduolių turi magnetinį impulsą ir veikia kaip besisukantys magnetai. Šie besisukantys magnetiniai branduoliai gali sąveikauti su išorėje sukurtais magnetiniais laukais ir sukurti išmatuojamą signalą (Branco, Gil, 2017). Daugeliui elementų aptinkami signalai yra labai maži. Kita vertus, H turi palyginti didelį magnetinį impulsą ir jo yra gausu vandenyje ir angliavandeniliuose. BMR metodas paprastai susideda iš H protonų veikimo medžiagos porų vandens molekulėse.

Conte ir Nestle (2015) tyrė bioanglies dalelių dydžio poveikį vandens dinamikai, kad būtų galima gauti informacijos apie maistinių medžiagų mobilumą į augalo šaknis, kai dirvožemis pagerinamas bioanglimi. Tuopos bioanglis nerūdijančiuoju plieniniu įrankiu buvo susmulkinta į tris skirtingas frakcijas (1,0–2,0 mm, 0,3–1,0 mm ir <0,3 mm). Vandenyje prisotintos frakcijos buvo analizuotos naudojantis greitojo lauko ciklo BMR relaksometrija. Rezultatai patvirtino, kad 3D mainai tarp surištojo ir piltinio vandens daugiausia vyko stambiausioje frakcijoje. Kita vertus, kai poringumas mažėjo, vandens judėjimas daugiausia siejosi su ribota 2D difuzija tarp paviršiaus porų ir piltinio vandens. Kitame tyrime (Bubici et al., 2016) buvo vertinama vandens trauka ant bioanglies paviršiaus naudojantis BMR technika su nauju matematiniu modeliu bei duomenų interpretacija. Tiek BMR, tiek kontakto laipsnio rezultatai parodė panašią tirtų bioanglies tipų drėkumo tendenciją. BMR relaksometrijos pranašumas prieš kontakto laipsnio įvertinimą yra tai, kad galima gauti daug skirtingos informacijos mikroskopiniu lygmeniu. Kai kontakto laipsnis teikia tik drėkumo įvertinimą, BMR relaksometrija leidžia suprasti vandens molekulinės dinamikos ant bioanglies paviršiaus mechanizmus.

1.4. Biologiniai, fizikiniai ir cheminiai bioanglies modifikacijos būdai

Bioanglies modifikacija apibrėžiama kaip apdorojimo technologijų pritaikymas gerinti bioanglies sorbcines savybes (Inyang et al., 2013). Bioanglies sorbcinė geba itin priklauso nuo jos paviršiaus charakteristikų (paviršiaus ploto, krūvio, elementinės sudėties ir funkcinių grupių), kurios savo ruožtu yra veikiamos žaliavos tipo ir produkcijos sąlygų (Lou et al., 2016). Inžineriniai metodai, gerinantys bioanglies savybes, skirstomi į fizikinius, cheminius ir biologinius. Fizikinė modifikacija atliekama dėl bioanglies paviršiaus ploto ir porų tūrio didinimo, apima tokius mechaninius apdorojimo procesus, kaip pradinės biomasės arba bioanglies smulkinimas. Hallin et al. (2015) nustatė, kad smulki bioanglis (dalelių dydis <250 μm) buvo reikšmingai efektyvesnė didinant hidrofobinių stambios bei vidutinės tekstūros dirvožemių drėkumą nei stambi bioanglis (250–

2000 μm). Cheminę modifikaciją sudaro šarmų (KOH, NaOH), rūgščių (H_3PO_4 , H_2O_2) ir organinių medžiagų (vandeninių gelių, aerogelių) įterpimas, o pastaruoju metu ir metalų oksidų bei nanodalelių naudojimas aktyviosios anglies, turinčios geresnių paviršiaus cheminių savybių, gamybai. Neseniai buvo pasiūlyta biologinė modifikacija kaip vienas iš bioanglies modifikacijos metodų jos sorbcinėms savybėms didinti. Modifikacijos metodų pasirinkimas priklauso nuo sorbuojamų teršalų tipo (neorganiniai ar organiniai, anijoniniai ar katijoniniai, hidrofiliniai ar hidrofobiniai, poliniai ar nepoliniai), aplinkos sąlygų ir aplinkos atstatymo tikslų (Rajapaksha et al., 2016).

Šiuo metu ieškoma būdų, kaip būtų galima pagerinti žematemperatūros bioanglies trauką vandeniui atkartojant aukštatemperatūrę bioanglį ir taip mažinant energetiškai intensyvios pirolizės poreikį. Das ir Sarmah (2015) straipsnyje siūloma bioanglį paveikti lietaus ar paviršiaus nuotėkio vandeniu, kuris galėtų potencialiai pakeisti jų savybes. Taip pat siūloma taikyti techniką, iki šiol naudojamą pakeisti naftą uolienose, taip mažinant bioanglies hidrofobiškumą. Naudojant tokią bioanglį žemės ūkyje gali padidėti drėgmės kontrolė, maisto medžiagų sulaikymas ir efektyvumas, derlius, sumažėti suvartojamo vandens ir maisto medžiagų kiekis, paviršiaus nuotėkis ar išsiplovimas (Bontchev et al., 2016).

Das ir Sarmah (2015) straipsnyje siūloma bioanglį paveikti lietaus ar paviršiaus nuotėkio vandeniu, kas galėtų potencialiai pakeisti jos savybes dėl drėkumo didinimo. Dėl to būtina žinoti, kokių savybių turi vietinis lietaus vanduo, kuris galėtų paveikti bioanglies savybes. Remiantis atmosferos kritulių tyrimais, lietaus vanduo 2017 m. Aukštaitijos integruoto monitoringo (IM) stotyje turėjo šių cheminių savybių: didelėmis sulfatų 27 mgS/m^2 (rugsėjo mėn.), nitratų $28,9 \text{ gN/m}^2$ ir amonio $95,5 \text{ mgN/m}^2$ (kovo mėn.) koncentracijomis (Ataskaita, 2016). SO_2 vertės siekė nuo 0,09 iki $0,67 \text{ }\mu\text{gS/m}^3$; NO_2 – nuo 0,15 iki $1,30 \text{ }\mu\text{gN/m}^3$; sulfatų – nuo 0,10 iki $1,20 \text{ }\mu\text{gS/m}^3$; suminio NO_3 – nuo 0,08 iki $0,79 \text{ }\mu\text{gN/m}^3$; suminio NH_4 – nuo 0,06 iki $1,60 \text{ }\mu\text{gN/m}^3$. Didžiausios SO_2 ir NO_2 koncentracijos visose tyrimo vietose nustatytos šaltuoju metų laiku. Aukštaitijos IM stotyje kritulių pH vertės savaitės mėginuose kito nuo 4,10 iki 6,52. Rūgštūs krituliai, kurių pH vertės buvo mažesnės nei 5,0, vyravo sausio–vasario, rugpjūčio–rugsėjo, lapkričio mėnesiais. Kitais mėnesiais kritulių pH kito intervale 5,0–6,52.

Dervos, pelenai ar lakieji organiniai junginiai gali būti pašalinami nuo bioanglies paviršiaus ar porų naudojantis vakuumu, junginiais, mažinančiais skysčio paviršiaus įtampį (paviršiaus aktyvūs agentai, kaip kad ramnolipidinė medžiaga (1.15 pav.)), ultragarsu, cheminiu poveikiu ar kitais būdais, kurie šalina arba pakeičia nenaudingus junginius, dėl to galutinė bioanglis gali išlaikyti daugiau vandens bei maistinių medžiagų (Bontchev et al., 2016). Pagrindines biologiškai aktyvių agentų klases sudaro glikolipidai, fosfolipidai, polimeriniai biologiškai aktyvūs agentai ir lipopeptidai (surfaktinai). Geriausiai žinomi glikolipidai yra

ramnolipidai, soforolipidai ir trehalolipidai. Lyginant su kitais glikolipidiniais agentais, ramnolipidai pritaikomi plačiau – nuo aplinkos atstatymo iki naudojimo pramonėje. Šiuo metu ramnolipidai taikomi organiniams junginiams užterštuose dirvožemiuose skaidyti (Vu et al., 2015). Be biologinio skaidymo, jie taip pat skatina žemės ūkio dirvožemių drėkumą.

1.15 pav. Schema, vaizduojanti ramnolipidinio tirpalo garų poveikį hidrofobinės bioanglies hidrofiliskumui didinti (autorės paveikslas)

Fig. 1.15. Diagram showing the effect of the steam of rhamnolipid solution on increasing the hydrophilicity of hydrophobic biochar (author's figure)

Siekiant pagerinti adsorbcines bioanglies savybes, dažnai taikoma praktika bioanglies gamybos metu, yra paviršiaus ploto didinimas naudojantis aktyvacija garais. Aktyvacija garais gali pagerinti funkcinių grupių kiekį, išlaisvinant lakiąją medžiagą iš užsikimšusių bioanglies porų ir potencialiai modifikuojant funkcines paviršiaus grupes. Garai keičia bioanglies savybes šalinant nevysiško kaitinimo produktus pirolizės metu ir oksiduojant anglies paviršių. Kitu tyrimu (Gray et al., 2014) nustatyta, kad bioanglis, paveikta prisotintais vandens garais, prarado savo pradinį hidrofobiškumą po 7 dienų. Tai buvo siejama su erdvės tarp porų užpildymu ir porų paviršiaus oksidacija.

Taigi inžineriniai metodai, gerinantys bioanglies savybes, gali būti fizikiniai, cheminiai ar biologiniai. Neseniai buvo pasiūlyta naudoti lietaus vandenį, kuris galėtų potencialiai pakeisti bioanglies savybes dėl drėkumo didinimo. Taip pat vieną iš būdų galima laikyti biologines aktyviasias paviršiaus medžiagas, mažinančias vandens paviršiaus įtempį.

1.5. Bioanglies naudojimas oro valymo technologijose

Per paskutinius kelis dešimtmečius padidėjusios atmosferinių teršalų emisijos tapo viena svarbiausių problemų, su kuria dabartiniame šimtmečiuje susiduria pasaulio šalys. Nustatyta, kad oro tarša sukėlė 420 000 priešlaikinių žmonių mirčių Europos Sąjungoje (ES) vien 2010 m. (Baltrėnas et al., 2016). Lakiųjų organinių junginių (LOJ) emisijos sudaro apie 7 % visų atmosferos teršalų, kurių kiekis palaipsniui didėja nuo paskutinio šimtmečio pradžios. Nors bendros LOJ emisijos išlieka palyginti nedidelės, jų išmetami kiekiai iš pramonės ir namų ūkių gali sukelti ilgalaikį pavojų žmonių sveikatai (vėžį, galvos skausmą, vizualinius sutrikimus), gyvūnams ir aplinkai. Jie taip pat turi poveikį atmosferai bei ekosistemoms (Zhu et al., 2016). Kai kurie LOJ prisideda prie stratosferos ozono išsekimo (kaip kad chlorfluorangliavandeniliai), toksiško ir karcinogeninio poveikio žmogaus sveikatai ir globalinio šiltnamio efekto (Singh et al., 2013).

Amoniaکو emisijos susidaro kaip šalutinis produktas iš pramonės procesų, kaip kad nuotekų valymas, kompostavimas, gyvulininkystė, žemės ūkis (mineralinių trąšų naudojimas) ir naftos perdirbimas (Tsang et al., 2017). Gyvulininkystė sukuria daugiau kaip 70 % amoniako emisijų Europoje (Unece, 2019). Mineralinių trąšų naudojimas žemės ūkyje sudaro 20 % amoniako emisijų, o transportas ir pramonė – tik iki 10 %. Kasmet ES susidaro 3,1 mln. t amoniako emisijų (Zeng et al., 2018). Jo emisijos sukelia nemalonius kvapus, galvos skausmą, bronchų dirginimą bei akių ir odos deginimo pojūtį (Tsang et al., 2017). Šiuo metu siūloma mažinti amoniako emisijas ribojant karbamido trąšų naudojimą, pakeičiant mineralinių trąšų naudojimą gyvulių ekskrementais bei pritaikant oro valymo įrenginius – skruberius – dideliuose gyvulininkystės ūkiuose (Unece, 2019).

2016 m. lakiųjų organinių teršalų kiekis (tūkst. t) atmosferos ore siekė 30,9 tūkst. t (1.8 lentelė). Matyti, kad 2017 m. ir 2018 m. LOJ išmetamų į atmosferą kiekis mažėjo ir atitinkamai siekė 29,5 bei 29,9 tūkst. t.

1.8 lentelė. Į atmosferą išmestų lakiųjų organinių junginių kiekis 2016–2018 m. (Aplinkos apsaugos agentūra, 2020)

Table 1.8. Amount of volatile organic compounds emitted into the atmosphere in 2016–2018 (Aplinkos apsaugos agentūra [Environmental Protection Agency] 2020)

Teršalas	2016 m.	2017 m.	2018 m.
Lakieji organiniai teršalai	30,9	29,5	29,9

LOJ ir kvapus turintys junginiai gali būti pašalinami iš dujų srauto naudojantis fizikiniais, cheminiais ar biologiniais procesais grindžiamomis technologijomis (katalitinė ar fotokatalitinė oksidacija, adsorbcija, biofiltracija, kondensacija, absorbcija) (Pirola, Mattia, 2021). Vienos ar kitos technologijos pasirinkimas priklauso nuo LOJ kilmės ir koncentracijos bei dujų srauto greičio. Absorbcijos procesas gali būti pigus ir saugus, ypač jei naudojamas tik vanduo kaip tirpiklis. Dujų absorbcija naudinga atskiriant dujinius mišinius, šalinant priemaišas ir gali atstatyti vertingus cheminius junginius. Šiuo metu auga ekologiškų ir aplinkai palankių technologijų poreikis, dėl to didėja susidomėjimas biologinėmis alternatyvomis (Morral et al., 2020). Keletas biologiniais procesais paremtų konfigūracijų (pvz., biofiltrai, bioskruberiai) buvo naudojama LOJ šalinti iš oro įvairiomis sąlygomis (Bravo et al., 2017).

Biologinis metodas yra efektyvus ir ekonomiškai mažų koncentracijų kvapų, randamų atliekų dujose, valymo būdas. Šis metodas taip pat tinkamas komposto dujoms valyti. Oro fazės bioreaktoriai (biofiltrai) gali valyti didelio tirpumo ir mažo molekulinio svorio LOJ bei neorganinius junginius. Mikrobiologinės oksidacijos šalutiniai produktai yra vanduo, anglies dioksidas, mineralinės druskos, kai kurie lakieji organiniai junginiai ir mikrobiologinė biomasė (Environment Agency, 2013). Tipinė biofiltra konfigūracija pateikta 1.16 paveiksle. Užterštas dujų srautas pereina per kondicionierių dėl dalelių pašalinimo ir sudrėkinimo (Ardjmand et al., 2005). Paskui dujų srautas patenka pro bioįkrovą (dirvožemio, durpių, kompostuotos organinės medžiagos) apačią. Bioįkrova teikia paviršių mikroorganizmams prisitvirtinti ir augti. Kai oras pereina pro filtrą, jo teršalų koncentracija yra veikiamą advekcijos, dispersijos, adsorbcijos, absorbcijos ir biologinių procesų (1.16 pav.). Teršalai pradedami šalinti biofiltre nuo teršalų pernešimo iš oro į vandens fazę, po kurios vyksta teršalų adsorbcija ant bioįkrovos arba absorbcija ant vandens sluoksnio ir galiausiai teršalų skaidymas bioplėvelėje.

1.16 pav. Biofiltra sudėtis ir procesai: a) tipinė konfigūracija; b) vidinis biofiltra mechanizmas (Ardjmand et al., 2005)

Fig. 1.16. Biofilter composition and processes: a) typical configuration; b) internal biofilter mechanism (Ardjmand et al., 2005)

Vykstant biofiltracijai tiriami teršalai turi būti vandenyje tirpūs, bioskaidomi ir netoksiški. Keletas atliktų eksperimentinių tyrimų parodė, kad biofiltrai yra tinkami LOJ, vandenilio sulfidui bei amoniakui šalinti. Dažnai teigiama, kad biofiltrai yra tinkami tik vidutinę ar žemą Henrio konstantą (K_H) turintiems LOJ valyti (Cheng et al., 2016). LOJ, kuriems yra būdingos aukštos K_H , jų pašalinimo geba yra ribota. 1.10 lentelėje pateikiama LOJ klasifikacija remiantis K_H , kurios gali būti naudojamos jų šalinimo efektyvumui įvertinti biofiltruose dėl masės pernašos. Nepaisant to, kad junginiai su didele K_H tendencingai turi mažesnius šalinimo greičius, biofiltracija vis dar gali būti efektyvi labai hidrofobiškiems junginiams, kaip kad heksanas ar alfa pinenas, šalinti.

1.10 lentelė. Lakiųjų organinių junginių drėkumo laipsnis ir Henrio dėsnio konstantos (Cheng et al., 2016)

Table 1.10. Wettability degree of volatile organic compounds and Henry's law constants (Cheng et al., 2016)

Drėkumo laipsnis	Hidrofiliniai	Vidutiniškai hidrofiliniai	Hidrofobiniai
LOJ	Dimetilsulfidas	Alfa - pinenas	Etenas
	Dimetildisulfidas	Benzenas, toluenas, etilbenzenas, ksilenas	Etanas
	Vandenilio sulfidas	Dichlorometanas	Heksanas
	Metanolis	Izopropilbenzenas	Metanas
	Metiletilketonas	Stirenas	Pentanas
	Formaldehidas	Chlorobenzenas	Acetilenas
	Acetonas	Trichlorometanas	Cikloheksanas
Henrio dėsnio (K_H) konstanta 25 °C temperatūroje	0,0001–0,099	0,1–0,99	1–70
Masės pernešimo apribojimo rizika
Toksiškumo rizika

Bendras biofiltro efektyvumas daugiausia įvertinamas pagal bioįkrovos savybes (poringumą, sutankinimo laipsnį, vandens laikomąją gebą, mikrobiologinę populiaciją) (Environment Agency, 2013). Temperatūra, pH, maistinių medžiagų koncentracijos, vandens kiekis ir santykinis oro drėgnumas yra svarbiausi parametrai, turintys įtakos biofiltro šalinimo gebai. Ypatingai

svarbus parametras yra vandens kiekis, jis privalo būti kontroliuojamas, kad būtų galima išvengti bioįkrovos per didelio sudrėkimo arba išsausėjimo. Nustatyta, kad 75 % visų biofiltracijos problemų sukelia prastas įkrovos drėkinimas. Taip pat turėtų būti nuolatos tikrinama santykinė oro drėgmė dėl įkrovos išsausėjimo problemos.

Kita problema biofiltre – per didelis drėgmės kiekis bioįkrovoje. Vandens perteklius slopina deguonies ir hidrofobinių teršalų pernešimą į bioplėvelę, dėl to skatinamas anaerobinių zonų formavimasis, mažėja reakcijos greitis. Perteklinis vanduo gali skatinti dvokiančių emisijų susidarymą dėl deguonies stygiaus (Mudliar et al., 2010). Jei esti vandens perteklius, įkrovos poros vietomis užsikemša. Tai mažina aerobinių mikroorganizmų aktyvumą, didina aerodinaminį pasipriešinimą ir mažina teršalų šalinimo efektyvumą.

Biofiltro įkrovos drėgmės kiekis yra svarbus veiksnys biofiltro veikimui, nes vanduo reikalingas mikroorganizmų vystymuisi ir jų normaliam metaboliniam aktyvumui (Kauselya et al., 2015). Dėl to tinkamo drėgmės kiekio išlaikymas bioįkrovoje yra labai svarbus vertinant biofiltro efektyvumą (Mansoori et al., 2017). Papildomas drėgmės tiekimas į biofiltrą reikalingas, nes mikroorganizmų vykdoma biooksidacija yra egzoterminė reakcija, todėl terpės viduje gali vykti sausėjimas (Mudliar et al., 2010). Siekiant išlaikyti reikalingą drėgmės kiekį bioįkrovoje, ji turėtų būti papildomai drėkinama iš biofiltro viršaus.

Drėgmės kiekis biofiltre dažnai palaikomas tiekiant sudrėkintą dujų srautą. Drėgmė gali būti tiekiamą į sistemą dviem būdais: drėkinant dujų srautą arba tiesiogiai tiekiant vandenį ant biofiltro paviršiaus. Dujų srautas drėkinamas prieš biofiltro veikimą. Paprastai dujų prisotinimo laipsnis turėtų siekti mažiausiai 95 %, o prisotinimas nuo 99 % iki 100 % laikomas optimaliu. Ant biofiltro paviršiaus taip pat gali būti purškiama. Taip pat turi būti atsižvelgiama į vandens lašelių dydį. Paprastai siūlomas vandens lašelių skersmuo mažesnis už 1 mm, kad būtų galima išvengti biofiltro suslėgimo. Pažangesnę sistemą sudaro įkrauti elementai, kurie fiksuoja filtracijos terpės svorį ir yra sujungti su drėkinimo sistema (Mudliar et al., 2010).

Optimalus drėgmės kiekis kinta priklausomai nuo skirtingos bioįkrovos medžiagos, kurios skiriasi savo paviršiaus plotu, poringumu ir kitais veiksniais. Drėgmės kiekis bioįkrovoje skatina mikrobiologinį vystymąsi, kuris optimaliam biofiltro veikimui turėtų siekti 30–60 % pagal svorį (Mansoori et al., 2017; Mudliar et al., 2010). Jis turėtų siekti nuo 50 iki 60 % naudojant kompostą ir nuo 60 iki 70 % naudojant durpes (Kauselya et al., 2015). Palyginti didele vandens laikomąja geba pasižymi poliuretano puta ir tai galėtų būti aiškinama atvirųjų porų struktūra. Dumblo bioanglis ir aktyvintoji anglis sulaiko daugiausia vandens ir tai yra svarbu vandens išsaugojimui prastai drėkinamuose biofiltruose (Dorado et al., 2010).

1.6. Kapiliarinio kilimo greičio teoriniai tyrimai

Kapiliarinis kilimas poringojoje medžiagoje yra dažnas fenomenas tiek gamtinėse, tiek pramoninėse sistemose. Pramonėje šis fenomenas pasitaiko naftos išgavimo, civilinės inžinerijos, tekstilės dažymo, spausdinimo dažais ir daugelyje kitų sričių. Daugelis modelių, apibūdinančių poringąją medžiagą, remiasi prielaida, kad tarpai tarp porų atitinka kapiliarinių vamzdelių rinkinį. Tai apibūdinama ir anksčiau minėtuose Lucas (1918) ir Washburn (1921) darbuose, kurie tyrė dinaminį skysčio skverbimąsi į poringosios medžiagos cilindrinis kapiliarus. Kapiliarinio vamzdelio analogas taip pat yra cilindrinis vamzdelis, kuris laikomas kaip netolygus, sinusoidiškai ribotas, tai yra kintančio skersmens.

Kai cilindrinis mažo skersmens stiklinis vamzdelis panardinamas į vandenį, susiformuoja meniskas, kuris atspindi kontakto laipsnį tarp vandens ir vamzdelio sienelės (Or, Tuller, 2005). Kuo mažesnis vamzdelio spindulys, tuo didesnio vingiuotumo laipsnis bei slėgių skirtumas susidaro tarp vandens ir oro paviršiaus. Dažnai naudojamas conceptualus vandens sulaikymo poringojoje medžiagoje modelis siejasi su supaprastintu dirvožemio porų tarpų paveikslu, vadinamu kapiliarų rinkiniu. Dirvožemio porų kaip pusiausvirųjų cilindrinis kapiliarų vaizdavimas supaprastina tarpų tarp dirvožemio porų modeliavimą, kuris stipriai siejasi su kapiliarinio kilimo lygtimi.

Kai slėgis vandens pusėje P_w yra mažesnis už atmosferos slėgį P_0 , šis slėgių skirtumas skatina vandenį kilti kapiliare tol, kol kapiliarinė jėga subalansuojama. Kapiliarinio kilimo pusiausvirasis aukštis cilindriniam vamzdyje su kontakto laipsniu θ yra lygus:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}, \quad (1.3)$$

čia h – skysčio pakilimo aukštis, m; g – gravitacijos pagreitis, m/s²; ρ – skysčio tankis, kg/m³; γ – skysčio paviršiaus įtempis, N/m; θ – kontakto laipsnis tarp skysčio ir vamzdelio, °; r – vamzdelio spindulys, m.

Vašburno teorija rodo, kad jei poringoji kietoji medžiaga kontaktuoja su skysčiu ir nėra įmerkiamą į skystį, skystis liečia kietosios medžiagos paviršių ir skysčio kilimas kietosios medžiagos porose vyks dėl kapiliarinio veiksmo, kuris nurodomas Vašburno lygtimi:

$$t = Am^2, \quad (1.4)$$

čia t – laiko tarpas, po kurio įvyksta kietosios medžiagos ir skysčio kontaktas, s; m – skysčio, prasisunkusio pro kietosios medžiagos paviršių, masė, g; A – konstanta, kuri priklauso nuo skysčio ir kietosios medžiagos savybių:

$$A = \frac{\mu}{c \times \rho^2 \times \gamma \times \cos \theta}, \quad (1.5)$$

čia μ – skysčio dinaminė klampa, $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$; γ – skysčio paviršiaus įtempis, N/m ; c – medžiagos konstanta, kuri priklauso nuo kietosios medžiagos poringosios architektūros.

Atliekant Vašburno eksperimentą, turėtų būti naudojamas skystis su žinomu tankiu ρ , klampa μ ir paviršiaus įtempimi γ . Vašburnas nustatė laiko priklausomybę nuo skysčio kilimo aukščio pavieniam tiesiam kapiliare, kurio spindulys yra r . Tos lygties išvedimas yra anksčiau minėta Laplaso lygtis. Po to buvo išvesta Vašburno lygtis, kuri dar kitaip yra vadinama Luko ir Vašburno (L-W) lygtimi, sulyginant kapiliarinio slėgio skirtumą su slėgio praradimu dėl vidinės frikcijos:

$$h^2 = \frac{r\gamma \cos \theta}{2\mu} t. \quad (1.6)$$

Lukas, nežinodamas Vašburno darbo, išvedė nepriklausomai tą pačią lygtį. Pagrindiniai kombinuotos Luko ir Vašburno lygties trūkumai yra šie:

- poringoji medžiaga laikoma kaip pavienių, tiesių linijinių kapiliarų, turinčių spindulį r , rinkinys;
- gravitacijos jėgos poveikis nėra įtraukiamas į skaičiavimus;
- tariama, kad yra laminarusis skysčio tekėjimas;
- nėra įvertinamas garavimas iš poringosios medžiagos;
- kontakto laipsnis varijuoja priklausomai nuo naudojamo skysčio;
- nėra įvertinama skysčio adsorbcija kietosios medžiagos paviršiumi;
- absorbcijos inercija, kuri siejasi su judančio skysčio mase, nėra įvertinama;
- esant ilgesniems laiko tarpams Luko ir Vašburno lygtis negali iki galo atspindėti skysčio kapiliarinio kilimo;
- nėra įtraukiamas dalelių brinkimo efektas.

Metodai, gerinantys L-W lygtį, įtraukia kontakto laipsnio pokyčius, porų spindulio netolygumą, porų vingiuotumą, neapskritąjį porų skerspjūvį, inercijos poveikį ypač anksčiausiose kapiliarinio kilimo proceso stadijose (Tsunazawa et al., 2016). Vėlesniuose kapiliarinio kilimo aukščio modeliuose vertinama, kaip brinkimo efektas veikia kapiliarumo procesą įvairiose medžiagose (vaistuose, tekstilėje, medienoje, celiuliozinėse kempinėse, maistiniuose biopolimeruose). Shi ir Gardner (2000) vertino brinkimo poveikį vandens kapiliarinio kilimo greičiui trijose medžiagose: polietilene, medienoje ir nailone. Buvo išvestas naujas modelis, apibūdinantis kapiliarinio kilimo greitį priklausomai nuo brinkstančio kapiliaro spindulio r_s) tūrinio medžiagos brinkimo δ_v ir energijos praradimo koeficiento C :

$$h^2 = \frac{r_s^2 \gamma \cos \theta}{2\mu r} t - \frac{C\delta_v}{4\mu\pi} \left(\frac{r_s}{r}\right)^2 t. \quad (1.7)$$

Brinkimo efektas šiame tyrime buvo nustatytas dviem pastebėjimais: temperatūros kilimu kapiliarinio kilimo proceso metu ir vidutinio kapiliaro r

skirtumais naudojantis mažos paviršiaus įtempties poliniu skysčiu (metanolio) ir mažos paviršiaus įtempties nepoliniu skysčiu (heksanu).

Markl et al. (2017) sukūrė naują modelį, apibūdinantį skysčio kapiliarinį kilimą vaistų tabletėse. Kai tabletės brinksta, didėja kapiliarinis pakilimo aukštis, o išbrinkusio kapiliaro spindulys r_s mažėja (1.17 pav.). Skysčio kapiliarinio kilimo poringojoje medžiagoje modelis aprašomas taip:

$$h^2 = \frac{2P_c}{\varepsilon_0 \mu} \int_0^t K(t') dt', \quad (1.8)$$

čia ε_0 – pradinis medžiagos poringumas, %; K – medžiagos laidumas. Šiame modelyje būdingasis laidumas K kinta kartu su laiku.

1.17 pav. Dalelių brinkimo schema: r – kapiliaro spindulys; r_s – išbrinkusio kapiliaro spindulys (autorės paveikslas)

Fig. 1.17. Particle swelling scheme: r – capillary radius; r_s – swelled capillary radius (author's figure)

Celiuliozės poringosios medžiagos, kai jos kontaktuoja su vandeniu, absorbuoja skystį ir tuo pačiu metu brinksta. Celiuliozė yra polimeras, kurio grandinės yra susijungusios vandenilinėmis jungtimis ir vandens molekulės dalyvauja su adsorbcinėmis vietomis taip sukeldamos polimero tūrio didėjimą. Tokia fizikinė ir cheminė vandens bei poringosios struktūros sąveika vadinama higroskopiniu plėtimusi. Viename iš tyrimų kapiliarinis skysčio kilimas vėlesnėse stadijose celiuliozinėje poringojoje terpėje apibūdinamas Darsi dėsnio (Ha et al., 2018):

$$u \approx \frac{\gamma^3}{\mu(\rho g)^2 r h^3}, \quad (1.9)$$

čia u – tūrinis vidutinis Darsi greitis, m/s. Teorija remiasi pagrindinėmis prielaidomis, kad porų slėgis didėja kartu su vandens kiekiu, t. y. skysčio kiekiu porų tuštumose, tad poros pradeda brinkti.

1.7. Kapiliarinio kilimo greičio skaitinis modeliavimas

Skysčio tekėjimo aukštis pavieniam kapiliare taip pat vadinamas Jurino aukščiu, kurį apibūdino Džeimsas Jurinas (1684–1750). Po dviejų šimtmečių Lukas ir Vašburnas apibūdino kapiliarinį kilimą poringoje sistemoje, sudarytoje iš tiesių vienodo spindulio kapiliarų tinklo. Vėliau kapiliarinis tekėjimas poringose sistemose buvo modeliuojamas taikant skirtingus kompiuterinius modelius, kaip kad COMSOL *Multiphysics*, Flow-3D, ANSYS CFX.

Gosselin et al. (2015) tyrė kapiliarinio tekėjimo dinamiką vamzdyje naudojantis COMSOL *Multiphysics*. Buvo parodyta kvadratinės kapiliarinio kilimo šaknies priklausomybė bei nustatytas Luko ir Vašburno dėsnis cilindriniam vamzdžiui. Taip pat buvo tiriamos skirtingos geometrinės konfigūracijos, kaip kad stabdantys ir trišakiai vožtuvai. Be to, buvo atliktas 3D atvaizdavimas mikrokanaluose su aštriais kampais. Remiantis 1.10 lygtimi greitis u buvo išreikštas taip:

$$u = \sqrt{\frac{r\gamma \cos(\theta)}{\mu 8}} \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (1.10)$$

1.18 paveiksle parodytas modeliavimas trišakiame vožtuve ir jo palyginimas su eksperimentiniais duomenimis. Buvo nustatyta, kad skysčio dinamika vožtuve, sumodeliuota COMSOL programa, gerai atitiko eksperimentinius rezultatus.

1.18 pav. Sumodeliuota skysčio dinamika trišakiame vožtuve (Gosselin et al., 2015)

Fig. 1.18. Simulated fluid dynamics in a three-way valve (Gosselin et al., 2015)

FLOW-3D programa turi pagerintą paviršiaus įtempies modelį, į kurį įeina kompleksinė geometrija, sienelių adhezija ir paviršiaus įtempies koeficientai. Kitu tyrimu (Hirt, 2017) buvo modeliuojamas skysčio kilimas 2D angoje, kurios plotis – 0,1 cgs, o storis w – 0,05. Skysčio tankis buvo 1, paviršiaus įtempies koeficientas – 100, skysčio įtempis – 0,5, o kontakto kampas su sienele – 30° . Sienelės adhezija buvo subalansuota gravitacinės jėgos vertikalia kryptimi. Pakilusio skysčio tūris V buvo apskaičiuotas lygtimi:

$$V = \frac{\gamma \cos(30)w}{\rho g}. \quad (1.11)$$

Šiuo atveju teorinis tūris buvo 0,00433. Modeliavimas naudojant tolygų tinklėlį lėmė skysčio tūrį, lygų 0,0044, arba 1,6 % didesnę už teorinį. Pakartojant modeliavimą su 20 elementų tinkleliu, skystis pakilo iki 0,00428 tūrio, arba 1,15 % mažiau teorinės vertės. Xu ir Guetari (2004) naudojo ANSYS CFX skysčio tekėjimui modeliuoti kapiliariniame vamzdelyje. Rezultatų, gautų CFX programa, palyginimas su eksperimentiniais rezultatais ir analitiniais sprendiniais parodė gerą suderinamumą. CFX rezultatai geriau atitiko eksperimentinius duomenis nei Luko ir Vašburno lygtis (1.19 pav.).

1.19 pav. CFX rezultatų palyginimas su eksperimentiniais duomenimis bei Luko ir Vašburno lygtimi (Xu, Guetari, 2004)

Fig. 1.19. Comparison of CFX results with experimental data and the Lucas-Washburn equation (Xu, Guetari, 2004)

Skaiciuojamoji skysčių dinamika (CFD) remiasi Navier ir Stokes lygčių sprendimu, naudojantis skaičiuojamosiomis technikomis. Pagrindinės šio modelio lygtys buvo išspręstos naudojantis komerciniu CFD kodu CFX iš ANSYS. Baigtinių elementų analizė ir lygio metodas taikomi Navier ir Stokes lygtims spręsti, įtraukiant paviršiaus įtempį ir dviejų fazių tekėjimo charakteristikas.

1.8. Tvarumo aspektai bioanglies modifikavimo technologijose

Kadangi bioanglis yra gaunama tiesiogiai pirolizės būdu iš didelio spektro biomasės ir turi ribotą paviršiaus funkcinių grupių skaičių bei poringumą, reikalingas mechanizmas jai, kaip funkcinei medžiagai, modifikuoti ir naudoti. Kadangi galima lengvai koreguoti funkcines grupes ir poringumą, bioanglis yra efektyvi medžiaga ir plačiai naudojama. Koreguojant funkcines grupes oksidacijos, aminorinimo, sulfonacijos ar rekombinacijos būdais, ant bioanglies paviršiaus gali susiformuoti gausios funkcinės grupės (pvz., C=O, OH, COOH, NH₂, SO₃H), metalų nanodalelės bei neorganinės nanostruktūros. Tai yra ypač svarbu keičiant bioanglies naudojimą kaip funkcinę medžiagą. Be funkcinių grupių, taip pat svarbus yra ir bioanglies poringumas. Taikant įvairius cheminius, fizinius ir biologinius modifikacijos metodus, gali būti sukuriama bioanglies poringumas su dideliu paviršiaus plotu bei kontroliuojamu dalelių dydžio pasiskirstymu, dėl ko gali didėti jos potencialus taikymo mastas (Liu et al., 2015).

Atsižvelgiant į bioanglies panaudojimą (1.20 pav.), reikėtų vystyti aplinkai palankius ir efektyvius būdus paviršiaus funkcinių grupių ir poringumo korekcijai. Dėl to bioanglies paviršiaus polingumas ir drėkumas gali būti lengvai kontroliuojami koreguojant paviršiaus funkcines grupes, taip sukuriant bioanglies medžiagas su skirtingais potencialiais pritaikymais. Nors bioanglies naudojimas įgavo didelę reikšmę per gana trumpą laiko tarpą, anksčiau minėti iššūkiai ir klausimai vis dar išlieka. Išsprendus šias problemas galima dar geriau išplėsti jos praktinį naudojimą. Iš tikrųjų reikia įvertinti visus tvarios bioanglies kūrimo proceso elementus nuo pradinės medžiagos (biomasės) kilmės iki apdorojimo (katalizatoriai ir aktyvūs reagentai, sintezės žingsniai, energiniai poreikiai, tirpikliai ir kt.), CO₂ emisijų ir junginių pasiskirstymo bei jų transformacijos. Svarbu atrasti būdus naudoti lignoceliuliozinės biomasės atliekas, kurios yra nekonkurencingos pasaulio mitybos grandinėje, kas yra ypač svarbu tvarios bioanglies paieškai ir gamybai (Liu et al., 2015).

Ekonominę bioanglies naudą ūkininkas gauna tada, kai didėja žemės ūkio produkcija ir kartu mažėja trąšų naudojimas. Didėjant atliekų utilizavimo kainai ir atsinaujinančios energetikos planų reikalavimams, bioanglies produkcija ir jos naudojimas bei kartu atliekų valdymas taps daugiau ekonomiškai prieinamas. Ekonominis bioanglies produkcijos sistemų įgyvendinimas yra svarbus produkto komercializacijai. Turi būti įvertinti tokie veiksniai, kaip valdymo kainos, fiksuota bioanglies produkcijos kaina, mokesčiai ir pardavimas (Nsamba et al., 2015). Bioanglies produkcijos sistemų potencialas taip pat priklauso nuo naudojamos žaliavos, konversijos technologijos ir anglies sekvestracijos subsidijų įtraukimo.

1.20 pav. Bioanglies teikiama nauda (Novotny et al., 2015)

Fig. 1.20. Benefits of biochar (Novotny et al., 2015)

Nustatyta, kad ekonominis pirolizės-bioanglies sistemos vertinimas stipriai priklauso nuo žaliavos produkcijos kainos, pirolizės ir anglies balanso. Naudinga naudoti bioanglį kaip dirvožemio gerintoją tuo atveju, jei bioanglies kaina rinkoje yra gana maža ir egzistuoja anglies balansas. Kiti nurodo, kad bioanglies kaina siejasi su jos produkcijos temperatūra. Gaunama nauda priklauso nuo bioanglies pardavimo kainos, pvz., bioanglies kaina gali siekti 185 €/t, kai pirolizės temperatūra yra 300 °C, ir apie 236 €/t, kai temperatūra siekia 450 °C (Oni et al., 2019). Bioanglies gamybai dažniausiai naudojamas procesas yra lėtoji pirolizė dėl palyginti didelės bioanglies išeigos ir 50 % mažesnės fiksuotos ir valdymo biomasės apdorojimo kainos, lyginant su greitąja pirolize (Ahmed et al., 2016). Globaliu mastu vidutinė bioanglies kaina siekia 2,21 €/kg. Ši kaina varijuoja nuo labai žemos (0,08 €/kg) Filipinuose iki labai aukštos (7,39 €/kg) Jungtinėje Karalystėje (Ahmed et al., 2016). Matoma, kad bioanglies rinkos kaina stipriai varijuoja nuo bioanglies gamybos vietos ir pirolizės sąlygų.

Norint efektyviai išvalyti vandenį ar orą, reikia nustatyti minimalius reikalavimus adsorbentams, atsižvelgiant į paviršiaus plotą, poringumą ir paviršiaus chemiją. Norint pelningai gaminti bioanglies adsorbentą, žaliavos ir apdorojimo procesas turi būti nebrangus (Siipola et al., 2020). Remiantis ankstesniais tyrimais apie ekonomiškai prieinamas žaliavas bioanglies gamybai, tam tinka įvairios miško pramonės atliekos (pjuvenos, žievės likučiai). Taip pat reikšmingos yra padidėjusios išlaidos, atsirandančios dėl cheminių medžiagų naudojimo. Gaminti chemiškai aktyvintą anglį nuotekoms valyti gali būti neekonomiška, nes reikia didelio cheminių medžiagų kiekio, o naudotos aktyvintos anglies pakartotinis naudojimas gali būti neįmanomas.

1.9. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Iki šiol kapiliarinio kilimo greičio modeliuose poringosios medžiagos poros buvo vaizduojamos kaip tiesūs kapiliariniai vamzdeliai, tačiau, kaip parodė naujausi tyrimai, realiose sąlygose poringos medžiagos kapiliarai yra vingiuoti. Be to, celiuliozės turinčios medžiagos, prisotintos skysčio, turi tendenciją brinkti. Yra du patvirtinti kapiliarinio veiksmo fenomeno matematinio modeliavimo būdai. Taikant senesnę ir tradiciškesnę metodą naudojama Luko ir Vašburno lygtis, kurioje poringa terpė laikoma kaip tokio paties spindulio išlygiuotų kapiliarinių vamzdelių pluoštas. Naujesni metodai įvertina dalelių brinkimo efektą ar paviršiaus garavimo įtaką kapiliariniam kilimui.

2. Bioanglies hidrofiliškumo didėjimo tendencija, augant pirolizės temperatūrai, aiškinama didėjančiu bioanglies poringumu, paviršiaus plotu, porų išlaisvinimu nuo dervas sudarančių alifatinių junginių, garuojančių aukštesnėje temperatūroje, bei deguonies turinčių funkcinių grupių skaičiaus didėjimu.

3. Bioanglies drėkumui įvertinti taikomi šie metodai: vandens lašelio skverbimosi laiko testas, etanolio lašelio molingumo testas ir kontakto laipsnio analizė. Dažnai bioanglies tyrimuose vietoj vandens lašelio skverbimosi laiko testo siūloma naudoti etanolio lašelio molingumo testą dėl ilgo vandens lašelio skverbimosi laiko ant hidrofobinės bioanglies paviršiaus. Kita vertus, šių testų rezultatai negali suteikti fizikinės reikšmės drėkumo teorijoje.

4. Atsižvelgiant į cheminių metodų, taikomų bioanglies sorbcijai didinti, netvarumą ir naudojamų cheminių medžiagų, kaip kad dujiniai ir skysti oksidantai, agresyvumą, reikėtų plėtoti aplinkai palankius ir efektyvius būdus bioanglies hidrofiliškumui didinti.

5. Bioanglis ir komercinė aktyvintoji anglis sulaiko daugiausia vandens, ir tai yra svarbu sulaikant vandenį prastai drėkinamuose biofiltruose.

6. Dirvožemio drėkumas yra sudėtingas procesas, kurį gali veikti tiek aplinkos (temperatūra, vėjas), tiek dirvožemio savybės (pvz., hidrofobinės organinės anglies kiekis, mineralinė sudėtis). Taip pat drėkumui įtaką gali daryti tiek dirvožemio tręšimas, tiek jo dirbimo būdas, kuris gali kisti pagal laiko skalę.

Atlikus mokslinės literatūros analizę nustatyta, kad dar yra neišspręstų klausimų bioanglies tematika, todėl reikia:

1. Atlikti organinių ir neorganinių skysčių kapiliarinio kilimo greičio pušies medienos bioanglyje teorinius tyrimus.

2. Įvertinti laiko ir temperatūros poveikį lignoceliuliozinės bioanglies savybėms bei prognozuoti jos drėkumą bei vandens laikomąją gebą remiantis kitomis jos fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis.

3. Nustatyti bioanglies drėkumo įvertinimo metodų tinkamumą, tikslumą ir tarpusavio ryšį.

4. Pagerinti bioanglies fizikines ir chemines savybes modifikuojant ją termofizikiniais bei cheminiais metodais.

5. Įvertinti ramnolipidinio tirpalo garais modifikuotos bioanglies gebą didinti lakiųjų organinių ir neorganinių junginių šalinimo efektyvumą biofiltre su kapiliarine drėkinimo sistema.

6. Nustatyti hidrofobinės žematemperatūros bioanglies potencialą didinti smėlingojo rudžemio savybes.

7. Įvertinti vandens kapiliarinio kilimo aukštį skirtingų savybių lignoceliuliozinėje bioanglyje, taikant skaitinį modeliavimą.

Bioanglies fizikinių ir cheminių savybių nustatymas, modifikavimas, kapiliarinis kilimas, naudojimas dirvožemyje ir biofiltracijoje

Skyriuje pateikiamos šios metodikos: skysčių kapiliarinio kilimo bioanglyje, bioanglies fizikinių ir cheminių savybių nustatymo, bioanglies modifikavimo termofizikiniais ir cheminiais būdais, bioanglies poveikio dirvožemio fizikinėms ir cheminėms savybėms, vandens kapiliarinio kilimo greičio bioanglyje skaitinio modeliavimo, bioanglies naudojimo biofiltracijoje šalinti lakiuosius organinius ir neorganinius junginius, bioanglies gebos didinti rudžemio fizikines ir chemines savybes.

Šia tematika autorė kartu su bendraautoriais paskelbė vieną publikaciją (Usevičiūtė, Baltrėnaitė, 2020). Gautas Lietuvos Respublikos patentas (Baltrėnas et al., 2019) „Bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginys ir būdas“.

2.1. Kapiliarinio kilimo greičio teoriniai tyrimai

Skysčių kapiliarinio kilimo poringąja medžiaga tyrimų istorija siekia pionierinį Vašburno darbą, kuris nustatė, kad skysčio, prasiskverbusio pro poringąją medžiagą, tūrio priklausomybė nuo laiko apibūdinama laiko kvadratine šaknimi. Nuo to laiko buvo padaryta Vašburno lygties modifikacijų, nes ankstesni modeliai turėjo prastą atitiktį natūraliai poringajai medžiagai. Šio tyrimo tikslas – įvertinti kapiliarinio kilimo mechanizmą bioanglyje, į modelį įtraukiant vingiuotus kapiliarus ir medžiagos brinkimo efektą. Kapiliarinio kilimo greičio, įtraukiant kompozito parametą (srovės vingiuotumą ir porų formą), padidinta schema pavaizduota 2.1 paveiksle. Tai yra svarbu, nes daugelyje tiek pramoninių, tiek biologinių procesų medžiaga skysčio kapiliarinio kilimo metu deformuojasi, kai skystis pradeda ją tekėti.

2.1 pav. Kapiliarinio kilimo modelio schema: $h(t)$ – skysčio kapiliarinio kilimo aukščio priklausomai nuo laiko funkcija; A – medžiagos skerspjūvio plotas; r_{ae} – vidutinis efektyvusis kapiliaro spindulys; θ – kontakto laipsnis tarp medžiagos ir skysčio; ρ – skysčio tankis; μ – skysčio dinaminė klampa, γ – skysčio paviršiaus įtempis; a – poros apertūros forma; τ – srovės vingiuotumas; φ – medžiagos poringumas; S_{wt} – pradinė medžiagos prisotinimo skysčiu būseną; S_{wt} – galutinė medžiagos prisotinimo skysčiu būseną (autorės paveikslas)

Fig. 2.1. Scheme of a capillary rise model: $h(t)$ – function of the capillary rise height of a liquid as a function of time; A – cross-sectional area of the material; r_{ae} – the mean effective capillary radius; θ – the degree of contact between the substance and the liquid; ρ – the density of the liquid; μ – dynamic viscosity of the liquid, γ – surface tension of the liquid; a – shape of the aperture of the pair; τ – current curvature; φ – porosity of the material; S_{wt} – initial state of liquid saturation of the substance; S_{wt} – final state of liquid saturation of the substance (author's figure)

Šiame tyrime kaip pradinę lygtis kapiliarinio kilimo aukščio h priklausomybei nuo laiko t modeliuoti buvo pasirinktas Cai et al. (2014) modelis, kuris įvertina medžiagos masės priklausomybę nuo laiko kapiliarinio kilimo proceso metu. Šis modelis skiriasi nuo anksčiau minėtų tuo, kad į jį įeina kompozito parametras ξ , pradinė S_{wi} ir galutinė S_{wf} skysčio prisotinimo būsenos:

$$m^2 = \xi \frac{\rho_s^2 A^2 \phi^2 (S_{wf} - S_{wi})^2 r \gamma \cos \theta}{2\mu} t, \quad (2.1)$$

čia m – medžiagos masė kapiliarinio kilimo metu, g; ϕ – medžiagos poringumas %; ξ – vingiuotumo konstanta. Vietoj kapiliaro spindulio r naujajame modelyje yra įtraukiamas efektyvusis kapiliaro spindulys r_e , kuris yra lygus išbrinkusio kapiliaro kvadrato ir kapiliaro dalmeniui $r_e = \frac{r_s^2}{r}$. Todėl į galutinę naujojo modelio formą įtraukiamas kapiliaro efektyvusis spindulys, ir panašiai kaip kitame tyrime (Shi, Gardner, 2000), į modelį įtraukiamas tūrinis medžiagos brinkimas δ_v bei energijos paradimo koeficientas C . Naujasis modelis įgauna tokią galutinę formą:

$$m^2 = \xi \frac{\rho_s^2 A^2 \phi^2 (S_{wf} - S_{wi})^2 r_e \gamma \cos \theta}{2\mu} t - \frac{C \delta_v}{4\mu\pi} \left(\frac{r_s}{r}\right)^2 t. \quad (2.2)$$

Apskaičiuotos medžiagos masės (g) kapiliarinio kilimo metu kiekvieni nagrinėtu laiko momentu buvo perskaičiuojamos į aukštį (cm), todėl galutiniai modeliavimo rezultatai grafikuose, esančiuose rezultatų skyrelyje, pateikiami kaip kapiliarinio kilimo aukščio (cm) priklausomybė nuo laiko (t). Panašiai Markl et al. (2017) apibūdino efektyvųjį spindulį, tačiau vietoj išbrinkusio spindulio buvo įtraukiamas hidraulinis spindulys ($r_e = r_h^2/r$). Šiame modelyje išbrinkęs spindulys r_s apskaičiuojamas remiantis formule:

$$r_s = \sqrt{\frac{\pi R^2 \rho_m - (1 + \delta_v) G_m}{\pi \rho_m R^2 - G_m}} \cdot r, \quad (2.3)$$

čia R – vamzdelio spindulys, m; ρ_m – medžiagos tankis, g/cm³; G_m – vamzdelio masė, g. Kapiliarinio kilimo biofiltre eksperimentui buvo pagaminti septyni skirtingi bioanglies (450 °C, 2 val.) tipai: stambios (900 μm–1,6 mm), vidutinės (300–900 μm) ir smulkios (<300 μm) frakcijų pušies medienos bioanglis, stambios frakcijos pušies žievės ir kanapių bioanglis, ramnolipidinio tirpalo (40 mg/l, 3 val.) garais ir lietaus tirpalo garais (3 val.) modifikuota stambios frakcijos pušies medienos bioanglis. Bioanglis buvo gaminama mufelinėje krosnyje (E5CK-T), o bedeguonėms sąlygoms užtikrinti žaliava buvo sukama į aliuminio foliją (Komkiene, Baltrenaite, 2016).

Kapiliarinio kilimo aukščiui ir laiko funkcijai modeliuoti, priklausomai nuo skysčių savybių, buvo pasirinkti keturi skirtingi lakieji organiniai (acetonas,

toluenas, ksilenas ir heksanas) bei vienas lakusis neorganinis junginys (amoniakas) (2.1 lentelė). Skirtingi junginiai pasirinkti dėl jų skirtingo drėkumo remiantis Henrio konstantomis K_H . Kapiliariniam kilimui modeliuoti, priklausomai nuo skirtingos skysčių koncentracijos, buvo pasirinktas acetonas, kurio koncentracijos kito nuo 0,15 mol/l iki 1 mo/l (2.2 lentelė). Buvo tiriamos tokios bioanglies fizikinės savybės: poringumas φ , kontakto laipsnis θ ir vidutinis kapiliarų spindulys r (2.3 lentelė).

2.1 lentelė. Modeliuotų skysčių fizikinės savybės

Table 2.1. Physical properties of modeled fluids

Tirpalas	Paviršiaus įtempis	Dinaminė klampa	Tankis	Kontakto laipsnis	Henrio konstanta (esant 25 °C)	
	γ , N/m	μ , mN·s/m ²	ρ , g/cm ³	θ , °	K_H	Šaltinis
Vanduo	0,07	1	0,99	84	—	—
Acetonas	0,03	0,32	0,78	26	0,00159	Peng, Wan 1998
Toluenas	0,03	0,55	0,87	33	0,235	
Ksilenas	0,03	0,78	0,86	33	0,3	
Heksanas	0,02	0,14	0,66	21	1,802	
Amoniakas	0,08	0,13	0,61	87	—	—

2.2 lentelė. Modeliuoto acetono tirpalų, priklausomai nuo skirtingos molinės koncentracijos tirpalo charakteristikos, naudotos modelyje, aplinkos temperatūros

Table 2.2. Characteristics of the modeled acetone solutions depending on the different molar concentration of the solution used in the model, at ambient temperature

Acetono koncentracija, mol/l	Paviršiaus įtempis	Dinaminė klampa	Tankis	Kontakto laipsnis
	γ , N/m	μ , mN·s/m ²	ρ , g/cm ³	θ , °
1	0,02	0,32	0,78	26
0,6	0,03	0,5	0,8	35
0,3	0,04	1,1	0,82	45
0,15	0,05	1,2	0,85	58

2.3 lentelė. Bioanglies, naudotos modelyje, charakteristikos
Table 2.3. Characteristics of biochar used in the model

Medžiagos tipas	Kapiliaro spindulys, r , m	Išbrinkusio kapiliaro spindulys, r_s , m	Kontakto laipsnis, θ , °	Energijos praradimo koeficientas, C , J/m
PM450_2, stambi frakcija	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$84 \pm 4,71$	0,123
PM450_2, vidutinė frakcija	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	82	0,123
PM450_2, smulki frakcija	$6,66 \cdot 10^{-6}$	$6,38 \cdot 10^{-6}$	79	0,059
PŽ450_2, stambi frakcija	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	89	0,099
K450_2, stambi frakcija	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$65 \pm 1,83$	0,094
PM450_2, lietaus garai	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	66	0,102
PM450_2, ramnolipido garai	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	54	0,08
Medžiagos tipas	Kompozito parametras, ξ	Skrespjūvio plotas, A , m ²	Poringumas, φ	Tūrinis brinkimas, δ_v
PM450_2, stambi frakcija	0,51	10,2	0,77	0,025
PM450_2, vidutinė frakcija	0,51	10,2	0,8	0,029
PM450_2, smulki frakcija	1	10,2	0,82	0,053
PŽ450_2, stambi frakcija	0,51	10,2	0,65	0,005
K450_2, stambi frakcija	0,51	10,2	0,86	0,03
PM450_2, lietaus garai	0,51	10,2	0,78	0,03
PM450_2, ramnolipido garai	0,51	10,2	0,79	0,04

Poringumas medžiagoje nustatytas gyvsidabrio porozimetrijos metodu (Baltrėnas et al., 2015). Analizei naudotas gyvsidabrio intruzijos porozimetras „Quantachrome PoreMaster PM-33-12“. Kontakto laipsnis apibrėžiamas kaip laipsnis, kuriam esant skysčio paviršius liečia kietosios medžiagos paviršių. Kontakto laipsnio vertė šiame tyrime buvo įvertinta taikant sėslaus lašelio metodą. Buvo pritaikytas modifikuotas mėginio paruošimo metodas, kurį pasiūlė Shang et al. (2008). Bioanglies porų spindulys įvertintas naudojantis SEM makrostruktūros nuotraukomis (SEM) (Giffin et al., 2013). SEM yra dažnas tiesioginis porų tipų atskyrimo metodas porų morfologijai nustatyti ir porų spinduliui apskaičiuoti. Naudota „ImageJ“ programa porų spinduliui įvertinti remiantis 2D nuotraukomis. Nuotraukų apdorojimo technologijos taip pat, kaip ir duomenų generavimas, teikia tikslius duomenis. Nuotraukų apdorojimo sistema puikiai tinka bioanglies porų dydžiui įvertinti.

– Bioanglies tūrinis brinkimas

Bioanglies tūrinis brinkimas įvertintas vamzdyje, praėjus 24 val. po vandens kapiliarinio kilimo. Bioanglies tūrio padidėjimas išreiškiamas brinkimo santykiu (Sienkiewicz et al., 2017):

$$S = \frac{V_s - V_d}{V_d} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

čia S – medžiagos tūrio padidėjimas, %; V_s – išbrinkusios medžiagos tūris, cm^3 ; V_d – sausos medžiagos tūris, cm^3 .

– Skysčio dinaminė klampa

Skysčio absoliučiajai (dinaminei) klampai įvertinti naudojamas Ostwaldo viskometras (Okechukwu, 2019). Skysčio dinaminei klampai apskaičiuoti naudojama ši formulė:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{t_1 \rho_1}{t_2 \rho_2}, \quad (2.5)$$

čia μ_1 – pirmo nagrinėjamo skysčio klampa, poise; μ_2 – vandens klampa, lygi 0,89 poise; t_1 – pirmojo skysčio tekėjimo laikas; t_2 – vandens tekėjimo laikas; ρ_1 – pirmojo skysčio tankis; ρ_2 – vandens tankis, kuris yra lygus 0,99 g/cm^3 .

– Skysčio paviršiaus įtęptis

Skysčio paviršiaus įtęptis įvertinta remiantis nagrinėjamo skysčio pakilimo siaurame vamzdyje aukščiu ir tankiu. Skysčio paviršiaus įtęptis apskaičiuojama remiantis formule (Vinš et al., 2013):

$$\gamma = \frac{\rho h g R}{2}. \quad (2.6)$$

Skysčio paviršiaus įtęptčiai įvertinti vonelė su nežinomos įtępties skysčiu užpildoma iki 2,54 cm aukščio. Į skystį panardinamas skaidrus ir siauras vamzdelis, kuriame išmatuojamas skysčio pakilimo aukštis (m). Kapiliarinio

vamzdelio skersmuo išmatuojamas liniuote, kuris vėliau padalijamas iš dviejų, kad būtų gautas vamzdelio spindulys.

– Skysčio tankis

Skysčio tankis apskaičiuotas remiantis lygtimi:

$$\rho = \frac{m}{v}, \quad (2.7)$$

čia ρ – skysčio tankis, kg/m^3 ; m – tam tikro tūrio (50 ml) skysčio svoris, kg; v – skysčio tūris (50 ml).

Kapiliarinio kilimo greičiui įvertinti bioanglies bioįkrovoje buvo naudotas biofiltras su kapiliarinio drėkinimo sistema (2.3 pav.). Tiriant bioįkrovų kapiliarumą, apatinė biofiltro dalis buvo užpildoma vandeniu, į kurį buvo įmerkti iki 7,5 cm gylio septyni organinio stiklo perforuoti 30 cm ilgio ir 1,8 cm vidinio skersmens vamzdeliai su skirtingomis bioanglies bioįkrovomis. Vamzdelio apačioje buvo įtvirtinti smulkūs geležiniai tinkleliai, kurie neleido kietosios medžiagos dalelėms patekti į vandenį (Wangler, Kohlus, 2017). Prie vieno vamzdelio šono buvo pritvirtinta metalinė graduota liniuotė. Bioįkrovos drėgnoji ir sausoji zonos vizualiai skyrėsi ir buvo fiksuojamas medžiagos sudrėkimo aukštis priklausomi nuo laiko (Tsunazawa et al., 2016). Biofiltro stendo schema kapiliariniam kilimui įvertinti pateikta 2.2 paveiksle.

2.2 pav. Kapiliarinio kilimo įvertinimo bioanglies bioįkrovoje, esančioje biofiltre, schema (autorės paveikslas)

Fig. 2.2. Scheme of capillary rise in the biocharge of biochar in biofilter (author's figure)

2.2. Bioanglies drėkumo ryšio su jos fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis nustatymas

Tyrimų tikslas – eksperimentiškai įvertinti pirolizės sąlygų (temperatūros, kaitinimo laiko) ir lignoceliuliozinės žaliavos įtaką bioanglies cheminėms savybėms (pH, peleningumas, elementinė sudėtis, paviršiaus funkcinės grupės, ištirpusi organinė, neorganinė anglis ir ištirpęs azotas, elektrinis laidis, drėkumas) bei fizikinėms savybėms (vandens laikomoji geba, tankis, savitasis paviršiaus plotas, porų tūris ir dydis, struktūra). Lignoceliuliozinė žaliava bioanglies gamybai pasirinkta dėl jos atliekų gausos bei ir aspektų (atsinaujinanti žaliava). Naudojantis daugialype regresine analize nustatyta, kokiomis kitomis bioanglies savybėmis galima prognozuoti jos drėkumą ir vandens laikomąją gebą.

Bioanglis buvo gaminama iš penkių lignoceliuliozinių žaliavų: paprastosios pušies (*Pinus sylvestris*) medienos, pušies žievės, karpotojo beržo (*Betula pendula*) medienos, beržo žievės ir pluoštinių kanapių (*Cannabis*) (2.4 pav.). Kanapių atmaina – „Futura 75“, aukštos kokybės prancūzų pramoninė kanapių rūšis. Pušies mediena ir beržo mediena buvo surinkta iš Dūkštų-Šilėnų miško, esančio pietryčių Lietuvoje, o pušies ir beržo žievė – iš Gaidės miško, esančio šiaurės rytų Lietuvoje. Kanapių mėginiai buvo surinkti iš Panevėžio rajono savivaldybės teritorijos.

2.4 pav. Lignoceliuliozinės žaliavos bioanglies gamybai: a) beržo žievė; b) pušies žievė; c) kanapės; d) beržo mediena; e) pušies mediena (autorės nuotraukos)

Fig. 2.4. Lignocellulosic feedstocks for biochar production: a) birch bark; b) pine bark; c) hemp; d) birch wood; e) pine wood (author's photos)

Bioanglis – produktas, gaminamas iš tvarios biomasės (augalų organinės medžiagos) termocheminės konversijos būdu (pirolizės), kuri naudojama žemės ūkyje ir gali būti naudojama kaip žaliava pramoniniams procesams (Hagemann et al., 2018). Lignoceliuliozinė biomasė puikiai tinka bioanglies gamybai, nes ji pasižymi mažu peleningumu, dideliu lignino kiekiu ir išlaiko originalią biomasės porų struktūrą.

Vertinant pirolizės laiko įtaką bioanglies fizikinėms ir cheminėms savybėms, žaliavos buvo kaitinamos mufelinėje krosnyje (SNOL, E5CK-T) dviejose temperatūrose (450 ir 700 °C), dviem kaitinimo laikams (1 ir 2 val.) bei apytiksliai 10 °C/min kaitinimo greičiui. Vertinant temperatūros poveikį bioanglies fizikinėms ir cheminėms savybėms, bioanglis buvo gaminama devyniose temperatūrose (300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 °C) ir 2 val. kaitinimo laiko. Žaliavų mėginių svoriai siekė apie 200 g, kurie buvo vėliau sukami į aliuminio foliją dėl deguonies stygiaus sąlygų sukūrimo (Baltrėnaitė et al., 2017). Po pirolizės buvo nustatomos bioanglies fizikinės ir cheminės savybės. Prieš kiekvieną analizę mėginiai buvo sumalami dėl jų homogenizavimo.

Bioanglies išeiga išreiškiama sausąja masės procentine dalimi (Naeem et al., 2014):

$$I_{bioanglies} = \frac{M_{bioanglies}}{M_{žaliavos}} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

čia $I_{bioanglies}$ – ore išdžiovinotos bioanglies išeiga, %; $M_{bioanglies}$ – bioanglies svoris po pirolizės, kg; $M_{žaliavos}$ – išdžiovinotos žaliavos svoris, kg.

Piltiniam tankiui nustatyti stiklinis cilindras (10 ml) pripildomas smulkintos bioanglies ir džiovinama džiovinimo spintoje 80 °C temperatūroje 8 val. (EBC, 2012). Paskui cilindras kratomas 1 minutę bioangliai suslėgti ir tankis apskaičiuotas remiantis formule (Mary et al., 2016):

$$BD_d = \frac{m_d}{V_d}, \quad (2.9)$$

čia BD_d – sauso mėginio piltinis tankis, g/cm³; m_d – sauso mėginio masė, g; V_d – sauso mėginio tūris, cm³.

Bioanglies peleningumui nustatyti tiglis su mėginiu pasvertas ir įdėtas į krosnį. 1 valandą mėginys kaitinamas 550 °C temperatūroje mufelinėje krosnyje (SNOL2000/2002). Po kaitinimo likusi masė buvo išreikšta kaip pelenų masė (Sun et al., 2017). Remiantis svorių rezultatais, pelenų kiekis apskaičiuotas remiantis formule:

$$Peleningumas = \frac{M_2 - M_c}{M_1 - M_c} \times 100\%, \quad (2.10)$$

čia M_c – tuščio tiglio masė, g; M_1 – tiglio su mėginiu masė prieš kaitinant, g; M_2 – tiglio su pelenais masė po kaitinimo, g.

Bioanglies pH nustatyti 5 ml ore išdžiovinto mėginio buvo įdėta į stiklinį indą (EBC, 2012). Paskui įpilta 25 ml 0,01 M CaCl_2 tirpalo. Suspensija buvo kratoma 1 valandą kratytuvu („Rotoshake RS12“, Gerhardt GmbH). pH tiesiogiai įvertintas suspensijoje naudojantis pH matuokliu „Mettler Toledo Seven Multi“.

Elektriniam laidžiui nustatyti 10 g mėginio buvo įdėta į 100 ml nudruskintą vandenį ir kratoma 1 valandą (EBC, 2012). Paskui tirpalas filtruotas pro filtravimo popierių (VWR 413, dalelių sulaikymas 5/13 μm). Elektrinis laidis įvertintas filtravimo vandenyje, naudojantis „InoLab WTW“ serijos 740 elektrinio laidžio matuokliu.

Elementinė sudėtis (C, H, N, O) buvo nustatyta naudojantis „EuroEA3000-Single“ analizatoriumi (EBC 2012). 1,5 mg išdžiovinto ir susmulkinto mėginio buvo pasverta tiesiogiai mažoje kapsulėje (0,1 % tikslumu), kuri vėliau įdėta į analizatorių. EA3000 analizatoriai remiasi dinaminiu greitojo degimo principu, po kurio vyksta dujų (N_2 , CO_2 , H_2O , SO_2) chromatografinis atskyrimas.

Vandens sulaikymui nustatyti 10 g mėginio buvo mirkoma vandenyje 24 val. ir įdedama į filtrą 2 valandoms dėl perteklinio vandens pašalinimo (Yu et al., 2013). Prisotinta medžiaga buvo pasverta ir džiovinta 40 °C džiovinimo krosnyje. Po džiovinimo medžiaga buvo iš naujo pasverta vandens laikomajai gebai įvertinti. Vandens laikomoji geba apskaičiuota remiantis šia formule:

$$VSG = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100\%, \quad (2.11)$$

čia M_3 – išdžiovintos bioanglies masė po jos prisotinimo vandenyje, g; M_2 – drėgnos bioanglies masė, g; M_1 – talpyklos, kurioje laikoma drėkinama bioanglis, masė, g.

Morfologinė analizė buvo atlikta naudojantis skenuojančiąja elektronų mikroskopija (SEM) (Baltrėnas et al., 2016). Prieš analizę mėginiai buvo džiovinami 105 °C temperatūroje 24 val., paskui paskirstyti (apytiksliai vienas šaukštas mėginio) ant Petri lėkštelės. SEM analizė buvo atlikta naudojantis mikroskopu SIGMA HD/VP. Siekiant geriau atvaizduoti mėginio paviršiaus charakteristikas, buvo didinama įvairiais masteliais.

Savitajam paviršiaus plotui (SPP) apskaičiuoti buvo taikyta N_2 -Brunauer, Emmett ir Teller (BET) teorija (Baltrėnas et al., 2016). BET analizė atlikta naudojantis Nova 4200 E serijos analizatoriumi („Quantachrome Instruments“). Porų tūris apskaičiuojamas remiantis t teorija, o porų dydžio pasiskirstymas apskaičiuojamas remiantis Barrett, Johner ir Halendar (BJH) teorija.

Funkcinės grupės buvo įvertintos *Fourier* pernešimo infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR) esant bangų skaičiui nuo 450 iki 4000 cm^{-1} (Huang et al., 2017). Oksidacinių funkcinų grupių nustatymas bioanglyje svarbus tuo, kad nuo jų skaičiaus priklauso bioanglies drėkumo lygis.

Ištirpusiai bendrajai angliai (IBA), ištirpusiai neorganinei angliai (INA) ir ištirpusiai organinei angliai (IOA) įvertinti 2,5 g mėginio buvo maišoma su 25 ml 0,5 M K_2SO_4 tirpalu ir kratoma 1 val. Tirpalas buvo skiedžiamas su 20 ml distiliuoto vandens. Tirpalas prafiltruotas per filtravimo popierių (VWR 413, dalelių sulaikymas 5/13 μm) ir analizuotas naudojantis „Shimadzu TOC-V 5000A“ analizatoriumi (Baltrėnaitė et al., 2017).

Ryšiai tarp bioanglies drėkumo ir vandens laikomosios gebos bei kitų jos fizikinių ir cheminių savybių atskleisti, naudojantis daugialypę linijinę regresinę analizę, buvo gautos lygtys. Buvo gauti du modeliai, iš kurių pirmajame priklausomasis kintamasis buvo bioanglies vandens laikomoji geba, o nepriklausomieji kintamieji – kitos jos fizikinės ir cheminės savybės, o antrajame modelyje – priklausomasis kintamasis buvo bioanglies drėkumas. Ryšys tarp savybių buvo įvertintas naudojantis „Origin 2018b“ programa. Daugialypę regresinę analizę yra paprastos linijinės regresinės analizės plėtinys ir, naudojantis regresijos lygtimi, galima prognozuoti priklausomojo kintamojo reikšmes pagal nepriklausomųjų kintamųjų reikšmes.

2.3. Bioanglies drėkumo įvertinimas vandens lašelio skverbimosi laiko testu, molingumo testu ir kontakto laipsnio analize

Tyrimo tikslas – skirtingais medžiagos drėkumo įvertinimo metodais (vandens lašelio skverbimosi laiko testu, molingumo testu ir kontakto analize) nustatyti besiskiriančių bioanglies tipų drėkumą bei, remiantis Pirsono koreliacine analize, nustatyti linijinę drėkumo rezultatų koreliaciją. Pateikti teoriniai ir eksperimentiniai skirtingų metodų tikslumo ir tinkamumo bioanglies požiūriu pagrindimai.

VLSL testo procedūrą sudaro vandens lašelio nuleidimas ant tiriamosios medžiagos paviršiaus ir laiko, skirto visiškam prasiskverbimui, įvertinimas. Naudoti 5 g homogenizuoti bioanglies mėginiai, kurie buvo įdėti į 12 ml tūrio buteliukus. Pipete trys vandens lašeliai buvo lašinami ant paviršiaus iš <10 mm aukščio siekiant išlaikyti pastovų lašelio tūrį. Laikmačiu buvo vertinta, kiek vandens lašeliui užtrunka prasiskverbti pro mėginį (Kinney et al., 2012). Trumpiausias laikas (≤ 1 s) atitinka momentinį prasiskverbimą ir tokia medžiaga laikoma hidrofiliška. Drėkumo kategorijos su atitinkamais VLSL pateiktos 1.3 poskyryje.

ELM testo metu buvo naudojami septynių koncentracijų etanolio tirpalai (0, 3, 5, 11, 13, 18, 24 ir 36 %) ir buvo vertinama jų sorbcija ant bioanglies paviršiaus per 3 s. Paruoštų tirpalų lašeliai (0,05 ml) pipete buvo lašinami ant išlyginto

bioanglies paviršiaus iš <5 mm. Tirpalo lašelis buvo lašinamas iš nedidelio aukščio tam, kad būtų galima išvengti kinetinės energijos pertekliaus, galinčio suardyti bioanglies paviršių (Page-Dumroese et al., 2015). Drėkumo indeksai su atitinkamomis etanolio tirpalų koncentracijomis pateikti 1.3 poskyryje. ELM vertės kategorizuojamos nuo 1 (labai hidrofiliškas) iki 7 (ypač hidrofobiškas), kai 0 % etanolio vertė atitinka labai hidrofilišką medžiagą, o 36 % vertė – ypač hidrofobišką.

Nejudančio lašelio metodu išmatuojamas vandens lašelio, esančio ant bioanglies paviršiaus, kontakto laipsnis. Kontakto laipsnis gali būti apibrėžtas kaip tangentinis laipsnis tarp skysčio, kontaktuojančio su bioanglies paviršiumi, periferinio taško ir bioanglies paviršiaus, ant kurio yra lašelis (2.5 pav.) (Biria et al., 2013). Kontakto laipsniui matuoti pipete iš lėto ~ 5 s iš ~ 1 cm aukščio nuo 600 μm dydžio bioanglies paviršiaus buvo išspausintas 0,5 ml dejonizuoto vandens lašelis. Buvo padaryta vandens lašelio profilio nuotrauka „Alcatel Idol-4“ kamera, fotografuojant 10 cm atstumu nuo mėginio. Nuotraukos buvo verčiamos į pilkos spalvos skalę naudojantis „PhotoScape“ ir apkarpytos. Nuotraukos (2.5 pav.) analizuotos naudojantis „ImageJ“ su „DropSnake“ lašelio analizės papildiniu (Jeffery et al., 2015).

2.5 pav. Vandens lašelio, nuleisto ant kietosios medžiagos paviršiaus, vaizdas: a) scheminis vaizdas; b) „DropSnake“ papildinys „ImageJ“ programoje (autorės paveikslai)

Fig. 2.5. Image of water droplet lowered on the solid surface: a) schematic picture; b) DropSnake plugin in *ImageJ* (author's figures)

Statistiniai parametrai (vidurkiai, standartiniai nuokrypiai, Pirsono koreliacijos koeficientai) buvo apskaičiuoti ir skirtingų metodų drėkumo duomenys palyginti naudojantis „Statistica10“ programiniu paketu. Pirsono koreliacija buvo

atlikta siekiant nustatyti potencialų ryšių tarp bioanglies drėkumo, įvertinto skirtingais metodais (VLSL testu, ELM testu ir kontakto laipsnio analize).

2.4. Bioanglies modifikacija fizikiniais ir cheminiais metodais

Tyrimo tikslas – modifikuoti žematemperatūrę (450 °C) beržo žievės bioanglį, remiantis skirtingais fizikiniais ir cheminiais metodais, siekiant padidinti bioanglies drėkumą. Bioanglies hidrofiliskumas yra naudingas naudojant ją įvairiais atvejais, ypač biofiltruose hidrofiliniams teršalams šalinti iš oro. Fizikinei bioanglies modifikacijai ji buvo veikiamama mechaniniu būdu (smulkinant) bei aktyvinama skirtingų tirpalų (lietaus vandens, ramnolipidinio tirpalo) garais jos mikroporingumui ir iš dalies deguonies turinčių funkcinių grupių kiekiui padidinti. Cheminei bioanglies modifikacijai buvo naudojama azoto rūgštis, siekiant sukurti deguonies ir azoto turinčias funkcines grupes, kurios yra svarbios teršalų adsorbacijai.

Bioanglis tyrimui buvo gaminta iš beržo žievės bedeguonėmis sąlygomis 450 °C temperatūroje ir 2 val. kaitinant laiko vamzdinėje krosnyje (SNOL 0,7/1250). Ši krosnis sukuria visiškai inertinę atmosferą leidžiant azoto dujas, dėl to galima gauti visiškai karbonizuotą produktą. Gauta bioanglis buvo smulkinama ir frakcionuojama sijosimo būdu („Retsch“, 1,6 mm, 900 µm ir 300 µm dydžių sietai). Bioanglies frakcijos pasirinktos remiantis kitu tyrimu (Liu et al., 2017), kuriame smulki frakcija vadinama <0,25 mm dydžio, vidutinė – 0,25–0,85 mm dydžio, o stambi – 0,85–2 mm dydžio. Gautų frakcijų (stambios – 900 µm – 1,6 mm, vidutinės – 300–900 µm ir smulkios – <300 µm) bioanglis toliau buvo tiriama norint nustatyti drėkumą vandens lašelio skverbimosi laiko testu (Leelamanie et al., 2008).

Lietaus vanduo bioanglies modifikacijai buvo renkamas Aukštaitijos kompleksiško monitoringo stotyje, esančioje Rūgšteliškio kaime, Utenos rajone. Jis buvo renkamas plastikiniu 5 l talpos vandens surinktuvu, kuris buvo paliekamas atviroje erdvėje mėnesiui ir vanduo buvo renkamas kiekvieną kartą po lietingos dienos. Jis buvo įrengtas netrikdomoje natūralios vegetacijos žemėje. Lietaus vanduo buvo surenkamas ir laikomas gerai užsandarintuose didelio tankio polietileno (HDPE) surinkimo buteliuose, tamsoje, kambario temperatūros patalpoje. Buvo vertinta surinkto vandens pH vertė ir elektrinis laidis. Lietaus vandens pH buvo vertinamas naudojantis pH matuokliu („Mettler MultiSeven“), o elektrinis laidis – naudojantis konduktometru („WTW inoLab terminal 740“).

Bioanglis buvo modifikuota tirpalų garais bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginyje (Baltrėnas et al., 2019). Buvo pasirinkti trijų tirpalų garai: dejonizuoto vandens, lietaus vandens ir ramnolipidinio tirpalo (5, 20, 40 mg/l).

Bioanglies modifikacija ramnolipidinio tirpalo garais grindžiama dervomis užsikimšusių porų išvalymu, paviršiaus oksidacija ir ramnolipidinių molekulių įterpimu į bioanglies poras, dėl to pagerėja organinių teršalų išvalymas iš oro.

Norint sukurti paviršiaus deguonies ir azotą turinčias grupes, bioanglis buvo oksiduojama skirtingų koncentracijų HNO_3 tirpalais. 1,0 g išdžiovintų bioanglies miltelių buvo paveikta 25 ml 20 %, 40 % ir 65 % HNO_3 tirpalais 80 °C temperatūroje (esant nuolatiniam maišymui). Po poveikio bioanglis atidžiai praplauta dejonizuotu vandeniu ir džiovinta 105 °C temperatūroje (Guzel et al., 2017).

2.5. Bioanglies naudojimas biofiltracijos procese lakiesiems teršalams iš oro šalinti

Šis tyrimas vertino ramnolipidinio tirpalo garais modifikuotos pušies medienos bioanglies efektyvumą šalinti lakiuosius organinius (acetoną, ksileną) ir neorganinius (amoniaką) junginius. Kadangi garais modifikuota bioanglis yra drėkesnė, mikroporingesnė ir turi didesnę paviršiaus plotą, tikėtina, kad tokia bioanglis bus efektyvesnė hidrofiliniams junginiams iš oro šalinti. Tikslas – nustatyti biofiltro su kapiliarine drėkinimo sistema efektyvumą lakiesiems junginiams pašalinti iš oro. Remiantis Henrio konstantomis, buvo įvertintas skirtingo drėkumo junginių biologinis skaidymas (nuo hidrofilinio acetono ir amoniako iki vidutiniškai hidrofobinio ksileno) (2.4 lentelė).

Biofiltras buvo sudarytas iš dviejų įėjimo ir išėjimo vamzdžių bei rezervuaro, kuriame buvo įdėti 86 organinio stiklo vamzdeliai, užpildyti medienos bioanglies ir plaušo bioįkrova. Bendras kiekvieno biofiltro vamzdelio aukštis siekė 0,3 m, o vidinis skersmuo – 0,02 m. Pirmajame eksperimente vamzdeliai buvo pildomi nemodifikuota pušies medienos bioanglies (450 °C, 2 val.) ir beržo plaušo mišiniu santykiu 10:1, o antrajame – to paties santykio ramnolipidinio tirpalo garais modifikuota pušies medienos bioanglies ir plaušo mišinio bioįkrova. Bioanglis buvo gaminama mufelinėje krosnyje (E5CK-T) (Baltrėnaitė et al., 2017). Beržo skaidulos buvo gautos terminiu beržo pjuvenų apdorojimo metu garų reaktoriuje esant 32 barų slėgiui ir 235 °C temperatūrai (Baltrėnas, Mačaitis, 2014). Bioanglies modifikacijai buvo naudojamas bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginys (Baltrėnas et al., 2019). Užterštas oro srautas buvo sukuriamas maišant koncentruotus lakiųjų junginių tirpalus su dejonizuotu vandeniu santykiu 1:10. Oro srauto greitis biofiltre buvo kontroliuojamas naudojant įvesties vamzdžio sklendę. Skirtingos acetono, ksileno ir amoniako garų koncentracijos buvo leidžiamos per bioįkrovą dėl mikroorganizmų aktyvumo išlaikymo. Šis laiko tarpas vadinamas mikroorganizmų aktyvavimo laiku (Baltrėnas et al., 2015). Biofiltro veikimo pradžioje teršalų koncentracija garuose, perėjusiuose pro

bioįkrovą, siekė apie 20 mg/m^3 . Teršalai buvo tiekiami į įrenginį keturis kartus per dieną po 15 min. Vėliau jie buvo tiekiami kas dvi dienas ilginant teršalo tiekimo laiką iki 1 val. Bioįkrova buvo aktyvinama 2 savaites, po kurių stebėtas biofiltro oro valymo efektyvumas.

2.4 lentelė. Acetono, ksileno ir amoniako fizikinės ir cheminės savybės, ND – nėra duomenų (National Research Council, 2010; Bruneel et al., 2018)

Table 2.4. Physico-chemical properties of acetone, xylene, and ammonia, ND – no data available (National Research Council, 2010; Bruneel et al., 2018)

Parametras	Vienetas	Acetonas	Ksilenas	Amoniakas
Cheminė formulė	–	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	C_8H_{10}	NH_3
Molekulinė masė	g/mol	58,1	106	17
Kvapų ribinė vertė	ppmv	100	1	46,8
Virimo taškas	°C	56,2	137–140	–33,3
Garų slėgis (esant 20 °C)	mmHg	182	6,72	6661
pH	pH vienetai	7	ND	11,6
Tankis	g/cm^3	0,78	0,86	0,68
Tirpumas vandenyje (esant 25 °C)	mg/l	100	130	482
Poliškumas	–	Polinis	Nepolinis	Polinis
Topologinio polinio paviršiaus plotas	$\text{\AA}^2$	17,1	0	1
Henrio dėsnio konstanta (esant 25 °C)	$\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$	$1,87\cdot 10^{-5}$	$7,18\cdot 10^{-3}$	$1,61\cdot 10^{-5}$

Kapiliariniam bioįkrovos drėkinimui užtikrinti užpildyti vamzdeliai buvo įmerkiami į biogeninių elementų tirpalą. Mineralinių druskų tirpalas, užtikrinantis mikroorganizmų vystymąsi, buvo gaminamas iš dikalcio fosfato, kalio chlorido, magnio sulfato, geležies sulfato ir natrio nitrato: K_2HPO_4 – 1 g, KCl – 0,5 g, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 g, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,1 g, NaNO_3 – 0,9 g, vanduo – 1000 g (Zagorskis et al., 2012). Šis tirpalas buvo įpiltas į biofiltro rezervuarą iki 18 cm aukščio. Poringa bioįkrovos struktūra užtikrina kapiliarinį biofiltro drėkinimo efektą.

Oro santykinis drėgnis ir temperatūra prie biofiltro buvo vertinami naudojantis drėgmės matuokliu M0290. Abiejų eksperimentų vidutinė kambario oro temperatūra siekė 21,5 °C, santykinis drėgnis – 54,6 %. Dėl bioįkrovos reikiamos temperatūros biofiltre palaikymo oro srovė buvo šildoma dujų įėjimo vamzdyje įrengtu temperatūros reguliatoriumi. Abiejų eksperimentų metu biofiltro įėjimo vamzdyje buvo palaikoma vidutinė 33,1 °C temperatūra, išėjimo vamzdyje – 24 °C, rezervuare – 26,6 °C. Galima teigti, kad biofiltro viduje buvo palaikomas mezofilinė temperatūra (nuo 15 iki 26 °C). Vidutinė oro temperatūra visame biofiltre siekė 27,6 °C. Nors temperatūra biofiltre buvo veikiamą aplinkos temperatūros, oro temperatūros vertės buvo optimaliame intervale, reikalingame teršalams šalinti, t. y. nuo 15 iki 35 °C (Pagans et al., 2005). Biofiltro įėjimo vamzdyje buvo palaikomas vidutinis 53,6 % oro drėgnis, išėjimo vamzdyje – 95,8 %, rezervuare – 61,9 %. Vidutinis oro drėgnis visame biofiltre siekė 70,4 %. Biofiltre rekomenduojama išlaikyti 85–95 % oro drėgnį (Baltrėnas et al., 2015). Pirmasis tyrimas buvo atliktas esant vidutiniam 0,37 m/s oro srauto greičiui, antrasis – 0,32 m/s. Oro srovė buvo tiekiamą į įrenginį naudojantis ventiliatoriumi, įrengtu oro tiekimo vamzdyje. Oro greitis biofiltre buvo vertinamas naudojantis „Testo 400“ prietaisu.

Po biofiltracijos tyrimo buvo vertinamas bioanglies ir plaušo mišinio drėgmės kiekis. Drėgmė bioįkrovoje buvo įvertinta svoriniu metodu (Zagorskis et al., 2012). Svorinis metodas remiasi masės kiekio sumažėjimu, šiuo atveju drėgmės kiekio sumažėjimu bioįkrovoje po džiovavimo (1 val. prie 105 °C). Norint išlaikyti bioįkrovą drėgną viso tyrimo metu, apytiksliai 10 l biogeninio tirpalo buvo išlaikoma rezervuare kiekvieną dieną. Drėgmės kiekis (*DK*) buvo apskaičiuotas remiantis formule (Brischke, Wegener, 2019):

$$DK = \frac{m_{drėgnos} - m_{sausos}}{m_{sausos}} \times 100\%. \quad (2.12)$$

Bioįkrovos pH buvo įvertinta 0,01 M CaCl₂ tirpale santykiu 1:5 (EBC, 2012). Suspensija buvo kratoma 1 valandą ir paskui pH vertintas naudojantis „Mettler Toledo Seven Multi“ pH matuokliu. Biogeninio tirpalo pH taip pat buvo vertinamas naudojantis „Mettler Toledo“ pH matuokliu (Baltrėnas, Mačaitis, 2014). Tyrimo metu biogeninio tirpalo pH siekė 8,29±0,05. pH sąlygos, reikalingos efektyviam dujų valymui biologinio valymo sistemose, yra nuo 6 iki 8 heterotrofinių bakterijų atveju (Revah et al., 2011). Tirpalo temperatūra buvo fiksuojama spirito termometru. Tam, kad būtų galima palaikyti pastovią apie 30 °C tirpalo temperatūrą, apatinėje biofiltro rezervuaro dalyje buvo įrengtas kaitinimo elementas. Vidutinė biogeninio tirpalo temperatūra siekė 32±1 °C.

Buvo atlikti du eksperimentai siekiant įvertinti teršalų šalinimo efektyvumą esant dviem skirtingoms bioįkrovoms: 1) nemodifikuotos pušies medienos bioanglies ir plaušo mišinio; 2) ramnolipidinio tirpalo garais modifikuotos pušies

medienos bioanglies ir plaušo mišinio. Eksperimentų trukmė kiekvienos biofiltro bioįkrovos atveju, praėjus 2 savaitėms po mikroorganizmų suaktyvinimo periodo, siekė 5 dienas. Po įkrovos aktyvinimo periodiškai 5 paras po 30 min. į biofiltrą buvo tiekiami 300 mg/m³ koncentracijos acetono garai, 300 mg/m³ koncentracijos ksileno garai ir 300 mg/m³ koncentracijos amoniako garai. Junginio koncentracija buvo nustatoma fotojonizacijos detektoriumi, „MiniRAE 2000“ prietaisu (amerikiečių „RaeSystems“ įmonė) dviejuose taškuose (kiekviename po 5 min.). Junginių koncentracijos aptikimo intervalas siekė nuo 0 iki 999 ppm. Kiekvienas matavimas kartotas tris kartus. Biofiltro oro valymo efektyvumas buvo paskaičiuotas remiantis šia formule:

$$E = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%, \quad (2.13)$$

čia E – biofiltro valymo efektyvumas, %; C_1 – teršalo koncentracija prieš valymą, mg/m³; C_2 – teršalo koncentracija po valymo, mg/m³.

2.6. Bioanglies poveikis dirvožemio cheminių ir hidrofizikinių savybių didinimui

Tyrimo tikslas – įvertinti tyrimo laiko, žemės dirbimo būdo tręšimo sistemos bei bioanglies įterpimo normos įtaką smėlingojo rudžemio drėkumui. Tyrimams dirvožemis buvo renkamas iš Kėdainių rajono, nes šis regionas yra intensyviausiai veikiamas žemdirbystės ir greičiausiai degraduojamas (vyksta intensyvi erozija, rūgštėjimas, mažėja organinės medžiagos kiekis, mineralinės trąšos yra išplaunamos į požeminius vandenis, mažėja dirvožemyje sulaikomų maistingųjų medžiagų kiekis, dirvožemis yra slegiamas sunkios žemės ūkio technikos), dėl ko prastėja jo kokybė.

Lauko eksperimentas buvo atliktas Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centro Žemdirbystės institute, o dirvožemio fizikinių ir cheminių savybių įvertinimas – Vilniaus Gedimino technikos universiteto Aplinkos apsaugos institute. Tyrimai atlikti 2019 m. (55°23' N ir 23°51' E), vykdant ilgalaikį (20 metų) žemės dirbimo ir tręšimo sistemų lauko eksperimentą. Dirvožemis – smėlingojo lengvojo priemolio rudžemis (*Endocalcari-Epihypogleyic Cambisol*). Remiantis granulometrine dirvožemio sudėtimi, dirvožemis daugiausia turėjo smėlio dalelių (2–0,05 mm; 53,7 %), vidutiniškai – dulkių (0,05–0,002 mm; 32,6 %) ir mažiausiai – molio (<0,002 mm; 13,7 %). Lauko eksperimentų planas pateiktas 2.6 paveiksle.

2.6 pav. Lauko eksperimentų planas (išdėstyta ilgalaikio lauko bandymo skirtingų technologijų plotuose)

Fig. 2.6. Plan of field experiments (located in the areas of long-term field testing of different technologies)

Tyrimo schema. Veiksny A – žemės dirbimas:

- S – neariminis seklus žemės dirbimas (skutimas 10–12 cm + priešsėjinis purenimas 5–6 cm);
- M – tiesioginė sėja (dirva nederbama, tiesioginė sėja su diskine sėjamąja, turinčia rotorinį dirvos purenimo agregatą).

Veiksny B – tręšimas:

- netręšta;
- tręšta mineralinėmis NPK trąšomis pagal dirvožemio savybes ir planuojamą derlių.

Veiksny C – bioanglies įterpimo norma:

- 0 t/ha;
- 5 t/ha;
- 15 t/ha.

Bioanglis išberta prieš pat vasarinio kvietrugio sėją, įterpta sėjos metu (2019 m. balandžio 16 d.) su rotoriniu dirvos purenimo agregatu. Eksperimente naudota pušies medienos bioanglis (450 °C, 2 val.). Naudotos šios mineralinės trąšos: amonio nitratas (34,5 %), granuluotas superfosfatas (19 %) ir kalio chloridas (60 %).

Remiantis meteorologiniais duomenimis, vidutiniškai šalčiausias mėnuo tiriamuoju laikotarpiu (2019 m. kovas–rugpjūtis) buvo kovas (3,3 °C; daugiametė norma –0,6 °C), o šilčiausias – birželis (20,6 °C; daugiametė norma – 15,7 °C) (2.7 pav.). Kritulių balandžio mėnesį nebuvo visai (daugiametė norma – 37,6 mm), o daugiausia jų iškrito rugpjūčio mėn. (35,7 mm; daugiametė norma – 73,2 mm). Vasaros sezono metu sausiausias mėnuo buvo birželis (20,6 °C ir 5,37 mm), todėl šiuo sausuoju periodu dirvožemis tapo visiškai sausas, o vasaros pabaigoje (rugpjūčio mėn.) buvo stebimas didžiausias kritulių kiekis, palyginti su visu tiriamuoju laikotarpiu.

2.7 pav. Dotnuvos meteorologinės stoties vidutinės mėnesinės temperatūros (°C) bei kritulių kiekiai (mm) remiantis kiekvieno mėnesio dekadų duomenimis, $n = 3$

Fig. 2.7. Average monthly temperature (°C) and precipitation (mm) based on decades of monthly data in Dotnuva, $n = 3$

Dirvožemio bandiniai buvo renkami dviem laikotarpiais: praėjus 3 ir 6 mėnesiams nuo eksperimento pradžios. Dirvožemio grąžtu bandiniai paimti iš 0–15 cm dirvožemio sluoksnio. Iš bandinių pašalintos bet kokios augalinės liekanos. Dirvožemio mėginiai buvo džiovinami natūraliomis sąlygomis 20 °C temperatūroje ir persijoti per 2 mm skersmens sietą tolesnėms analizėms. Dirvožemio drėkumas buvo vertinamas taikant VLSL testą (Glab et al., 2016). Dirvožemio vandens laikomoji geba įvertinta remiantis formule (Brischke, Wegener, 2019):

$$DK = \frac{mas\acute{e}dr\acute{e}gno - mas\acute{e}sau\acute{s}o}{mas\acute{e}dr\acute{e}gno} \times 100\%. \quad (2.15)$$

Dirvožemio drėgmės kiekis apskaičiuotas pagal šią formulę (Brischke, Wegener, 2019):

$$VSG = \frac{mas\acute{e}dr\acute{e}gno - mas\acute{e}sau\acute{s}o}{mas\acute{e}sau\acute{s}o} \times 100\%. \quad (2.14)$$

Dirvožemio pH buvo nustatytas 1:1 dirvožemio: vandens suspensijoje (Motuzas et al., 1996). Dirvožemio elektrinis laidis ($\mu\text{S}/\text{cm}$) taip pat buvo įvertintas 1:1 dirvožemio:vandens suspensijoje pagal tūrį. Elektrinio laidžio rezultatai reprezentuoja dirvožemio porose buvusių vandens druskų

koncentraciją. Dirvožemio organinė medžiaga (OM) buvo nustatyta dirvožemio išdeginimo metodu, pagrįstu sauso (105 °C) dirvožemio deginimu (550 °C), kol pasiekiamas pastovi bandinio masė. Dirvožemio OM kiekis apskaičiuotas pagal masių skirtumą prieš ir po deginimo (Buivydaitė, Motuzas, 2000).

Bioanglis buvo gaminama iš pušies medienos (450 °C, 2 val.) mufelinėje krosnyje (SNOL2000/2002). Bioanglies pH nustatyti mėginiai buvo maišomi su 0,1 N KCl tirpalu santykiu 1:10 (Ronsse et al., 2013). Po 10 min. kratymo, pH bioanglies suspensijoje buvo įvertinta naudojantis pH matuokliu. Katijonų mainų geba bioanglyje buvo įvertinta taikant amonio acetato pakeitimo metodą (Komkiene, Baltrenaite, 2016). Bioanglies drėkumas, mėginių elementinė sudėtis (C, H, N, O, S), funkcinės grupės, elektrinis laidis ir savitasis paviršiaus plotas įvertinti 2.2 ir 2.3 poskyriuose aprašytais metodais. Potencialiai toksiškų elementų koncentracija (PTE) bioanglyje buvo įvertinta naudojantis atominės absorbcijos spektrometru (Agrafioti et al., 2012). Sausi bioanglies mėginiai buvo deginti 450 °C 2,5 val. iki pelenų. Tuomet kiekvieno mėginio buvo atsverta po 0,5 g bei sumaišyta su 3 ml 65 % azoto rūgštimi ir 9 ml 37 % druskos rūgštimi. Tirpalas patalpintas į „Milestone ETHOS“ apdorojimo talpyklą. Po proceso gautas tirpalas kolboje prafiltruotas ir atskiestas dejonizuotu vandeniu iki 50 ml.

Reikšmingiems skirtumams nustatyti tarp tirtų veiksnių kombinacijų (tyrimo datos, tręšimo / netręšimo ir žemės dirbimo / nedirbimo sistemos ir bioanglies įterpimo normos) įtakos dirvožemio fizikinėms ir cheminėms savybėms buvo atlikta trijų veiksnių ANOVA analizė (paketas „STATISTICA Base“). Skirtumai tarp tiriamųjų grupių buvo dideli, jei $p < 0,05$. Taip pat pateiktos mažiausio patikimo skirtumo ribos (R05).

2.7. Kapiliarinio kilimo greičio bioanglyje skaitinis modeliavimas

Tyrimo tikslas – naudojantis „COMSOL Multiphysics“ programa ir multifazės tekėjimo poringojoje medžiagoje modeliu, sumodeliuoti vandens kapiliarinio pakilimo aukštį bioanglyje priklausomai nuo laiko. Gauti modeliavimo rezultatai buvo lyginami su teorinio tyrimo ir eksperimentiniais rezultatais.

Pasirinktas 2D modelis su stačiakampe geometrija, kurios ilgis buvo 12,5 cm, o plotis – 2 cm. Skirtingos medžiagų savybės, naudotos šiame modelyje, paimtos iš 2.1 skyrelio (2.3 lentelė). Modelyje taikomos trys pagrindinės prielaidos: yra vandens, oro ir poringosios medžiagos fazės. Brooks ir Corey modelis kapiliariniam slėgiui ir santykiniam laidumui taikomas nuo laiko priklausančiam modeliavimui.

Šiame tyrime naudojamas multifazės tekėjimas poringojoje medžiagoje, kuris jungia Darsi dėsnį ir fazės transportą poringosios medžiagos paviršiumi.

Fazės transportas poringosios medžiagos paviršiumi aprašomas atskiromis lygtimis tūrio frakcijai s_i :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_p \rho_s s_i) + \nabla \cdot \left(-\rho_s K \frac{K_i}{\mu} (\nabla p_i - \rho_s g) \right) = Q_i = 0, \quad (2.16)$$

čia ε_p – poringumas, %; K – laidumas, m^2 ; K_i – santykinis laidumas, m^2 ; μ – skysčio dinaminė klampa, $Pa \cdot s$; p_i – slėgis, Pa ; ρ_s – skysčio tankis, kg/m^3 . Naudojantis Brooks ir Corey modeliu, kapiliarinis slėgis apibrėžiamas taip:

$$p_c = p_{ec} \frac{1}{(\bar{s}_w)^{1/\lambda_p}}, \quad (2.17)$$

čia λ_p – porų pasiskirstymo indeksas. Santykiniai drėkinančios ir nedrėkinančios fazės laidumai apibrėžiami taip:

$$\kappa_{r_{s_w}} = (\bar{s}_w)^{(3+2/\lambda_p)}. \quad (2.18)$$

$$\kappa_{r_{s_n}} = \bar{s}_n^2 \left(1 - (1 - \bar{s}_n)^{(1+2/\lambda_p)} \right). \quad (2.19)$$

Darsi dėsnių paviršius jungiasi su Darsi lygtimi tęstine lygtimi:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon_p) + \nabla \cdot \rho \left[-\frac{\kappa}{\mu} (\nabla p) \right] = 0, \quad (2.20)$$

čia ρ – tankis, kg/m^3 ; μ – dinaminė klampa, $Pa \cdot s$.

2.8. Antrojo skyriaus išvados

1. Suformuota teorinių tyrimų metodika, leidžianti įvertinti skysčių kapiliarinio kilimo greitį bioanglyje remiantis modifikuota Luko ir Vašburno lygtimi. Į naująją lygtį įtraukiamas efektyvusis spindulys, išbrinkusio kapiliaro spindulys, tūrinis medžiagos brinkimas, nes kai bioanglis kontaktuoja su skysčiu, ji deformuojasi ir brinksta.

2. Bioanglies fizikinės ir cheminės savybės buvo vertinamos remiantis Europiniu bioanglies sertifikatu. Buvo analizuojamos tokios savybės, kaip peleningumas, pH, elektrinis laidis, elementinė sudėtis, vandens laikomoji geba. Kitos savybės vertintos remiantis kitų autorių metodikomis. Daugialypė regresinė analizė buvo naudota bioanglies drėkumo ir vandens laikomosios gebos prognozei remiantis C, H, O kiekių, pH, elektrinio laidžio, peleningumo, bendrojo porų tūrio, mikroporų tūrio, porų dydžio, $-OH$ ir $C-O$ funkcinių grupių intensyvumo savybėmis.

3. Bioanglies drėkumui įvertinti buvo taikomas vandens lašelio skverbimosi laiko testas, etanolio lašelio molingumo testas ir kontakto laipsnio analizė. Remiantis rezultatais vandens lašelio skverbimosi laiko testas parodė didžiausią

bioanglies drėkumo variaciją nuo hidrofilinės iki ypatingai hidrofobinės, todėl šis metodas yra tinkamesnis bioanglies atveju nei kiti drėkumo metodai.

5. Remiantis bioanglies naudojimo biofiltre metodika, buvo nustatomas lakiųjų organinių (acetono ir ksileno) ir neorganinių (amoniako) teršalų šalinimo efektyvumas priklausomai nuo nemodifikuotos bioanglies ir plaušo bioįkrova bei ramnolipidinio tirpalo garais modifikuotos bioanglies ir plaušo bioįkrova. Modifikuotos garais bioanglies atveju, acetono, ksileno ir amoniako pašalinimo efektyvumas siekė atitinkamai 93 %, 72 % ir 96 %.

7. Vandens kapiliarinio kilimo greičiui įvertinti bioanglyje buvo pasirinkta „Comsol Multiphysics“ programa remiantis Darsi dėsnio ir fazės transporto poringosios medžiagos paviršiumi modeliu. Ši programa pranaši tuo, kad leidžia naudoti įvairius kietosios medžiagos ir skysčio įvesties parametrus bei įvertinti jų įtaką vandens kapiliarinio pakilimo pokyčiams.

Bioanglies drėkumo teorinių ir eksperimentinių tyrimų rezultatai

Skyriuje pateikiami kapiliarinio kilimo bioanglyje eksperimentiniai ir teoriniai rezultatai, pirolizės temperatūros ir laiko įtakos bioanglies, pagamintos iš penkių lignoceliuliozinių žaliavų, fizikinėms ir cheminėms savybėms rezultatai, bioanglies drėkumo bei vandens laikomosios gebos ryšio su jos kitomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis daugialypės regresinės analizės rezultatai, bioanglies drėkumo, įvertinto skirtingais metodais, rezultatai, bioanglies paviršiaus fizikinių ir cheminių savybių rezultatai modifikavus ją tirpalų garais bei azoto rūgšties tirpalais. Pristatomi lakiųjų organinių ir neorganinių teršalų šalinimo biofiltre rezultatai, bioanglies naudojimo smėlingojo rudžemio fizikinėms ir cheminėms savybėms didinti rezultatai, taip pat skaitinio modeliavimo rezultatai.

Skyriaus tematika paskelbti trys autorės moksliniai straipsniai žurnaluose su citavimo indeksu (Usevičiūtė, Baltrėnaitė-Gedienė, 2020; Usevičiūtė, Baltrėnaitė-Gedienė, 2021; Usevičiūtė et al., 2021).

3.1. Kapiliarinio kilimo greičio bioanglyje teoriniai tyrimai

Kapiliarinio kilimo fenomenas buvo dažnai interpretuojamas modeliais, įtraukiančiais cilindrinis kapiliarinius vamzdelius, nors dabar žinoma, kad poringųjų medžiagų kapiliarai dažnai yra vingiuoti. Be to, yra žinoma, kad lignoceliuliozinės medžiagos, sąveikaudamos su skysčiu, brinksta. Anksčiau medžiagos drėkumo įtaka skysčio kapiliariniam kilimui nebuvo detaliai nagrinėta. Šio tyrimo tikslas – įvertinti skirtingo drėkumo, išreikšto kontakto laipsniu, bioanglies, priklausomai nuo dalelių dydžio, pradinės žaliavos ir modifikacijos garais, įtaką skysčių kapiliariniam kilimui įtraukiant medžiagos brinkimo parametrus.

Bioanglies tipų morfologija buvo charakterizuojama remiantis SEM nuotraukomis (3.1 pav.). Pušies medienos bioanglies vidutinis porų skersmuo sumažėjo po jos smulkinimo ir smulčiausios bioanglies ($<300\ \mu\text{m}$) vidutinis makroporų skersmuo buvo 13 ir 37 procentiniais punktais mažesnis, lyginant su stambios ir vidutinės frakcijos bioanglimi. Vidutinės frakcijos bioanglies makroporų skersmuo buvo panašus į stambios frakcijos (atitinkamai 28 ir $20\ \mu\text{m}$). Lyginant lignoceliuliozines žaliavas (pušies medieną, pušies žievę ir kanapes), vidutiniškai didžiausiu makroporų dydžiu pasižymėjo kanapių bioanglis ($30\ \mu\text{m}$), kuris 16 ir 32 procentiniais punktais viršijo pušies žievės bei pušies medienos bioanglies makroporų dydį. Lyginant skirtingus modifikacijos būdus (lietaus ir ramnolipidinio tirpalo garais), lietaus garais modifikuota bioanglis turėjo 17, o ramnolipidinio tirpalo garais – 8 procentiniais punktais didesnę vidutinę makroporų skersmenį, lyginant su nemodifikuota bioanglimi.

Bioanglis yra poringos struktūros, turi kompleksinę porų tinklą ir įvairius plyšius, kurie susiformuoja biomasės pirolizės metu dėl greitesnio išorinio nei vidinio biomasės skaidymo greičio. Ši struktūra gali būti suskaidyta, kai yra veikama papildomo mechaninio poveikio ir dėl to gali susiformuoti koloidai (Yang et al., 2019). Fizinis smulkinimas laikomas svarbiausiu būdu mažinant bioanglies dalelių dydį. Daugelis tyrimų bioanglies porų struktūros vystymui naudojo CO_2 dujas ir tik keletas jų tyrė garų poveikį bioanglies struktūrai, ypač medienos bioanglyje, pagamintoje įvairiose temperatūrose. Bioanglies modifikacija garais palengvina mažų porų susiliejimą ir padidina vidines ertmes, dėl to padidėja medžiagos mikroporingumas (Lou et al., 2016). Po garų poveikio bioanglies struktūra tampa poringesnė, lyginant su originalia bioanglimi, ir daugiau ant jos paviršiaus būna pasiskirsčiusių mažų porų. Bioanglies konversijos metu nuolatos formuojasi mikroporos ir vystosi mezoporos. Nuolatinis ir tolygus porų vystymasis rodo besijungiančių porų tinklą. Mikroporų formavimasis rodo bioanglies aktyvių vietų reakcijas ant išorinio paviršiaus bei uždarų porų atsivėrimą, dėl to didėja bioanglies paviršiaus plotas ir porų tūris.

3.1 pav. Bioanglies nuotraukos, gautos naudojantis skenuojančiu elektroniniu mikroskopu: a) stambi pušies medienos bioanglis; b) vidutinė pušies medienos bioanglis; c) smulki pušies medienos bioanglis; d) pušies žievės bioanglis; e) kanapių bioanglis; f) pušies medienos bioanglis, modifikuota lietaus garais; g) pušies medienos bioanglis, modifikuota ramnolipidinio tirpalo garais; h) vidutinis makroporų skersmuo, μm , $n = 30$

Fig. 3.1. Biochar images obtained using a scanning electron microscope: a) coarse pine wood biochar; b) medium pine wood biochar; c) fine pine wood biochar; d) coarse pine bark biochar; e) coarse hemp biochar; f) coarse pine wood biochar modified by the steam of rain water; g) coarse pine wood biochar modified by the steam of rhamnolipid solution; h) average diameter of macropores, μm , $n = 30$

Šilumos adsorbcija yra tipinis fenomenas, atsirandantis brinkstant medžiagoms (Shi, Gardner 2000). Kai skystis skverbiasi ir yra adsorbuojamas ant vidinio mikroporų paviršiaus, medžiagos ir skysčio energija paprastai sumažėja. Dalis sistemos energijos išsiskiria šilumos pavidalu, kuri vadinama brinkimo arba adsorbcijos šiluma. 3.2 paveiksle rodomas šilumos įvertinimas vandens kapiliarinio kilimo metu pušies medienos bioanglyje, kai į vamzdelį buvo įdėta termopora. Rezultatai rodo, kad didžiausias temperatūros šuolis įvyko (nuo 24,2 °C iki 27,5 °C) kapiliarinio kilimo pradžioje, praėjus 4 valandoms nuo eksperimento pradžios. Panašiai tuo pačiu laikotarpiu įvyksta staigus kapiliarinio pakilimo aukščio šuolis nuo 2,6 iki 6,6 cm. Šis temperatūros pakilimo fenomenas rodo, kad brinkimas įvyko kapiliarinio kilimo proceso pradžioje, po kurios šiluma nebeišsiskyrė ir pradėjo mažėti esant ilgalaikiam kapiliariniam kilimui (nuo 6 iki 24 val.).

3.2 pav. Temperatūros kilimas stambios frakcijos pušies medienos bioanglyje priklausomai nuo laiko vandens kapiliarinio kilimo metu, $n = 3$

Fig. 3.2. Temperature rise in coarse fraction of pine wood biochar as a function of time during water capillary rise, $n = 3$

Vertinant teorinį lakiųjų organinių (acetono, tolueno, ksileno ir heksano) bei amoniako tirpalų kapiliarinio kilimo aukštį stambios frakcijos pušies medienos bioanglyje, matyti, kad iš visų junginių heksanas pasižymėjo didžiausiu kapiliarinio pakilimo aukščiu, kuris siekė 26 cm praėjus 8 valandoms nuo eksperimento pradžios (3.3 pav.). Tokį rezultatą galėjo lemti mažiausia šio tirpalo paviršiaus įtęptis (0,02 N/m) ir palyginti maža dinaminė klampa (0,14 mN·s/m²). Mažiausiu pakilimo aukščiu pasižymėjo vanduo ir amoniakas (atitinkamai 9,87 ir 11,8 cm praėjus 8 val.). Tai galima aiškinti panašiai didelėmis

šių tirpalų paviršiaus įtemptimis, kurios atitinkamai siekė 0,07 ir 0,08 N/m. Taip pat vanduo pasižymėjo didžiausia dinamine klampa ($1 \text{ mN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$) ir tankiu ($0,995 \text{ g}/\text{cm}^3$). Teorinis nagrinėtų skysčių maksimalus kapiliarinis pakilimo aukštis rikiuojasi tokia tvarka: vanduo (17,1 cm) < amoniakas (21,7 cm) < ksilenas (30,3 cm) < toluenas (36,8 cm) < acetonas (39,5 cm) < heksanas (45,9 cm). Panašiai tik atvirkštine tvarka tirpalai išsidėsto pagal paviršiaus įtempties vertes: amoniakas (0,8 N/m) < vanduo (0,07 N/m) < ksilenas (0,03 N/m) < toluenas (0,03 N/m) < acetonas (0,03 N/m) < heksanas (0,02 N/m). Apibendrintai galima teigti, kad skysčio paviršiaus įtempis yra parametras, kuris stipriai veikia skysčio kapiliarinį pakilimo aukštį vertikaliame vamzdyje, užpildytame poringąja medžiaga, ir kuo jis yra mažesnis, tuo kapiliarinis pakilimo aukštis yra didesnis.

3.3 pav. Kapiliarinio kilimo greičio (cm/s) modeliavimo rezultatai priklausomai nuo skirtingų tirpalų (1 mol/l) savybių (paviršiaus įtempties ir dinaminės klamos) remiantis modifikuota Luko ir Vašburno lygtimi, $n = 3$

Fig. 3.3. Modelling results for the capillary rise rate (cm/s) depending on the properties of different solutions (1 mol/l) (surface tension and dynamic viscosity) based on the modified Lucas-Washburn equation, $n = 3$

Lyginant lakiųjų organinių junginių tirpalų kapiliarinį kilimą pagal šių junginių Henrio konstantas, matyti tendencija, kad kuo ši konstanta yra mažesnė, tuo kapiliarinis kilimas yra aukštesnis. Kapiliarinio kilimo aukščiai skirtingų lakiųjų organinių junginių atvejais priklausomai nuo jų Henrio konstantų rikiuojasi tokia tvarka: acetonas ($h(8) = 22,8 \text{ cm}$, $K_H = 0,00159$) < toluenas ($h(8) = 21,2 \text{ cm}$, $K_H = 0,235$) < ksilenas ($h(8) = 17,49 \text{ cm}$, $K_H = 0,3$).

3.4 paveiksle parodyti teoriniai acetono kapiliarinio pakilimo aukščiai stambios frakcijos pušies medienos bioanglyje priklausomai nuo skirtingos acetono koncentracijos. Matyti, kad, didėjant acetono koncentracijai nuo 0,15 iki

1 mol/l, kapiliarinis pakilimo aukštis taip pat didėjo nuo 14,4 iki 22,8 cm praėjus 8 val. nuo eksperimento pradžios. Didėjant acetono koncentracijai 7 kartus, maksimalus kapiliarinis pakilimo aukštis didėjo 1,6 karto (nuo 24,9 iki 39,5 cm). Galima teigti, kad paviršiaus įtęptis ir dinaminė klampa yra parametrai, kurie labiausiai veikė kapiliarinį pakilimo aukštį, nes geriausio pakilimo greičio ir didėjančios koncentracijos acetono tirpalų paviršiaus įtęptis ir dinaminė klampa mažėjo. Skirtingų koncentracijų acetono tirpalai pagal paviršiaus įtęptį rikiuojasi tokia tvarka: 0,15 mol/l (50 mN/m) > 0,3 mol/l (39 mN/m) > 0,6 mol/l (30 mN/m) > 1 mol/l (23 mN/m). Panašiai didėjant acetono tirpalo koncentracijai dinaminė klampa taip pat mažėjo: 0,15 mol/l ($1,2 \text{ mN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$) > 0,3 mol/l ($1,1 \text{ mN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$) > 0,6 mol/l ($0,5 \text{ mN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$) > 1 mol/l ($0,32 \text{ mN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$).

3.4 pav. Kapiliarinio kilimo greičio (cm/s) modeliavimo rezultatai priklausomai nuo acetono tirpalo koncentracijos remiantis modifikuota Luko ir Vašburno lygtimi, $n = 3$

Fig. 3.4. Modelling results for the capillary rise rate (cm/s) depending on the concentration of acetone solution by the modified Lucas-Washburn equation, $n = 3$

Remiantis literatūra, acetono paviršiaus įtęptis (mJ/m^2) linijiškai mažėja didėjant jo tirpalo koncentracijai (mol/l) (Mochado et al., 1999). Acetono tirpalo klampa varijuoja priklausomai nuo acetono molinės frakcijos (intervale 0,3–1,4 $\text{mN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$) ir pasiekia maksimalią vertę esant 0,15 acetono molinei koncentracijai. Svarbu pabrėžti, kad acetono tirpalo klampa nepasižymi linijine variacija priklausomai nuo tirpalo koncentracijos.

Taigi, buvo pasiūlyta modifikuota Luko ir Vašburno lygtis, kuria būtų galima modeliuoti skysčių kapiliarinio pakilimo aukštį poringojoje medžiagoje, tokioje kaip bioanglis, kuri sugeria skysčius ir brinksta. Pateiktame modelyje buvo atsižvelgta į beveik visas poringos terpės ir drėkinamojo skysčio savybes, kurios kontroliuoja savaiminio sudrėkimo (kapiliarinio kilimo) procesą. Šiame modelyje

buvo atsižvelgta ne tik į medžiagos ir skysčio masę skysčio kapiliarinio kilimo metu, bet ir į tūrinių dalelių brinkimą.

3.2. Bioanglies drėkumo bei kitų jos fizikinių ir cheminių savybių ryšys

Šio tyrimo tikslas – įvertinti pirolizės temperatūros ir kaitinimo laiko poveikį lignoceliuliozinės bioanglies fizikinėms ir cheminėms savybėms. Bioanglies aplinkosauginė nauda stipriai siejasi su jos savybėmis, kurios priklauso nuo pradinės žaliavos ir pirolizės sąlygų. Remiantis ankstesniais tyrimais apie augalinės biomasės bioanglies savybių pokyčius, kaitinimo laikas turėjo reikšmingą įtaką bioanglies savybėms žemesnėse temperatūrose (<500 °C) nei lyginant su aukštomis (>500 °C).

Nustatyta, kad žemesnė (450 °C) temperatūra lėmė didesnę bioanglies išeigą. Didžiausia išeiga pasižymėjo PŽ450-1 (37,2 %), o mažiausia – BM700-2 (13,1 %) (3.5 pav.). Visų žaliavų atvejais 700 °C temperatūra lėmė mažesnę bioanglies išeigą. Taip pat matyti tendencija, kad ilgesnis žaliavos kaitinimas mažino bioanglies išeigą.

3.5 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies tipų, pagamintų 450 ir 700 °C temperatūrose bei esant 1 ir 2 val. kaitinimo laikui, išeiga, $n = 6$

Fig. 3.5. Yields of lignocellulosic biochar types produced at 450 °C and 700 °C temperatures, 1 and 2 h holding times, $n = 6$

Remiantis Domingues et al. (2017) tyrimu, pušies žievės bioanglies išeiga 450 °C temperatūroje siekė 49,3 %, o 750 °C – 38,9 %. Celiuliozės, hemiceliuliozės ir lignino kiekiai gali stipriai varijuoti tarp skirtingų žaliavų ir šie

skirtumai gali lemti skirtumus tarp bioanglies išeigos ir savybių. Didelė bioanglies išeiga siejama su didesniu neorganinių junginių, esančių žaliavoje, kiekiu, kurį parodo palyginti didelis pelenų kiekis.

Didžiausiu peleningumu pasižymėjo K450-1 (31,9 %), mažiausiu – PM450-1 (0,54 %) (3.6 pav.). Lyginant medienos ir žievių peleningumus, žievių bioanglies peleningumas buvo 7–8 kartais didesnis, lyginant su medienos bioanglimi. Visų žaliavų atvejais peleningumas didėjo augant pirolizės temperatūrai nepriklausomai nuo kaitinimo laiko.

3.6 pav. Lignoceliuliozinės žaliavų bioanglies tipų, pagamintų 450 ir 700 °C temperatūrose bei esant 1 ir 2 val. kaitinimo laikui, peleningumas, $n = 2$

Fig. 3.6. Ash content of lignocellulosic biochar types produced at 450 and 700 °C temperatures, 1 and 2 h holding times, $n = 2$

Didelis kanapių bioanglies peleningumas gali sietis su didesniais neorganinių junginių (K, P, Ca ir Mg) kiekiais pradinėje žaliavoje. Panašiai didelis peleningumas buvo nustatytas ir kukurūzų bioanglyje (28 %) (Peterson, Jackson, 2014). Mažas medienos bioanglies peleningumas gali sietis su mažais maistinių medžiagų kiekiais. Peleningumo didėjimas, augant temperatūrai, siejamas su mineralinių medžiagų koncentracijos didėjimu ir lignoceliuliozinės žaliavos destruktine volatilizacija (Rafiq et al., 2016). Panašiai, atliekant kitą tyrimą, (Crombie et al., 2013) 450 °C pušies medienos bioanglis turėjo 2,9 % pelenų, o 650 °C – 5,9 %.

Didžiausiu pH pasižymėjo BŽ700-1 (9,34), o mažiausiu – PM450-2 (5,41). Beveik visų žaliavų (išskyrus pušies medienos) bioanglies tipų pH siekė daugiau nei 7,5. Daugiau nei 2 pH vienetų skirtumas nustatytas naudojant pušies medienos bioanglį, kai esant 450 °C ji pasižymėjo vidutiniu rūgštingumu (5,41; PM450-2), o esant 700 °C – šarmingumu (8,07; PM700-2). Kaitinimo laikas turėjo įtakos

reikšmingiems bioanglies pH skirtumams visų žaliavų atvejais, kuris buvo didžiausias naudojant pušies medieną ($p < 0,01$).

3.7 pav. Lignoceliuliozinės žaliavos bioanglies tipų, pagamintų 450 ir 700 °C temperatūrose bei esant 1 ir 2 val. kaitinimo laikui, pH, $n = 3$

Fig. 3.7. pH of lignocellulosic biochar types produced at 450 and 700 °C temperatures, 1 and 2 h holding times, $n = 3$

Aukštatemperatūros bioanglies pH stabilizacija siejama su organinių rūgštinių funkcinų grupių praradimu bei šarminių katjonų kiekio didėjimu, kurie savo ruožtu gali būti siejami su šarminiais junginiais (karbonatai, oksidai, hidroksidai) (Zhang, 2016). Didesnio šarmingumo bioanglis gali pagerinti dirvožemio kokybę dėl tinkamos aplinkos dirvožemio mikroorganizmams sukūrimo. Pušies bioanglies (450 °C) rūgštingumas galimai siejasi su deguonies funkcinėmis grupėmis, kurios randamos organinėje medžiagoje.

Elektrinis laidis priklauso nuo druskų kiekio bioanglyje ir todėl gali būti naudojamas apskaičiuojant medžiagos druskingumą. Didžiausias elektrinis laidis buvo beržo žievės bioanglies (0,55 mS/cm; BŽ700-1), o mažiausias – beržo medienos (0,041 mS/cm; 450 °C, 2 val.). Beveik visų žaliavų atvejais (išskyrus pušies žievės) didėjant temperatūrai elektrinis laidis taip pat didėjo. Gautos didesnės elektrinio laidžio vertės beržo žievės ir kanapių bioanglies (700 °C) atvejais gali sietis su didesnėmis ištirpusios neorganinės anglies koncentracijomis (Domingues et al., 2017). Didesnį bioanglies elektrinį laidį, esant didesnei temperatūrai, galėjo lemti kondensuotų aromatinių žiedų sukelta dehidratacija kylant temperatūrai intervale nuo 600 iki 800 °C. Tai aiškinama aukštatemperatūros bioanglies artima nuliui H/C verte, kuri rodo, kad vyko dehidratacija. Tai galėtų paaiškinti, kodėl 700 °C bioanglies elektrinis laidis buvo didesnis už žematemperatūros (450 °C) bioanglies šiame tyrime.

3.8 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies tipų, pagamintų esant 450 ir 700 °C temperatūroms bei 1 ir 2 val. kaitinimo laikui, elektrinis laidis (mS/cm), $n = 3$

Fig. 3.8. Electrical conductivity (mS/cm) of lignocellulosic biochar types produced at 450 and 700 °C temperatures, 1 and 2 h holding times, $n = 3$

Ištirpusios organinės anglies (IOA) kiekis visuose bioanglies tipuose varijavo nuo 1,88 iki 12,3 mg/l (3.9a pav.). Didžiausiu IOA kiekiu pasižymėjo kanapių bioanglis (12,3 mg/l; K450-2), mažiausiu – pušies žievės (1,88 mg/l; PŽ450-1). Medienos ir kanapių bioanglies tipai pasižymėjo IOA kiekio mažėjimo tendencija augant temperatūrai. Tai rodo, kad vandenyje tirpi anglis suskaidoma arba į bioanglies organinius junginius inkorporuojama pirolizės metu. Ištirpusios neorganinės anglies (INA) kiekis visuose bioanglies tipuose varijavo nuo 3,52 iki 71,3 mg/l (3.9 b pav.).

3.9 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies tipų, pagamintų esant 450 ir 700 °C temperatūroms bei 1 ir 2 val. kaitinimo laikui ištirpusios anglies kiekiai (mg/l):

a) organinės anglies kiekis; b) neorganinės anglies kiekis, $n = 3$

Fig. 3.9. Amounts of dissolved carbon (mg/l) in lignocellulosic biochar types produced at 450 and 700 °C temperatures, 1 and 2 h holding times: a) organic carbon content; b) inorganic carbon content, $n = 3$

Didžiausiu anglies kiekiu pasižymėjo pušies medienos bioanglis (94,8 %; PM450-1), mažiausiu – pušies žievės (PŽ450-2; 66,5 %) (3.10 pav.). Panašiai Conz et al. (2017) nustatė, kad pjuvenų bioanglies C kiekis varijavo plačiame intervale priklausomai nuo temperatūros (51–77 %). Didžiausiu O kiekiu pasižymėjo pušies žievės bioanglis (PŽ450-2, 25,1 %), mažiausiu – beržo medienos (BM700-2, 3,58 %). Didėjant temperatūrai O ir H kiekiai mažėjo beveik visuose bioanglies tipuose. Didžiausias O kiekio sumažėjimas didėjant temperatūrai pastebėtas pušies žievės bioanglies atveju (7,61 %). Tai galima aiškinti žaliavos paviršiaus –OH funkcinių grupių praradimu dėl dehidratacijos bei O ir H atomų praradimu dėl struktūros degradacijos (Pituya et al., 2016). H kiekis didėjant temperatūrai mažėjo visuose bioanglies tipuose (išskyrus kanapių) ir tai geriausiai atsispindėjo kaitinant 2 val. Įvairūs bioanglies tipai pasižymėjo nedideliais N kiekiais (nuo 0,52 iki 0,01 %).

3.10 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies tipų elementinė (C, H, N, O) sudėtis, %
Fig. 3.10. Elemental composition (C, H, N, O) of lignocellulosic biochar types, %

Didžiausia vandens laikomąja geba (VSG) pasižymėjo kanapių bioanglis (912 %; K700-2), o mažiausia – beržo žievės (124 %; BŽ450-1) (3.11 pav.). Didesnis vandens sulaikymas naudojant kanapių bioanglį galėtų būti aiškinamas didesniu bioanglies polingumu, hidrofiliskumu ir mikroporingumu, kuris reikalingas fiziniam vandens sulaikymui. Paprastai iš javų atliekų gautos bioanglies poringumas yra didesnis, lyginant su medienos bioanglimi, todėl prieinamo vandens laikomoji geba yra didesnė, lyginant su medienos bioanglimi (Omondi et al., 2016).

3.11 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies tipų, pagamintų esant 450 ir 700 °C temperatūrose bei 1 ir 2 val. kaitinimo laikui, vandens laikomoji geba (%), $n = 3$
Fig. 3.11. Water holding capacity (%) of lignocellulosic biochar types produced at 450 and 700°C temperatures, 1 and 2 h holding times, $n = 3$

Remiantis SEM analize, pušies žievės bioanglies (450 °C, 2 val.) vidutinis porų skersmuo siekė 6,21 μm , beržo žievės bioanglies – 8,36 μm (3.12 a pav.). Pušies žievės bioanglies, pagamintos aukštesnėje temperatūroje (750 °C, 2 val.), vidutinis porų skersmuo siekė 8,24 μm , o aukštatemperatūros beržo žievės bioanglies – 7,5 μm (3.12 c pav.). Iš 3.12 d paveikslą matyti, kad beržo žievės bioanglis 750 °C p temperatūroje pasižymėjo nevisa porų struktūra dėl aukštesnės temperatūros. Ant bioanglies paviršiaus matyti smulkios kietos dalelės, kurių susidarymą lėmė pelenų akumuliacija aukštoje temperatūroje. Bioanglies mikrostruktūra reikšmingai nepakito po temperatūros poveikio, tačiau didesnis skirtumas matyti tarp skirtingų bioanglies žaliavų porų formų. Matyti, kad pušies žievės bioanglis, paveikta skirtingų temperatūrų, pasižymėjo gerai išsivysčiusia porų struktūra su cilindrinėmis vamzdelių formos poromis. Beržo žievės bioanglies struktūra pasižymėjo ovalios formos poromis ir turėjo daug mikrodalelių su mikroporomis. Didėjant kaitinimo temperatūrai, galima stebėti labiau išsivysčiusios bioanglies struktūros tendenciją (Baltrėnas et al., 2015). Didesnis porų skaičius susidarė esant didesnei pirolizės temperatūrai visų bioanglies tipų atvejais, todėl galima teigti, kad morfologiniai pokyčiai, atsirandantys bioanglies tipuose, tam tikru lygiu vyksta formuojantis bioanglies reakcijoms (Liang et al., 2016). Pirolizės temperatūra turi reikšmingą įtaką bioanglies porų struktūrai. Tarp 200 ir 500 °C reikšmingas lakiosios medžiagos kiekio pašalinimas lemia atsivėrusių porų susidarymą. Cheminių jungčių terminis skaidymas ir kai kurių junginių tirpimas gali nutraukti chemines jungtis, todėl originalioje medžiagos struktūroje susidaro daugiau porų (Liang et al., 2016).

3.12 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies morfologiniai vaizdai: a) pušies žievės (450 °C); b) beržo žievės (450 °C); c) pušies žievės (750 °C); d) beržo žievės (750 °C), $n = 3$
Fig. 3.12. Morphological images of lignocellulosic biochar: a) pine bark (450°C); b) birch bark (450°C); c) pine bark (750°C); d) birch bark (750°C), $n = 3$

Kur kas didesniu SPP pasižymėjo 700 °C bioanglies tipai (3.1 lentelė). Pušies žievės bioanglies (750 °C) SPP didėjo 12,4 karto, lyginant su 450 °C bioanglimi, beržo žievės – 4,7, kanapių – 9,9 karto. Taip pat stebėtas bendrojo ir mikroporų tūrio didėjimas, kylant temperatūrai visų žaliavų atvejais (pušies žievės – 8,3 ir 200 kartų, beržo žievės – 22 ir 48 kartus, kanapių – 4,8 ir 9,5 karto). Didėjant temperatūrai porų skersmenys mažėjo visų žaliavų bioanglies atvejais.

3.1 lentelė. Pušies ir beržo žievės bei kanapių bioanglies N_2 adsorbcijos rezultatai
Table 3.1. N_2 adsorption results for pine bark, birch bark, and hemp biochar

Bioanglies tipas	BET savitasis paviršiaus plotas, m^2/g	Porų tūris, mm^3/g (bendrasis/mikroporų)	Porų dydis, nm
Pušies žievė (450 °C)	33,9	0,03/0,001	3,84
Pušies žievė (700 °C)	421	0,25/0,2	2,41
Beržo žievė (450 °C)	80,3	0,01/0,004	5,73

3.1 lentelės pabaiga

Bioanglies tipas	BET savitasis paviršiaus plotas, m ² /g	Porų tūris, mm ³ /g (bendrasis/mikroporų)	Porų dydis, nm
Beržo žievė (700 °C)	381	0,22/0,19	2,35
Kanapės (450 °C)	39,4	0,05/0,02	4,88
Kanapės (700 °C)	392	0,24/0,19	2,44

Taigi, esant didesnei temperatūrai (700 °C) ir laikui (2 val.) bioanglies savitasis paviršiaus plotas, bendrasis ir mikroporų tūris, porų išsivystymas, peleningumas, pH, C kiekis taip pat buvo didesni, o išeiga, N, O ir H kiekiai mažesni dėl pirolizės lakiųjų junginių išsiskyrimo. Bioanglies drėkumas taip pat buvo didesnis esant aukštesnei temperatūrai ir kaitinimo laikui. Taigi didesnę bioanglies drėkumą galima sieti su geriau išsivysčiusiomis jos struktūrinėmis savybėmis, kurias lemia aukštesnė temperatūra (>500 °C) ir ilgesnis kaitinimo laikas (>2 val.).

Tyrimų tikslas – įvertinti temperatūros poveikį bioanglies fizikinėms ir cheminėms savybėms, prognozuoti jos drėkumą bei vandens laikomąją gebą remiantis kitomis savybėmis. Bioanglies išeiga pavaizduota 3.13 paveiksle. Bioanglies išeiga mažėjo didėjant temperatūrai. Pušies žievė pasižymėjo didžiausia išeiga (52,6 %), lyginant su kitais žaliavų tipais. Kanapės pasižymėjo mažiausia išeiga (11,2 %). Bioanglies išeigos mažėjimas, didėjant temperatūrai, siejamas su pirmine termine biomasės degradacija (Rafiq et al., 2016).

3.13 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies (300–700 °C) išeiga (%), $n = 2$ Fig. 3.13. Yield (%) of lignocellulosic biochar (300–700°C), $n = 2$

Bioanglies peleningumas didėjo augant temperatūrai nuo 300 °C iki 700 °C: pušies žievės – nuo 3,22 % iki 5,57 %; beržo žievės – 2,16–6,89 %; pušies medienos – 0,58–3,99 %; beržo medienos – 0,82–2,77 %; kanapių – 2,95–32,1 % (3.14 pav.). Didžiausias peleningumas buvo kanapių bioanglies (32,1 %; K700-2). Progresyvus pelenų didėjimas augant temperatūrai siejamas su neorganinių junginių kiekio didėjimu bioanglyje (Zhao et al., 2017).

3.14 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies (300–700 °C) peleningumas (%), $n = 3$

Fig. 3.14. Ash content (%) of lignocellulosic biochar (300–700°C), $n = 3$

Bioanglies tipų pH didėjo augant temperatūrai (3.15 pav.). Pušies žievės bioanglies pH didėjo nuo 5,05 iki 8,32, beržo žievės – nuo 6,39 iki 8,69, pušies medienos – nuo 6,48 iki 8,22, beržo medienos – nuo 6,27 iki 9,06, kanapių – nuo 6,7 iki 8,41. Bioanglies tipų pH didėjimas augant temperatūrai siejamas su didesniu peleningumu bei Ca, K ir Mg druskų hidrolize (Nwajiaku et al., 2018).

3.15 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies (300–700 °C) pH, $n = 3$

Fig. 3.15. pH of lignocellulosic biochar (300–700°C), $n = 3$

Bioanglies elektrinis laidis didėjo augant temperatūrai nuo 300 °C iki 700 °C visų žaliavų atvejais, kuris pušies žievės atveju kito nuo 0,05 iki 0,36 mS/cm, beržo žievės – 0,05–0,36 mS/cm, pušies medienos – 0,06–0,3 mS/cm, beržo medienos – 0,04–0,37 mS/cm ir kanapių – 0,19–0,42 mS/cm (3.16 pav.). Nemedienos biomasė (kanapės) pasižymėjo nuo 3,8 iki 1,16 karto didesniu elektriniu laidžiu lyginant su medienos žaliavomis. Kanapių didžiausią elektrinį laidį galėjo lemti tirpių mineralų buvimas. Elektrinis laidis didėjo augant temperatūrai dėl lakiųjų junginių praradimo, o tai lemia santykinai didesnę druskų koncentraciją pelenų frakcijoje (Nwajiaku et al., 2018).

3.16 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies (300–700 °C) elektrinis laidis (mS/cm), $n = 3$
Fig. 3.16. Electrical conductivity (mS/cm) of lignocellulosic biochar (300–700°C), $n = 3$

Lignoceliuliozinės bioanglies elementiniai (C, H, N, O) kiekiai ir atominiai santykiai pateikti 3.2 lentelėje. Visų žaliavų atvejais matyti, kad, didėjant temperatūrai (300–700 °C), C kiekis taip pat didėjo, o H, O ir N kiekiai mažėjo. C kiekiai kito plačiame intervale ir jis geriausiai atsispindėjo naudojant pušies žievės bioanglį (47,5–85,7 %). Visų žaliavų atvejais O, H ir N koncentracijos mažėjo. Labiausiai sumažėjo pušies medienos bioanglies O kiekis (75 %). Beržo žievės ir pušies medienos bioanglies tipai pasižymėjo 100 % H kiekio sumažėjimu kylant temperatūrai. Visų žaliavų atveju pirolizės temperatūra lėmė visišką (100 %) N praradimą. Panašiai Conz et al. (2017) nustatė, kad medienos pjuvenų bioanglies tipuose C kiekis kito didžiausiam intervale (51–77 %) priklausomai nuo pirolizės temperatūros. C kiekio didėjimas siejamas su deguonies turinčių funkcinių grupių praradimu dėl dehidratacijos ir dekarboksilizacijos reakcijų. Kuo aromatingesnė susiformuoja struktūra, tuo atsparesnė mikrobiologinei degradacijai yra bioanglis.

3.2 lentelė. Bioanglies, pagamintos iš skirtingų žaliavų 300–700 °C temperatūrose, elementinė sudėtis bei atominiai santykiai, $n = 3$

Table 3.2. Elemental composition and atomic ratios of biochar produced from different feedstocks at 300–700°C temperatures, $n = 3$

Žaliavos tipas	Temperatūra, °C	Elementinė sudėtis, %				Atominiai santykiai	
		C	H	N	O	O/C	H/C
Pušies žievė	300	47,5	32,2	0,20	20,1	7,20	0,28
	350	71,1	13,5	0,20	14,4	2,27	0,15
	400	72,3	12,4	0,19	14,2	2,04	0,15
	450	77,5	8,43	0,19	13,8	1,27	0,13
	500	79,9	7,29	0,15	12,7	1,09	0,12
	550	81,8	7,24	0,14	10,4	1,06	0,10
	600	83,4	6,23	0,04	9,08	0,89	0,08
	650	84,9	5,98	–	7,56	0,84	0,07
	700	85,7	3,28	–	5,49	0,46	0,05
Beržo žievė	300	71,3	12,9	0,84	14,9	1,94	0,14
	350	73,8	11,6	0,36	14,2	1,72	0,13
	400	80,2	8,57	0,29	10,9	1,23	0,10
	450	82,7	7,05	0,27	9,97	1,01	0,09
	500	85,7	5,79	0,18	8,32	0,80	0,07
	550	87,8	3,96	0,09	8,12	0,53	0,07
	600	90,7	2,19	–	7,12	0,29	0,06
	650	91,8	0,48	–	5,89	0,06	0,05
	700	92,3	0,00	–	5,14	0,00	0,04
Pušies mediena	300	71,7	13,3	0,29	14,7	0,14	2,07
	350	76,47	11,4	0,27	11,8	0,11	1,69
	400	82,3	7,04	0,22	10,4	0,09	1,02
	450	84,3	5,93	0,03	9,70	0,09	0,84
	500	84,8	5,67	0,02	8,52	0,08	0,80
	550	85,8	3,75	–	8,07	0,07	0,52
	600	89,6	2,81	–	7,60	0,06	0,37

3.2 lentelės pabaiga

Žaliavos tipas	Temperatūra, °C	Elementinė sudėtis, %				Atominiai santykiai	
		C	H	N	O	C	H
Pušies mediena	650	90,4	0,46	—	7,43	0,06	0,06
	700	91,7	0,00	—	3,68	0,03	0,00
Beržo mediena	300	71,9	14,2	0,13	13,8	0,13	2,14
	350	76,6	12,1	0,08	11,2	0,11	1,82
	400	79,3	9,59	0,07	11,1	0,10	1,41
	450	82,5	8,09	0,03	9,35	0,08	1,16
	500	83,7	6,92	0,01	8,96	0,08	0,99
	550	85,8	5,70	—	8,53	0,07	0,79
	600	86,3	5,00	—	8,04	0,07	0,69
	650	90,3	4,46	—	5,20	0,04	0,58
	700	91,3	3,72	—	4,79	0,04	0,49
Kanaipės	300	70,6	15,2	0,52	13,7	0,14	2,40
	350	73,7	12,9	0,21	13,1	0,12	1,96
	400	79,7	10,6	0,21	9,47	0,09	1,53
	450	82,9	7,77	0,19	8,09	0,07	1,12
	500	84,9	7,61	0,18	7,29	0,06	1,05
	550	86,7	6,55	0,12	6,64	0,06	0,89
	600	88,3	5,20	—	6,50	0,06	0,70
	650	89,2	4,29	—	6,49	0,05	0,57
	700	91,9	1,44	—	4,93	0,04	0,19

Bioanglies atominiai O/C ir H/C santykiai pateikti Van Krevelen diagramoje, kurie rodo aiškius skirtumus tarp skirtingų temperatūrų bioanglies (3.17 pav.). Kuo jie mažesni, tuo didesni O ir H paradimai kaitinimo metu. Visų žaliavų bioanglies tipai pasižymėjo dideliais procentiniais O/C ir H/C santykių sumažėjimais kylant temperatūrai nuo 300 iki 700 °C. Procentinis O/C santykių mažėjimas rikiuojasi tokia tvarka: pušies žievė (84,9 %) > pušies mediena (80,5 %) > beržo žievė (73,4 %) > kanaipės (73,3 %) > beržo mediena (71,4 %). Procentinis H/C santykių mažėjimas rikiuojasi tokia tvarka: beržo žievė (100 %)

> pušies mediena (100 %) > pušies žievė (94,4 %) > kanapės (92,7 %) > beržo mediena (79,4 %). Polines funkcines grupes parodo aukštesni O/C santykiai, t. y. didelis O/C santykis rodo žemą bioanglies karbonizacijos laipsnį ir mažesnę stabilumą degradacijai dirvožemyje, bet didesnę reaktinę. H/C santykis turėtų būti mažesnis nei 0,6, o O/C santykis mažesnis nei 0,4 bioanglies atveju (EBC, 2012). Visi tirti bioanglies tipai turėjo O/C santykį, mažesnę nei 0,4 ir aukštatemperatūriai (550–700 °C) bioanglies tipai turėjo H/C santykį, mažesnę nei 0,6. Zhang et al. (2019) tyrime mažėjantys pušies spyglių bioanglies H/C ir O/C santykiai siejosi su didesniu aromatingumu ir mažesniu polingumu.

3.17 pav. O/C ir H/C santykiai Van Krevelen diagramoje
Fig. 3.17. O/C and H/C ratios in Van Krevelen diagram

Remiantis FTIR rezultatais, visų žaliavų bioanglies tipai pasižymėjo aminų funkcinėmis grupėmis (3300–3500 cm^{-1}), alkanų (C–H) (2850–3000 cm^{-1}), rūgštinėmis (1680–1700 cm^{-1} ; 1700–1730 cm^{-1} ; 1715–1740 cm^{-1}), aromatinėmis C=C (1400–1600 cm^{-1} ; 1550–1640 cm^{-1}), anhidridinėmis (1150–1350 cm^{-1}) ir aromatinėmis C–H (880–900 cm^{-1} ; 790–840 cm^{-1} ; 750–810 cm^{-1}) (3.18 pav.). Alkoholinių O–H funkcinų grupių (3500–3700 cm^{-1}) turėjo visi bioanglies tipai, išskyrus beržo žievės. Azoto funkcinų grupių (1300–1390 cm^{-1}) turėjo tik beržo žievės bioanglis, alkoksinių funkcinų grupių (1000–1260 cm^{-1}) – tik pušies žievės, o alkinų C–H funkcinų grupių (620 cm^{-1}) – tik kanapių. 300 °C bioanglies tipai turėjo nedidelę absorbcijos piką ties 2850 cm^{-1} , tai rodo alifatinės funkcines grupes. Mažas žematemperatūrių (<500 °C) bioanglies tipų drėkumas siejamas su alifatinėmis funkcinėmis grupėmis, kurios garuoja tik aukštosiose temperatūrose. Yuan et al. (2019) parodė, kad žemose temperatūrose dominavo organinės ir neorganinės funkcinės grupės, kaip kad –OH, C=O, C=C ir C–O, o temperatūrai didėjant organinių funkcinų grupių mažėjo.

3.18 pav. Bioanglies Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrai: a) pušies žievės; b) beržo žievės; c) pušies medienos; d) beržo medienos; e) kanapių, $n = 2$

Fig. 3.18. Fourier-transform infrared spectra of biochar: a) pine bark; b) birch bark; c) pine wood; d) birch wood; e) hemp, $n = 2$

Visų bioanglies tipų vandens laikomoji geba (VSG) didėjo augant temperatūrai: pušies žievės – nuo 1,1 iki 3,1 karto, beržo žievės – nuo 0,9 iki 2,1 karto, pušies medienos – nuo 1,5 iki 3,9 karto, beržo medienos – nuo 1,3 iki 2,2 karto ir kanapių – nuo 1,9 iki 9,1 karto (3.19 pav.). Lyginant medienos ir žievės bioanglies tipus, VSG buvo didesnė pušies medienos atveju nei žievės. VSG arba medžiagos geba sulaikyti vandenį priklauso nuo poringumo ir porų tarpusavio susijungimo. Dėl to aukštatemperatūroje bioanglis gali sulaikyti daugiau vandens savo poringoje struktūroje. Žematemperatūriai bioanglies tipai gali būti mažiau prieinami vandeniui dėl mažesnio poringumo, porų tarpusavio susijungimo ir dervų, užkemšančių bioanglies poras (Weber, Quicker, 2018).

3.19 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies (300–700 °C) vandens laikomoji geba (kartai, lyginant prisotintos ir neprisotintos bioanglies svorį), $n = 3$

Fig. 3.19. Water holding capacity (by times, compared weight of saturated and unsaturated biochar) of lignocellulosic biochar (300–700°C), $n = 3$

Bioanglies tipų drėkumas didėjo kylant temperatūrai (3.20 pav.). Beržo ir pušies žievės bioanglies tipai buvo hidrofobiškiausi, nes jų hidrofobiškumas išsilaikė iki 550 °C. Temperatūrai toliau kylant iki 700 °C, jų hidrofobiškumas visiškai išnyko. Tai būtų galima aiškinti didesniu žievės lignino kiekiu ir porų užsikimšimo dervomis efektu, nes alifatiniai junginiai, sudarantys dervas, garuoja tik aukštesiose temperatūrose. Beržo medienos bioanglis visose temperatūrose išlaikė nežymų hidrofobiškumą (VLSL = 2,47–2,33 s). Panašiai dideliu drėkumu pasižymėjo kanapių ir pušies medienos bioanglies tipai, kurie jau nuo 350 °C prarado savo pradinį hidrofobiškumą (VLSL – 8340–14,1 s kanapių atveju ir 2945–3,53 s – pušies medienos). Bioanglies savybių pokyčiai, įtraukiant drėkumą, stipriai siejasi su biochemine žaliavos sudėtimi. Remiantis Vigouroux

(2001) tyrimu, mediena pasižymi šiomis komponentų koncentracijomis: celiuliozės turi 40–45 %, lignino 25–35 % minkštojoje medienoje ir 17–25 % – kietojoje, 20 % hemiceliuliozės – minkštojoje ir 15–35 % – kietojoje. Žievėje šis komponentų išsidėstymas yra atvirkštinis: daugiausia randama lignino (43,8 %), mažiau hemiceliuliozės (29,8 %) ir mažiausiai celiuliozės (24,8 %).

3.20 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies (300–700 °C) drėkumas (s), $n = 3$

Fig. 3.20. Wettability (s) of lignocellulosic biochar (300–700 °C), $n = 3$

Kinney et al. (2012) tyrime bioanglies tipai iš kukurūzų kotų, magnolijos lapų ir obelių medienos buvo hidrofobiški (300–400 °C), tačiau tapo hidrofiliški 500–600 °C temperatūroje. Drėkumo pokyčių priklausomai nuo temperatūros intervalai nėra universalūs, nes Smetanova et al. (2013) nustatė, kad medienos ir žievės bioanglis (500–600 °C) išlaiko savo hidrofobiškumą. Panašiai šiame tyrime žievių bioanglies hidrofobiškumas buvo prarastas tik esant 600 °C.

Bioanglies tipų paviršiaus ploto, porų tūrių (bendrasis ir mikroporų) bei porų dydžio rezultatai pateikti 3.3 lentelėje. Ryšys tarp žaliavų SPP ir temperatūros buvo teigiamas, kaip kad nustatė ir kiti autoriai (Pituello et al., 2014). Visų žaliavų atvejais nuo 500 °C pastebimas staigus paviršiaus ploto padidėjimas, kuris buvo 191 kartą (pušies žievės), 38 kartus (pušies medienos), 1,1 karto (beržo medienos) ir 155 kartus (kanapių) didesnis, lyginant su 400 °C. Beveik visų žaliavų atvejais (išskyrus beržo medieną), didžiausias SPP pasiekiamas esant 700 °C. Didžiausiu SPP pasižymėjo pušies žievės bioanglis (700 °C; 421 m²/g). Bendrasis porų tūris didėjo beveik visų žaliavų atvejais (išskyrus beržo žievės) iki 600 °C. Matomas staigus 19 ir 2 kartų bendrojo porų tūrio padidėjimas nuo 500 °C iki 600 °C atitinkamai pušies žievės ir beržo žievės atvejais. Medienos ir kanapių atvejais bendrasis porų tūris didėja esant 400–500 °C.

3.3 lentelė. Lignoceliuliozinės bioanglies (300–700 °C) savitasis paviršiaus plotas, bendrasis ir mikroporų tūris ir porų dydis, ND – nėra duomenų

Table 3.3. Specific surface area, total and micropore volume, pore size of lignocellulosic biochar (300–700°C), ND – no data

Žaliavos tipas	Pirolizės temperatūra, °C	Savitasis paviršiaus plotas, m ² /g	Bendrasis tūris, cm ³ /g	Mikroporų tūris, cm ³ /g	Vidutinis porų dydis, nm
Pušies žievė	300	ND	ND	ND	ND
	400	1,67	0,009	0,001	2,42
	500	319	0,18	0,18	1,23
	600	383	0,22	0,19	1,23
	700	421	0,25	0,21	1,23
Beržo žievė	300	0,47	0,003	$2,55 \cdot 10^{-8}$	3,17
	500	111	0,09	0,06	1,93
	600	329	0,19	0,18	1,18
	700	381	0,22	0,19	1,18
Pušies mediena	300	4,81	0,003	$4,03 \cdot 10^{-11}$	6,23
	400	8,93	0,01	0,004	1,93
	500	337	0,19	0,21	1,29
	600	360	0,2	0,18	1,18
	700	380,36	0,19	0,08	ND
Beržo mediena	300	2,43	0,003	$4,03 \cdot 10^{-12}$	3,32
	400	21,9	0,02	0,01	1,85
	500	304	0,18	0,19	1,41
	600	345	0,19	0,18	1,18
	700	291	0,16	0,12	ND
Kanaipės	300	6,99	0,007	$2,22 \cdot 10^{-12}$	4,54
	400	2,15	0,03	$6,07 \cdot 10^{-8}$	1,85
	500	334	0,19	0,18	1,23
	600	391	0,26	0,19	1,29
	700	392	0,24	0,19	1,13

Pituello et al. (2014) nustatė, kad porų tūriai taip pat didėjo visų žaliavų atvejais priklausomai nuo temperatūros, kuris buvo ryškiausias fermentuotų ir vynuogių atliekų bioanglies (450–550 °C) atveju ir didėjo atitinkamai 4 ir 9 kartus. Zhao et al. (2017) nustatė, kad obelų medienos bioanglies (500 °C) poringumas padidėjo dėl lignino suskaidymo bei greito H₂ ir CH₄ išlaisvinimo. Tai lėmė staigų paviršiaus ploto ir porų tūrio padidėjimą. Toliau iki 600 °C padidėjusi temperatūra lėmė dramatišką SPP ir bendrojo porų tūrio padidėjimą (atitinkamai nuo 37,2 iki 109 m²/g ir nuo 12,4 iki 58,5 cm³/g).

Tam, kad būtų galima atskleisti ryšį tarp bioanglies VSG bei kitų jos fizikinių ir cheminių savybių (C, H, O kiekių, pH, elektrinio laidžio, peleningumo, bendrojo porų tūrio, mikroporų tūrio ir porų dydžio) bei kitu atveju, jos drėkumo bei kitų fizikinių ir cheminių savybių (C, H, O kiekių, pH, elektrinio laidžio, peleningumo, bendrojo porų tūrio, mikroporų tūrio, porų dydžio, –OH ir C–O funkcinų grupių intensyvumo), buvo gautos vienanarės lygtys, naudojantis daugialype regresine analize. Gautos lygtys bioanglies vandens laikomosios gebos (3.1 lygtis) ir drėkumo (3.2 lygtis) prognozei:

$$Y = 1,508 + (0,27 \times P); \quad (3.1)$$

$$\text{Log}(Y) = 0,796 - (2,13 \times \text{Log}(VPD)), \quad (3.2)$$

čia P – bioanglies peleningumas, %; VPD – bioanglies vidutinis porų dydis, nm.

3.4 lentelė. Daugialypės regresinės analizės rezultatai naudojant bioanglį ($n = 14$)

Table 3.4. Results of multiple regression analysis for biochar ($n = 14$)

Priklausomasis kintamasis	Nepriklausomasis kintamasis	R^2	F	p
Vandens laikomoji geba	Peleningumas	0,77	22,9	0,001
Drėkumas	Vidutinis porų dydis	0,54	8,16	0,024

Bioanglies VSG (k.) gali būti prognozuojama remiantis jos peleningumu. Buvo gautos panašios bioanglies tipų VSG vertės, apskaičiuotos realiomis, remiantis 3.1 lygtimi (3.21 pav.). Tiksliausiai buvo prognozuotos ≥ 500 °C bioanglies tipų VSG, kur skirtumas tarp realių ir apskaičiuotų verčių siekė, pavyzdžiui, 0,18 karto kanapių bioanglies (600 °C) atveju. Determinacijos koeficientas R^2 (0,77) ir mažesnė nei 0,05 p vertė (0,001) reiškia, kad modelis yra tinkamas, nes jis paaiškina 77 % priklausomojo kintamojo sklaidos apie jo vidurkį (3.5 lentelė). Koreliacijos koeficientas šio modelio atveju siekė 0,87 (3.5 lentelė). Remiantis kitu tyrimu (Gondim et al., 2018), bioanglies VSG taip pat gali būti

siejama su porų dydžiu. Mažesnis makroporų ir didesnis mikroporų kiekis gali būti siejamas su didesne medienos (*caatinga*) bioanglies VSG. Bioanglies VSG ryšį su peleningumu galima aiškinti tuo, bioanglis, pagaminta iš daugiau pelenų turinčių žaliavų (žievės), paprastai turi mažesnę SPP, nei gaminta iš mažiau pelenų turinčių žaliavų (medienos), nes pelenai blokuoja porų ertmes. Dėl to medienos bioanglies tipai pasižymi didesne VSG, lyginant su žievės.

3.21 pav. Ryšys tarp eksperimentiniu būdu įvertintų ir prognozuojamų bioanglies vandens laikomosios gebos verčių (kartais), $n = 14$

Fig. 3.21. Relationship between experimentally estimated and predicted values of the biochar water holding capacity (by times), $n = 14$

3.5 lentelė. Regresinės analizės statistiniai parametrai ($n = 14$)

Table 3.5. Statistical parameters of regression analysis ($n = 14$)

Priklausomasis kintamasis	Nepriklausomieji kintamieji	p vertė	Koreliacijos koeficientas R
Vandens laikomoji geba	Peleningumas	0,001	0,87
	C	0,28	0,33
	O	0,19	-0,39
	H	0,69	-0,12
	pH	0,35	0,28
	Elektrinis laidis	0,06	0,54
	Bendrasis tūris	0,27	0,33
	Mikroporų tūris	0,29	0,31
	Porų dydis	0,16	-0,41

Bioanglies drėkumas s gali būti prognozuojamas remiantis jos vidutiniu porų dydžiu (VPD). Buvo gautos panašios logaritminio drėkumo vertės, apskaičiuotos realiomis, remiantis 2 lygtimi (3.22 pav.). Tiksliausiai buvo prognozuotas ≥ 500 °C bioanglies tipų drėkumas, kai skirtumas tarp realios ir apskaičiuotos verčių siekė 0,01 s pušies žievės bioanglies (500 °C) atveju. Didesnis nei vidutinis determinacijos koeficientas R^2 (0,54) ir maža p reikšmė (0,024) reiškia, kad modelis yra tinkamas, nes jis paaiškina 54 % priklausomojo kintamojo sklaidos apie jo vidurkį (3.4 lentelė). Koreliacijos koeficientas šio modelio atveju siekė 0,73 (3.6 lentelė). Bioanglies drėkumas ir porų dydis siejasi tuo, kad mažėjantys porų dydžiai, didėjant temperatūrai, didina fizinę vandens adsorbciją. Kitu tyrimu (Zhang, You, 2013) įvertinta, kad bioanglies vandens absorbcijos greitis buvo veikiamas tiek bendrojo porų tūrio, tiek vidutinio porų skersmens.

3.22 pav. Ryšys tarp eksperimentiniu būdu įvertintų ir prognozuojamų bioanglies drėkumo verčių s , $n = 14$

Fig. 3.22. Relationship between experimentally estimated and predicted values of biochar wettability s , $n = 14$

3.6 lentelė. Regresinės analizės statistiniai parametrai ($n = 14$)

Table 3.6. Statistical parameters of regression analysis ($n = 14$)

Priklausomasis kintamasis	Nepriklausomieji kintamieji	p vertė	Koreliacijos koeficientas R
Bioanglies drėkumas	Porų dydis	0,02	0,73
	C	0,35	−0,42
	O	0,18	0,52
	H	0,23	0,48
	Peleningumas	0,79	−0,11

3.6 lentelės pabaiga

Priklausomasis kintamasis	Nepriklausomieji kintamieji	<i>p</i> vertė	Koreliacijos koeficientas <i>R</i>
	pH	0,94	0,03
	Elektrinis laidis	0,44	–0,32
	Bendras porų tūris	0,66	–0,19
	Mikroporų tūris	0,62	0,21
	–OH grupės intensyvumas	0,46	–0,31
	C–O grupės intensyvumas	0,51	–0,28

Bioanglies VSG ir drėkumo rezultatai buvo statistiškai validuoti. VSG atveju stipri koreliacija grindžiama keletu kitų testų: RMSE (0,79), MAPE (30,6 %), MSE (0,63) ir MAD (0,64) (3.7 lentelė). Bioanglies drėkumo atveju vidutinė koreliacija buvo grindžiama tais pačiais parametrais: RMSE (0,13), MAPE (28,4 %), MSE (0,02) ir MAD (0,1). Mažesnės visų parametrų vertės paprastai rodo geresnę duomenų atitiktį modeliui. Remiantis MAPE, abu modeliai gali būti laikomi kaip priimtini, nes jų vertės yra tarp 20 ir 50 (Saletnik et al., 2019). Kai RMSE vertė yra mažesnė, tuomet modelis pasižymi geresne prognozavimo geba ir geresniu simuliaciniu atlikimu (Woschnagg, Cipan, 2004).

3.7 lentelė. Statistiniai parametrai, naudoti eksperimentinėms ir prognozuojamoms bioanglies vandens laikomosios gebos ir drėkumo vertėms palyginti

Table 3.7. Statistical parameters used to compare experimental and predicted values of biochar water holding capacity and wettability

Statistinis parametras	Bioanglies vandens laikomoji geba, $n = 14$	Bioanglies drėkumas, $n = 14$
Vidutinis absoliutusias nuokrypis (MAD)	0,64	0,1
Vidutinė kvadratinė paklaida (MSE)	0,63	0,02
Šaknis iš vidutinės kvadratinės paklaidos (RMSE)	0,79	0,13
Vidutinė procentinė absoliučioji paklaida (MAPE), %	30,6	28,4

Remiantis RMSE kriterijumi, drėkumo modelis yra geresnis nei vandens laikomosios gebos. Remiantis analizių būdu įvertintomis bioanglies savybėmis, buvo gauti du regresiniai modeliai. Lygtys buvo validuotos gautais duomenimis

ir prognozuojamos hidrofizikinių savybių vertės buvo panašios lyginant su eksperimentiniais duomenimis, o tai rodo šių modelių universalumą bioanglies drėkumo ir VSG prognozei. Regresinių modelių vystymo tikslas – tiksliai prognozuoti skirtingų bioanglies tipų drėkumą ir VSG, naudojantis analitiniais duomenimis, taip išsaugant kaštus ir laiką eksperimentams.

Taigi, nepriklausomai nuo temperatūros, pušies medienos bioanglies peleningumas (0,58–3,99 %) ir elektrinis laidis (0,1–0,3 mS/cm, 400–700 °C) yra mažiausias. Tarp visų žaliavų (išskyrus kanapes), pušies mediena pasižymėjo didesne VSG (1,48–3,97 kartai) ir yra viena iš dviejų žaliavų (kartu su beržo žievės), turinti didžiausią bendrą anglies kiekį (71,7–91,7 %), dėl to gali išvystyti aromatingesnę ir poringesnę struktūrą, reikalingą mikroorganizmams. Matyti, kad pušies medienos bioanglis, nepriklausomai nuo temperatūros, pasižymėjo mažesniais H/C atominiais santykiais (0,06–2,21), kurie siejasi su didesniu jos aromatingumu ir kondensacijos laipsniu. Taip pat pušies medienos bioanglis beveik visame nagrinėtame temperatūros intervale (išskyrus 300 °C), remiantis vandens lašelio skverbimosi laiko testu (VLSL), pasižymėjo hidrofiliskumu (VLSL = 1,6–12 s), kuris yra svarbus lakiųjų organinių junginių šalinimo efektyvumui biofiltracijoje. Vertinant visas žaliavas, pušies medienos bioanglis pasižymėjo savybėmis, palankiomis biofiltracijai, t. y. turėjo mažą pelenų kiekį ir elektrinį laidį, didesnę anglies kiekį, vandens laikomąją gebą. Taip pat pušies medienos bioanglis nepriklausomai nuo temperatūros pasižymėjo absorbcijos pikais ties 3448 cm⁻¹, 1718 cm⁻¹, 1578 cm⁻¹, 1447 cm⁻¹ bangos skaičiais, kurie rodo hidroksilinių, karboksilinių C=O ir aromatinių C=C funkcinių grupių buvimą jos struktūroje. Būtent hidroksilinės ir karboksilinės funkcinės grupės didina bioanglies hidrofiliskumą ir teršalų adsorbciją. Nustatyta, kad bioanglies VSG (77 % variacijos) gali būti prognozuojama remiantis jos peleningumu, o drėkumas (54 % variacijos) – vidutiniu porų dydžiu. Daugiau pelenų turinčios žaliavos (žievės) bioanglies paviršiaus plotas yra paprastai mažesnis, lyginant su mažesnio peleningumo žaliavomis (mediena). Mažėjantys porų dydžiai, didėjant pirolizės temperatūrai, didina fizinę vandens adsorbciją.

3.3. Bioanglies drėkumas, įvertintas vandens lašelio skverbimosi laiko testu, etanolio lašelio molingumo testu ir kontakto laipsnio analize

Nežiūrint tai, kad bioanglies drėkumas turi didelę reikšmę jos vandens laikomajai gebai bei pritaikymui aplinkosaugos technologijose, ši savybė vis dar nėra reguliariai tiriama. Tyrimo tikslas – įvertinti skirtingų pirolizės sąlygų ir žaliavos

bioanglies drėkumą, remiantis prieinamais metodais, ir nustatyti tinkamiausią naudojant bioanglį.

Beveik visų tirtų bioanglies tipų (išskyrus kanapes) drėkumas buvo didesnis (atitinkamai kontakto laipsnis mažėjo) esant aukštesnei temperatūrai (700°C) ir ilgesniam (2 val.) kaitinimo laikui (3.23 pav.). Pilka punktyrinė linija žymi 90° ribą, kuri skiria hidrofiliską (<90°) ir hidrofobišką (>90°) bioanglį. Didžiausiu hidrofobiškumu pasižymėjo beržo žievės bioanglis (BŽ450-1; 107°), didžiausiu hidrofiliskumu – kanapių (K450-1; 65°). Remiantis įvertintais kontakto laipsniais, visus pušies medienos ir kanapių bioanglies tipus galima vadinti hidrofiliskais (< 90°). 450 °C pušies žievės (PŽ450-1; PŽ450-2), beržo žievės (BŽ450-1) ir beržo medienos (BM450-1) bioanglies tipai pagal nustatytus kontakto laipsnius (atitinkamai 101°, 99°, 107° ir 102°) buvo hidrofobiniai.

3.23 pav. Bioanglies tipų kontakto laipsniai tarp kietosios medžiagos paviršiaus ir vandens lašelio ($n = 5$)

Fig. 3.23. Contact angles of biochar types between solid surface and water droplet ($n = 5$)

Panašiai Dieguez-Alonso et al. (2018) nustatė, kad medienos bioanglis pasižymėjo kontakto laipsniu, artimu 90°, o kukurūzų raugo bioanglis pasižymėjo šiek tiek mažesniais kontakto laipsniais. Nors teoriškai hidrofobiškumas laikomas tuomet, kai kontakto laipsnis yra >90°, įvertintos vertės, artimos 90°, šiame tyrime rodo didelį potencialų hidrofobiškumą. Kiti tyrėjai (Jeffery et al., 2015) taip pat nustatė panašią bioanglies kontakto laipsnio mažėjimo tendenciją augant temperatūrai: 400 °C žolinės biomasės bioanglies kontakto laipsnis siekė 118°, o 600 °C atveju – 101°. Kadangi kontakto laipsniai siekė daugiau nei 90°, abu bioanglies tipai buvo klasifikuojami kaip hidrofobiniai.

Nustatant kontakto laipsnius, vandens lašelių formos ant bioanglies paviršiaus kito nuo elipsinės iki sferinės (atitinkamai BŽ700-1 ir PŽ450-1) (3.24 pav.). Pušies žievės kontakto laipsniai kito nuo 74° iki 101° (atitinkamai PŽ700-2 ir PŽ450-1), beržo žievės – nuo 69° iki 107° (atitinkamai BŽ700-2 ir BŽ450-1), pušies medienos – nuo 75° iki 87° (atitinkamai PM700-2 ir PM450-1), beržo medienos – nuo 76° iki 102° (atitinkamai BM700-2 ir BM450-1) ir kanapių – nuo 65° iki 84° (atitinkamai K450-2 ir K450-1).

3.24 pav. Vandens lašeliai ant skirtingų bioanglies tipų paviršių (autorės paveikslas)
Fig. 3.24. Water droplets on the surfaces of different biochar types (author's figure)

Visų žaliavų 450 °C bioanglies tipai (išskyrus PM450-2 bei beržo medienos ir kanapių bioanglies tipus) pasižymėjo dideliu hidrofobiškumu (600–3600 s – bioanglis labai hidrofobiška). Remiantis VLSL, hidrofobiškiausia buvo beržo žievės bioanglis (BŽ450-1) – jos VLSL siekė 1904 s. Visi kiti 450 °C bioanglies tipai pasižymėjo nežymiu hidrofobiškumu (VLSL nuo 1 iki 60 s). Hidrofiliskumas būdingas keturiems 700 °C bioanglies tipams: beržo žievės

(BŽ700-1, 1,33 s), pušies medienos (PM700-1, 1 s) ir kanapių (K700-1, K700-2, 1 s). Visi kiti 700 °C bioanglies tipai buvo nežymiai hidrofobiški (VLSSL nuo 1 iki 4 s) (3.25 pav.). Gauti VLSSL testo rezultatai patvirtina mintį, kad didėjant pirolizės temperatūrai bioanglies drėkumas didėja (Zornoza et al., 2016).

3.25 pav. Bioanglies tipų vandens lašelio skverbimosi laikas ($n = 3$)

Fig. 3.25. Water droplet penetration time of biochar types ($n = 3$)

Kaip ir kontakto laipsniu, taip ir VLSSL testu buvo įvertinta, kad didėjant temperatūrai bioanglies drėkumas didėjo. Ši tendencija ypač matoma žievių bioanglies atvejais ir abiem kaitinimo laikams. Pušies žievės bioanglies, kaitinant 1 val., drėkumas kito nuo labai hidrofobiško (PŽ450-1, 1333 s) iki nežymiai hidrofobiško (PŽ700-1, 2,33 s). Ta pati drėkumo tendencija buvo ir esant 2 val. kaitinimo laikui (PŽ450-2, 1465 s; PŽ700-2, 4 s). Beržo žievės bioanglies atveju drėkumas kito nuo labai hidrofobiško iki nežymiai hidrofobiško (BŽ450-1, 1904 s ir BŽ700-1, 1,33 s; BŽ450-2, 1351 s ir BŽ700-2, 4 s). Panašią drėkumo tendenciją priklausomai nuo temperatūros gavo ir Zornoza et al. (2016), kai 300 °C medvilnės atliekų bioanglis buvo suklasifikuota kaip labai hidrofobinė (>3600 s). Visų bioanglies tipų hidrofobiškumas visiškai išnyko perkopus 500 °C temperatūrą.

Remiantis ELM testo rezultatais, visų žaliavų bioanglies tipai pasižymėjo hidrofiliškumu (ELM indeksas lygus nuo 0 iki 2). Žievių bioanglies tipai (450-1 ir 450-2) pasižymėjo nežymiu hidrofiliškumu (ELM = 2), o pušies medienos (PM450-1 ir PM450-2), beržo medienos (BM450-1 ir BM450-2) ir kanapių bioanglies tipai (K450-1) buvo hidrofiliški (ELM = 1). Visų žaliavų 700 °C

temperatūroje bioanglies tipai pasižymėjo hidrofiliškumu (ELM = 0) (3.8 lentelė).

3.8 lentelė. Bioanglies tipų drėkumo indeksas, įvertintas ELM testu

Table 3.8. Wettability index of biochar types as assessed by the MED test

Pirolizės sąlygos	Bioanglies žaliavos				
	Pušies žievė	Beržo žievė	Pušies mediena	Beržo mediena	Kanapės
450°C, 1 val.	2	2	1	1	1
450°C, 2 val.	2	2	1	1	0
700°C, 1 val.	0	0	0	0	0
700°C, 2 val.	0	0	0	0	0

Kinney et al. (2012) ELM tyrimo rezultatais nustatyta, kad bioanglies hidrofobiškumas mažėjo didėjant temperatūrai, tačiau VLSSL testu tokia tendencija nebuvo nustatyta. Bioanglies drėkumas varijavo nuo ypač hidrofobinio (ELM = 30; PŽ350) iki hidrofilinio (ELM = 0,1; PM600). Tarp visų žaliavų 350 °C pušies žievės ir tuopos medienos bioanglies tipai buvo ypač hidrofobiniai, lyginant su pušies medienos bioanglimi, o tai rodo su žaliava susijusius cheminius ir fizikinius skirtumus. Šiame tyrime taip pat gauta tendencija, kad žematemperatūre (450 °C) pušies žievės bioanglis buvo mažiau drėki (ELM = 2) nei medienos bioanglis (ELM = 1).

Pirsono koreliacija tarp bioanglies drėkumo, įvertinto skirtingais metodais, parodė stipriai teigiamą linijinį ryšį tarp VLSSL ir ELM bei tarp ELM ir kontakto laipsnio visų tirtų bioanglies tipų atvejais (3.9 lentelė). Juoda spalva žymi labai stiprų teigiamą arba neigiamą dviejų kintamųjų ryšį ($r \geq 0,7$ arba $r \leq -0,7$), tamsiai pilka spalva – stiprų teigiamą arba neigiamą ryšį ($0,4 \leq r \leq 0,69$ arba $-0,4 \leq r \leq -0,69$), o šviesiai pilka – kad nėra jokio ryšio tarp kintamųjų ($r = 0$) (3.7 lentelė). Koreliacija tarp VLSSL ir kontakto laipsnio buvo labai stipriai arba stipriai teigiama beveik visų bioanglies tipų atvejais (išskyrus beržo medienos, $r = 0,09$). Koreliacijos koeficientų rezultatai rodo, kad visi trys minėti drėkumo įvertinimo metodai yra tinkami bioanglies drėkumui įvertinti ir rodo panašią bioanglies drėkumo tendenciją. Kitu tyrimu (Suliman et al., 2017) nustatyta, kad bioanglies drėkumas didėjo augant temperatūrai ir šią tendenciją parodė ELM testas, bet ne VLSSL.

Praktiniu požiūriu nors didžiausią drėkumo variaciją gali parodyti ELM testas, suteikdamas 8 skirtingas kategorijas priklausomai nuo drėkumo stiprio, šio tyrimo rezultatai to neparodė, nes visi tipai įgavo hidrofiliškumo arba nežymaus hidrofobiškumo kategoriją.

3.9 lentelė. Pirsono koreliacijos koeficientai r tarp skirtingų bioanglies drėkumo parametrų, nustatytų skirtingais metodais ($n = 12$)

Table 3.9. Pearson correlation coefficients (r) between different parameters of biochar wettability determined by different methods ($n = 12$)

Koreliuojami parametrai	Žaliavos tipas				
	Pušies žievė	Beržo žievė	Pušies mediena	Beržo mediena	Kanapės
VLSL / ELM	0,96	0,97	0,52	0,56	0,95
VLSL / KL	0,97	0,84	0,65	0,09	0,73
ELM / KL	0,99	0,72	0,94	0,81	0,87

Kontakto laipsnis gali suteikti dvi kategorijas priklausomai nuo to, ar jis tarp medžiagos paviršiaus ir vandens lašelio viršija 90° , ar ne, todėl šiuo atveju visi bioanglies tipai įgavo dvi drėkumo kategorijas – hidrofiliską arba hidrofobišką. Vertinant VLSL rezultatus, visi bioanglies tipai pasižymėjo didžiausia drėkumo įvairove – nuo hidrofiliskos iki labai hidrofobiškos. Tai leidžia vertinti VLSL testą kaip tinkamiausią naudojant bioanglį. Kartu tai yra paprastas ir specialios įrangos nereikalaujantis testas. Vienintelis šio testo trūkumas – ilgai trunkantis procesas ir fizikinės reikšmės nebuvimas drėkumo teorijoje, lyginant su kontakto laipsniu, kuris gali būti naudojamas kietosios medžiagos energinei vertei apskaičiuoti.

VLSL atsakas į kontakto laipsnio pokyčius $64,8\text{--}102^\circ$ intervale buvo labai nežymus tarp visų kanapių ir beržo medienos bioanglies tipų ir pušies medienos bioanglies (išskyrus PM450-1) (3.26 pav.). Aukštatemperatūrių kanapių ir pušies medienos bioanglies tipų hidrofiliskumas siejamas su mažesniu kontakto laipsniu (PM700-1; $75,8^\circ$), o didelis hidrofobiškumas ($600\text{ s} < \text{VLSL} < 3600\text{ s}$) rodo $82,5^\circ$ ar didesnę 107° kontakto laipsnį (atitinkamai BŽ450-2 ir BŽ450-1). Kontakto laipsnių intervale $64,8\text{--}102^\circ$ visi beržo medienos bioanglies tipai pasižymėjo nežymiu hidrofobiškumu ($1\text{ s} < \text{VLSL} < 60\text{ s}$). Pušies žievės atveju VLSL buvo jautriausias kontakto laipsniams $77\text{--}99^\circ$ intervale, beržo žievės bioanglies atveju – $75\text{--}82^\circ$, pušies medienos atveju – $83\text{--}86^\circ$, nes nežymus kontakto laipsnio padidėjimas pakeitė VLSL kategoriją nuo hidrofiliskos iki labai hidrofobiškos. Ryšys tarp kontakto laipsnio ir VLSL yra naudingas gilinant žinias apie hidrofobišką bioanglį, nes VLSL galėtų padėti suprasti apie tam tikros bioanglies kontakto laipsnius. Panašiai Leelamane et al. (2008) nustatė, kad hidrofobinis stearino rūgštimi

paveikto dirvožemio VLSSL siekė <1 s kontakto laipsniams esant nuo 11° iki 69° ir laipsniškai didėjo jiems kylant nuo 69° iki 88° .

3.26 pav. Priklausomybė tarp lignoceliuliozinės bioanglies kontakto laipsnių ($^\circ$) ir vandens lašelio skverbimosi laiko (s), $n = 3$

Fig. 3.26. Dependence of the contact angles ($^\circ$) of lignocellulosic biochar and water droplet penetration time (s), $n = 3$

Praktiniu požiūriu, nors didžiausią drėkumo variaciją gali parodyti ELM testas, suteikdamas aštuonias kategorijas, šio tyrimo rezultatai to neparodė, nes visi bioanglies tipai įgavo hidrofilškumo arba nežymaus hidrofilškumo kategoriją. Kontakto laipsnio analizės atveju visi bioanglies tipai įgavo dvi drėkumo kategorijas – hidrofilšką arba hidrofobišką. Vertinant VLSSL rezultatus, visi bioanglies tipai įgavo didžiausią drėkumo įvairovę (nuo hidrofilškos iki labai hidrofobiškos).

Taigi, remiantis skirtingo testo drėkumo įvertinimais, VLSSL testas yra tinkamiausias naudojant bioanglį, nes gauti rezultatai parodė didžiausią bioanglies drėkumo variaciją priklausomai nuo žaliavos ir pirolizės sąlygų, lyginant su ELM testu bei kontakto laipsnio analize. Bioanglies drėkumas varijavo nuo hidrofilško iki stipriai hidrofobiško. Hidrofilškumas siejamas su mažesniais kontakto laipsniais (PM700-1; 76°), o hidrofobiškumas – su didesniais (BŽ450-1; 107°). Nors bioanglies drėkumą yra lengviau įvertinti naudojantis VLSSL testu ar EML testu, tačiau jie turi mažai mokslinės vertės. Fizikinių procesų tarp bioanglies ir vandens lašelio ištirimo, kaip kad kietosios medžiagos kritinei paviršiaus įtempčiai, naudinga atlikti kontakto laipsnio analizę.

3.4. Bioanglies, modifikuotos fizikiniais ir cheminiais metodais, savybės

Dėl bioanglies struktūrinių (paviršiaus ploto, mikroporingumo), cheminių (polinių funkcinų grupių) ir drėkumo savybių didinimo po pirolizės reikia taikyti bioanglies modifikacijos būdus. Bioanglies modifikacijai dažnai naudojami agresyvūs agentai, kaip kad rūgštys, šarmai ar druskos, kurie gali suardyti bioanglies struktūrą, yra brangūs ir aplinkai nepalankūs. Tyrimo tikslas – taikant gamtos procesais pagrįstus ir nebrangius būdus, modifikuoti bioanglį ir koreguoti jos savybes siekiant didinti hidrofilumą.

Didėjant ramnolipidinio tirpalo koncentracijai (nuo 5 iki 40 mg/l) tirpalų rūgštingumas didėjo nuo 6,41 iki 5,83 (3.10 lentelė). Lietaus vandens rūgštingumas buvo didesnis ($\text{pH} = 4,83$) nei didžiausios koncentracijos ramnolipidinis tirpalas. Labai stipriu rūgštingumu pasižymėjo azoto rūgšties tirpalai, kurių pH mažėjo nuo 0,53 iki 0,43 didėjant tirpalo koncentracijai nuo 20 % iki 65 %. Vertinant tirpalų elektrinio laidžio pokyčius priklausomai nuo tirpalų koncentracijos matyti, kad ramnolipidinio tirpalo atveju elektrinis laidis mažėjo nuo 7,47 iki 4,17 $\mu\text{S}/\text{cm}$ didėjant jo koncentracijai atitinkamai nuo 5 iki 40 mg/l. Naudojant azoto rūgšties tirpalą matyti priešinga tendencija: didėjant jo koncentracijai nuo 20 iki 65 %, elektrinis laidis atitinkamai didėjo nuo 551 iki 634 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.10 lentelė. Tirpalų cheminės savybės, $n = 3$, $\pm$ standartinis nuokrypis

Table 3.10. Chemical properties of the solutions, $n = 3$, $\pm$ standard deviation

Tirpalas	pH	Elektrinis laidis, $\mu\text{S}/\text{cm}$
Dejonizuotas vanduo	$6,86 \pm 0,12$	$15,1 \pm 0,2$
Lietaus vanduo	$4,83 \pm 0,1$	$38,2 \pm 0,2$
Ramnolipidinis tirpalas (5 mg/l)	$6,41 \pm 0,07$	$7,47 \pm 0,25$
Ramnolipidinis tirpalas (20 mg/l)	$5,92 \pm 0,05$	$5,07 \pm 0,06$
Ramnolipidinis tirpalas (40 mg/l)	$5,83 \pm 0,03$	$4,17 \pm 0,21$
HNO_3 (20%) tirpalas	$0,53 \pm 0,01$	$551 \pm 2,08$
HNO_3 (40%) tirpalas	$0,47 \pm 0,03$	$586 \pm 5,57$
HNO_3 (65%) tirpalas	$0,42 \pm 0,02$	$634 \pm 5,29$

Remiantis beržo žievės bioanglies skirtingos frakcijos drėkumo rezultatais, matyti, kad mažėjant jos frakcijai drėkumas didėjo dėl trumpesnio VLSL (3.11 lentelė). Smulčiausia frakcija ($<300\ \mu\text{m}$) pasižymėjo nedideliu hidrofobiškumu ($>1\ \text{s}$), o vidutinė ($300\text{--}900\ \mu\text{m}$) ir stambi frakcija ($900\ \mu\text{m} - 1,6\ \text{mm}$) buvo ypač hidrofobiška (atitinkamai 6120 s ir 18540 s). Mažėjant frakcijai nuo stambios iki vidutinės, bioanglies drėkumas didėjo 3,03 karto.

3.11 lentelė. Beržo žievės bioanglies (450°C , 2 val.) drėkumo priklausomybė nuo frakcijos, $n = 3$

Table 3.11. Dependence of birch bark biochar (450°C , 2 h) wettability on fraction, $n = 3$

Frakcijos dydis	Drėkumas, s
$<300\ \mu\text{m}$	$2,67 \pm 0,58$
$300\text{--}900\ \mu\text{m}$	6120 ± 5
$900\ \mu\text{m} - 1,6\ \text{mm}$	$18541 \pm 3,21$

Bioanglies frakcijos įtaka jos drėkumui nebuvo plačiai tyrinėta, tačiau daugiau tyrimų buvo atlikta bioanglies frakcijos poveikio dirvožemio VSG nustatyti. Liao and Thomas (2019) nustatė, kad bioanglies mažesnės dalelės parodė didesnę VSG nei didesnės. Tai galėjo lemti keli mechanizmai. Pirma, mažesnės dalelės gali lengvai užpildyti tuštumas tarp didesnių bioanglies dalelių bei tarp dirvožemio dalelių, taip mechaniškai užkemšant dirvožemio poras. Tai padidina vandens tekėjimo vingiuotumą ir mažina dirvožemio hidraulinį laidumą. Antra, mažesnių dalelių dydžių bioanglis turi daugiau suardytų vidinių makroporų, kurios didina sulaikomo vandens kiekį.

Bioanglies modifikacija ramnolipidinio tirpalo garais turėjo didesnę poveikį jos hidrofiliškumo didinimui nei dejonizuoto vandens (3.27 pav.). Dejonizuoto vandens garai buvo mažiausiai efektyvūs didinant bioanglies hidrofiliškumą, nes bioanglies drėkumas padidėjo tik 1,2 ir 1,7 k. (atitinkamai didėjant kaitinimo laikui nuo 1 iki 3 val.), lyginant su nemodifikuota bioanglimi. Didžiausios ramnolipidinio tirpalo koncentracijos ($40\ \text{mg/l}$) garai buvo daugiau nei tris kartus efektyvesni, nes bioanglies drėkumas po modifikacijos padidėjo 3,6 ir 3,9 k. (atitinkamai po 1 iki 3 val.). Vis dėlto modifikacija azoto rūgšties tirpalu (20 %) buvo efektyvesnė bioanglies drėkumo didinimui, lyginant kitais modifikacijos būdais, nes drėkumas buvo 4,8 k. didesnis, lyginant su nemodifikuota bioanglimi, o tai yra 1,9 k. efektyviau nei poveikis $40\ \text{mg/l}$ ramnolipidinio tirpalo garais. Tai galima aiškinti tuo, kad bioanglies poveikis rūgštimi didina deguonies turinčių funkcinų grupių skaičių ant jos paviršiaus (Wolak et al., 2017). Efektyviausiai bioanglies drėkumą didino lietaus vandens garai (3 val.), kai jis padidėjo 12 k., lyginant su nemodifikuota bioanglimi. Tokį rezultatą galėjo lemti lietaus vandens

anijoninės bei katijoninės aktyvios paviršiaus medžiagos. Po modifikacijos visi bioanglies tipai išlaikė didelį pradinį hidrofobiškumą.

3.27 pav. Beržo žievės bioanglies drėkumo (s) priklausomybė nuo modifikacijos būdo:

BC – nemodifikuota bioanglis; BC-DV-1 – modifikuota 1 val. dejonizuoto vandens garais; BC-DV-3 – modifikuota 3 val. dejonizuoto vandens garais; BC-RT40-1 – modifikuota 1 val. ramnolipidinio tirpalo (40 mg/l) garais; BC-RT40-3 – modifikuota 3 val. ramnolipidinio tirpalo (40 mg/l) garais; BC-RT20-1 – modifikuota 1 val. ramnolipidinio tirpalo (20 mg/l) garais; BC-RT20-3 – modifikuota 3 val. ramnolipidinio tirpalo (20 mg/l) garais; BC-RT5-1 – modifikuota 1 val. ramnolipidinio tirpalo (5 mg/l) garais; BC-RT5-3 – modifikuota 3 val. ramnolipidinio tirpalo (5 mg/l) garais; BC-AR20 – modifikuota 20 % azoto rūgšties tirpalu; BC-AR40 – modifikuota 40 % azoto rūgšties tirpalu; BC-AR65 – modifikuota 65 % azoto rūgšties tirpalu; BC-LT-1 – modifikuota lietaus vandens garais 1 val.; BC-LT-3 – modifikuota lietaus vandens garais 3 val., $n = 3$, $\pm$ standartinis nuokrypis

Fig. 3.27. Dependence of birch bark biochar wettability (s) on the modification technique: BC – unmodified biochar; BC-DV-1 – modified for 1 h with steam of deionized water; BC-DV-3 – modified for 3 h with steam of deionized water; BC-RT40-1 – modified 1 h with steam of rhamnolipid solution (40 mg/l); BC-RT40-3 – modified 3 h with steam of rhamnolipid solution (40 mg/l); BC-RT20-1 – modified for 1 h with steam of rhamnolipid solution (20 mg/l); BC-RT20-3 – modified for 3 h with steam of rhamnolipid solution (20 mg/l); BC-RT5-1 – modified for 1 h with steam of rhamnolipid solution (5 mg/l); BC-RT5-3 – modified for 3 h with steam of rhamnolipid solution (5 mg/l); BC-AR20 – modified with nitric acid (20%); BC-AR40 – modified with nitric acid (40%); BC-AR65 – modified with nitric acid (65%); BC-LT-1 – modified for 1 h with steam of rainwater; BC-LT-3 – modified for 3 h with steam of rainwater, $n = 3$, $\pm$ standard deviation

Ankstesniais tyrimais tirta, kaip skirtingi bioanglies poveikio būdai veikia bioanglies paviršiaus fizikines ir chemines savybes. Kadangi bioanglies drėkumas daugiausia priklauso nuo jos paviršiaus ploto, poringumo, rūgštinių funkcinių grupių ir iš dalies nuo dujų, sulaikytų oru pripildytose porose, bioanglies aktyvacija garais gali būti puikus būdas didinti jos hidrofilumą. Tai dažnas bioanglies modifikacijos būdas, naudojamas bioanglies struktūriniam poringumui, paviršiaus plotui didinti ir nevysiško degimo likučiams pašalinti (Sizmur et al., 2017).

Kadangi žinoma, kad deguonies turinčios funkcinės grupės (hidroksilinės, karboksilinės ir karbonilinės) siejasi su bioanglies hidrofilumu, šiuo tyrimu buvo siekiama įvertinti, ar jos susidaro beržo žievės bioanglyje po jos poveikio tirpalų garais ir azoto rūgštimi. Modifikuotos bioanglies FTIR spektrai pavaizduoti 3.28 paveiksle. Rezultatai parodė, kad paveiktos tirpalų garais bioanglies struktūroje atsirado OH funkcinė grupė (pikai ties 3433 cm^{-1} ir 3421 cm^{-1}) (3.30a pav.). Didžiausią įtaką hidroksilinių funkcinių grupių sukūrimui ant bioanglies paviršiaus turėjo jos poveikis lietaus vandens garais (1 val.) dėl OH piko didžiausio absorbcijos intensyvumo. Tai rodo, kad bioanglis, paveikta lietaus vandens garais, pasižymėjo geresniu drėkumu lyginant su dejonizuotu vandeniu. Didžiausias skirtumas tarp FTIR spektrų matyti tarp pikų absorbcijos verčių. Kuo didesnė šviesos absorbcijos vertė, tuo didesnė yra adsorbcija bei potencialiai didesnis konkrečios funkcinės grupės kiekis. Didesni adsorbcijos pikai ties 1697 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 877 cm^{-1} , 819 cm^{-1} ir 756 cm^{-1} bangos skaičiais rodo didesnę C=O , C=C , C-O ir C-H funkcinių grupių skaičių paveikus po poveikio, lyginant su nemodifikuota bioanglimi. Nežymus pikas ties 1697 cm^{-1} bangos skaičiumi rodo C=O jungties vibracijas, kurios žymi ketonų, kuinonų, karboksilinių ir aromatinių komponentų formavimąsi (Liu et al., 2018).

Lyginant rhamnolipidinių tirpalų garais modifikuotos bioanglies FTIR spektrus, matyti, kad modifikuotos bioanglies visų funkcinių grupių adsorbcijos intensyvumai buvo didesni ir tai rodo, kad modifikacija rhamnolipidinio tirpalo garais sukūrė daugiau deguonies turinčių funkcinių grupių, kurios yra svarbios adsorbcijai (3.28b pav.). Didesni adsorbcijos pikai ties 3421 cm^{-1} , 1599 cm^{-1} , 1431 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , 818 cm^{-1} ir 758 cm^{-1} rodo OH , C=O , C=C , C-O ir C-H funkcinių grupių kiekio padidėjimą po modifikacijos rhamnolipidinio tirpalo garais lyginant su nemodifikuota bioanglimi. Modifikacija 20 mg/l rhamnolipidiniu tirpalu (1 val.) turėjo geriausią poveikį funkcinių grupių sukūrimui ant bioanglies paviršiaus dėl didžiausių atskirų funkcinių grupių adsorbcijos intensyvumų.

Po bioanglies modifikacijos skirtingų koncentracijų azoto rūgšties tirpalais nustatyti trys stipriausi pikai: ties 3411 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} ir 1385 cm^{-1} (3.28c pav.). Pikas ties 3411 cm^{-1} siejasi su hidroksilinėmis OH funkcinėmis grupėmis, pikas

ties 1606 cm^{-1} – su $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ ir $\text{C}=\text{N}$ funkcinėmis grupėmis bei pikas ties 1385 cm^{-1} – su $\text{N}=\text{O}$ vibracijomis. Panašiai Tan *et al.* (2017) nustatė, kad pikas ties 1410 cm^{-1} atsiranda dėl laktoninės struktūros, kuri atsiranda po poveikio rūgštimi. Padidėjęs deguonies turinčių funkcinų grupių kiekis ant bioanglies po jos modifikacijos azoto rūgšties tirpalais gali paaiškinti jos geresnę adsorbcinę gebą vandeniui. Lyginant skirtingų koncentracijų poveikį paviršiaus funkcinų grupių sukūrimui, 40 % azoto rūgšties tirpalas turėjo didžiausią poveikį dėl didžiausių adsorbcijos intensyvumų lyginant su kitų koncentracijų tirpalais.

3.28 pav. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrų paveikslai:

- a) nemodifikuotos, dejonizuoto ir lietaus vandens garais modifikuotos beržo žievės bioanglies; b) nemodifikuotos ir ramnolipidinio tirpalo (5, 20 ir 40 mg/l) garais modifikuotos bioanglies; c) nemodifikuotos ir azoto rūgštimi (20 %, 40 % ir 65 %) modifikuotos bioanglies, $n = 2$

Fig. 3.28. Images of the Fourier-transform infrared spectra: a) unmodified birch bark biochar and modified by the steam of deionized water and rainwater, b) biochar unmodified and steam modified by rhamnolipid solution (5, 20, and 40 mg/l), c) biochar unmodified and modified by nitric acid solutions (20%, 40% and 65%), $n = 2$

Panašiai Shim et al. (2015) įvertino, kad drambliažolės ir garais aktyvintos bioanglies FTIR spektruose atsirado pikai ties $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ (--OH grupė), 1695 ir 1696 cm^{-1} (C=O), 1605 ir 1616 cm^{-1} (C=C aromatinės jungtys). Pikai ties 1384 cm^{-1} ir $887\text{--}823\text{ cm}^{-1}$ (--CH) taip pat buvo nustatyti abiejų bioanglies tipų spektruose. Šie rezultatai rodo, kad funkcinės grupės bioanglyje nėra pašalinamos po jos fizikinės modifikacijos garais. Kitu tyrimu (Nguyen et al., 2019) nustatyta, kad funkcinų O--H , C--H , aromatinų C=C , C=O , C--O ir aromatinų C--H grupių reikšmingai padaugėjo po bioanglies modifikacijos HNO_3 . Pikas ties $3200\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ žymi --OH grupę, kylančią iš fenolių, alkoholių ir vandens. Bioanglies paviršiaus ploto ir funkcinų grupių kiekio padidėjimas po jos modifikacijos rūgštimis buvo nustatytas ir kitais tyrimais (Yakout et al., 2015). Remiantis Sahin et al. (2017) tyrimu, kai bioanglis buvo modifikuota azoto ir fosforo rūgščių tirpalais, ji buvo papildyta fosfatais, azoto grupėmis ir nitratais, kuriuos parodė FTIR spektrai. Buvo nustatyti trys reikšmingi pikai: N=O vibracijos ties $1340\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ ir C=O , C=C bei C=N vibracijos ties $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Šie signalai siejasi su nitratais, karboksilinėmis (--COOH), karbonilinėmis (C=O) ir iminų (C=N) jungtimis bioanglies struktūroje.

Bioanglies porų charakteristikos buvo įvertintos naudojantis azoto adsorbcija. Modifikuotos bioanglies N_2 adsorbcijos–desorbcijos izotermės bei porų dydžio pasiskirstymai pavaizduoti 3.29 ir 3.30 paveiksluose. Remiantis IUPAC klasifikacija, garais modifikuotos bioanglies adsorbcijos–desorbcijos izotermės gali būti klasifikuojamos kaip I tipo (3.29a ir 3.29b pav.), o azoto rūgštimi modifikuotos bioanglies – kaip II tipo (3.29c pav.). I tipo izotermės rodo, kad bioanglies tipai pasižymi mikroporinga struktūra, o II tipo – makroporinga. Bioanglies izotermių kilimas ties santykiniu slėgiu (P/P_0) tarp 0,1 ir 0,9 rodo mikroporingos ir mezoporingos struktūros egzistavimą.

3.30 paveiksle porų dydis apskaičiuotas BJH metodu. Didžiausi pikai visų bioanglies tipų atvejais siekė ties 3,1–6,6 nm dydžio poromis ir tai rodo mezoporų tūrio padidėjimą. Pikas ties 60,5 nm porų dydžiu buvo nustatytas azoto rūgštimi (65 %) modifikuotos bioanglies, o tai rodo makroporų buvimą. Nemodifikuotos bioanglies atveju buvo nustatyti pikai ties 6,36, 16,9 ir 60,5 nm porų dydžiu, kas rodo mezoporingą ir mikroporingą bioanglies struktūrą. Platus porų dydžio pasiskirstymas ir nežymiai heterogeniškos struktūros buvo nustatytos modifikuotuose bioanglies tipuose. Lyginant su nemodifikuota bioanglimi, jos poveikis garais ir azoto rūgštimi lėmė mezoporingesnės struktūros susikūrimą dėl siauro monomodalinio porų dydžio pasiskirstymo ties mezoporų dydžiu (2–50 nm). Akivaizdu, kad bioanglis pasižymėjo plačiu porų dydžio pasiskirstymu nuo siaurų mikroporų iki platesnių mezoporų ir mikroporų. Skirtingi bioanglies modifikacijos būdai gali labai paveikti jos porų charakteristikas. Detalus porų struktūros charakterizavimas gali padėti efektyviai prognozuoti bioanglies potencialų poveikį dirvožemio gerinimui ir teršalų sorbcijai.

3.29 pav. Azoto adsorbcijos–desorbcijos izotermės: a) nemodifikuotos ir modifikuotos dejonizuoto ir lietaus tirpalo garais bioanglies; b) nemodifikuotos ir modifikuotos rhamnolipidinio tirpalo (5, 20 ir 40 mg/l) garais bioanglies; c) nemodifikuotos ir modifikuotos azoto rūgštimi (20, 40 ir 65 %) bioanglies

Fig. 3.29. Nitrogen adsorption-desorption isotherms: a) unmodified and modified biochar by the steam of deionized and rain water; b) unmodified and modified biochar by the steam of rhamnolipid solution (5, 20 and 40 mg/l) steam; c) unmodified and modified biochar by nitric acid solutions (20, 40 and 65%)

3.30 pav. Porų dydžio pasiskirstymas: a) nemodifikuotos ir modifikuotos bioanglies dejonizuoto ir lietaus tirpalo garais; b) nemodifikuotos ir modifikuotos bioanglies ramnolipidinio tirpalo (5, 20 ir 40 mg/l) garais; c) nemodifikuotos ir modifikuotos bioanglies azoto rūgšties tirpalu (20, 40 ir 65 %)

Fig. 3.30. Pore size distribution: a) biochar unmodified and modified by steam of deionized and rain water, b) biochar unmodified and modified by steam of rhamnolipid solutions (5, 20, and 40 mg/l), c) biochar unmodified and modified by nitric acid solutions (20, 40, 65%)

Fizikinis adsorbcijos procesas yra veikiamas bioanglies porų struktūros ir ji gali skirtis (Li et al., 2017). Vidutinis bioanglies tipų porų dydis varijavo nuo 1,93 iki 2,77 nm, kuris siejasi su mikroporinga ir mezoporinga struktūra (3.12 lentelė). Modifikuotos tirpalų garais bioanglies paviršiaus plotas padidėjo, o bendrasis porų tūris sumažėjo. Iš visų tirpalų garų didžiausią efektyvumą bioanglies paviršiaus ploto didėjimui turėjo ramnolipidinis tirpalas (20 mg/l) – 15,2 m²/g. Bioanglies tipai pagal SPP rikiuojasi tokia tvarka: BC-RT20-1 (15,2 m²/g) < BC-LT-1 (10,4 m²/g) < BC (4,42 m²/g) < BC-DV-1 (3,95 m²/g). Galima teigti, kad mikroporingiausi bioanglies tipai buvo tie, kurie buvo modifikuoti 5 mg/l (3 val.) ir 20 mg/l (1 val.) ramnolipidiniu tirpalu, nes viso paviršiaus ploto mikroporų plotas sudarė atitinkamai 98 ir 95 %. Modifikuotų garais bioanglies tipų bendrasis porų tūris varijavo nuo 0,0089 iki 0,035 cm³/g, o modifikuotų azoto rūgštimi – nuo 0,0026 iki 0,0063 cm³/g.

3.12 lentelė. Nemodifikuotų ir modifikuotų bioanglies tipų paviršiaus struktūros charakteristikos

Table 3.12. Characteristics of the surface structure of unmodified and modified biochar types

Bioanglies modifikacijos būdas	BET paviršiaus plotas, m ² /g	Mikroporų paviršiaus plotas, m ² /g	Bendrasis porų tūris, cm ³ /g	Mikroporų tūris, cm ³ /g	Vidutinis porų dydis, nm
BC	4,42	1,29	0,035	0,0216	1,93
BC-DV-1	3,95	2,31	0,035	0,0194	1,93
BC-DV-3	3,81	0,88	0,032	0,0186	1,93
BC-LT-1	10,4	8,27	0,013	0,00368	1,93
BC-LT-3	9,68	7,8	0,016	0,00278	2,02
BC-RT5-1	12,9	11,7	0,019	0,00415	1,93
BC-RT5-3	8,81	8,66	0,0313	0,012	1,93
BC-RT20-1	15,2	14,4	0,018	0,0054	1,93
BC-RT20-3	14,7	13,3	0,016	0,00522	1,93
BC-RT40-1	6,78	5,13	0,01	0,00182	2,02
BC-RT40-3	6,15	2,61	0,0089	0,000929	2,02
BC-AR20	4,36	2,31	0,0063	0,000821	2,02
BC-AR40	1,99	0,75	0,0037	0,000268	2,77
BC-AR65	1,27	0,28	0,0026	0,000101	2,77

Kitu tyrimu (Yakout 2015) panašiai nustatyta, kad po poveikio azoto rūgštimi, ryžių šiaudų bioanglies SPP taip pat sumažėjo nuo 76,2 iki 68,8 m²/g. Mikroporų paviršiaus plotas sumažėjo vykstant rūgšties poveikiui (nuo 52,8 iki 33,2 m²/g) dėl didelės dalies deguonies turinčių funkcinų grupių, kurios trukdo azoto molekulėms patekti į porų vidų. Buvo pastebėtas reikšmingas porų skersmens padidėjimas HNO₃ atveju nuo 1,6 iki 2,4 nm. Tai rodo, kad nemodifikuotos bioanglies poveikis rūgštimis lemia mikroporų suirimą, kurios formuoja mezoporas ir didina porų skersmenį. Taip pat mikroporų procentinė frakcija sumažėjo HNO₃ atveju (nuo 53 iki 28 %), o mezoporų frakcija padidėjo (nuo 47 iki 72 %). Bioanglies SPP sumažėjimas HNO₃ atveju buvo aiškinamas mikroporų tūrio sumažėjimu. Bioanglies poveikis rūgštimi lėmė porų išplatėjimą, suardant porų sienelės ir suardant porų struktūrą, taip mažinant jos paviršiaus plotą. Panašiai Guzel et al. (2017) nustatė, kad oksiduotos piktžolių bioanglies (500 °C) SPP, bendrasis porų tūris ir porų skersmuo sumažėjo didėjant HNO₃ koncentracijai nuo 20 iki 65 % atitinkamai nuo 25,6 iki 5,14 m²/g, nuo 0,019 iki 0,006 cm³/g ir nuo 3,74 iki 3,57 nm. Šis sumažėjimas aiškinamas porų susiaurėjimu, deguonies grupių susiformavimu arba porų sienelių destrukcija ir mikroporų bei mezoporų konversija į makroporas dėl stiprių oksidacinių sąlygų.

Taigi, vertinant skirtingas modifikacijas, matyti, kad 20 mg/l koncentracijos ramnolipidinio tirpalo garai turėjo didžiausią poveikį didesniai bioanglies SPP vystymuisi, kuris po 1 val. trukmės poveikio siekė 15,2 m²/g. Panašiai dėl minėtos modifikacijos susidarė didžiausias bioanglies mikroporų paviršiaus plotas – 14,4 m²/g. Tai rodo, kad šio modifikuoto bioanglies tipo didžiąją dalį porų sudarė mikroporos (iki 95 % mikroporų plotas sudarė bendrojo ploto). Bioanglies paviršiaus plotas yra didelis dėl mikroporingos struktūros, kuri teikia geras sąlygas teršalų adsorbicijai bei mikroorganizmams išgyventi biofiltre.

3.5. Modifikuotos bioanglies įtaka lakiųjų teršalų šalinimo efektyvumo didinimui biofiltre

Yra siūloma, kad hidrofiliska bioįkrova yra tinkama polinių junginių šalinimo efektyvumui didinti. Šiame tyrime buvo pasirinkta hidrofiliska smulkios frakcijos pušies medienos bioanglis, modifikuota vidutinės koncentracijos (20 mg/l) ramnolipidinio tirpalo garais, nes tokia modifikacija lėmė didesnio paviršiaus ploto ir mikroporingumo formavimąsi, gausesnes deguonies turinčias funkcines grupes, svarbias vandens adsorbicijai ant bioanglies paviršiaus. Tyrimo tikslas – įvertinti hidrofiliškos bioanglies įtaką skirtingo poliškumo lakiųjų organinių ir neorganinių junginių šalinimo efektyvumui. Geresnis junginių šalinimo efektyvumas modifikuotos bioanglies atveju buvo susietas su didesniu bioįkrovos

drėgmės kiekiu (iki 10 procentinių vienetų), santykinio oro drėgniu (iki 8 %) bei vidutiniu oro greičiu (0,32 m/s).

Remiantis 3.31 paveikslu, didelis oro valymo nuo acetono efektyvumas gali būti pasiektas iš karto praėjus 14 dienų po bioįkrovos aktyvinimo. Nuo 1 iki 5 eksperimento dienos po aktyvinimo acetono garų pašalinimo efektyvumas biofiltre, užpildytame nemodifikuota bioanglimi ir plaušu, varijavo nuo 68,2 iki 83,8 %, kai vidutinis oro srauto greitis siekė 0,37 m/s. Tai galima sieti su potencialiu bakterijų skaičiaus didėjimu (Baltrėnas, Mačaitis, 2014). Šiame tyrime pradinė acetono koncentracija kito nuo 277 iki 356 mg/m³. Santykinis drėgnis šio eksperimento metu buvo išlaikytas 57–91,6 %, o bioįkrovos drėgmės kiekis – 57–61,8 %.

3.31 pav. Acetono valymo efektyvumo priklausomybė nuo laiko biofiltre, užpildytame nemodifikuotos ir modifikuotos bioanglies bei plaušo mišiniais, $n = 3$

Fig. 3.31. Time dependence of acetone cleaning efficiency in a biofilter filled with a mixture of unmodified and modified biochar and fiber mixtures, $n = 3$

Remiantis 3.31 paveikslu, kuriame rodomas biofiltro, užpildyto garais modifikuotos bioanglies ir plaušo mišiniu, efektyvumas naudojant acetoną, matyti, kad pašalinimo efektyvumas per 1–5 dienų siekė 78,2–92,8 %, o tai buvo 4,53–15,1 % daugiau, lyginant su nemodifikuota bioanglimi, kai vidutinis oro srauto greitis biofiltre siekė 0,32 m/s. Šiame tyrime pradinė acetono koncentracija siekė 291–316 mg/m³. Galima teigti, kad bioanglies modifikacija ramnolipidinio tirpalo garais reikšmingai padidino (iki 9 %) acetono valymo efektyvumą biofiltre su savaiminiais mikroorganizmais. Tai galima sieti su geresnėmis biofiltro oro drėgmės sąlygomis ir didesniu (iki 9,7 %) bioįkrovos drėgmės kiekiu. Santykinis oro drėgnis šio eksperimento metu buvo išlaikytas 50,2–99,9 %, o bioįkrovos drėgmės kiekis – 66,7–69,2 %. Remiantis kitu tyrimu (Baltrėnas et al., 2015) buvo gautas panašus acetono valymo efektyvumas, kuris siekė nuo 70 iki 90 %, kai

buvo taikomas tiesios konstrukcijos plokščių biofiltras su medienos plaušo bioįkrova. Minėtame tyrime didžiausias acetono išvalymo efektyvumas (90,3 %) gautas, kai acetono koncentracija siekė 300 mg/m^3 , o oro srauto greitis – $0,08 \text{ m/s}$.

Buvo nustatyta, kad ksileno pašalinimo efektyvumas biofiltre su nemodifikuotos bioanglies įkrova po 5 dienų buvo mažesnis nei acetono ir siekė 68,9 %, kai vidutinis oro srauto greitis bioįkrovoje buvo $0,37 \text{ m/s}$ (3.32 pav.). Prastesnį ksileno bioskaidymą, lyginant su acetonu, galima sieti su didesne jo Henrio konstanta (K_H , $7,18 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$), kuri parodo dujų tirpumo vandenyje lygį. Hidrofobiniai junginiai, turintys aukštą K_H , pasižymi ribota masės pernaša dėl vandens sluoksnio, supančio bioplėvelę, pasipriešinimo. Kiti tyrimai taip pat parodė, kad LOJ bioskaidymas biofiltruose yra stipriai veikiamas Henrio konstantos. Deshusses and Johnson (2000) tyrė 18 LOJ biofiltre 48 valandoms ir padarė išvadą, kad LOJ junginių bioskaidymas stipriai priklausė nuo jų prieinamumo arba K_H bei hidrofobiškumo (oktanolio / vandens pasiskirstymo). Panašiai buvo nustatyta, kad junginius su aukštomis K_H biofiltruose yra sunku pašalinti. Ksileno bioskaidymą taip pat riboja jo toksiškumas (Morgado et al., 2004). Pradinė ksileno koncentracija šiame tyrime siekė nuo 314 iki 371 mg/m^3 .

3.32 pav. Ksileno valymo efektyvumo priklausomybė nuo laiko biofiltre, užpildytame nemodifikuotos ir modifikuotos bioanglies bei plaušo mišiniais, $n = 3$

Fig. 3.32. Time dependence of xylene cleaning efficiency in a biofilter filled with a mixture of unmodified and modified biochar and fiber mixtures, $n = 3$

Biofiltro, užpildyto garais modifikuotos bioanglies atveju, ksileno šalinimo efektyvumas siekė 65,1–71,6 % ir buvo iki 8,5 procentinių vienetų didesnis lyginant su nemodifikuotos bioanglies bioįkrova. Tai galima sieti su geresnėmis drėgmės sulaikymo sąlygomis biofiltre bei geresniu grybų išsivystymu. Kitame tyrime (Baltrėnas, Mačaitis, 2014) maksimalus ksileno pašalinimo efektyvumas siekė 87,9 % biofiltre su poringomis polimerinėmis plokštelėmis ir beržo skaidulų

bioškrova bei kapiliarine drėkinimo sistema. Morgado et al. (2004) nustatė, kad iš trijų tirtų medžiagų (durpių, medienos pjuvenų ir granulinės bazaltinės uolienos (40–50 % SiO_2) durpės pasižymėjo geriausiu poveikiu m-ksileno šalinimui iš oro biofiltracijos būdu. Durpės pasižymėjo 52 % drėgmės kiekiu, kuris puikiai tiko oro biofiltracijos procesui.

Biologinis ksileno valymas vyksta dėl dviejų fenomenų: 1) fizikinio ir cheminio, kuris lemia masės pernašą iš dujų į skysčio fazę (bioplėvelę), kurioje vystosi biomasė; 2) biologinio, kuris atsakingas už ksileno oksidaciją mikroorganizmuose (Morgado et al., 2004). Remiantis LOJ šalinimu biofiltruose, yra pirmoji dominantinė adsorbcijos proceso fazė, kurios metu teršalų pašalinimo efektyvumas yra mažesnis dėl adsorbcinės gebos prisotinimo bei mikroorganizmų prisitaikymo periodo (Colon et al., 2009). Ilgainiui biofiltro valymo efektyvumas didėja dėl bioskaidymo dominavimo.

Biofiltro valymo efektyvumas amoniako atveju reikšmingai padidėjo po 5 eksperimento dienų ir siekė nuo 68,5 iki 78,8 % (3.33 pav.). Nemodifikuotos bioanglies ir plaušo bioškravos atveju acetono ir amoniako maksimalus išvalymo efektyvumas buvo panašus (atitinkamai 83,8 % ir 78,8 %). Tai būtų galima aiškinti šių teršalų panašiomis K_H (atitinkamai $1,87 \cdot 10^{-5}$ ir $1,61 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$). 4 ir 5 eksperimento dieną amoniako pašalinimo efektyvumas buvo pastovus ir siekė 78,6 ir 78,8 %.

3.33 pav. Amoniako valymo efektyvumo priklausomybė nuo laiko biofiltre, užpildytame nemodifikuotos ir modifikuotos bioanglies bei plaušo mišiniais, $n = 3$

Fig. 3.33. Time dependence of ammonia cleaning efficiency in a biofilter filled with a mixture of unmodified and modified biochar and fiber mixtures, $n = 3$

Biofiltro, užpildyto modifikuotos bioanglies ir plaušo mišiniu, efektyvumas buvo didesnis ir kito nuo 84,9 iki 96,4 %. Modifikuotos bioanglies atveju amoniako šalinimo efektyvumas buvo didesnis nei nemodifikuotos (iki

17,6 procentinių vienetų). Pradinė amoniako koncentracija kito nuo 264 iki 273 mg/m³. Atliekant kitą tyrimą (Zhang et al., 2008) buvo gautas 80–100 % amoniako šalinimo efektyvumas biofiltre su ceolito ir tuopų pjuvenų bioįkrova, esant įvairioms amoniako pradinėms koncentracijoms. Remiantis Gabriel et al. (2007) tyrimu, amoniako šalinimo efektyvumas kokoso pluošto bioįkrovos atveju siekė nuo 30 iki 100 %. Šie autoriai teigia, kad sausos zonos biofiltre lemia mažesnę amoniako pašalinimo efektyvumą.

Taigi, ramnolipidinio tirpalo garais modifikuota bioanglis gali efektyviai šalinti acetoną, ksileną ir amoniaką esant atitinkamai 93 %, 72 % ir 96 % pašalinimo efektyvumams. Reikšmingai didesnis pašalinimo efektyvumas (iki 17,6 procentinių vienetų) stebėtas amoniako atveju. Galima teigti, kad garais modifikuota bioanglis yra efektyvesnė šalinant lakiuosius neorganinius polinius junginius, lyginant su organiniais poliniais ir nepoliniais junginiais. Modifikuota bioanglis pasižymėjo iki 8 procentinių vienetų didesniu drėgmės kiekiu (67 %), kuris gali būti aiškinamas didesniu vidutiniu porų spinduliu (22 μm). Kai kapiliaro (poros) spindulys yra didesnis, kapiliarinis procesas yra greitesnis. Prastesnį ksileno šalinimo efektyvumą, lyginant su kitais junginiais, galima sieti su jo nepoliškumu ir didesne Henrio konstanta ($7,18 \cdot 10^{-3}$ atm·m³/mol).

3.6. Trumpalaikė bioanglies geba didinti rudžemio drėkumą

Tyrimo tikslas – įvertinti, ar bioanglies norma, tręšimas ir žemės dirbimas bei data veikia dirvožemio funkcijas. Tyrimo uždaviniai: 1) įvertinti dirvožemio, pagerinto bioanglimi, cheminių ir hidrofizikinių savybių pokyčius priklausomai nuo minėtų veiksnių; 2) nustatyti ryšį tarp pagerinto dirvožemio drėkumo, susieto su jos hidrofilinėmis funkcinėmis grupėmis bei kitomis jo savybėmis. Tikėtina, kad hidrofobinė bioanglis neturės poveikio dirvožemio drėkumo pokyčiams dėl išorinių veiksnių poveikio (vėjo, kritulių) ir daugiau organinės medžiagos turintis dirvožemis turės mažiau hidroksilinių funkcinių grupių.

Pušies medienos bioanglis pasižymėjo dideliu hidrofobiškumu (VLSL = 1810 s), kuris buvo didesnis nei beržo medienos ar kanapių bioanglies (3.34a pav.). Šio tyrimo labai hidrofobiškos bioanglies buvo mažas SPP (2,77 m²/g; 3.34d pav.), mažas O kiekis (3,39 %; 3.34f pav.), didelis peleningumas (16,6 %; 3.34b pav.), didelis elektrinis laidis (8,28 μs/cm; 3.34c pav.), didesnis C kiekis (88,7 %; 3.34e pav.), nežymiai didesnis pH (8,53; 3.13 lentelė), palyginus su nežymiai hidrofobiškais beržo medienos ir kanapių bioanglies tipais. Šio tyrimo bioanglies didelį hidrofobiškumą galima sieti su palyginti didesniu pelenų kiekiu, kuris blokuoja porų erdvę ir neleidžia vandeniui prasiskverbti pro bioanglies paviršių.

3.34 pav. Lignoceliuliozinės bioanglies (450 °C, 2 val.) fizikinių-cheminių savybių palyginimas: a) drėkumas, s; b) peleningumas, %; c) elektrinis laidis, μs/cm; d) savitasis paviršiaus plotas, m²/g; e) C kiekis, %; f) O kiekis, %, $n = 3$

Fig. 3.34. Comparison of physico-chemical properties of lignocellulosic biochar (450 °C, 2 hours): a) wettability, s; b) ash content, %; c) electrical conductivity, μs/cm; d) specific surface area, m²/g; e) C content, %; f) O content, %, $n = 3$

3.13 lentelė. Pušies medienos žematemperatūros (450 °C) bioanglies fizikinės ir cheminės savybės, $n = 3$, $\pm$ standartinis nuokrypis

Table 3.13. Physico-chemical properties of low-temperature biochar (450°C) from pine wood, $n = 3$, $\pm$ standard deviation

pH _{KCl}	Vandens laikomoji geba, %	H, %	N, %	Katijonų mainų geba, cmol _c /kg
8,53 $\pm$ 0,13	449 $\pm$ 8,08	11,07 $\pm$ 0,19	0,25 $\pm$ 0,006	0,68 $\pm$ 0,11

Bioanglies tipai su dideliu pradiniu peleningumu yra mažiau tinkami dirvožemiui gerinti dėl didelių potencialiai toksiškų elementų (PTE) kiekių, kurie gali sukelti dirvožemio taršą (Pituello et al., 2014). Tirta pušies medienos žematemperatūroje bioanglis atitiko standartinę kokybę, remiantis EBS penkių PTE atvejais: Pb koncentracija (mg/kg) buvo 3,83 karto mažesnė už standartinę bioanglies kokybę pagal didžiausią leidžiamąją Pb koncentraciją (150 mg/kg), Zn – 1,23 karto mažesnė, Cr – 8,39 karto mažesnė, Cu – 3,89 karto mažesnė ir Ni – 5,36 karto mažesnė (3.35 pav.). Pagal Cd koncentraciją (2,48 mg/kg) tirta bioanglis neatitiko standartinės bioanglies kokybės pagal didžiausią leidžiamąją koncentraciją (1,5 mg/kg) (3.35b pav.). Kai kurie tyrėjai nurodė, kad Zn, Cu ir Pb yra stabilizuojami bioanglyje. Dėl ilgalaikio bioanglies įterpimo į dirvožemį ji turi būti gerai ištiriama dėl PTE, kurie gali kauptis dirvožemyje. Remiantis EBS, bioanglis negali viršyti PTE ribinių verčių, jei norima ją naudoti žemės ūkyje (Hilber et al., 2017).

3.35 pav. Pušies medienos bioanglies potencialiai toksiškų elementų koncentracijos (mg/kg): a) švino, cinko ir vario; b) chromo, kadmio ir nikelio, $n = 3$

Fig. 3.35. Concentrations of potentially toxic elements in pine wood biochar (mg/kg): a) lead, zinc, and copper; b) chromium, cadmium, and nickel, $n = 3$

Tirta bioanglis pasižymėjo aštuoniais pikais FTIR grafike, kurie rodo tam tikrų funkcinų grupių buvimą jos struktūroje: alkoholinių OH (3442 cm^{-1}), rūgštinių C=O (1684 cm^{-1}), aromatinių C=C (1684 cm^{-1} , 1584 cm^{-1} , 1429 cm^{-1}), anhidridinių C-O (1174 cm^{-1}) ir aromatinių C-H (805 cm^{-1} , 879 cm^{-1} , 752 cm^{-1}) (3.36 pav.). Neįterptos į dirvožemį bioanglies FTIR spektras parodė stipriai kondensuotą anglies struktūrą be charakteringesnių pikų.

3.36 pav. Žematempratūrės pušies medienos bioanglies Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektras, $n = 1$

Fig. 3.36. Fourier-transform infrared spectra of low-temperature pine wood biochar, $n = 1$

Intensyvesni pikai buvo nustatyti ties 1584 cm^{-1} ir 1429 cm^{-1} , kurie rodo didelio intensyvumo C=C žiedų regioną (Abdulrazzaq et al., 2014). Tai rodo aromatingumo didėjimą pirolizės metu. Piko atsiradimas ties 879 cm^{-1} bangos skaičiumi siejamas su aromatinės C-H grupės deformacijomis.

Remiantis vidutiniais viso eksperimento duomenimis, po 6 mėn. organinės medžiagos (OM) kiekis buvo 22,7 % didesnis nei po 3 mėn. Vertinant vidutinius trečio ir šešto mėnesių duomenis, tręšimas azoto, fosforo ir kalio (NPK) trąšomis sudarė didesnę OM kiekį. Seklaus neariminio žemės dirbimo sistemoje tręšiant (S-2) OM kiekis buvo vidutiniškai 12,6 % didesnis, nei netręšiant (S-1), o taikant tiesioginę sėją tręšimo (M-2) efektyvumas minimam rodikliui buvo didesnis, t. y. OM kiekis buvo vidutiniškai 41,9 % didesnis, nei netręšiant (M-1). Vidutiniais viso eksperimento duomenimis ir nepriklausomai nuo žemės dirbimo ir tręšimo sistemos bei datos, 5 t/ha bioanglies norma OM kiekį padidino 33,7 %, o 15 t/ha net 58 % (3.37 pav.), palyginti su variantais be bioanglies.

Eksperimento žemės dirbimo ir tręšimo sistemų sąveikos analizė atskleidė, kad, nepriklausomai nuo bioanglies naudojimo, per 3 mėn. laikotarpį S sistemoje

OM kiekis padidėjo 12,4–16,1 %, o M sistemoje – iki 57,6 %. Taigi, M taikymas buvo efektyvesnis OM kiekiui nei S dirbimas. Naudojant mineralines NPK trąšas, M sistemoje OM pokyčiai per 3 mėn. laikotarpį buvo didesni, nei jų nenaudojant ir siekė 57,6 %. Praėjus 3 mėn. nuo bioanglies įterpimo, 5 t/ha bioanglies norma OM kiekį padidino 15,4 %, o 15 t/ha norma esmingai, t. y. 40 %. Praėjus 6 mėn. po bioanglies įterpimo, OM kiekis visais variantais buvo 2,1–34,1 % didesnis. Taigi, įterptos bioanglies abiejų normų teigiamas poveikis tęsėsi – OM kiekis išliko esmingai didesnis (51,6–75,6 %), nei bioanglies nenaudojant.

3.37 pav. Bioanglies įtaka organinės medžiagos kiekiui (%) skirtingose žemės dirbimo ir tręšimo sistemose (S – sekclus neariminis žemė dirbimas, M – tiesioginė sėja,

1 – netręšta, 2 – tręšta) praėjus 3 bei 6 mėnesiams, $n = 2$

Fig. 3.37. Influence of biochar on soil's organic matter content (%) in different tillage-fertilization systems (S – ploughless shallow tillage, M – direct drilling, 1 – unfertilized, 2 – fertilized) after 3 and 6 months, $n = 2$

Nepriklausomai nuo tyrimo datos, bioanglies normos įtaka OM kiekiui buvo esminė visose žemės dirbimo ir tręšimo sistemose ($p < 0,05$) (3.14 lentelė). Kartu pažymėtina, kad bioanglies naudojimas žemės nederbiant, bet taikant tiesioginę sėją (M), yra perspektyvesnis ir jos efektas yra didesnis dirvožemio OM didinti, nei S taikymas. S sistemoje (tiek netręšiant mineralinėmis trąšomis, tiek tręšiant) bioanglies 5 t/ha norma OM kiekį didino 8,8–15,2 %, 15 t/ha norma – 34–48 %, o M sistemoje – atitinkamai 30,2–72,4 % ir 50,2–93,9 %, palyginti su variantais be bioanglies. Verta pažymėti ir tai, kad, vidutiniais tyrimo duomenimis, 15 t/ha bioanglies normos naudojimas eksperimente sudarė geriausias OM sąlygas tik tręšiant mineralinėmis trąšomis tiek S, tiek M žemės dirbimo sistemose (5,43 % ir 8,79 %, atitinkamai). Svarbu ir tai, kad taikant M sistemą, ryškesnį efektą davė 15 t/ha bioanglies norma, ypač naudojant mineralines trąšas.

3.14 lentelė. Dirvožemio organinės medžiagos kiekio dispersinės analizės rezultatai, $n = 3$

Table 3.14. Results of analysis of variance of soil's organic matter, $n = 3$

Veiksniai ir jų sąveikos	F-fakt	Mažiausia patikimo skirtumo riba R_{05}
Veiksny A – tyrimo data	1268,82**	0,03
Veiksny B – žemės dirbimo ir tręšimo sistema	1767,05**	0,052
Veiksny C – bioanglies norma	2030,74**	0,043
A × B	569,03**	0,07
A × C	270,39**	0,064
B × C	223,98**	0,064
A × B × C	120,28**	0,104

** $p < 0,01$

Galutinis rezultatų vertinimas parodė, kad taikant S dirbimą (tiek netręšiant, tiek tręšiant), 5 t/ha bioanglies norma OM kiekį per pirmuosius 3 mėn. po jos įterpimo padidino 2,8–11,3 %, o 15 t/ha norma – 31,8–35,1 % palyginti su variantais be bioanglies. Bioanglies efektyvumas M sistemoje (tiek netręšiant, tiek tręšiant) buvo esmingai didesnis – 21,9–23 % ir 38–52,8 %, atitinkamai naudojant 5 t/ha ir 15 t/ha normas. Praėjus 3 mėn. po bioanglies įterpimo didžiausiu OM kiekiu pasižymėjo variantas, kuriame taikyta tiesioginė sėja + tręšimas + 15 t/ha bioanglies norma (6,69 %).

Per kitus tris mėnesius (po 6 mėn.), taikant S dirbimą (tiek netręšiant, tiek tręšiant), 5 t/ha bioanglies norma OM kiekį padidino dar 14,5–18 %, o 15 t/ha norma – 8,9–27,5 %. Taikant M – atitinkamai iki 92,9 % (5 t/ha atveju) ir 5,3–62,6 % (15 t/ha atveju). Tręšimas tik M sistemoje padėjo išlaikyti didesnę OM kiekį, naudojant 5 t/ha ir 15 t/ha bioanglies normas. Po 6 mėn. didžiausiu OM kiekiu pasižymėjo M–2 variantas, kuriame buvo įterpta 15 t/ha bioanglies (10,9 %).

Po 6 mėn. dirvožemio pH buvo vidutiniškai 3,9 % mažesnis nei po 3 mėn. Tręšimas lėmė mažesnę dirvožemio pH abiejose žemės dirbimo sistemose (S–2 – 15,9 % ir M–2 – 18,6 %). Vidutiniais viso eksperimento duomenimis ir nepriklausomai nuo žemės dirbimo ir tręšimo sistemos bei datos, 5 t/ha bioanglies norma pH padidino 3,6 %, o 15 t/ha esmingai, t. y. 10 % (3.38 pav.). Nepriklausomai nuo bioanglies naudojimo per trijų mėnesių laikotarpį S sistemoje pH sumažėjo 0,4–6,1 %, o M sistemoje 2,6–7,5 %. Naudojant mineralines NPK trąšas, abiejose žemės dirbimo sistemose pH pokyčiai per 3 mėn. laikotarpį buvo

gerokai didesni, nei jų nenaudojant ir siekė 6,1–7,5 %. Nepriklausomai nuo žemės dirbimo ir tręšimo sistemos, praėjus 3 mėn. nuo bioanglies įterpimo, 5 t/ha bioanglies norma pH padidino 2,5 %, o 15 t/ha norma esmingai, t. y. 7,6 %. Praėjus 6 mėn. po bioanglies įterpimo, pH padidėjo visuose variantuose – 1,8–6,1 %. Taigi, įterptos bioanglies abiejų normų teigiamas poveikis dirvožemio pH didėjimui tęsėsi – pH išliko esmingai didesnis (4,8–12,5 %), nei bioanglies nenaudojant.

3.38 pav. Bioanglies įtaka dirvožemio pH skirtingose žemės dirbimo ir tręšimo sistemose (S – sekclus neariminis žemės dirbimas, M – tiesioginė sėja, 1 – netręšta, 2 – tręšta) praėjus 3 bei 6 mėnesiams, $n = 2$

Fig. 3.38. Influence of biochar on soil's pH in different tillage-fertilization systems (S – ploughless shallow tillage, M – direct drilling, 1 – unfertilized, 2 – fertilized) after 3 and 6 months, $n = 2$

Nepriklausomai nuo tyrimo datos, bioanglies įtaka pH buvo esminė visose žemės dirbimo ir tręšimo sistemose ($p < 0,05$) (3.15 lentelė). Bioanglies naudojimas taikant M buvo perspektyvesnis dirvožemio pH didinti. Jeigu S sistemoje (tiek netręšiant, tiek tręšiant) bioanglies 5 t/ha norma pH didino 1,4 %, o 15 t/ha norma – 4,5–5,7 %, tai M sistemoje – atitinkamai 4,2–7,6 % ir 11,7–20,2 %, palyginti su variantais be bioanglies. Vidutiniais tyrimo duomenimis, 15 t/ha bioanglies normos naudojimas lėmė aukštesnį pH netręštame dirvožemyje tiek S, tiek M žemės dirbimo sistemose (pH 7,37 ir 7,23, atitinkamai).

Galutinis vertinimas parodė, kad per pirmuosius 3 mėn. bioanglies įterpimas padidino dirvožemio pH, palyginti su dirvožemiu be bioanglies visose sistemose. Taikant S dirbimą (tiek netręšiant, tiek tręšiant) 5 t/ha bioanglies norma pH padidino atitinkamai 0,7–1,8 %, o 15 t/ha – 2,5–4,3 %, palyginti su variantais be bioanglies. Tuo tarpu bioanglies efektyvumas M sistemoje (tiek netręšiant, tiek

tręšiant) buvo esmingai didesnis, t. y. 3–4,9 % ir 8,1–17,6 %, atitinkamai naudojant 5 t/ha ir 15 t/ha normas. Tiek tręštas, tiek netręštas S sistemos dirvožemis pasižymėjo didesnėmis pH vertėmis nei M dirvožemio. Praėjus 3 mėn. po bioanglies įterpimo didžiausiu pH pasižymėjo variantas, kuriame taikytas seklaus neariminis dirbimas + netręšta + 15 t/ha bioanglies norma (S–1, pH 7,31). Po 6 mėn. taikant S dirbimą (tiek tręšiant, tiek netręšiant) 5 t/ha bioanglies norma pH sumažino 0,8–7,5 %, o 15 t/ha norma padidino pH 1,6 % netręšiant, tačiau tręšiant sumažino 4 %. Taikant M – 5 t/ha bioanglies norma padidino pH 0,9 % netręšiant, o tręšiant sumažino pH 9,9 %, o naudojant 15 t/ha normą pH sumažėjo 4–4,3 %. Taigi laiko atžvilgiu bioanglies šarminimo poveikis dirvožemiui silpsta. Tręšimas NPK trąšomis tiek S, tiek M sistemoje sumažino dirvožemio pH nepriklausomai nuo bioanglies įterpimo. Po bioanglies įterpimo didžiausiu pH pasižymėjo S–1 ir 15 t/ha variantas (pH 7,31 ir 7,43, atitinkamai po 3 ir 6 mėn.).

3.15 lentelė. Dirvožemio pH dispersinės analizės rezultatai, $n = 3$

Table 3.15. Results of analysis of variance of soil's pH, $n = 3$

Veiksniai ir jų sąveikos	F-fakt	Mažiausia patikimo skirtumo riba R05
Veiksny A – tyrimo data	3216,45**	0,005
Veiksny B – žemės dirbimo ir tręšimo sistema	26515,51**	0,008
Veiksny C – bioanglies norma	6367,2**	0,006
A × B	427,79**	0,01
A × C	280,09**	0,01
B × C	669,48**	0,01
A × B × C	98,33**	0,016

** $p < 0,01$

Po 6 mėn. elektrinis laidis (EL) buvo vidutiniškai 63,7 % mažesnis nei po 3 mėn. Remiantis vidutiniais trečio ir šešto mėnesių duomenimis, tręšimas lėmė didesnę EL. S sistemoje tręšiant (S–2) EL buvo vidutiniškai 116 % didesnis, nei netręšiant (S–1). Taikant M sistemą tręšimo (M–2) efektyvumas minimam rodikliui buvo didesnis, t. y. EL buvo vidutiniškai 147 % didesnis, nei netręšiant (M–1). Vidutiniais viso eksperimento duomenimis, 5 t/ha bioanglies įterpimas EL padidino 8,2 %, o 15 t/ha esmingai, t. y. 26,2 % (3.39 pav.).

3.39 pav. Bioanglies įtaka dirvožemio elektriniams laidžiui ($\mu\text{s/cm}$) skirtingose žemės dirbimo ir tręšimo sistemose (S – sekclus neariminis žemė dirbimas, M – tiesioginė sėja, 1 – netręšta, 2 – tręšta) praėjus 3 bei 6 mėnesiams, $n = 2$

Fig. 3.39. Influence of biochar on soil's electrical conductivity ($\mu\text{s/cm}$) in different tillage-fertilization systems (S – ploughless shallow tillage, M – direct drilling, 1 – unfertilized, 2 – fertilized) after 3 and 6 months, $n = 2$

Analizė atskleidė, kad nepriklausomai nuo bioanglies įterpimo, per 3 mėn. laikotarpį S sistemoje EL sumažėjo 47,9–58,1 %, M sistemoje – 67,5–72,6 %. Nepriklausomai nuo bioanglies naudojimo M taikymas sumažino dirvožemio EL, palyginti su S, vadinasi, augalų mitybos sąlygos M sistemoje buvo prastesnės nei S sistemoje. Tačiau, naudojant trąšas abiejose žemės dirbimo sistemose, EL teigiami pokyčiai per 3 mėn. laikotarpį buvo didesni, nei jų nenaudojant ir siekė 58,1–72,6 %. Nepriklausomai nuo žemės dirbimo ir tręšimo sistemos, praėjus 3 mėn. nuo bioanglies įterpimo, 5 t/ha bioanglies norma EL padidino 7,6 %, o 15 t/ha norma esmingai, t. y. 24,5 %. Praėjus 6 mėn. po bioanglies įterpimo, EL sumažėjo visais variantais 62,7–64,6 %. Tokį dirvožemio EL sumažėjimą galėjo paskatinti aplinkos meteorologinės sąlygos (aukšta oro ir dirvožemio temperatūra liepos–rugpjūčio mėnesiais) bei pakitusi dirvožemio fizikinė būklė (padidėjęs tankis ir kietumas). Visgi įterptos bioanglies abiejų normų teigiamas poveikis tęsėsi – EL išliko esmingai didesnis (9,9–31,1 %), nei bioanglies nenaudojant. Nepriklausomai nuo tyrimo datos bioanglies įtaka dirvožemio EL buvo esminė visose žemės dirbimo ir tręšimo sistemose ($p < 0,05$) (3.16 lentelė). S sistemoje (tiek netręšiant, tiek tręšiant) bioanglies 5 t/ha norma EL didino 8,3–15,5 %, o 15 t/ha norma – 21,4–23,5 %, M sistemoje – atitinkamai 3,7–11,4 % ir 29,4–29,7 %, palyginti su variantais be bioanglies. 15 t/ha bioanglies normos

naudojimas lėmė didžiausias EL vertes tik tręšiant trąšomis tiek S, tiek M žemės dirbimo sistemose (428 ir 476 $\mu\text{s/cm}$ atitinkamai).

3.16 lentelė. Dirvožemio elektrinio laidžio dispersinės analizės rezultatai, $n = 3$

Table 3.16. Results of analysis of variance of soil's electrical conductivity, $n = 3$

Veiksniai ir jų sąveikos	F-fakt	Mažiausia patikimo skirtumo riba R05
Veiksnyys A – tyrimo data	10637,27**	2,58
Veiksnyys B – žemės dirbimo ir tręšimo sistema	2569,38**	4,47
Veiksnyys C – bioanglies norma	235,03**	3,65
A $\times$ B	950,54**	5,97
A $\times$ C	33,98**	5,48
B $\times$ C	22,03**	5,48
A $\times$ B $\times$ C	17,52**	11,9

** $p < 0,01$

Apibendrinant galima teigti, kad, taikant S dirbimą (tiek tręšiant, tiek netręšiant), 5 t/ha bioanglies norma dirvožemio EL per pirmuosius 3 mėn. po jos įterpimo padidino 4,9–19 %, o 15 t/ha – 15,1–21,2 %, palyginti su variantais be bioanglies. M sistemoje (tiek tręšiant, tiek netręšiant) bioanglies efektyvumas buvo esmingai didesnis tik naudojant 15 t/ha normą – atitinkamai 31–32,1 %. Tręšimas abiejose dirbimo sistemose padėjo išlaikyti didesnę EL nepriklausomai nuo bioanglies įterpimo. Tai rodo, kad tręšimas dirvožemio porose esmingai padidino druskų koncentraciją. Praėjus 3 mėn. po bioanglies įterpimo didžiausiu EL pasižymėjo variantas, kuriame taikyta tiesioginė sėja + tręšimas + 15 t/ha bioanglies norma (752 $\mu\text{s/cm}$).

Po 6 mėn., taikant S dirbimą (tiek tręšiant, tiek netręšiant) ir naudojant 5 t/ha bioanglies normą, EL sumažėjo 51–58,8 %, o naudojant 15 t/ha normą EL sumažėjo mažiau ir siekė 46,2–53,2 %. Taikant M sistemą bioanglies 5 t/ha ir 15 t/ha normų įtaka buvo labai panaši – EL sumažėjo atitinkamai 68,1–71,9 % ir 68,3–73,5 %. Tręšimas abiejose sistemose padėjo išlaikyti didesnę EL nepriklausomai nuo bioanglies įterpimo. Didžiausiu EL pasižymėjo S–2 variantas, kuriame buvo įterpta 15 t/ha bioanglies (273 $\mu\text{s/cm}$). Taigi, rezultatai demonstruoja, kad žemės dirbimas ir tręšimas tiesiogiai veikdami dirvožemio fizikinę būklę, nulemia ir jo elektrinį laidį bei augalų mitybos sąlygas. Ir

dirvožemio tipas, ir žemėnauda turi reikšmingą įtaką bendram makroporingumui, jo paviršiaus plotui ir porų pasiskirstymui dirvožemyje. Atitinkamai makroporų, taip pat ir mezoporų skaičius bei jų pasiskirstymas yra svarbus veiksnys, lemiantis vandens kiekį tose porose ir jų elektrinį laidį (Kochiieru et al., 2018, 2020).

Remiantis FTIR analizės rezultatais, eksperimento pradžioje (po 3 mėn.) tiek M, tiek S sistemų dirvožemio FTIR spektrai buvo panašūs ir pasižymėjo šiomis funkcinėmis grupėmis: alkoholinėmis –OH (3626 cm^{-1}), alkoksinėmis C–O ($1023\text{--}1084\text{ cm}^{-1}$), aromatinėmis C–H ($777\text{--}873\text{ cm}^{-1}$) ir C=C (1643 cm^{-1}) (3.42 pav.). Lyginant tręštus dirvožemius, paveiktus skirtingo kiekio bioanglimi, abiejose dirvožemio sistemose matyti, kad didžiausiu funkcinų grupių kiekiu pasižymėjo 5 t/ha bioanglies norma (dėl didesnio infraraudonųjų spindulių absorbcijos intensyvumo), o mažiausiu – 15 t/ha norma. Netręštame dirvožemyje (S–1) absorbcijos pikai ties $1023\text{--}1084\text{ cm}^{-1}$ ir $466\text{--}522\text{ cm}^{-1}$ bangos skaičiais buvo stipresni, esant 5 t/ha bioanglies įterpimo kiekiui, o M sistemoje – visi absorbcijos pikai buvo stipresni prie 15 t/ha bioanglies normos. Galima teigti, kad dirvožemio tręšimas mineralinėmis trąšomis lėmė stabilesnę jo struktūrą skirtingose sistemose nepriklausomai nuo bioanglies įterpimo, o netręšto dirvožemio cheminė struktūra stipriai kito priklausomai nuo bioanglies normos.

3.40 pav. Bioanglies įtaka dirvožemio paviršiaus funkcinėms grupėms skirtingose žemės dirbimo ir tręšimo sistemose praėjus 3 mėn.: a) S – seklius neariminis žemė dirbimas;

b) M – tiesioginė sėja; 1 – netręšta; 2 – tręšta, $n = 2$

Fig. 3.40. Influence of biochar on functional groups of soil surface in different tillage-fertilization systems after 3 months: a) S – ploughless shallow tillage,

b) M – direct drilling, 1 – unfertilized, 2 – fertilized, $n = 2$

–OH grupė dirvožemyje siejama su kaolinito molio mineralais (3694 , 3620 , 3526 cm^{-1}), Si–O grupė – su silikatais (1031 cm^{-1}), o Al–Al–OH – aliuminio junginiais (913 cm^{-1}) (Qayyum et al., 2014). Panašiai šiame tyrime nustatyti pikai ties 3626 , 3416 , 1023 ir 873 cm^{-1} bangos skaičiais, o tai rodo O, H, Al ir Si junginių buvimą dirvožemio struktūroje. Pikas ties 471 cm^{-1} bangos skaičiumi paprastai siejamas su Si kiekiu (Wang et al., 2018). Iš FTIR spektrų matyti, kad visos dirvožemio tiriamosios grupės nepasižymėjo hidrofobinėmis C–H metilo ir metileno funkcinėmis grupėmis (pikų neatsiradimas ties 2920 ir 2860 cm^{-1}). C–O funkcinės grupės (pikai ties 1600 – 1740 cm^{-1}), kurios siejamos su hidrofiliskumu, buvo nustatytos visose dirvožemio grupėse (pikai ties 1643 cm^{-1}). Dirvožemių hidrofiliskumas didėja augant polinių grupių (kaip kad –OH, –COOH ir –NH₂) tankiui, bet mažėja augant nepolinių grupių (–CH₃ ir =CH₂) tankiui (Zemfira, Milanovskiy, 2015).

Po 6 mėn. dirvožemio VSG buvo 19,7 % didesnė nei po 3 mėn. Vidutiniais trečio ir šešto mėnesių duomenimis, tręšimas lėmė didesnę VSG. S sistemoje tręšiant (S–2) VSG buvo vidutiniškai 3,8 % didesnė nei netręšiant (S–1), o taikant M tręšimo sistemą (M–2) poveikis minimam rodikliui buvo didesnis, t. y. VSG buvo 7,0 % didesnė nei netręšiant (M–1). Nepriklausomai nuo žemės dirbimo ir tręšimo sistemos bei datos, 5 t/ha bioanglies įterpimas VSG padidino 4,9 %, o 15 t/ha esmingai stipriau, t. y. 8,9 % (3.41 pav.).

3.41 pav. Bioanglies įtaka dirvožemio vandens laikomajai gebai (%) skirtingose dirbimo ir tręšimo sistemose praėjus 3 ir 6 mėnesiams: a) S – sekclus neariminis žemė dirbimas; b) M – tiesioginė sėja; 1 – netręšta; 2 – tręšta, $n = 2$

Fig. 3.41. Influence of biochar on soil's water holding capacity (%) different tillage-fertilization systems after 3 and 6 months: a) S – ploughless shallow tillage; b) M – direct drilling; 1 – unfertilized; 2 – fertilized, $n = 2$

Nepriklausomai nuo bioanglies naudojimo, per 3 mėn. laikotarpį S sistemoje VSG padidėjo 15,4–20,9 %, o M sistemoje – 13,4–30,8 %. Taigi, M sistemos taikymas buvo efektyvesnis nei S. Tačiau naudojant NPK trąšas, abiejose žemės dirbimo sistemose VSG pokyčiai per 3 mėn. laikotarpį buvo kur kas mažesni, nei jų nenaudojant, ir siekė 13,4–15,4 %. Praėjus 3 mėn. nuo bioanglies įterpimo, 5 t/ha bioanglies norma VSG padidino 8,2 %, o 15 t/ha norma esmingai, t. y. 16,2 %. Praėjus 6 mėn., VSG padidėjo visais variantais 12,9–27,2 %. Tam įtakos turėjo ir meteorologinės sąlygos, ir dirvožemio fizikinės savybės. Bioanglies abiejų normų teigiamas poveikis tęsėsi – VSG išliko esmingai didesnė (2,3–3,2 %) nei be bioanglies. Nepriklausomai nuo tyrimo datos, bioanglies įtaka VSG buvo esminė visose žemės dirbimo ir tręšimo sistemose ($p < 0,05$) (3.17 lentelė). Kartu pažymėtina, kad bioanglies naudojimas taikant M yra perspektyvesnis ir jos efektas yra didesnis. Jeigu S sistemoje (tiek netręšiant, tiek tręšiant) bioanglies 5 t/ha norma VSG didino 1,5–3,9 %, o 15 t/ha norma – 5,7–6,2 %, tai M sistemoje – atitinkamai 4,2–10,5 % ir 7,4–17,2 % palyginti su variantais be bioanglies. 15 t/ha bioanglies normos naudojimas sudarė geriausias VSG sąlygas tik tręšiant mineralinėmis trąšomis tiek S, tiek M žemės dirbimo sistemose (56,6 % ir 56,4 %, atitinkamai).

3.17 lentelė. Dirvožemio vandens laikomajai gebos dispersinės analizės rezultatai, $n = 3$
Table 3.17. Results of analysis of variance of soil's water holding capacity, $n = 3$

Veiksniai ir jų sąveikos	F-fakt	Mažiausia patikimo skirtumo riba R_{05}
Veiksny A – tyrimo data	1320,84**	0,265
Veiksny B – žemės dirbimo ir tręšimo sistema	45,48**	0,459
Veiksny C – bioanglies norma	98,96**	0,375
A × B	32,27**	0,612
A × C	35,69**	0,563
B × C	7,35**	0,563
A × B × C	2,49*	0,919

** $p < 0,01$; * $p < 0,05$

Galutinis vertinimas parodė, kad taikant S dirbimą (tiek tręšiant, tiek netręšiant) 5 t/ha bioanglies norma per pirmuosius 3 mėn. VSG padidino 2,2–8,5 %, o 15 t/ha norma – 8,2–13,3 %, palyginus su variantais, kuriuose bioanglis nebuvo naudota. Bioanglies efektyvumas M sistemoje (tiek tręšiant, tiek

netręšiant) buvo esmingai didesnis – naudojant 5 t/ha ir 15 t/ha normas atitinkamai 7,2–16,9 % ir 14,1–32,5 %. Tręšimas abiejose dirbimo sistemose padėjo išlaikyti didesnę VSG nepriklausomai nuo bioanglies įterpimo. Praėjus 3 mėn. po jos įterpimo geriausia VSG pasižymėjo variantas, kuriame taikyta tiesioginė sėja + tręšimas + 15 t/ha bioanglies norma (54,4 %).

Po 6 mėn. taikant S dirbimą (tiek tręšiant, tiek netręšiant) 5 t/ha bioanglies norma VSG padidino dar 16,3–19,6 %, o 15 t/ha norma – 12,6–14,9 %. Taikant M – atitinkamai 13,9–32,6 % ir 7,1–17,7 %. Tręšimas tik S sistemoje padėjo išlaikyti didesnę VSG, naudojant tiek 5 t/ha, tiek ir 15 t/ha bioanglies normas. Praėjus 6 mėn. geriausia VSG pasižymėjo S-2 ir M-1 variantai, kuriuose buvo įterpta 15 t/ha bioanglies (atitinkamai 59,9 % ir 59,1 %).

Po 6 mėn. dirvožemio drėgmės kiekis (DK) buvo vidutiniškai 357 % didesnis nei po 3 mėn. Tręšimas lėmė didesnę DK. S dirbimo sistemoje, tręšiant (S-2) DK buvo 50,5 % didesnis, nei netręšiant (S-1). Taikant M sistemą, tręšimo poveikis minimam rodikliui buvo mažesnis ir siekė 34,8 %. 5 t/ha bioanglies įterpimas DK padidino 33,8 %, o 15 t/ha – esmingai stipriau, t. y. 65,1 % (3.44 pav.).

3.42 pav. Bioanglies įtaka dirvožemio drėgmės kiekiui (%) skirtingose dirbimo ir tręšimo sistemose praėjus 3 ir 6 mėnesiams: a) S – sekclus neariminis žemė dirbimas; b) M – tiesioginė sėja; 1 – netręšta; 2 – tręšta, $n = 2$

Fig. 3.42. Influence of biochar on soil water content (%) different tillage-fertilization systems after 3 and 6 months: a) S – ploughless shallow tillage; b) M – direct drilling; 1 – unfertilized; 2 – fertilized, $n = 2$

Per 3 mėn. laikotarpį S sistemoje DK padidėjo 255–375 %, o M sistemoje – 383–385 %. Taigi, M taikymas buvo efektyvesnis DK didėjimui nei S dirbimas. Naudojant NPK trąšas, S ir M sistemose DK pokyčiai per 3 mėn. laikotarpį buvo didesni, nei netręšiant (atitinkamai 375 % ir 385 %). Nepriklausomai nuo žemės

dirbimo ir tręšimo sistemos, 5 t/ha bioanglies norma DK padidino 41,1 %, o 15 t/ha norma tris kartus daugiau, t. y. 132 %. Praėjus 6 mėn., DK padidėjo visais variantais 269–461 %. Tam įtakos galėjo turėti meteorologinės sąlygos, visų pirma krituliai (balandžio–birželio mėn. kritulių kiekis buvo mažesnis (10,4 mm) nei liepos–rugpjūčio mėn. (28,8 mm)). Bioanglies abiejų normų teigiamas poveikis tęsėsi – DK išliko esmingai didesnis (32,6–53,1 %) nei be bioanglies. Nepriklausomai nuo tyrimo datos, bioanglies įtaka dirvožemio DK buvo esminė visose žemės dirbimo ir tręšimo sistemose ($p < 0,05$) (3.18 lentelė). Kartu reikia pabrėžti, kad bioanglies naudojimas taikant S yra perspektyvesnis ir jos efektas yra didesnis. S sistemoje (tiek netręšiant mineralinėmis trąšomis, tiek tręšiant) bioanglies 5 t/ha norma DK didino 40,2–97,9 %, o 15 t/ha norma – 57,6–166 %, o M sistemoje – atitinkamai tik 19,5–22,2 % ir 48,3–52,3 %, palyginti su variantais be bioanglies. 15 t/ha bioanglies normos naudojimas lėmė geriausias DK sąlygas tik tręšiant mineralinėmis trąšomis tiek S, tiek M žemės dirbimo sistemose (atitinkamai 2,97 % ir 4,54 %).

3.18 lentelė. Dirvožemio drėgmės kiekio dispersinės analizės rezultatai, $n = 3$

Table. 3.18. Results of analysis of variance of soil water content, $n = 3$

Veiksniai ir jų sąveikos	F-fakt	Mažiausia patikimo skirtumo riba R_{05}
Veiksny A – tyrimo data	1320,84**	0,265
Veiksny B – žemės dirbimo ir tręšimo sistema	45,48**	0,459
Veiksny C – bioanglies norma	98,96**	0,375
A × B	32,27**	0,612
A × C	35,69**	0,563
B × C	7,35**	0,563
A × B × C	2,49*	0,919

** $p < 0,01$; * $p < 0,05$

Galutinis vertinimas parodė, kad taikant S dirbimą (tiek tręšiant, tiek netręšiant), 5 t/ha bioanglies norma DK per pirmuosius 3 mėn. po jos įterpimo padidino 33–50 %, o 15 t/ha norma – 104–192 %, palyginus su variantais be bioanglies. M sistemoje (tiek netręšiant, tiek tręšiant) DK buvo esmingai didesnis naudojant 15 t/ha normą (atitinkamai 132 % ir 124 %). Praėjus 3 mėn. geriausiu DK pasižymėjo M–2 variantas, kuriame buvo įterpta 15 t/ha bioanglies (DK = 1,8 %). Po 6 mėn., taikant S dirbimą (tiek netręšiant, tiek tręšiant) 5 t/ha

bioanglies norma DK padidino dar 377–466 %, o 15 t/ha norma – 198–287 %. Taikant M, atitinkamai 397–472 % ir 271–304 %. Praėjus 6 mėn. geriausiu DK pasižymėjo M–2 variantas, kuriame buvo įterpta 15 t/ha bioanglies (7,28 % DK).

Visuose variantuose tirtas dirvožemis pasižymėjo dideliu drėkumu ($VLSL \leq 1$ s) per visą 6 mėnesių tyrimų laikotarpį. Dirvožemiai, pasižymintys momentiniu drėkumu (kai $VLSL \leq 1$ s), laikomi hidrofiliais. Tokių šių tyrimų rezultatą galima aiškinti hidrofilinėmis funkcinėmis grupėmis, kurios siejasi su natūraliu dirvožemio drėkumu dėl jos galimai drėkios minerologinės sudėties. Remiantis kitu tyrimu (Ojeda et al., 2015), kai buvo vertintas bioanglies poveikis kai kurioms dirvožemio savybėms, nustatytas bioanglies drėkumo padidėjimas remiantis vandens lašelio skverbimosi laiko testu po jos įterpimo į dirvožemį po 1 metų. Vidutinės kontakto laipsnio vertės sumažėjo 69,5 %. Šis rezultatas parodė, kad pradinis bioanglies hidrofobiškumas (kontakto laipsnis daugiau nei 90°) buvo prarastas po 1 metų.

Buvo įvertinta dirvožemio hidrofilinės funkcinės grupės (C–O) absorbcijos intensyvumo koreliacija su dirvožemio organinės medžiagos kiekiu (%), pH, elektriniu laidžiu ($\mu\text{S}/\text{cm}$), vandens laikomąja geba (%) bei drėgmės kiekiu (%). Gauti koreliacijos rezultatai pateikiami 3.19 lentelėje.

3.19 lentelė. Koreliacija tarp dirvožemio hidrofilinės grupės (C–O) intensyvumo bei kitų fizikinių ir cheminių savybių, išreikšta Pirsono koreliacijos koeficientais r , $n = 12$

Table 3.19. Correlation between soil hydrophilic group (C–O) intensity and other physico-chemical properties expressed by Pearson correlation coefficients r , $n = 12$

Parametras	Organinės medžiagos kiekis, %	Elektrinis laidis, $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Vandens laikomoji geba, %	Drėgmės kiekis, %
C–O grupės intensyvumas, a.u.	–0,59	–0,47	0,25	–0,081	–0,46

Reikšminga stipriausia neigiama koreliacija pasižymėjo dirvožemio hidrofilinių grupių intensyvumo ir OM kiekio sąveika ($r = -0,59$). Esant mažesniai dirvožemio OM kiekiui, hidrofilinių funkcinės grupių buvo daugiau (dėl įvertintų didesnių absorbcijos intensyvumų FTIR spektruose), o didėjant OM kiekiui šių grupių mažėjo (3.43 pav.).

Kiti tyrimai panašiai nurodė, kad dirvožemio drėkumas ir organinė medžiaga reikšmingai koreliavo su dirvožemio hidrofiliniais komponentais. Voelkner et al. (2015) tyrime akumuliuoti hidrofobinės C–H grupės absorbcijos pikai buvo lyginami su hidrofilinės C–O grupės pikais siekiant įvertinti potencialų dirvožemio drėkumą. Nustatyta, kad hidrofobinių ir hidrofilinių grupių santykis geriausiai koreliavo su dirvožemio drėkumu.

3.43 pav. Dirvožemio hidrofilinės grupės (C–O, a.u.), susietos su dirvožemio organinės medžiagos kiekiu (%)

Fig. 3.43. Soil hydrophilic groups (C–O, a.u.) related to the soil organic matter content (%)

Taigi, tirtas smėlingasis lengvojo priemolio rudžemis nepriklausomai nuo tyrimo datos, dirvožemio dirbimo ir tręšimo sistemos bei bioanglies normos, buvo hidrofilinis ($VLSL \leq 1$ s). Dirvožemio hidrofilškumo tendencija priklausė nuo molekulinės spektrometrijos rezultatų, kurie parodė, kad jo struktūroje buvo kaolinitų (pikais ties 3626 ir 3416 cm^{-1}) ir aliumosilikatinių mineralų. Kaolinitas iš pradžių yra hidrofilškas, o –OH grupė yra pagrindinis veiksnys, lemiantis jo didelę trauką vandeniui. Silikatams būdingas hidrofilškumas, kurio pagrindinis vienetas (Si–O grupė) buvo rastas tirtuose dirvožemio FTIR spektruose (pikais ties 1023 ir 466 cm^{-1}). Nors pušies medienos bioanglis buvo hidrofobinė ($VLSL = 1810$ s), žemės ūkio dirvožemis išliko hidrofilškas, neatsižvelgiant į bioanglies normą. Tai gali būti siejama su natūraliu abiotinių veiksnių (kritulių ir vėjo) poveikiu didinti bioanglies hidrofilškumą. Didesnį bioanglies hidrofobiškumą galima sieti su jos didesniu pelenų kiekiu (16,6 %), mažesniu deguonies kiekiu (3,39 %) ir SPP ($2,77\text{ m}^2/\text{g}$), lyginant su kitais žematemperatūriais bioanglies tipais. Žaliavų, turinčių didesnį pelenų kiekį, paviršiaus plotas paprastai yra mažesnis, palyginti su žaliavomis, kurių pelenų kiekis yra mažesnis, nes pelenai blokuoja porų erdvę. Dirvožemio hidrofilinių funkcinių grupių intensyvumas (C–O) neigiamai koreliavo su OM kiekiu ($r = -0,59$). Tai rodo, kad mažesnę dirvožemio OM kiekį galima apibūdinti didesniu hidrofilinių funkcinių grupių kiekiu, todėl dirvožemiai, kuriuose yra daugiau organinių medžiagų, pasižymės mažesniu hidrofilškumu. Tiesioginė sąjona pagerino fizines ir chemines dirvožemio savybes: VSG, drėgmės kiekį, pH ir OM kiekį. Tiesioginė sąjona, tręšimas mineralinėmis azoto, fosforo, kalio trąšomis ir 15 t/ha bioanglies norma padidino VSG 32,5 %, o pH – 17,6 % praėjus 3 mėn.

3.7. Kapiliarinio kilimo greičio bioanglyje skaitinio modeliavimo rezultatai

Buvo atliktas 600 min. vandens kapiliarinio kilimo greičio (m/s) modeliavimas, remiantis multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modeliu naudojant stambios, vidutinės bei smulkios frakcijos pušies medienos bioanglį (3.44 pav.). Nustatyta, kad praėjus 36 000 s, stambi bioanglis buvo prisotinta vandeniu iki 3,1 cm aukščio (3.44a pav.), vidutinė – iki 3,79 cm (3.44b pav.), o smulki – iki 9,83 cm (3.44c pav.). Mažėjant frakcijos dydžiui iki $<300\ \mu\text{m}$, kapiliarinis kilimo greitis didėjo. Matyti, kad smulki bioanglis pasižymėjo didžiausiu kapiliariniu kilimu ir tai galėjo lemti mažiausias porų spindulys ($6,38 \cdot 10^{-6}\ \text{m}$) ir kontakto laipsnis (79°), didžiausias poringumas (82 %) ir laidumas ($4,55 \cdot 10^{-16}\ \text{m}^2$), lyginant su kitomis frakcijomis.

3.44 pav. Vandens kapiliarinio kilimo greičio (m/s) modeliavimo rezultatai skirtingose pušies medienos bioanglies frakcijose: a) stambioje; b) vidutinėje; c) smulkioje

Fig. 3.44. Modelling results for the water capillary rise rate (m/s) in different pine wood biochar fractions: a) coarse; b) medium; c) fine

Smulkiausios frakcijos bioanglies eksperimentinis, modifikuoto Luko ir Vašburno modelio bei kompiuterinio modelio kapiliarinis pakilimo aukštis buvo

didesnis, lyginant su stambios ir vidutinės frakcijos (3.45 pav.). Kuo mažesnės yra bioanglies dalelės, tuo vandens pakilimo aukštis yra didesnis. Eksperimentinius rezultatus geriau atitiko modifikuoto Luko ir Vašburno modelio rezultatai nei kompiuterinio modelio. Remiantis modifikuoto Luko ir Vašburno modelio rezultatais, vandens pakilimas praėjus 28 800 s smulkiausioje frakcijoje buvo 7,58 % didesnis, lyginant su eksperimentine verte; vidutinės frakcijos atveju – 13,9 % didesnis, o stambios – 13,2 % didesnis. Remiantis multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modelio, atitinkamai 2,53 %, 56,7 % ir 61,5 % mažesnis, lyginant su eksperimento vertėmis.

3.45 pav. Kapiliarinio kilimo greičio (cm/s) eksperimentiniai (taškinė linija), modifikuoto Luko ir Vašburno modelio (punktyrinė linija) ir multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modelio (ištinė linija) rezultatai priklausomai nuo bioanglies frakcijos, $n = 3$

Fig. 3.45. Experimental results of capillary rise rate (cm/s) (dotted line), modified Lucas-Washburn model (dashed line) and multiphase flow in porous material model (solid line) depending on biochar fraction, $n = 3$

Vertinant, kaip kinta bioanglies tūrinis brinkimas priklausomai nuo skirtingų bioanglies frakcijų, smulkiausia pušies medienos bioanglis brinko daugiausia (5,3 %), o stambiausia – mažiausiai (2,5 %). Panašiai smulkesnės frakcijos bioanglies poringumas buvo didesnis (82 %) nei stambios frakcijos (77 %). Nepaisant panašios medžiagų cheminės sudėties, poringesnė medžiaga (su didesniu SPP) turi didesnę gebą išbrinkti nei mažesnio poringumo medžiaga (Sienkiewicz et al., 2017). Yra nedidelis skirtumas tarp santykinai didelių ir mažų medžiagų dalelių brinkimo.

Buvo atliktas 600 min. multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modeliavimas vandens ir stambios frakcijos pušies medienos, pušies žievės ir kanapių bioanglies atvejais (3.46 pav.). Nustatyta, kad praėjus 36 000 s stambios frakcijos pušies medienos bioanglis buvo prisotinta vandeniu iki 3,1 cm aukščio (3.44a pav.), pušies žievės – iki 1,09 cm (3.46a pav.) ir kanapių – iki 7,62 cm (3.46b pav.). Matyti, kad kanapių bioanglies vandens kapiliarinis kilimas buvo geriausias, ir taip galėjo būti dėl jos mažiausio kontakto laipsnio (65°) ir didžiausio poringumo (86 %), lyginant su kitomis frakcijomis.

3.46 pav. Multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modelio vandens kapiliarinio kilimo greičio (m/s) rezultatai skirtingos žaliavos bioanglies tipuose: a) pušies žievės; b) kanapių

Fig. 3.46. Results of capillary rise rate (m/s) of water in the multiphase flow porous material model using different biochar types: a) pine bark; b) hemp

Iš visų žaliavų eksperimento pradžioje (iki 8 val. arba 28 800 s) didžiausias kapiliarinio kilimo aukštis (9 cm) buvo būdingas kanapių bioangliai (3.47 pav.). Modifikuoto Luko ir Vašburno modelio ir multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modelio rezultatai taip pat parodė, kad kanapių bioanglis eksperimento pradžioje (po 8 val.) pasižymėjo didžiausiu pakilimo aukščiu (atitinkamai 10 cm ir 6,82 cm). Tokius rezultatus galėjo lemti didesnis kanapių bioanglies poringumas (86 %), drėkumas (65°) ir brinkimas (3 %). Skirtingos pradinės žaliavos rikiuojasi tokia tvarka: kanapės > pušies mediena > pušies žievė. Tokių žaliavų eiliškumą daugiausia galėjo lemti bioanglies poringumas: kanapės (86 %) > pušies mediena (77 %) > pušies žievė (65 %). Bioanglies poringumas gali variuoti nuo 55 iki 86 % ir daugiausia priklauso nuo jos pradinės žaliavos (mediena < žolė) (Brewer et al., 2014). Panašiai kaip ir bioanglies frakcijų atveju, eksperimentinius rezultatus geriau atitiko modifikuoto Luko ir Vašburno modelio rezultatai nei kompiuterinio modelio. Modifikuoto Luko ir Vašburno modelio vandens pakilimas praėjus 28 800 s pušies medienos bioanglyje buvo 3,89 % didesnis, lyginant su eksperimentine verte; pušies žievės ir kanapių bioanglies atvejais – atitinkamai 9,85 % ir 15,5 % mažesnis. Remiantis multifazės tekėjimo

poringą medžiagą modeliu, atitinkamai 65,5 %, 85,3 % ir 21,3 % mažesnis, lyginant su eksperimento vertėmis.

3.47 pav. Kapiliarinio kilimo greičio (cm/s) eksperimentiniai (taškinė linija), modifikuoto Luko ir Vašburno modelio (punkttyrinė linija) ir multifazės tekėjimo poringą medžiagą modelio (išsitiesinė linija) rezultatai priklausomai nuo bioanglies pradinės žaliavos, $n = 3$

Fig. 3.47. Experimental results of capillary rise rate (cm/s) (dotted line), modified Lucas-Washburn model (dashed line), and the multiphase flow in porous material model (solid line) depending on biochar initial feedstock, $n = 3$

Šie rezultatai patvirtina mintį, kad didesnio poringumo medžiagos lemia didesnę kapiliarinio kilimo greitį (Cai et al., 2014). Taip ir šiame tyrime poringiausia medžiaga (kanapės, poringumas – 86 %) tiek eksperimentiškai, tiek remiantis multifazės tekėjimo poringą medžiagą modeliu turėjo didžiausią kapiliarinio kilimo greitį (9 cm per 8 val.), lyginant su kitų žaliavų bioanglimi. Remiantis multifazės tekėjimo poringą medžiagą modelio rezultatais, po 8 val. kanapių bioanglies pakilimo aukštis siekė 8,67 cm, o pušies medienos ir žievės bioanglies – atitinkamai 7,83 cm ir 6,6 cm. Taip pat svarbus kapiliarinio kilimo aukščio veiksnys yra porų skersmuo, kuris šiame tyrime buvo didesnis kanapių atveju ($29,7 \mu\text{m}$), nei lyginant su pušies medienos ar žievės (atitinkamai $20,2$ ir $24,7 \mu\text{m}$). Panašiai ankstesniais tyrimais (Tsunazawa et al., 2016) nustatyta, kad modeliuotas kapiliarinis kilimas didesnio dirvožemio kapiliarų skersmens atveju buvo aukštesnis nei mažų porų. Šiame tyrime dirvožemio dalelės, kurios turėjo didesnę vidutinę kapiliarų spindulį ($10 \mu\text{m}$), pasižymėjo kur kas aukštesniu modeliuotu pakilimo aukščiu ($12,5 \text{ cm} > 2,5 \text{ cm}$) nei mažo kapiliarų spindulio ($0,35 \mu\text{m}$) dalelės, praėjus 10 min.

Šiame tyrime kapiliarinio kilimo kreives galima skirstyti į dvi zonas: greito kilimo zoną iki 8 val. ir stabilią zoną po to laiko. Ši savybė patvirtina teorinę

analizę, kad gravitacinės jėgos poveikis kapiliarinio kilimo metu gali būti neištraukiamas pradinėse stadijose, prognozuojamose Vašburno lygtimi (Zeng et al., 2017). Pradinėse stadijose kapiliarinis kilimo aukštis yra proporcingas laiko kvadratinei šakniai ($h(t) \approx t^{1/2}$), tačiau kai skystis toliau kyla, gravitacijos poveikis įgauna didesnę reikšmę ir kapiliarinio kilimo kinetika sumažėja nuo $h(t) \approx t^{1/2}$ iki $h(t) \approx t^{1/3}$.

Buvo atliktas 600 min. multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modeliavimas vandens ir modifikuotos lietaus vandens garais ir modifikuotos ramnolipidinio tirpalo garais bioanglies atvejais. Nustatyta, kad praėjus 36 000 s modifikuota lietaus vandens garais bioanglis buvo prisotinta vandeniu iki 6,14 cm aukščio (3.48a pav.), o ramnolipidinio tirpalo garais – iki 7,13 cm (3.48b pav.). Matyti, kad modifikuota ramnolipidinio tirpalo garais bioanglis pasižymėjo geresniu vandens pakilimu ir tai galėjo lemti jos mažiausias kontakto laipsnis (54°) ir kapiliaro spindulys ($1,05 \cdot 10^{-5}$ m) bei didžiausias poringumas (79 %), lyginant su kitomis modifikacijomis.

3.48 pav. Multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modelio vandens kapiliarinio kilimo greitis (m/s) skirtingo bioanglies modifikuojančio tirpalo garų atveju: a) lietaus vandens; b) ramnolipidinio tirpalo

Fig. 3.48. Capillary rise rate (m/s) of water in modified biochar according to the multiphase flow porous model in the case of steam of different solutions: a) rainwater; b) rhamnolipid solution

Vertinant vandens kapiliarinį pakilimo aukštį nemodifikuotoje ir modifikuotoje tirpalų garais bioanglyje, matyti, kad tiek eksperimentiškai, tiek teoriškai gautais rezultatais modifikuotuose pušies medienos bioanglies tipuose jis yra kiek didesnis, lyginant su nepaveikta bioanglimi (3.49 pav.). Eksperimentinius rezultatus geriau atitiko modifikuoto Luko ir Vašburno modelio rezultatai nei multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modelio. Teoriškai vandens pakilimas praėjus 28 800 s lietaus vandens garais modifikuotoje bioanglyje buvo 0,99 % didesnis, lyginant su eksperimentine

verte; ramnolipidinio tirpalo garais modifikuotos bioanglies atveju – 3,9 % mažesnis. Remiantis multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modeliu, atitinkamai 32,2 %, ir 22,2 % mažesnis, lyginant su eksperimento vertėmis.

3.49 pav. Kapiliarinio kilimo greičio (cm/s) eksperimentiniai (grafike pavaizduota taškais), modifikuoto Luko ir Vašburno modelio (punktyrinė linija) ir multifazės tekėjimo poringąja medžiaga modelio (ištininė linija) rezultatai priklausomai nuo skirtingo bioanglies modifikuojančio tirpalo garų, $n = 3$

Fig. 3.49. Experimental results of capillary rise rate (cm/s) (dotted line), modified Lucas-Washburn model (dashed line), and the multiphase porous material flow model (solid line) depending on the steam of different biochar modifying solutions, $n = 3$

Taigi, buvo pasiūlyta modifikuota Luko ir Vašburno lygtis, kuria galima modeliuoti skysčio kapiliarinį pakilimo aukštį bioanglyje, kuri sugeria skysčius ir brinksta. Pateiktame modelyje buvo atsižvelgta į beveik visas poringos terpės ir skysčio savybes, kurios kontroliuoja savaiminio sudrėkimo (kapiliarinio kilimo) procesą; šiame modelyje buvo atsižvelgta ne tik į medžiagos ir skysčio masę skysčio kapiliarinio kilimo metu, bet ir į tūrinį bioanglies dalelių brinkimą, apie kurį anksčiau nebuvo minėta literatūroje, kalbant apie skysčio kapiliarinį kilimą išbrinkusioje bioanglyje. Modeliuojant skysčio kapiliarinį kilimo greitį, galima atsižvelgti į efektyvaus kapiliaro spindulio pokytį brinkimo metu, išbrinkusių kapiliarų spindulį ir bioanglies tūrinį brinkimą. Kaip matyti iš gautų SEM paveikslų, bioanglis turi nevienodą porų dydžio pasiskirstymą priklausomai nuo pradinės žaliavos. Taigi, matematinis modelis, apimantis kompozito parametrai, susijusį su srauto vingiuotumu ir poringos terpės porų forma, buvo pritaikytas skirtingų porų apertūrų formų lignoceliuliozinėje bioanglyje. Eksperimento rezultatai parodė skirtingus pradinių bioanglies žaliavų (pušies medienos, kanapių, pušies žievės) ir jos frakcijų (smulkių, vidutinių ir stambių) kapiliarinio kilimo bruožus. Buvo įrodyta, kad didesnis bioanglies tūrinis brinkimas (5 %),

poringumas (86 %), drėkumas (65° kontakto laipsnis) ir vidutinis porų spindulys ($1,48 \cdot 10^{-5}$ m) yra palankesnis didesniai skysčio kapiliariniam pakilimo aukščiui, praėjus tam tikram laiko tarpui. Esant didesniai vidutiniam porų spinduliui, padidėjo ir vandens kapiliarinis kilimo greitis. Lyginant skirtingas frakcijas, smulkios bioanglies ($<300 \mu\text{m}$) pakilimo greitis buvo didžiausias, lyginant su vidutinėmis ir stambiomis frakcijomis. Siūlomas modifikuotas Luko ir Vašburno modelis buvo patvirtintas trumpalaikiam (iki 8 val.) skysčio kapiliarinio kilimo greičiui, tačiau modelis nebuvo tinkamas ilgalaikiam (24 val.) greičiui modeliuoti. Lyginant modifikuoto Luko ir Vašburno modelio ir multifazės tekėjimo poringą medžiaga modelio rezultatus su eksperimentiniais, modifikuoto Luko ir Vašburno modelio rezultatai geriau atitiko eksperimentinius.

3.8. Bioanglies modifikacijos garais inžineriniai sprendimai

Atlikus kompleksinius eksperimentinius ir teorinius tyrimus, sukurtas bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginys. Šis įrenginys skirtas bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginiams, konkrečiai – vakuuminiams įrenginiams, skirtiems slėgio pokyčiams tarp bioanglies dalelių sukurti ir skysčių infiltracijai ir eksfiltracijai iš bioanglies porų didinti, dėl to yra paveikiamas tiek išorinis, tiek vidinis porų paviršius. Dėl to didėja bioanglies geba sulaikyti vandenį. Tokia modifikuota bioanglis gali būti naudojama daugelyje aplinkosaugos technologijų, įtraukiant biofiltraciją. Yra gautas patentas „Bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginys ir būdas“ (Valstybinis patentų biuras, patento Nr. LT 6661) (Baltrėnas et al., 2019).

Tradicioniai bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginiai turi trūkumą – siūloma bioanglį modifikuoti tirpalu. Priešingai nei garai, skystis paveikia tik išorinį porų paviršiaus plotą ir tik mažą dalį vidinio ploto. Bioanglies aktyvacija garais gali padidinti bioanglies hidrofiliskumą dėl: 1) paviršiaus ploto didinimo, nes modifikacijos metu yra išlaisvinami kondensuoti junginiai, užkemšantys bioanglies poras; 2) mikroporingumo didinimo dėl mažų porų susijungimo bei vidinių ertmių didinimo; 3) bioanglies porų paviršiaus oksidacijos, dėl ko susiformuoja paviršiaus rūgštinės deguonies turinčios funkcinės grupės. Kita trūkumas yra tas, kad bioanglį siūloma modifikuoti cheminių paviršiaus aktyviųjų medžiagų tirpalais, kurie yra toksiški. Tokiai modifikacijai naudojamas iki 100 kartų didesnis cheminių medžiagų kiekis, lyginant su biologinėmis paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis. Šiai problemai spręsti reikia modifikuoti tokių įrenginių konstrukciją. Bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginio brėžinys pateiktas 3.50 paveiksle.

3.50 pav. Bioanglies hidrofilškumo didinimo įrenginio schema: 1 – ramnolipidinės medžiagos tirpalo talpykla; 2 – ramnolipidinės medžiagos tirpalas; 3 – tirpalo užpildymo anga; 4 – sklendė; 5 – žarnelė; 6 – bioanglies vakuuminio apdorojimo talpykla; 7 – kaitinimo elementas; 8 – apatinė vakuuminio apdorojimo talpyklos dalis; 9 – ramnolipidinės medžiagos tirpalas; 10 – temperatūros daviklis; 11 – automatinis valdymo blokas; 12 – flanšinė jungtis su tarpikliu; 13 – perforuota pertvara; 14 – viršutinė vakuuminio apdorojimo talpyklos dalis; 15 – elektros variklis; 16 – velenas; 17 – maišymo mentės; 18 – bioanglies įdėjimo anga; 19 – antgalis; 20 – sklendė; 21 – vakuuminė pompa; 22 – bioanglies dalelės; 23 – tirpalo garai (Baltrėnas et al., 2019)

Fig. 3.50. Scheme of the device for enhancement of biochar hydrophilicity: 1 – chamber for the solution of the rhamnolipid material; 2 – rhamnolipid solution; 3 – filling opening; 4 – valve; 5 – hose; 6 – biochar vacuum treatment chamber; 7 – heating element; 8 – lower part of the vacuum treatment chamber; 9 – rhamnolipid solution; 10 – temperature sensor; 11 – automatic control block; 12 – flange connection with a gasket; 13 – perforated partition; 14 – upper part of the vacuum treatment chamber; 15 – electric motor; 16 – shaft; 17 – mixing blades; 18 – opening for biochar feeding; 19 – nipple; 20 – valve; 21 – vacuum pump; 22 – biochar particles; 23 – steam of the solution (Baltrėnas et al., 2019)

Įrenginio veikimo principą sudaro tai, kad visų pirma ramnolipidinės medžiagos tirpalas iš tirpalo talpyklos (1) per sklendę (4) tiekiamas į apatinę vakuuminio apdorojimo talpyklos dalį (6). Kaitinimo elementu (7) tirpalas apatinėje apdorojimo talpykloje yra pakaitinamas iki virimo temperatūros siekiant gauti maksimaliai (100 %) prisotintą orą. Oro temperatūra vakuuminio apdorojimo talpykloje pamatuojama temperatūros davikliu (10), sujungtu su automatinio valdymo bloku (11), kuris reguliuoja automatinį kaitinimo elemento išjungimą. Automatinis valdymo blokas (11) taip pat reguliuoja nenutrūkstamą maišyklės, susidedančios iš elektrinio variklio (15), veleno (16) ir strypelių pavidalo menčių (17), darbą. Kai bioanglis (22) yra modifikuojama, kondensuoti

junginiai išlaisvinami iš išorinės ir vidinės bioanglies struktūros, todėl yra skatinami ramnolipidinio tirpalo garų mainai su vidine bioanglies struktūra. Perforuota pertvara (13) skirta tam, kad būtų galima išvengti bioanglies dalelių (22) patekimo į ramnolipidinės medžiagos tirpalą (9). Kai bioanglis (22) yra prisotinama garais, viršutinėje vakuuminio apdorojimo talpyklos dalyje (6) yra sukuriamas vakuumas (99 990–1333 Pa) naudojant vakuuminę pompą (21). Bioanglis laikoma vakuume 2,5–3 val. Vakuumas pagreitina skysčių infiltraciją ir eksfiltraciją iš bioanglies porų. Sukurtas bandomasis bioanglies hidrofiliškumo didinimo įrenginys pavaizduotas 3.51 paveiksle.

3.51 pav. Bioanglies hidrofiliškumo didinimo įrenginys (autorės nuotrauka)

Fig. 3.51. Device for enhancing biochar hydrophilicity (author's photo)

Nuo kitų panašių įrenginių šis hidrofiliškumo didinimo įrenginys skiriasi tuo, kad turi kaitinimo elementą, įrengtą apatinėje apdorojimo talpos dalyje, perforuotą pertvarą, atskiriančią vakuuminės talpyklos viršutinę dalį (užpildytą bioanglimi) nuo apatinės dalies, vakuuminę pompą, skirtą vakuumo ir pseudosluoksnių bioanglyje sukūrimui. Apatinė apdorojimo talpyklos dalis yra užpildoma ramnolipidiniu tirpalu iki 60 % jos tūrio. Bioanglies frakcija įrenginyje – 2–4 mm. Ramnolipidinės medžiagos koncentracija vandenyje – 30–40 mg. Bioanglis maišoma maišykle viršutinėje apdorojimo talpyklos dalyje nuo 2,5 iki 3 valandų. Kaitinimo elemento ir maišyklės darbą reguliuoja temperatūros daviklis per automatinį valdymo bloką.

3.9. Trečiojo skyriaus išvados

1. Kapiliarinį kilimo procesą bioanglyje galima skirstyti į dvi fazes: trumpą (iki 8 valandų), kai nėra įtraukiamas gravitacijos poveikis, ir ilgą (nuo 8 valandų), kai šis poveikis turėtų būti įtraukiamas. Maksimali santykinė vandens paklaida trumpam kapiliarinio kilimo laikui (iki 5 val.) siekia 4,4 % naudojant kanapių bioanglį. Modifikuoto Luko ir Vašburno modelio pagrįstumas, esant trumpam kapiliarinio kilimo laikui (iki 5 val.), buvo verifikuotas.

2. Smulkausios frakcijos pušies medienos bioanglies ($<300\ \mu\text{m}$) kapiliarinio kilimo aukštis yra didžiausias, kuris, remiantis eksperimentu, siekia 9,5 cm praėjus 8 valandoms. Tokį rezultatą lemia 5 % didesnis poringumas, 5,95 % – drėkumas ir 50 % – tūrinis brinkimas, lyginant su stambia frakcija. Kanapių bioanglis pasižymi didžiausiu vandens pakilimu, kuris eksperimentiškai siekė 8,67 cm. Tai galima sieti su 21 % didesniu poringumu, 15,5 % – kapiliarų spinduliu ir 27 % – drėkumu.

3. Didėjant temperatūrai nuo 300 iki 700 °C, pušies medienos bioanglies pH didėja 24,5 %, pelenų kiekis – 85,5 %, C kiekis – 6,62 %, savitasis paviršiaus plotas – 98,7 %, bendrasis porų tūris – 98,2 %, mikroporų tūris – 100 % bei drėkumas – 99,9 %. Pušies medienos bioanglies išeiga mažėja 61,5 %, elektrinis laidis – 9,47 %, vandens laikomoji geba – 52,7 %, O kiekis – 75 %, H kiekis – 55,4 %, N kiekis – 88,8 %, vidutinis porų dydis – 81,1 %. Drėkumo didėjimas siejamas su alifatinių grupių garavimu.

4. Remiantis daugialypės regresinės analizės rezultatais, galima teigti, kad įvairiatemperatūros (300–700 °C) lignoceliuliozinės bioanglies drėkumo 54 % variacijos gali būti prognozuojama vidutiniu porų dydžiu. Koreliacijos koeficientas, taikant šį modelį, siekė 0,73, o p vertė – 0,02. Bioanglies vandens laikomosios gebos 77 % variacijos gali būti prognozuojama remiantis jos peleningumu. Koreliacijos koeficientas šio modelio atveju siekė 0,87, o p vertė – 0,001.

5. Ypač didelis hidrofobiškumas būdingas žematemperatūriams (300 °C) beržo ir pušies žievės bioanglies tipams (atitinkamai 12480 ir 9600 s). Ypač didelį pušies ir beržo žievės bioanglies tipų hidrofobiškumą galima sieti su žaliavos lipofilinėmis medžiagomis, kurios sudaro 20 % sausos žievės masės.

6. Pušies ir beržo žievės bioanglies hidrofobiškumas yra atspariausias temperatūros poveikiui, kuris išnyksta tik 600 °C temperatūroje, o pušies medienos ir kanapių – palyginti žemoje 350 °C temperatūroje. Beržo medienos bioanglis visame temperatūrų intervale yra nežymiai hidrofobiška arba hidrofiliška. Hidrofiliškumas siejamas su mažesniu kontakto laipsniu (75,8°, pušies mediena, 700 °C), o hidrofobiškumas – su didesniu (107°, beržo žievė, 450 °C).

7. Smulkiausia beržo žievės bioanglies frakcija ($<300\ \mu\text{m}$) pasižymi drėkumu (vandens lašelio skverbimosi laikas – 3 s), kai vidutinė ($300\text{--}900\ \mu\text{m}$) ir stambi ($900\ \mu\text{m} - 1,6\ \text{mm}$) frakcijos buvo ypač hidrofobiškos (atitinkamai 6120 ir 18 541 s). Mažesnių dalelių dydžių bioanglis turi daugiau suardytų vidinių makroporų, kurios didina sulaikomo vandens kiekį ant bioanglies paviršiaus.

8. 1 valandos trukmės beržo žievės bioanglies poveikis 20 mg/l ramnolipidinio tirpalo garais lemia didesnio savitojo paviršiaus ploto ($15,2\ \text{m}^2/\text{g}$) ir mikroporų paviršiaus ploto ($14,4\ \text{m}^2/\text{g}$) susidarymą, lyginant su nemodifikuota bioanglimi. Po modifikacijos garais ant jos paviršiaus atsiranda daugiau hidroksilinių ($-\text{OH}$), karbonilinių ($\text{C}=\text{O}$) ir karboksilinių ($-\text{COOH}$) funkcinų grupių, kurias žymi pikai atitinkamai ties $3421\text{--}3433\ \text{cm}^{-1}$, $1697\text{--}1699\ \text{cm}^{-1}$ ir $1592\text{--}1599\ \text{cm}^{-1}$ bangos skaičiais.

9. Po beržo žievės bioanglies poveikio azoto rūgšties tirpalu atsiranda azotą ir deguonį turinčių funkcinų grupių ($\text{N}=\text{O}$, $1385\ \text{cm}^{-1}$). Deguonį ir azotą turinčios funkcinės grupės ant bioanglies paviršiaus teikia pagrindines aktyvias vietas adsorbcijai.

10. Nustatyta, kad, naudojant nemodifikuotos pušies medienos bioanglį ir plaušą, acetono, ksileno ir amoniako šalinimo efektyvumas siekia atitinkamai 84 %, 69 % ir 79 %, o naudojant ramnolipidinio tirpalo garais modifikuotą pušies medienos bioanglį jis yra didesnis ir siekia atitinkamai 93 %, 72 % ir 96 %.

11. Tiek nemodifikuotos, tiek modifikuotos pušies medienos bioanglies ir plaušo bioįkrovos atvejais ksileno pašalinimo efektyvumas yra mažesnis, lyginant su acetono ir amoniako. Tai galima sieti su ksileno nepoliškumu ir didesne Henrio konstanta ($7,18 \cdot 10^{-3}\ \text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$). Hidrofobiniai junginiai (kaip kad ksilenas) turi ribotą masės pernašą dėl vandens sluoksnio, supančio bioplėvelę, pasipriešinimo.

12. Smėlingasis lengvojo priemolio rudžemis, nepriklausomai nuo tyrimo laiko, žemės dirbimo ir tręšimo sistemos bei pušies medienos bioanglies normų, pasižymi hidrofiliškumu ($\text{VLSL} \leq 1\ \text{s}$). Hidrofiliška dirvožemio tendencija sietina su molekulinės spektrometrijos rezultatais, kurie parodė dirvožemio struktūroje esant kaolinito (pikai ties 3626 ir $3416\ \text{cm}^{-1}$ bangos skaičiais) bei aliumosilikatų mineralų, kurie yra hidrofiliški.

13. Tiesioginė sėja lemia šių fizikinių ir cheminių savybių didėjimą visu tiriamuoju laikotarpiu: vandens laikomosios gebos, drėgmės kiekio, pH ir organinės medžiagos. Naudojant tiesioginę sėją, tręšimą mineralinėmis azoto, fosforo ir kalio trąšomis bei $15\ \text{t/ha}$ pušies medienos bioanglies normą, po 3 mėnesių labiausiai padidėja dirvožemio vandens laikomoji geba (32,5 %) ir pH (17,6 %), o po 6 mėnesių – drėgmės kiekis (304 %) ir organinės medžiagos kiekis (62,6 %).

Bendrosios išvados

1. Remiantis modifikuoto Luko ir Vašburno modelio ir eksperimentiniais vandens kapiliarinio kilimo greičio rezultatais, modelis, įtraukiantis kompozito parametą, apibūdinantį porų formą bei srovės vingiuotumą, energijos praradimo koeficientą, tūrinį brinkimą ir išbrinkusio kapiliaro spindulį, gali būti taikomas trumpo (iki 5 val.) kapiliarinio kilimo greičio prognozei lignoceliuliozinėje bioanglyje.

2. Kanapių bioanglis pasižymi didesniu vandens kapiliariniu kilimu, lyginant su kitomis žaliavomis, kuris eksperimentiškai ir remiantis modifikuotu Luko ir Vašburno modeliu siekia 8,67 ir 10 cm praėjus 8 valandoms. Tai siejama su 21 % didesniu medžiagos poringumu, 15,5 % didesniu vidutiniu kapiliarų spinduliu ir 27 % didesniu drėkumu, lyginant su pušies žievės bioanglimi. Smulkiausia bioanglis (<300 μm) pasižymi didesniu kilimo aukščiu, kuris atitinkamai siekia 9,5 ir 10,2 cm. Tai galėjo lemti 5 % didesnis poringumas, 5,95 % didesnis drėkumas ir 50 % didesnis tūrinis brinkimas, lyginant su stambios frakcijos bioanglimi.

3. Didėjant temperatūrai nuo 300 °C iki 700 °C, pušies medienos bioanglies pH didėja 24,5 %, pelenų kiekis – 85,5 %, C kiekis – 6,62 %, savitasis paviršiaus

plotas – 98,7 %, bendrasis porų tūris – 98,2 %, mikroporų tūris – 100 % bei drėkumas – 99,9 %. Pušies medienos bioanglies išeiga mažėja 61,5 %, elektrinis laidis – 9,47 %, vandens laikomoji geba – 52,7 %, O kiekis – 75 %, H kiekis – 55,4 %, N kiekis – 88,8 %, vidutinis porų dydis – 81,1 %. Hidrofiliška bioanglis pasigamina aukštesnėje nei 500 °C temperatūroje dėl staigaus savitojo paviršiaus ploto didėjimo bei alifatinių grupių garavimo.

4. Lignoceliuliozinės bioanglies hidrofobiškumas priklausomai nuo žaliavos prarandamas skirtingose temperatūrose: naudojant pušies medieną ir kanapes jis išnyksta žemoje 350 °C temperatūroje, o naudojant pušies ir beržo žievės jis yra atspariausias ir išnyksta tik 600 °C temperatūroje. Tai siejama su skirtinga biomasių biochemine sudėtimi (celiuliozės, hemiceliuliozės ir lignino komponentų kiekiu).

5. Beržo medienos bioanglis yra hidrofiliškiausia, nes visame temperatūros intervale pasižymi mažiausiu vandens lašelio skverbimosi laiku (nuo 2,47 iki 2,33 s). Pušies ir beržo žievės bioanglis (300 °C) pasižymi ypač dideliu hidrofobiškumu (12 480 ir 9600 s, atitinkamai), kuris siejasi su lipofiliniais junginiais, randamais pradinėje žaliavoje (iki 20 %). Daugialypė regresinė analizė parodė, kad 77 % bioanglies vandens laikomosios gebos variacijos gali būti prognozuojama remiantis jos pelenų kiekiu, o 54 % jos drėkumo variacijos – vidutiniu porų dydžiu. Pirmojo modelio atveju koreliacijos koeficientas siekė 0,87, o p vertė – 0,001, o antrojo – atitinkamai 0,73 ir 0,02.

6. Pirsono koreliacinė analizė parodė visų trijų drėkumo metodų tinkamumą bioanglies drėkumui vertinti dėl stiprios ($0,4 \leq r \leq 0,69$ arba $-0,4 \leq r \leq -0,69$) arba labai stiprios koreliacijos ($r \geq 0,7$ arba $r \leq -0,7$). Vandens lašelio skverbimosi laiko testas laikomas tinkamiausiu, nes skirtingų bioanglies tipų drėkumas buvo plačių ribų (nuo hidrofiliškos (1 s) iki labai hidrofobiškos (1904 s)), ko neparodė kiti testai. Hidrofiliškumas siejasi su mažesniais kontakto laipsniais (75,8°, pušies mediena, 700 °C), o hidrofobiškumas – su didesniais (107°, beržo žievė, 450 °C).

7. Mažėjant bioanglies frakcijai, beržo žievės bioanglies drėkumas didėja ir, esant $<300 \mu\text{m}$ dydžiui, jis yra didžiausias (3 s). Bioanglies poveikis ramnolipidinio tirpalo (20 mg/l) garais turi didžiausią poveikį jos paviršiaus ploto didėjimui (15,2 m²/g). Šio bioanglies tipo didžiąją dalį porų sudaro mikroporos (iki 95 % mikroporų plotas sudaro bendrojo ploto). Modifikacija lemia tokių funkcinių grupių, kaip hidroksilinės (3421 cm⁻¹), karboksilinės C=O (1599 cm⁻¹), aromatinės C=C (1431 cm⁻¹), aromatinės C–H (876 cm⁻¹) didžiausius absorbcijos intensyvumus, kurių susidarymas didina bioanglies hidrofiliškumą.

8. Beržo žievės bioanglis, modifikuota 20 % azoto rūgšties tirpalu, pasižymi didžiausiu drėkumu (3907 s), savituoju paviršiaus plotu (4,36 m²/g), mikroporų tūriu (0,0008 cm³/g) bei deguonį ir azotą turinčių funkcinių grupių išsivystymu (pikais ties 3411 cm⁻¹, 1606 cm⁻¹ ir 1385 cm⁻¹ bangos skaičiais), lyginant su beržo žievės bioanglies tipais, modifikuotais 40 % ir 65 % azoto rūgšties tirpalais.

9. Naudojant ramnolipidinio tirpalo garais modifikuotą pušies medienos bioanglies ir plaušo bioįkrovą, pasiekiamas didesnis acetono, ksileno ir amoniako junginių išvalymo efektyvumas, ypač polinio amoniako atveju (atitinkamai 93 %, 72 % ir 96 %). Amoniako šalinimo efektyvumas biofiltre didėja iki 17,6 procentinių vienetų.

10. Tirtas smėlingasis lengvojo priemolio rudžemis, nepriklausomai nuo tyrimo laiko, žemės dirbimo ir tręšimo sistemos bei pušies medienos bioanglies normų, pasižymi hidrofiliskumu ($VLSL \leq 1$ s), kuris gali sietis su kaolinito (pikai ties 3626 ir 3416 cm^{-1} bangos skaičiais) bei aliumosilikatų mineralais (pikai ties 1023 ir 466 cm^{-1} bangos skaičiais), kurie iš prigimties yra hidrofiliški. Naudojant tiesioginę sėją, tręšiant mineralinėmis trąšomis bei įterpianč 15 t/ha bioanglies normą, po 3 mėnesių labiausiai padidėja dirvožemio vandens laikomoji geba (32,5 %) ir pH (17,6 %), o po 6 mėnesių – drėgmės kiekis (304 %) ir organinės medžiagos kiekis (62,6 %).

Rekomendacijos

1. Norint gauti hidrofobišką bioanglį tolesnei jos modifikacijai, rekomenduojama ją gaminti žemesnėje nei 500 °C pirolizės temperatūroje. Tai yra riba, žemiau kurios bioanglies (400 °C) savitasis paviršiaus plotas yra gerokai mažesnis (iki 38 kartų pušies medienos bioanglies atveju) bei turi alifatinę funkcinę grupę (pikas ties 2850 cm⁻¹), kuri siejasi su bioanglies hidrofobiškumu. Žievės (pušies arba beržo) bioanglis pasižymi mažesniu drėkumu, savituoju paviršiaus plotu, mikroporų tūriu ir didesniu peleningumu, dėl ko tokia bioanglis yra tinkama jos hidrofiliskumui didinti.
2. Siūloma žematemperatūrę (450 °C) beržo žievės bioanglį modifikuoti 20 mg/l ramnolipidinio tirpalo garais 1 valandą bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginyje, nes tokia bioanglis turi didesnę bendrąją savitąją paviršiaus ir mikroporų paviršiaus plotą, reikalingą amoniako garų sorbcijai iš užteršto oro srauto.
3. Tiesioginė sėja, tręšimas mineralinėmis azoto, fosforo ir kalio trąšomis bei 15 t/ha pušies medienos bioanglies įterpimo norma yra tinkama dirvožemio vandens laikomajai gebai (32,5 %), pH (17,6 %), drėgmės kiekiui (304 %) ir organinės medžiagos kiekiui (62,6 %) didinti.

Literatūros sąrašas

Abdulrazzaq, H.; Jol, H.; Husni, A.; Abu-Bakr, R. 2014. Characterization and stabilisation of biochars obtained from empty fruit bunch, wood, and rice husk, *BioResources* 9(2): 2888–2898.

Agrafioti, E.; Bouras, G.; Kalderis, D.; Diamadopoulos, E. 2012. Sewage sludge as a precursor for biochar production, in *Third International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, Crete, 7.

Ahmed, M. B.; Zhou, J. L.; Ngo, H. H.; Guo, W. 2016. Insight into biochar properties and its cost analysis, *Biomass and Bioenergy* 84: 76–86.

Aplinkos apsaugos agentūra 2020. Oro tarša Lietuvoje. Į aplinkos orą išmetamų teršalų analizė ir pasiskirstymas ūkio sektoriuose 2005–2018 m. Informacinė santrauka, Vilnius.

Ardjmand, M.; Safekordi, A.; Farjadfard, S. 2005. Simulation of biofilter for removal of air contaminants (ethanol), *International Journal of Environmental Science and Technology* 2(1): 69–82.

Aston, S.; Stret-Perrott, A.; Doerr, S. 2014. Factors influencing biochar hydrophobicity and the influence of biochar content on the hydrological and erosional response of a slit loam under simulated rainfall, *Geophysical Research Abstracts* V. 16.

Ataskaita 2016. Tolimųjų oro teršalų pernašų iš kitų valstybių poveikio bendram Lietuvos oro baseino užterštumo lygiui Lietuvoje įvertinimas 2016. Užsakomojo darbo ataskaita.

Atkinson, C. J.; Fitzgerald, J. D.; Hipps, N. A. 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review, *Plant and Soil* 337(1–2): 1–18.

Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P.; Bhatnagar, A.; Vilppo, T.; Selenius, M.; Koistinen, A.; Dahl, M.; Penttinen, O.-P. 2017. A multicomponent approach to using waste-derived biochar in biofiltration: A case study based on dissimilar types of waste, *International Biodeterioration and Biodegradation* 119: 565–576.

Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Kleiza, J.; Švedienė, J. 2016. A biochar-based medium in the biofiltration system: removal efficiency, microorganism propagation, and the medium penetration modeling, *Journal of the air and waste management association* 66(7): 673–686.

Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Spudulis, E. 2015. Biochar from pine and birch morphology and pore structure change by treatment in biofilter, *Water, air and soil pollution* 226: 69.

Baltrėnas P.; Mačaitis K. 2014. Effectiveness of air treatment using a plate-type biofilter with a capillary system for humidification of packing material, *Environmental Engineering and Management Journal* 13(8): 2063–2072.

Biria, D.; Maghsoudi, E.; Roostaazad, R. 2013. Application of biosurfactants to wettability alteration and IFT reduction in enhanced oil recovery from oil-wet carbonates, *Petroleum Science and Technology* 32(12): 1259–1267.

Bontchev, R.; Kim, H. S.; Wilson, R. W.; Belcher, R. W.; Cheyne, C.; Manzer, L. E.; Jarand, M. L.; Wan, H.; Malyala, R. 2016 12 22. Enhanced biochar. US patent No. 62/162, 219.

Branco, F. R.; Gil, N. A. 2017. NMR study of carbonates wettability, *Journal of petroleum science and engineering* 157: 288–294.

Bravo, D.; Ferrero, P.; Peña-Roja, J. M.; Alvarez-Fornos, F. J.; Gabaldon, C. 2017. Control of VOCs from printing press air emissions by anaerobic bioscrubber: performance and microbial community of an on-site pilot unit, *Journal of Environmental Management* 197: 287–295.

Brewer, C. E.; Chuang, V. J.; Masiello, C. A.; Gonnermann, H.; Gao, X.; Dugan, B.; Driver, L. E.; Panzacchi, P.; Zygourakis, K.; Davies, C. A. 2014. New approaches to measuring biochar density and porosity, *Biomass and Bioenergy* 66: 176–185.

Brewer, C. E. 2012. Biochar characterization and engineering. Doctoral dissertation, Iowa State University, 1–197.

Brischke, C.; Wegener, F. L. 2019. Impact of water holding capacity and moisture content of soil substrates on the moisture content of wood terrestrial microcosms, *Forests* 10(6): 485.

Brownsort 2009. Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability, UKBRC Working paper.

Bruneel, J.; Walgraeve, C.; Mukurarinda, J.; Boon, N.; Van Langenhove, H. 2018. Biofiltration of hexane, acetone and dimethyl sulphide using wood, compost and silicone foam, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 93(8): 2234–2243.

Bubici, S.; Korb, J.-P.; Kučerik, J.; Conte, P. 2016. Evaluation of the surface affinity of water in three biochars using fast field cycling NMR relaxometry, *Magnetic Resonance in Chemistry* 54: 365–370.

Buivydaite, V.; Motuzas, A. 2000. Dirvožemio organinė medžiaga ir humusas. Geologijos ir dirvotyros laboratoriniai darbai.

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: 5142–5151.

Cheng, Y.; He, H.; Yang, Ch.; Zeng, G.; Li, X.; Chen, H.; Yu, G. 2016. Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds, *Biotechnology Advances* 34(6): 1091–1102.

Colon, J.; Martinez-Blanco, J.; Gabarrell, X.; Rieradevall, J.; Font, X.; Artola, A.; Sanchez A. 2009. Performance of an industrial bifilter from a composting plant in the removal of ammonia and VOCs after material replacement, *Journal of Chemical Technology and Bioetchnology* 84(8): 1111–1117.

Conte, P.; Nestle, N. 2015. Water dynamics in different biochar fractions, *Magnetic Resonance in Chemistry* 53(9): 726–34.

Conz, R. F.; Abbruzzini, T. F.; Andrade, C. A.; Milori, D. M. B. P.; Cerri, C. E. P. 2017. Effect of pyrolysis temperature and feedstock type on agricultural properties and stability of biochars, *Agricultural Sciences* 8: 914–933.

Crombie, K.; Masek, O.; Sohi, S. P.; Brownsort, P.; Cross, A. 2013. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods, *GCB Bioenergy* 5: 122–131.

Das, O.; Sarmah, A. K. 2015. The love-hate relationship of pyrolysis biochar and water: a perspective, *Science of the total environment* 512–513: 682–685.

Daukšas, K.; Barkauskas, J.; Daukšas, V. 2003. Chemijos terminų aiškinamasis žodynas, mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas, 659 psl.

Depalo, A.; Santomaso, A. C. 2013. Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 436: 371–379.

Deshusses M.A.; Johnson C.T. 2000. Development and validation of a simple protocol to rapidly determine the performance of biofilters for VOC treatment, *Environmental Science and Technology* 34(3): 461–467.

Dieguez-Alonso, A.; Funke, A.; Anca-Couce, A.; Rombola, A. G.; Ojeda, G.; Bachmann, J.; Behrendt, F. 2018. Towards biochar and hydrochar engineering – influence of process conditions on surface physical and chemical properties, thermal stability, nutrient availability, toxicity and wettability, *Energies* 11(3): 496.

Domingues, R. R.; Trugilho, P. F.; Silva, C. A.; de Melo, I. C. N. A.; Melo, L. C. A.; Magriotis, Z. M.; Sanchez-Monedero 2017. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits, *Plos One* 12(5): e0176884.

Dorado, A. D.; Lafuente, F. J.; Gabriel, D.; Gamisans, X. 2010. A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration, *Environmental Technology* 31(2): 193–204.

EBC, 2012. European Biochar Certificate – Guidelines for a sustainable production of biochar. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. <http://www.european-biochar.org/en>. Version 6.3E of 14th August 2017: <http://www.european-biochar.org/en/download%20the%20certificate>.

Elnour, A. Y.; Alghyamah, A. A.; Shaikh, H. M.; Poulouse, A. M.; Al-Zahrani, S. M.; Anis, A.; Al-Wabel, M. I. 2019. Effect of pyrolysis temperature on biochar microstructural evolution, physicochemical characteristics, and its influence on biochar/polypropylene composites, *Applied Sciences* 9(6): 1149.

Environment Agency 2013. Biofilter performance and operation as related to commercial composting, Bristol, 11 p.

Gabriel, D.; Maestre, J. P.; Martin, L.; Gamisans, X.; Lafuente, J. 2007. Characterisation and performance of coconut fibre as packing material in the removal of ammonia in gas-phase biofilters, *Biosystems Engineering* 97(4): 481–490.

Gezahegn, S.; Sain, M.; Thomas, S. C. 2019. Variation in feedstock wood chemistry strongly influences biochar liming potential, *Soil Sciences* 3(2): 26.

Giffin, S.; Littke, R.; Klaver, J.; Urai, J. L. 2013. Application of BIB-SEM technology to characterize macropore morphology in coal, *International Journal of Coal Geology* 114: 85–95.

Glab, T.; Palmowska, J.; Zaleski, T.; Gondek, K. 2016. Effect of biochar application on soil hydrological properties and physical quality of sandy soil, *Geoderma* 281: 11–20.

Gondim, R. S.; Celli, R.; Muniz, C. R.; Eduardo, C. 2018. Explaining the water-holding capacity of biochar by scanning electron microscope images, *Revista Caatinga* 31(4): 972–979.

Gosselin, D.; Berthier, J.; Chaussy, D.; Belgacem, N. 2015. Capillary flows: Dynamics and geometry effects, Proceedings of COMSOL conference in Grenoble.

Gray, M.; Johnson, M. G.; Dragila, M. I.; Kleber, M. 2014. Water uptake in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity, *Biomass and Bioenergy* 61: 196–205.

Guzel, F.; Saygili, H.; Saygili, G. A.; Koyuncu, F.; Yilmaz, C. 2017. Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution, *Journal of Cleaner Production* 144: 260–265.

Gwenzi, W.; Chaukura, N.; Noubactep, C.; Mukome, F. N. D. 2017. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision, *Journal of Environmental Management* 197: 732–749.

Ha, J.; Kim, J.; Jung, Y.; Yun, G.; Kim, D.-N.; Kim, H.-Y. 2018. Poro-elasto-capillary wicking of cellulose sponges, *Science Advances*.

Hagemann, N.; Spokas, K.; Schmidt, H.-P.; Kagi, R.; Bohler, M. A.; Bucheli, T. D. 2018. Activated carbon, biochar and charcoal: linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABC's, *Water* 10(182): 1–19.

- Hale, L.; Luth, M.; Crowley, D. 2015. Biochar characteristics relate to its utility as an alternative soil inoculum carrier to peat and vermiculite, *Soil biology and chemistry* 81: 228–235.
- Hallin, I. L.; Douglas, P.; Doerr, S. H.; Bryant, R. 2015. The effect of addition of a wettable biochar on soil water repellency, *European Journal of Soil Science* 66: 1063–1073.
- Herath, H. M. S. K. 2012. Stability of biochar and its influence on the Dynamics of soil properties. Doctoral theses, Massey University, New Zealand 10–18.
- Hilber, I.; Bastos, A. C.; Loureiro, S.; Soja, G.; Marsz, A.; Cornelissen, G.; Bucheli, T. D. 2017. The different faces of biochar: contamination risk versus remediation tool, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 25(02): 86–104.
- Hirt, C. W. 2017. Surface tension validation – simple test problems, Flow Science, Inc.
- Huang, H.; Tang, J.; Gao, K.; He, R.; Zhao, H.; Werner, D. 2017. Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics, *RSC Advances* 7: 14640–14648.
- Inyang, M. I. 2013. Engineered biochars for the removal of metallic, organic and emerging contaminants from aqueous solutions. Dissertation, University of Florida, 19–21 p.
- Jafri, N.; Wong, W. Y.; Doshi, V.; Yoon, L. W.; Cheah, K. H. 2018. A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells, *Process Safety and Environmental Protection* 118: 152–166.
- Jeffery, S.; Meinders, M. B. J.; Stoof, C. R.; Bezemer, T. M.; van de Voorde, T. F. J.; Mommer, L.; van Groenigen, J. W. 2015. Biochar application does not improve the soil hydrological function of a sandy soil, *Geoderma* 251–252: 47–54.
- Kambo, H. S.; Dutta, A. 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications, *Renewable and sustainable energy review* 45: 359–378.
- Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57: 1126–1140.
- Karim, R. K.; Halim, M. A.; Gale, N. V.; Thomas, S. C. 2020. Biochar effects on soil physiochemical properties in degraded managed ecosystems in Northeastern Bangladesh, *Soil Systems* 4(4): 69.
- Kauselya, K.; Narendiran, R.; Ravi, R. 2015. Biofiltration emerging technology for removal of volatile organic compounds (VOC's) – a review, *International Journal of Environment and Bioenergy* 10(1): 1–8.
- Kinney, T. J.; Masiello, C. A.; Dugan, B.; Hockaday, W. C.; Dean, M. R.; Zygourakis, K.; Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures, *Biomass and Bioenergy* 41: 34–43.
- Kochiieru, M.; Feiziene, D.; Feiza, V.; Volungevicius, J.; Velykis, A.; Slepeliene, A.; Deveikyte, I.; Seibutis, V. 2020. Freezing-thawing impact on aggregate stability as affected by land management, soil genesis and soil chemical and physical quality, *Soil and Tillage Research* 203: 104705.

Kochiieru, M.; Lamorski, K.; Feiza, V.; Feizienė, D.; Volungevičius, J., 2018. The effect of soil macroporosity, temperature and water content on CO₂ efflux in the soils of different genesis and land management, *Zemdirbyste-Agriculture* 105(4): 291–298.

Komkiene, J.; Baltrenaite, E. 2016. 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.

Korenkova, L.; Šimkovic, I.; Dlapa, P.; Jurani, B.; Matuš, P. 2015. Identifying the origin of soil water repellency at regional level using multiple soil characteristics: the White Carpathians and Myjavská Pahorkatina Upland case study, *Soil and Water Resources* 10(2): 78–89.

Kumar, R.; Tabatabaei, M.; Karimi, K.; Horvath, I. S. 2016. Recent updates on lignocellulosic biomass derived ethanol – a review, *Biofuel Research Journal* 9: 347–356.

Leelamanie, D. A. L.; Karube, J.; Yoshida, A. 2008. Characterizing water repellency indices: contact angle and water drop penetration time of hydrophobized sand, *Soil Science and Plant Nutrition* 54: 179–187.

Lehmann and Joseph 2009. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. Available online: [https://books.google.co.kr/books?id=w-CUty_JIfcC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false].

Leng, L.; Xiong, Q.; Yang, L.; Li, H.; Zhou, Y.; Zhang, W.; Jiang, S.; Li, H.; Huang, H. 2021. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar, *Science of The Total Environment* 763: 144204.

Li N.; Ma, X.; Zha, Q.; Kim, K.; Chen, Y. 2011. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry, *Carbon* 49(15): 5002–5013.

Li, B.; Yang, L.; Wang, C.-Q.; Zhang, Q.-P.; Liu, Q.-C.; Li, Y.-D.; Xiao, R. 2017. Adsorption of Cd (II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes, *Chemosphere* 175: 332–340.

Liang, H.; Chen, L.; Liu, G.; Zheng, H. 2016. Surface morphology properties of biochars produced from different feedstocks, International Conference on Civil, Transportation and Environment (ICCTE 2016).

Liao, W.; Thomas, S. C. 2019. Biochar particle size and post-pyrolysis mechanical processing affect soil pH, water retention capacity, and plant performance, *Soil Systems* 3(1): 14.

Liu, Z.; Niu, W.; Chu, H.; Zhou, T.; Niu, Z. 2018. Effect of the carbonization temperature on the properties of biochar produced from the pyrolysis of crop residues, *BioResources* 13(2): 3429–3446.

Liu, Z.; Dugan, B.; Masiello, C. A.; Gonnermann, H. M. 2017. Biochar particle size, shape, and porosity act together to influence soil water properties, *PloS One* 12(6).

Liu, W.-J.; Jiang, H.; Yu, H.-Q. 2015. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material, *Chemical Reviews* 115(22): 12251–12285.

- Lou, K.; Rajapaksha, A. U.; Ok, Y. S.; Chang, S. X. 2016. Pyrolysis temperature and steam activation effects on sorption of phosphate on pine sawdust biochars in aqueous solutions, *Chemical Speciation and Bioavailability* 28(1–4): 42–50.
- Lucas, R. 1918. Über das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten, *Kolloid-Zeitschrift* 23: 15–22.
- Lu, N.; Likos, W. J. 2004. Unsaturated soil mechanics. Wiley, New York.
- Mansoori, A. N.; Mori, M.; Higuchi, T. 2017. Simultaneous observations of moisture behavior and gaseous VOCs removal in biofiltration system, *15th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes, Greece, 31 August to 2 September.
- Markl, D.; Yassin, S.; Wilson, D. I.; Goodwin, D. J.; Anderson, A.; Zeitler, J. A. 2017. Mathematical modelling of liquid transport in swelling pharmaceutical immediate release tablets, *International Journal of Pharmaceutics* 526: 1–10.
- Mary, G. S.; Sugumaran, P.; Niveditha, S.; Ramalakshmi, B.; Ravichandran, P.; Seshadri, S. 2016. Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes, *International Journal of Recycling of Organic Waste* 5: 43–53.
- Mochado, D. R.; Hasson, D.; Semiat, R. 1999. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux, *Journal of Membrane Science* 163: 93–102.
- Morgado J.; Merlin G.; Gonthier Y.; Eyraud A. 2004. A mechanistic model for m-xylene treatment with peat-bed biofilter, *Environmental Technology* 25:123–132.
- Morral, E.; Gabriel, D.; Dorado, A. D.; Gamisans, X. 2020. A review of biotechnologies for the abatement of ammonia emissions, *Chemosphere* 15: 128606.
- Motuzas, A.J.; Buivydaitė, V.; Danilevičius, V.; Šleinyš R. 1996. Dirvotyra. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidykla, 375.
- Mudliar, S.; Giri, B.; Padoley, K.; Satpute, D.; Dixit, R.; Bhatt, P.; Pandey, R.; Juwarkar, A.; Vaidya, A. 2010. Bioreactors for treatment of VOCs and odours – a review, *Journal of Environmental Management* 91: 1039–1054.
- Mukherjee, A.; Lal, R. 2013. Biochar impacts on soil physical properties and greenhouse gas emissions, *Agronomy* 3: 313–339.
- Naeem, M. A.; Khalid, M.; Arshad, M.; Ahmad, R. 2014. Yield and nutrient composition of biochar produced from different feedstocks at varying pyrolytic temperatures, *Pakistan Journal of Agricultural Sciences* 51(1): 75–82.
- Nartey, D. O.; Zhao, B. 2014. Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: an overview, *Advances in Materials Science and Engineering* 2014: 1–14.
- National Research Council 2010. Acute exposure guideline levels for selected airborne chemicals, Washington, DC, National Academic Press.

- Nguyen, D. H.; Tran, H. N.; Chao, H.-P.; Lin, C.-C. 2019. Effect of nitric acid oxidation of hydrochars to sorb methylene blue: an adsorption mechanism comparison, *Adsorption Science and Technology* 37(7–8): 607–622.
- Nguyen, B.T.; Lehmann, J. 2009. Black carbon decomposition under varying water regimes, *Organic Geochemistry* 40: 846–853.
- Novotny, E. H.; de Freitas Maia, C. M. B.; de Melo Carvalho, M. T.; Madari, B. E. 2015. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use – a critical review, *Revista Brasileira de Ciencia do Solo* 39(2): 321–344.
- Nsamba, H. K.; Hale, S. E.; Cornelissen, G.; Bachmann, R. T. 2015. Designing and performance evaluation of biochar production in a top-lit updraft up-scaled gasifier, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems* 5(2): 41–55.
- Nwajiaku, I. M.; Olanrewaju, J.; S.; Sato, K.; Tokunari, T.; Kitano, S.; Masunaga, T. 2018. Change in nutrient composition of biochar from rice husk and sugarcane bagasse at varying pyrolytic temperatures, *International journal of recycling of organic waste in agriculture* 7(4): 269–276.
- Ojeda, G.; Mattana, S.; Avila, A.; Alcaniz, J. M.; Volkmann, M.; Bachmann, J. 2015. Are soil-water functions affected by biochar application? *Geoderma* 249–250: 1–11.
- Okechukwu, I. K. 2019. Determination of contact angle measurement of sub-bituminous and bituminous coal particles through capillary rise method using washburn equation for surface free energy and interfacial energy, *International Journal of Advances Engineering and Technology* 3(2): 58–62.
- Oliveira, F. R.; Patel, A. K.; Jaisi, D. P.; Adhikari, S.; Lu, H.; Khanal, S. K. 2017. Environmental application of biochar: current status and perspectives, *Bioresource technology* 246: 110–122.
- Omondi, M. O.; Xia, X.; Nahayo, A.; Liu, X.; Korai, P. K.; Pan, G. 2016. Quantification of biochar effects on soil hydrological properties using meta-analysis of literature data, *Geoderma* 274: 28–34.
- Oni, B. A.; Oziegbe, O.; Olawole, O. O. 2019. Significance of biochar application to the environment and economy, *Annals of Agricultural Sciences* 64(2): 222–236.
- Or, D.; Tuller, M. 2005. Capillarity, in: *Encyclopedia of Soils and the Environment*.
- PAC 2007. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials. IUPAC Recommendations, 79: 1801.
- PAC 2004. Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials. IUPAC Recommendations, 76: 891.
- PAC 1997. Glossary of terms used in computational drug design. IUPAC Recommendations, 69: 1145.
- PAC 1996. Glossary of terms in quantities and units in Clinical Chemistry. IUPAC-IFCC Recommendations, 68: 995.
- PAC 1994. Glossary of terms used in physical organic chemistry. IUPAC Recommendations, 66: 1116.

- PAC 1992. Glossary for chemists of terms used in biotechnology. IUPAC Recommendations, 64: 148.
- PAC 1990. Glossary of atmospheric chemistry terms. Recommendations, 62: 2215.
- PAC 1972. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Recommendations, 31: 577.
- Pagans, E.; Font, X.; Sanchez, A. 2005. Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases, *Chemical Engineering Journal* 113(2–3): 105–110.
- Page-Dumroese, D. S.; Robichaud, P. R.; Brown, R. E.; Tirocke, J. M. 2015. Water repellency of two forest soils after biochar addition, *American Society of Agricultural and Biological Engineers* 58(2): 335–342.
- Paulauskas, A.; Jankevičius, K.; Liužinas, R.; Raškauskas, V.; Zajančkauskas, P. 2008. Ekologijos terminų aiškinamasis žodynas, Vilnius, 503 p.
- Peng, J.; Wan, A. 1998. Effect of ionic strength on Henry's constants of volatile organic compound, *Chemosphere* 36(13): 2731–2741.
- Peterson, S. C.; Jackson, M. A. 2014. Simplifying pyrolysis: using gasification to produce corn stover and wheat straw biochar for sorptive and horticultural media, *Industrial Crops and Products* 53: 228–235.
- Pirola, C.; Mattia, M. 2021. Purification of air from volatile organic compounds by countercurrent liquid gas mass transfer absorption process, *International Journal of Thermofluids* 9: 100060.
- Pituello, C.; Francioso, O.; Simonetti, G.; Pisi, A. 2014. Characterization of chemical-physical, structural and morphological properties of biochars from biowastes produced at different temperatures, *Journal of Soils and Sediments* 15: 792–804.
- Pituya, P.; Sriburi, T.; Wijitkosum, S. 2016. Properties of biochar prepared from acacia wood and coconut shell for soil amendment, *Engineering Journal* 21(3): 63–75.
- Qayyum, M.F.; Steffens, D.; Reisenauer, H.P.; Schubert, S. 2014. Biochars influence differential distribution and chemical composition of soil organic matter, *Plant, Soil and Environment* 60(8): 337–343.
- Rafiq, M. K.; Bachmann, R. T.; Rafiq, M. T.; Shang, Z.; Joseph, S.; Long, R. 2016. Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance, *Plos One* 11(6): e0156894.
- Rajapaksha, A. U.; Chen, S. S.; Tsang, D. C. W.; Zhang, M.; Vithanage, M.; Mandal, S.; Gao, B.; Bolan, N. S.; Ok, Y. S. 2016. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilisation from soil and water: potential and implication of biochar modification, *Chemosphere* 148: 276–291.
- Rao, M. A.; Simeone, G. D. S.; Scelza, R.; Conte, P. 2017. Biochar based remediation of water and soil contaminated by phenanthrene and pentachlorophenol, *Chemosphere* 186: 193–201.

- Revah, S.; Vergara-Fernandez, A.; Hernandez, S. 2011. Fungal biofiltration for the elimination of gaseous pollutants from air. In book: *Mycofactories*, pp. 109–120.
- Ronsse, F.; Hecke, van S.; Dickinson, D.; Prins, W. 2013. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock types and pyrolysis conditions, *Bioenergy* 5(2): 104–115.
- Rowen, J. W.; Gagliardi, D. 1947. Properties of water-repellent fabrics, *Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards* 38.
- Sahin, O.; Taskin, M. B.; Kaya, E. C.; Atakol, O.; Emir, E.; Inal, A.; Gunes, A. 2017. Effect of acid modification of biochar on nutrient availability and maize growth in a calcareous soil, *Soil Use and Management* 33: 447–456.
- Saletnik, B.; Zagula, G.; Bajcar, M.; Tarapatsky, M.; Bobula, G.; Puchalski, C. 2019. Biochar as multifunctional component of the environment – a review, *Applied sciences* 9: 1139.
- Shang, J.; Flury, M.; Harsh, J. B.; Zollars, R. L. 2008. Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids, *Journal of Colloid and Interface Science* 328(2): 299–307.
- 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(2): 301–314.
- Shim, T.; Yoo, J.; Ryu, C.; Park, Y.-K.; Jung, J. 2015. Effect of steam activation of biochar produced from a giant *Miscanthus* on copper sorption and toxicity, *Bioresource Technology* 197: 85–90.
- Sienkiewicz, A.; Krasucka, P.; Charnas, B.; Stefaniak, W.; Goworek, J. 2017. Swelling effects in cross-linked polymers by thermogravimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 130: 85–93.
- Siipola, V.; Pflugmacher, S.; Romar, H.; Wendling, L.; Koukkari, P. 2020. Low-cost biochar adsorbents for water purification including microplastics removal, *Applied Sciences* 10(3): 788.
- Singh, R. K.; Ramteke, D. S.; Juneja, H. D.; Pandya, G. H. 2013. Ambient Air Quality Monitoring in Terms of Volatile Organic Compounds (VOCs) Occupational Health Exposure at Petroleum Refinery, *International Journal of Environmental Protection* 3(7): 22–32.
- Sizmur, T.; Fresno, T.; Akgul, G.; Frost, H.; Moreno-Jimenez, E. 2017. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water, *Bioresource Technology* 246: 34–47.
- Smetanova, A.; Dotterweich, D.; Ulrich, U.; Fohrer, N. 2013. Influence of biochar and terra preta substrates on wettability and erodibility of soil, *Zeitschrift Fur Geomorphologie* 57: 111–134.
- Solar, J.; Marco, I. de Caballero, B. M.; Lopez-Uribebarrenechea, A.; Rodriguez, N.; Agirre, I.; Adrados, A. 2016. Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor, *Biomass and bioenergy* 95: 416–423.

- Stevenson, W. 2016. Evaluating soaking times on the hydrophobicity of biochar using the water droplet penetration time method, the soil fertility project, University of Amsterdam.
- Suliman, W.; Harsh, J. B.; Abu-Lail, N. I.; Fortuna, A.-M.; Dallmeyer, I.; Garcia-Perez, M. 2017. The role of biochar porosity and surface functionality in augmenting hydrologic properties of a sandy soil, *Science of The Total Environment* 574: 139–147.
- Suliman, W.; Harsh, J. B.; Abu-Lail, N. I.; Fortuna, A.-M.; Dallmeyer, I.; Garcia-Perez, M. 2016. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties, *Biomass and bioenergy* 84: 37–48.
- Sun, X.; Shan, R.; Li, X.; Pan, J.; Liu, X.; Deng, R.; Song, J. 2017. Characterization of 60 types of Chinese biomass waste and resultant biochars in terms of their candidacy for soil application, *GCB Bioenergy* 9: 1423–1435.
- Tan, I. A. W.; Abdullah, M. O.; Lim, L. L. P.; Yeo, T. H. C. 2017. Surface modification and characterization of coconut shell-based activated carbon subjected to acidic and alkaline treatments, *Journal of Applied Science and Progress Engineering* 4(2): 186–194.
- Tsang, Y. F.; Wang, Y.; Wang, H.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Chua, H. 2017. Biodegradation of ammonia in biofiltration systems: changes of metabolic products and microbial communities. In book: Nitrification and Denitrification. DOI: 10.5772/intechopen.68155.
- Tsunazawa, Y.; Yokoyama, T.; Nishiyama, N. 2016. An experimental study on the rate and mechanism of capillary rise in sandstone, *Progress in Earth and Planetary Science* 3: 8.
- Unce 2019. Assessment report on ammonia – 2019.
- Vantieghe, S. 2016. Carbon dioxide sequestration by means of biochar: analytical pyrolysis as a stability proxy method, master dissertation, 9–10 p.
- Vigouroux 2001. Pyrolysis of biomass. Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Vinš, V.; Hruby, J.; Hykl, J.; Blaha, J.; Šmid, B. 2013. Design of an experimental apparatus for measurement of the surface tension of metastable fluids, EPJ Web of Conferences 45.
- Voelkner, A.; Holthusen, D.; Ellerbrock, R. H.; Horn, R. 2015. Quantity of hydrophobic functional CH-groups – decisive for soil water repellency caused by digestate amendment, *International Agrophysics* 29: 247–255.
- Vu, K. A.; Tawiq, K.; Chen, G. 2015. Rhamnolipid transport in biochar-amended agricultural soil, *Water, Air and Soil Pollution* 226(8): 226–256.
- Wang, Y.; Xiao, X.; Chen, B. 2018. Biochar impacts on soil silicon dissolution kinetics and their interaction mechanisms, *Scientific Reports* 8(1): 8040.
- Wangler, J.; Kohlus, R. 2017. Dynamics of capillary wetting of biopolymer powders, *Chemical Engineering Technology* 40(9): 1552–1560.
- Washburn, E. W. 1921. The Dynamics of Capillary Flow, *Physical Review* (17)3: 273–283.
- Weber, K.; Quicker, P. 2018. Properties of biochar, *Fuel* 217: 240–261.

- Werdin, J.; Fletcher, T. D.; Rayner, J. P.; Williams, N. S. G.; Farrell, C. 2020. Biochar made from low density wood has greater plant available water than biochar made from high density wood, *Science of the total Environment* 705: 135856.
- Williams, D. L.; Kuhn, A. T.; Amann, M. A.; Hausinger, M. B.; Konarik, M. M.; Nesselrode, E. I. 2010. Computerized measurement of contact angles, *Galvanotechnik* 1–11.
- Wolak, E.; Vogt, E.; Szczurowski, J. 2017. Chemical and hydrophobic modification of activated WD-axtra carbon, *Energy and fuels* 14.
- Woschnagg, E.; Cipan, J. 2004. Evaluating forecast accuracy, 406347 Okonometrische Prognose, University of Vienna, Department of Economics.
- Xiu, S.; Shahbazi, A.; Li, R. 2017. Characterization, modification and application of biochar for energy storage and catalysis: a review, *Trends in renewable energy* 3(1): 86–101.
- Xu, H.; Guetari, C. 2004. The use of CFD to simulate capillary rise and comparison to experimental data, ANSYS INC.
- Yakout, S. M. 2015. Monitoring the changes of chemical properties of rice straw-derived biochars modified by different oxidizing agents and their adsorptive performance for organics, *Bioremediation Journal* 19(2): 171–182.
- Yakout, S. M.; Daifullah, A. E. H. M.; El-Reefy, S. A. 2015. Pore structure characterization of chemically modified biochar derived from rice straw, *Environmental Engineering and Management Journal* 14(2): 473–480.
- Yang, W.; Shang, J.; Baoguo, L.; Flury, M. 2019. Surface and colloid properties of biochar and implications for transport in porous media, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 50(23): 2484–2522.
- Yuan, Y.; Lee, T. R. 2013. Contact angle and wetting properties, *Surface Science Techniques* 51: 3–34.
- Yu, O. Y.; Raichle, B.; Sink, S. 2013. Impact of biochar on the water holding capacity of loamy sandy soil, *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 4(1): 44.
- Yuan, P.; Wang, J.; Pan, Y.; Shen, B.; Wu, C. 2019. Review of biochar for the management of contaminated soil: preparation, application and prospect, *Science of The Total Environment* 659: 473–490.
- Zagorskis, A.; Baltrėnas, P.; Vasarevičius, S.; Rimeika, M. 2012. Investigations on the sustainability of a biofilter with activated packing materials of different origins, *Environmental Engineering and Management Journal* 11(4): 773–782.
- Zemfira, T.; Milanovskiy, E. 2015. The contact angle of wetting of the solid phase of soil before and after chemical modification, *Eurasian Journal of Soil Science* 4(3): 191–197.
- Zeng, Y.; Tian, S.; Pan, Y. 2018. Revealing the sources of atmospheric ammonia: a review, *Air Pollution* 4: 189–197.

- Zeng, J.; Lin, L.; Tang, Y.; Sun, Y.; Yuan, W. 2017. Fabrication and capillary characterization of micro-grooved wicks with reentrant cavity array, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 104: 918–929.
- Zhang, H. 2016. Biochar characteristics and effects on phosphorus availability and dynamics in tropical soils, doctoral thesis, Australia.
- Zhang, J.; You, C. 2013. Water holding capacity and absorption properties of wood shars, *Energy Fuels* 27(5): 2643–2648.
- Zhang, J.; Zhang, L.; Sun, Q.; Yang, P. 2008. Removal of high concentration of ammonia gas in a hybrid biofilter. Published in: 2008 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering.
- Zhang, Z.; Zhu, Z.; Shen, B.; Liu, L. 2019. Insights into biochar and hydrochar production and applications: a review, *Energy* 171: 581–598.
- Zhao, J. J.; Shen, X.-S.; Domene, X.; Alcaniz, J.-M.; Liao, X.; Palet, C. 2019. Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions, *Scientific Reports* 9: 9869.
- Zhao, S.-X.; Ta, N.; Wang, X.-D. 2017. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material, *Energies* 10(9): 1293.
- Zhao, L.; Cao, X.; Mašek, O.; Zimmerman, A. 2013. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures, *Journal of Hazardous Materials* 256–257: 1–9.
- Zhu, R.; Li, S.; Wu, Z.; Dumont, E. 2016. Performance evaluation of a slow-release packing material-embedded functional microorganisms in biofiltration, *Environmental Technology* 38(8): 945–955.
- Zornoza, R.; Moreno-Barriga, F.; Acosta, J. A.; Munoz, M. A.; Faz, A. 2016. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments, *Chemosphere* 144: 122–130.

Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Usevičiūtė, L.; Baltrėnaitė-Gedienė, E. 2021. Modelling of a capillary rise height of biochar by modified Lucas-Washburn equation, *Environmental Modeling and Assessment* (Clarivate Analytics Web of Science, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10666-021-09782-6>).

Usevičiūtė, L.; Baltrėnaitė-Gedienė, E.; Baltrėnas, P. 2021. Hydrophilicity enhancement of low-temperature lignocellulosic biochar modified by physical-chemical techniques, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 23(5): 1838–1854 (Clarivate Analytics Web of Science).

Usevičiūtė, L.; Baltrėnaitė-Gedienė, E. 2020. Dependence of pyrolysis temperature and lignocellulosic physical-chemical properties of biochar on its wettability, *Biomass Conversion and Biorefinery* (Clarivate Analytics Web of Science, DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00711-3>).

Usevičiūtė, L.; Baltrėnaitė, E. 2020. Methods for determining lignocellulosic biochar wettability, *Waste and Biomass Valorization* 11: 4457–4468 (Clarivate Analytics Web of Science).

Usevičiūtė, L.; Baltrėnaitė, E. 2019. Application of pyrogenic carbonaceous product for immobilisation of potentially toxic elements in railway sleepers and polluted soil,

International Journal of Environmental Science and Technology 16(1): 23–36 (Clarivate Analytics Web of Science).

Patentai

Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Usevičiūtė, L. 2018 03 23. *Bioanglies hidrofiliškumo didinimo įrenginys ir būdas*. Lietuvos patentas Nr. 6661. Lietuvos Respublikos valstybinis patentų biuras.

Summary in English

Introduction

Formulation of the problem

Phenomena related to water interactions that occur only on hydrophilic surfaces have recently been observed on biochar surfaces as well. Biochar, like black coal produced from forestry waste, is initially hydrophobic. The hydrophobicity may prevent water from penetrating into the inner pores of the biochar. The hydrophobicity of biochar is not constant over time and, although biochar is initially hydrophobic, it can become hydrophilic after a certain period of time (e.g. one year). Therefore, wettability of biochar is not constant and is not yet well understood.

Biochar produced at temperatures above 500 °C was found to be more hydrophilic than those produced at lower temperatures. On the other hand, the production of biochar at high temperatures is a costly process. For this reason, there is a need to produce biochar at the lowest possible pyrolysis temperatures and to reduce energy consumption in the intensive pyrolysis process which is used to produce hydrophilic biochar.

Relevance of the thesis

Biochar is receiving an increasing attention from scientists for its potential role in carbon sequestration, greenhouse gas reduction, renewable energy, waste reduction, and soil improvement. It is currently being extensively studied for its application in agriculture,

effect on increased cereal yields, improved soil properties. The ecotoxicological effects of biochar, understanding of nutrients' transport and harmful biochar compounds, the impact of feedstock and pyrolysis conditions on the main properties of biochar are areas that need more attention in the future.

There is a need to gain more knowledge about the development of engineered biochar based on the feedstock and pyrolysis processes. The impact of biochar on the soil environment, including its physical and chemical properties, is still not well understood and more research is needed on this.

The object of the research

Interaction of hydrophobic low-temperature (450 °C) lignocellulosic biochar with aqueous solutions is the object of the research.

The aim of the thesis

The aim of this work is to evaluate the interaction of low-temperature lignocellulosic biochar with solutions to increase its hydrophilicity.

The task of the thesis

In order to achieve the aim, the following tasks need to be solved:

1. Using a modified Lucas-Washburn model, to evaluate the rate of capillary rise of organic and inorganic liquids in lignocellulosic biochar.
2. To determine the physicochemical properties of lignocellulosic biochar produced under low temperature (300–500 °C) pyrolysis conditions and its connection to wettability and water holding capacity.
3. To apply different methods for wettability determination of low-temperature lignocellulosic biochar.
4. To reduce hydrophobicity of low-temperature biochar (450 °C) by non-aggressive to environment modification techniques (steam of rainwater, steam of rhamnolipid solution).
5. To compare the effect of modified and unmodified biochar on the efficiency of removal of volatile organic and inorganic pollutants in a biofilter with a capillary irrigation system.
6. To evaluate wettability changes of soil, amended with lignocellulosic biochar under field conditions.
7. To evaluate the rate of water capillary rise in lignocellulosic biochar using the modified Lucas-Washburn model and multiphase transport in porous material model.

Research methodology

The methodologies were applied for theoretical, experimental, and numerical modelling studies to determine biochar wettability and estimate the capillary rise rate of liquids in biochar (by modified Lucas-Washburn model, Brooks and Corey model with Darsi law), to experimentally evaluate physico-chemical properties of biochar depending on temperature, wettability (by water droplet penetration time test, molarity of ethanol droplet test, contact angle analysis), to evaluate changes in biochar properties after its modification by physical (steam of rhamnolipid solution and rainwater) and chemical (nitric acid) methods, to determine efficiency of removal of volatile organic and inorganic pollutants in the biofilter filled with unmodified and steam modified biochar, and to increase physico-chemical properties of the soil.

Scientific novelty of the thesis

The method was developed for the determination of biochar wettability. The mathematical model for the prediction of liquid capillary rise height was modified including volumetric biochar swelling, radius of swelled capillary.

Practical value of the research findings

Low-temperature pine wood biochar is suitable for increasing the removal efficiency of volatile inorganic pollutants in the biofilter and for increasing water retention in sandy loam. Higher than 500 °C pyrolysis temperature is suitable for the creation of hydrophilic biochar with a high surface area.

Defended statements

1. Wood biochar has a higher hydrophilicity and water holding capacity compared to bark biochar due to a lower ash content up to 6 times, which blocks the pore space.
2. 3-fold increase in the specific surface area of biochar enhanced the ammonia removal efficiency by 18 percentage points.
3. Irrespectively of incorporated biochar dose, the sandy loam remained hydrophilic due to surface hydrophilic functional groups.

Approval of the research findings

Five scientific articles on the topic of the dissertation were published in international journals. Three of them were published in international scientific journals referenced in the Clarivate Analytics Web of Science database and two scientific publications were accepted for publication in an international scientific journals referenced in the Clarivate Analytics Web of Science database.

The results of the research conducted in the dissertation were published at four national conferences and three foreign conferences:

- In 4 national conferences for young researchers “*Science – Future of Lithuania*”, 2017–2021, in Vilnius.
- In international scientific conference “*International Conference on Plant Systems Biology and Biotechnology*”, 2021, Golden Sands Black Sea resort, Bulgaria.
- In international scientific conference “*European Geosciences Union*”, 2019, Vienna, Austria.
- In international scientific conference “*Central and Eastern European Conference on Health and the Environment*”, 2018, Krakow, Poland.

The structure of the dissertation

The dissertation consists of an introduction, three chapters and a summary of the results. There are also two annexes.

The volume of the work is 181 pages, excluding annexes, 31 numbered formula, 78 figures, and 32 tables are used in the text. 181 reference entries were used in writing the dissertation.

1. Increasing the hydrophilicity of lignocellulosis low temperature biochar and its application in soil, air cleaning technologies

Lignocellulosic biomass has received a special attention for biochar production in recent decades. Lignocellulosic biomass consists of forestry waste (corn cobs, wheat straw, rice straw), herbaceous plants (e.g. ivory), and arid crops (Kumar et al. 2016). Many studies have shown that lignocellulosic biomass offers great potential due to its abundance as a renewable waste material and its availability. It consists of cellulose (25–50%), hemicellulose (15–40%), lignin (0–40%), extracts (0–15%), and, usually, a small fraction of inorganic minerals (Kan et al., 2016). The major part of lignocellulosic biomass is cellulose.

Studies have shown that biochar wettability is strongly influenced by the pyrolysis temperature. In one study (Kinney et al., 2012), biochar hydrophobicity decreased with an increasing temperature. For all feedstocks, a higher biochar hydrophobicity was observed at lower temperatures. Biochar hydrophobicity ranged from extremely hydrophobic as was assessed by molarity of ethanol droplet test (MED, 17) for magnolia leaf biochar (300 °C) to hydrophilic (MED = 0 for maize and apple wood biochar, >500 °C). In the case of maize and apple wood biochar, they became hydrophilic (MED = 0) when temperature exceeded 400 °C. The hydrophobicity of magnolia leaf biochar decreased with increasing temperature, but biochar maintained a low hydrophobicity (MED = 1) at temperatures between 500 and 600 °C.

Zornoza et al. (2016) investigated the effects of feedstock properties, pyrolysis temperature, and time on the stability, nutrient content, and wettability of biochar produced from cereal waste. Biochar was produced at 300, 400, 500, and 700 °C for different holding times: 1, 2, 4, and 5 h. The choice of feedstock affected all properties except pH and wettability. Temperature affected all properties, whereas the holding time had no effect except wettability and thermal stability. Biochar types produced at 300 °C were strongly

hydrophobic (>3600 s), and at 500 °C hydrophobicity disappeared due to loss of aliphatic compounds. At 400 °C (1 and 2 hours) biochar types were strongly hydrophobic (901 s and >3600 s). After 4 hours, cereal waste biochar reduced its degree of hydrophobicity. Above 500 °C, all biochar types became hydrophilic. In another study (Aston et al., 2014), biochar hydrophobicity was influenced by both the feedstock (heather, ivory, spruce) and pyrolysis temperature (350, 500, 600, and 800 °C). Biochar hydrophobicity decreased with an increasing temperature, what was associated with both the decomposition of alkyl groups and the retraction of particles during pyrolysis.

In summary, both pyrolysis conditions (both heating time and temperature) and selection of feedstock have a significant influence on changes in lignocellulosic biochar wettability. After 4 and more hours and when pyrolysis temperature increased, the biochar hydrophilicity increased as well. Temperature of 500 °C is considered to be the boundary from which biochar becomes hydrophilic. The increase of biochar hydrophilicity with increasing temperature is often associated with the decomposition of aliphatic functional groups at higher temperatures. Various sources of lignocellulosic biomass (energetic cereals, forestry waste, organic waste, agricultural waste, etc.) can be used for biochar production. Wood is one of the most important sources for biochar production due to its high potential for usage. Biomass with more lignin and less cellulose has been found to be more suitable for higher biochar yields and porosities.

2. Determination of biochar physico-chemical properties, modification, capillary rise, its usage in soil and biofiltration

The Cai et al. (2014) model was chosen as the initial equation for the modelling of the time (t) dependence on capillary rise height (h). The model estimates the time dependence on saturated material mass during the capillary rise process. The model was modified and, instead of a dry capillary radius r , an effective capillary radius (r_e) was included, which is equal to the quotient of the swollen capillary square (r_s^2) and the dry capillary (r) ($r_e = (r_s^2)/r$). Therefore, the effective radius (r_e) of the capillary was included in the final form of the new model and, similarly to another study (Shi, Gardner 2000), the volumetric swelling (δ_v) and the energy recovery coefficient (C) was included. The new model takes the following final form:

$$m^2 = \zeta \frac{\rho^2 A^2 \phi^2 (S_{wf} - S_{wi})^2 r_e \gamma \cos \theta}{2\eta} t - \frac{C \delta_v}{4\eta\pi} \left(\frac{r_s}{r} \right)^2 t, \quad (S2.1)$$

here m – saturated mass of material during capillary rise (g); ϕ – porosity of material (%); ζ – constant of curvature.

The aim of one research was to experimentally evaluate the influence of pyrolysis conditions (temperature, heating time) and lignocellulosic biochar's chemical and physical properties and their relation with wettability and the water holding capacity. A multiple regression analysis was performed using Origin 2018b program for determination of relationship between the properties. Pine and birch bark, pine and birch wood, hemp were heated at 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 °C temperatures and 2 hours holding time in a muffle furnace (SNOL, E5CK-T). Feedstocks were wrapped into aluminium foil due to the creation of oxygen deficiency conditions (Baltrėnaitė et al., 2017). The yield of

biochar is expressed as a percentage by dry weight (Naeem et al., 2014). To determine the ash content, the crucible with the sample was weighed and placed in the oven. The sample was heated to 550 °C for 1 hour. The mass remaining after heating was expressed as the mass of ash (Sun et al., 2017). The pH was adjusted in 0.01 M CaCl₂ in a ratio of 1:5, which after 1 h of shaking was determined using a Mettler Toledo Seven Multi pH meter. The electrical conductivity was determined in a mixture of biochar and deionized water in a ratio of 1:10 with a conductometer (EBC 2012). The elemental composition (C, H, N, O) of the biochar samples was determined using a EuroEA3000-Single analyser (EBC 2012). The N₂-Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory was used to calculate the specific surface area (SSA) (Baltrėnas et al., 2016). Functional groups were evaluated by Fourier transfer infrared spectroscopy (FTIR) at wavelengths between 450 and 4000 cm⁻¹ (Huang et al., 2017).

The aim of the biochar wettability study was to determine its wettability for different types of biochar using different methods (water droplet penetration time test (WDPT), MED, and contact angle analysis) and to determine linear correlation between wettability results based on Pearson correlation analysis using software Statistica10. The WDPT procedure consists of dropping a water droplet on the biochar surface and estimating the time for complete penetration (Kinney et al., 2012). Seven concentrations of ethanol solutions (0, 3, 5, 11, 13, 18, 24, and 36%) were used in the MED test and their sorption on the biochar surface over 3 s was evaluated. MED values are categorized from 1 (highly hydrophilic) to 7 (extremely hydrophobic), when a 0% ethanol value corresponds to a highly hydrophilic and a 36% ethanol value corresponds to an extremely hydrophobic substance (Page-Dumroese et al., 2015). The degree of a contact angle of the water droplet lowered on the biochar surface was measured by the Sessile Drop method. Droplet profile photos were taken using an Alcatel Idol-4 camera. Photos were analysed using ImageJ with the DropSnake droplet analysis plug-in (Jeffery et al., 2015).

The aim of the biochar modification study was to alter low-temperature birch bark biochar hydrophobicity based on different physical and chemical methods. For physical modification, biochar was mechanically exposed (crushed) and activated by the steam of different solutions (rainwater, rhamnolipid solution (5, 20, and 40 mg/l)) to increase its microporosity and the content of oxygen-containing functional groups. Nitric acid was used for chemical modification due to formation of oxygen and nitrogen-containing functional groups that are important for the adsorption of contaminants. Biochar was produced from birch bark under anaerobic conditions at 450 °C and 2 h holding time in a pipe type furnace (SNOL 0.7/1250). Biochar was then crushed and fractionated using a sieving method (Retsch, 1.6 mm, 900 µm and 300 µm sieves). The biochar fractions were selected on the basis of another study (Liu et al., 2017). Wettability, functional groups, and structural properties of biochar were evaluated by the methods described in Section 2. Rainwater for the modification was collected at the Aukštaitija complex monitoring station located in Rūgštelėškis village, Utena district. A biochar hydrophilicity enhancement device was used for its modification (Baltrėnas et al., 2019). For chemical modification, 1.0 g of dried powdered biochar was treated with 25 ml of 20, 40, and 65% of HNO₃ solution at 80 °C (Guzel et al., 2017).

The biofiltration study evaluated the efficiency of steam-modified pine wood biochar for the removal of volatile organic (acetone, xylene) and inorganic (ammonia) compounds.

Since steam-modified biochar is more wettable, more microporous, and has a larger surface area, it is likely that such biochar will be more efficient in removing hydrophilic polar compounds from the air. Biofilter consisted of two inlet and outlet tubes and a reservoir containing 86 plexiglass tubes filled with biocharge of pine wood biochar and wood fiber. A biochar hydrophilicity enhancement device was used for its modification by steam of 20 mg/l rhamnolipid solution (Baltrėnas et al., 2019). The air flow rate in the biofilter was controlled using an inlet valve. To ensure capillary irrigation of the biocharge, the filled tubes were immersed in a solution of nutrients (dicalcium phosphate, potassium chloride, magnesium sulfate, ferrous sulfate, and sodium nitrate). The relative humidity and temperature at the biofilter were assessed using a moisture meter M0290. The moisture content of biocharge was assessed by the weighting method (Zagorskis et al., 2012). The biocharge was activated by the steam of all compounds (20 mg/m³) for 2 weeks, after which the efficiency of biofilter air purification was monitored. The steam of 300 mg/m³ of acetone xylene and ammonia were periodically fed to the biofilter for 5 days. Contaminant concentrations were determined with a photoionization detector, a MiniRAE 2000 instrument (American RaeSystems company) at two points (for 5 min.). The cleaning efficiency of biofilter was calculated according to the formula (Baltrėnas et al., 2015).

The aim of soil amended with biochar study was to determine the influence of time, tillage-fertilization system and pine wood biochar (450 °C, 2 h) dose on soil wettability changes for sandy light loam. The studied soil had the highest amount of sand particles (53.7%), on the average, dust particles (32.6%) and, at least, clay particles (13.7%). Effects of tillage (ploughless shallow tillage, direct drilling), fertilization (with NPK fertilizers and without them), and biochar dose (0, 5 and 15 t/ha) were investigated. Soil samples were collected from a 15 cm layer of soil at two times – 3 and 6 months after the start of the experiment. Soil wettability was assessed using the WDPT test. The properties of biochar (wettability, elemental composition, cation exchange capacity, pH, concentrations of potentially toxic elements, etc.) were assessed. To determine significant differences between the combinations of studied factors on soil physico-chemical properties, a three-way ANOVA analysis was performed (STATISTICA 6.0).

A 2D model with a rectangular geometry with a length of 12.5 cm and a width of 2 cm was chosen for the computational capillary rise in biochar modelling. The model has three main assumptions, that there are three phases: water, air, and porous matrix. The Brooks and Corey model for capillary pressure and relative conductivity is used for time-dependent modelling.

3. Results of theoretical and experimental investigations of biochar wettability

Compared all compounds, hexane had the highest capillary rise height, which was 26 cm after 8 h from the beginning of the experiment (Fig. S3.1). This solution had the lowest surface tension (0.02 N/m) and dynamic viscosity (0.14 mN·s/m²). Meanwhile, water and ammonia had the lowest rise height (9.87 and 11.8 cm after 8 h, respectively). This may be attributed to the surface tensions of the solutions, which were 0.07 and 0.08 N/m for water and ammonia, respectively.

Fig. S3.1. Modelling results of capillary rise rate (cm/s) depending on the solution properties (surface tension and dynamic viscosity) based on the modified Lucas-Washburn model, $n = 3$

In summary, the surface tension of a liquid is a parameter that strongly affects its capillary rise height in a vertical tube filled with biochar, because the lower it is, the higher the capillary rise height. Besides, the lower the Henry's constant of a compound, the higher the capillary rise. The capillary rise heights for different volatile organic compounds, depending on their Henry's constants, are in the following order: acetone ($h(8) = 22.8$ cm, $K_H = 0.00159$) > toluene ($h(8) = 21.2$ cm, $K_H = 0.235$) > xylene ($h(8) = 17.49$ cm, $K_H = 0.3$).

Based on the obtained FTIR results, all biochar types were characterized by amine functional groups ($3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$), alkanes (CH) ($2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), acidic ($1680\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$; $1700\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$; $1715\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$), aromatic C=C ($1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$; $1550\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$), anhydride ($1150\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$), and C-H ($880\text{--}900\text{ cm}^{-1}$; $790\text{--}840\text{ cm}^{-1}$; $750\text{--}810\text{ cm}^{-1}$) (Fig. S3.2). O-H functional groups ($3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) were present in all biochar types, except for birch bark. All 300°C biochar types had a slight absorption peak at 2850 cm^{-1} indicating the existence of aliphatic functional groups. The presence of these groups in low-temperature biochar results in its low wettability.

According to the structural analysis, as temperature increased, biochar's specific surface area and total pore volume increased, but its average pore size decreased. A sudden increase in the surface area was observed from 400 to 500°C , which was the largest in the case of pine bark biochar – up to 191 times. The pore volume increased mainly in the case of pine bark biochar, which was 19 times higher at 500 and 600°C . The sudden increase in surface area and pore volume above 500°C is due to the decomposition of lignin and the release of H_2 and CH_4 gases from the biochar structure.

Fig. S3.2. Dependence of surface functional groups of biochar on pyrolysis temperature based on the Fourier-transform infrared spectra: a) pine bark; b) birch bark; c) pine wood; d) birch wood; e) hemp, $n = 2$

According to WDPT results, pine and birch bark biochar types were less hydrophilic compared to wood or hemp. These types of biochar lost their extreme hydrophobicity only at 600 °C, while pine wood and hemp biochar at a relatively low temperature of 300 °C and 350 °C (WDPT from 8340 s to 14.1 s for hemp and from 2945 s to 3.53 s for pine wood). Meanwhile, birch wood biochar maintained slight hydrophobicity (WDPT from 2.47 s to 2.33 s) throughout the whole temperature range (Fig. S3.3).

Fig. S3.3. Wettability of lignocellulosic biochar types, $n = 3$

Based on a multiple regression analysis, the following equations were obtained for the prediction of biochar water holding capacity (Equation S3.1) and wettability (Equation S3.2):

$$Y = 1.508 + (0.27 \times AC); \quad (S3.1)$$

$$\text{Log}(Y) = 0.796 - (2.13 \times \text{Log}(APS)), \quad (S3.2)$$

here AC – ash content of biochar, %; APS – average pore size of biochar, nm.

Table S3.1. Results of multiple regression analysis for biochar ($n = 14$)

Dependent variable	Independent variable	R^2	F	p
Water holding capacity	Ash content	0.77	22.9	0.001
Wettability	Average pore size	0.54	8.16	0.024

The water holding capacity (by times) of biochar can be predicted based on its ash content. A high coefficient of determination R^2 ($= 0.77$) and p value of the model is less than 0.05 ($p = 0.001$) mean that the model is good because it explains 77% of the scatter of the dependent variable about its mean. Meanwhile, biochar wettability (s) can be predicted based on the average pore size of the biochar. A higher than average coefficient of determination R^2 ($= 0.54$) and p ($= 0.024$) means that the model is good because it explains 54% of the scatter of the dependent variable about its mean. The feedstock (bark) with more ash usually has a lower surface area compared to the raw material (wood) with a lower ash content. Meanwhile, decreasing pore sizes increase the physical adsorption of water as the pyrolysis temperature increases. Low-temperature types of biochar have a lower surface area and porosity due to the effect of pore clogging with tars, which reduces the attraction

of biochar to water. The average pore size decreased with an increasing temperature, and this is best seen in the case of hemp biochar (4.54 to 1.13 nm).

Based on the wettability estimation using different tests, the water droplet penetration time test is the most suitable for biochar, as the obtained results showed the largest variation of biochar wettability (Fig. S3.4) depending on the feedstock and pyrolysis conditions compared to ethanol droplet molarity test and contact angle analysis.

Fig. S3.4. Water droplet penetration time for lignocellulosic biochar types ($n = 3$)

Wettability of biochar ranged from hydrophilic to strongly hydrophobic. Low-temperature (450 °C) biochar types made from almost all feedstocks (except pine wood, birch wood, and hemp biochar) were characterized by high hydrophobicity (600–3600 s – substrate is very hydrophobic). According to WDPT, the highest hydrophobicity had birch bark biochar (450 °C, 1 h), whose WDPT reached 1904 s. Meanwhile, all other high-temperature (700 °C) biochar types showed hydrophilicity or slight hydrophobicity (WDPT from 1 to 4 s). Hydrophilicity is associated with lower contact angles (76°, pine wood, 700 °C, 1 h) and hydrophobicity with higher angles (107°, birch bark, 450 °C, 1 h). Although biochar wettability is easier to assess using the water droplet penetration time test or the ethanol droplet molarity test, they have little scientific value. Information of the physical processes between biochar and water droplet, such as the critical surface tension of solids, can be obtained from the contact angle analysis.

Steam-modified birch bark biochar from different solutions had higher hydrophilicity compared to unmodified biochar, but after modification it retained its high initial hydrophobicity (Fig. S3.5). Comparing the effect of steam from different solutions, rainwater had the greatest effect, as wettability increased 12-fold compared to the unmodified. Meanwhile, exposure to the lowest concentration (20%) of nitric acid solution increased biochar wettability about 5 times. It showed that steam activation was a suitable way to modify biochar and to increase its wettability.

Fig. S3.5. Dependence of birch bark biochar wettability (s) on different modification methods: BC – unmodified biochar; BC-SDW-1h – modified for 1 h with deionized water vapor; BC-SDW-3h – modified for 3 h deionized water vapor; BC-SRS40-1h – modified 1 hour rhamnolipid (40 mg/l) solution steam; BC-SRS40-3h – modified 3 hours rhamnolipid (40 mg/l) solution steam; BC-SRS20-1h – modified with steam for 1 hour of rhamnolipid (20 mg/l) solution; BC-SRS20-3h – modified with steam of 3 hours of rhamnolipid (20 mg/l) solution; BC-SRS5-1h – modified with steam of 1 hour of rhamnolipid (5 mg/l)) solution steam; BC-SRS5-3h – modified for 3 hours with rhamnolipid (5 mg/l) solution steam; BC-NA20 – modified with 20% nitric acid solution; BC-NA40 – modified with 40% nitric acid solution; BC-NA65 – modified with 65% nitric acid solution; BC-SRW-1h – modified with natural acid solution for 1 hour; BC-SRW-3h – modified with natural acid solution for 1 hour, $n = 3$, $\pm$ standard deviation

To evaluate the effect of the modification on the biochar functional groups, the modification with 20 mg/l rhamnolipid solution (for 1 h) formed maximum absorption intensities of aromatic C=C (1431 cm^{-1}) and C-H (876 cm^{-1}) groups. The weak peak at 2923 cm^{-1} indicates an aliphatic C-H bond that did not disappear after the steam modification, indicating that the aliphatic structure is resistant to heat and water. After modification with nitric acid solutions, peaks were found at 3411 cm^{-1} (hydroxyl-OH functional groups), 1606 cm^{-1} (C=O, C=C and C=N groups) and 1385 cm^{-1} (N=O group) wavenumbers. The formation of oxidative functional groups (such as carbonyl, hydroxyl and carboxyl) on the biochar surface after modification by steam and nitric acid solution increases its hydrophilicity, thus improving the adsorption of the pollutants in water systems.

Assessing different modification methods, it can be seen that the steam of 20 mg/l rhamnolipid solution had the greatest effect on the development of biochar surface area which was 15.2 m²/g after 1 h duration of exposure. Similarly, the above modification resulted in the biochar micropores' surface area (14.4 m²/g). This indicates that the majority of the pores in modified biochar were micropores (up to 95% of the total area was micropore area). Biochar has a large surface area due to the microporous structure, which provides a good adsorptive capacity for contaminants and survival of microorganisms in the biofilter.

The steam modified biochar with the rhamnolipid solution can efficiently remove acetone, xylene, and ammonia at removal efficiencies of 93%, 72%, and 96%, respectively. Significantly higher removal efficiency (up to 17.6 percentage points) were observed for ammonia (Fig. S3.6).

Fig. S3.6. Time dependence of efficiency of pollutant removal in a biofilter filled with a mixture of unmodified biochar and fiber and a mixture of steam modified biochar and fiber to which an air stream contaminated with ammonia vapor was supplied, $n = 3$

Thus, it can be argued that steam modified biochar is more efficient in removing volatile inorganic polar compounds compared to organic polar and non-polar compounds. Modified biochar had up to 8 percentage points higher moisture content (67%), which can be explained by a higher average pore radius (22 μm). When the radius of the capillary (pore) is larger, the capillary process is faster. The lower efficiency of xylene removal compared to other pollutants can be attributed to its non-polarity and higher Henry's constant ($7.18 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$).

Tested sandy loam soil irrespectively of investigation date, soil tillage-fertilization system, and biochar dose remained hydrophilic ($\text{WDPT} \leq 1 \text{ s}$). The tendency of hydrophilicity of soil depended on the results of molecular spectrometry which showed the presence of kaolinite (peaks at 3626 and 3416 cm^{-1} wavenumbers) and aluminosilicate minerals in its structure (Fig. S3.7). Kaolinite is initially hydrophilic and $-\text{OH}$ group is the main factor contributing to its high attraction to water. Silicates are characterized by the hydrophilicity whose main unit ($\text{Si}-\text{O}$ group) was found in the tested soil FTIR spectra (peaks at 1023 and 466 cm^{-1} wavenumbers). Though pine wood biochar, which was

incorporated into the soil, was hydrophobic (1810 s), agricultural soil remained hydrophilic irrespective of biochar dose. It can be related with a natural effect of abiotic factors (precipitation and temperature), which renders biochar hydrophobicity. Higher biochar hydrophobicity r can be related with its higher ash content (16.6%), lower oxygen content (3.39%), and specific surface area ($2.77 \text{ m}^2/\text{g}$) compared to other low-temperature biochar types. Feedstocks having higher ash contents most usually have lower surface area compared to the feedstocks having lower ash content, since ashes block the pore space.

Fig. S3.7. Influence of biochar on soil surface functional groups in different tillage-fertilization systems after 3 months from the beginning of the experiment: a) S – ploughless shallow tillage, b) M – direct drilling, 1 – unfertilized, 2 – fertilized, $n = 2$

Intensity of soil's hydrophilic functional groups (C–O) correlated with the organic matter content. An average negative correlation ($r = -0.59$) was obtained between the mentioned parameters. It shows that a lower soil's organic matter content can be characterized by the higher amount of hydrophilic functional groups, therefore soils having a higher organic matter content will have higher hydrophobicity. Direct drilling improved soil's physical-chemical properties: water holding capacity, moisture content, pH, and organic matter content. Direct drilling, fertilization with NPK fertilizers and 15 t/ha biochar dose increased the water holding capacity by 32.5%, and pH by 17.6% after 3 months from biochar application. After 6 months, the same soil management practice caused increase in moisture content by 304% and organic matter content by 6.21 percent units.

General conclusions

1. Based on the results of the modified Lucas-Washburn model and experiment water capillary rise rate using the modified Lucas-Washburn model, which includes composite parameter, energy loss coefficient, volumetric swelling and swollen capillary radius, can be used to predict a short-term (up to 5 h) capillary rise rate in biochar.

2. Hemp biochar is characterized having higher water capillary rise compared to other feedstocks, which after 8 hours reaches 8.67 and 10 cm experimentally and based on the modified Lucas-Washburn model, respectively. This is associated with the higher porosity

of the material (86%), average capillary radius ($1.48 \cdot 10^{-5}$ m), and wettability (65°). The finest biochar (<300 μm) had a higher rise height of 9.5 and 10.2 cm, respectively. This could be due to higher porosity (82%), wettability (79°), and volumetric swelling (5%).

3. As the temperature increases from 300°C to 700°C , biochar's pH, electrical conductivity, ash content, water holding capacity, C content, specific surface area, total and micropore volume, and wettability increases. Meanwhile, yields, O, H, N contents, average pore size, and organic functional groups decreases. Hydrophilic biochar is produced at temperatures above 500°C due to a sudden increase in a specific surface area and evaporation of aliphatic groups.

4. The hydrophobicity of biochar is lost at different temperatures depending on the feedstock: in the case of birch wood and hemp it disappears at a low temperature (300°C and 350°C), and in the case of bark it is most resistant and disappears only at 600°C . This is due to the different biochemical composition of the biomass (amount of cellulose, hemicellulose, and lignin components).

5. Birch wood biochar is the most hydrophilic because it has the lowest water droplet penetration time (from 2.47 to 2.33 s) in the whole temperature range. Pine and birch bark biochar (300°C) are characterized by extreme hydrophobicity (12,480 and 9600 s, respectively) which is associated with lipophilic compounds found in the initial material (up to 20%). Multiple regression analysis showed that 77% of the variation of biochar water holding capacity can be predicted based on its ash content and 54% of its wettability variation depending on the average pore size.

6. Pearson correlation analysis showed the suitability of all three methods for the assessment of biochar wettability due to strong or very strong correlation. The water droplet penetration time test is considered the most appropriate because the wettability of different types of biochar gains a wide variation (from hydrophilic (1 s) to very hydrophobic (1904 s)), which was not shown by other tests. Hydrophilicity is associated with lower contact angles (75.8° , pine wood, 700°C) and hydrophobicity with higher angles (107° , birch bark, 450°C).

7. As the biochar fraction decreases, wettability of the biochar increases as well and is the highest (3 s) at <300 μm . The effect of the steam of rhamnolipid solution (20 mg/l) has the largest effect on the increase of biochar surface area (15.2 m^2/g). The majority of the pores in this type of biochar are micropores (up to 95% of the micropore area is the total area). The modification results in the highest absorption intensities of such functional groups as hydroxyl (3421 cm^{-1}), carboxylic C=O (1599 cm^{-1}), aromatic C=C (1431 cm^{-1}), aromatic C-H (876 cm^{-1}), the formation of which increases the hydrophilicity of biochar.

8. Biochar modified with 20% nitric acid solution has the highest wettability (3907 s), specific surface area (4.36 m^2/g), micropore volume (0.0008 cm^3/g), and development of oxygen-nitrogen functional groups compared to biochar modified with 40% and 65% nitric acid solutions: peaks at 3411 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , and 1385 cm^{-1} wavelengths.

9. The usage of steam-modified biochar with rhamnolipid solution and wood fiber biocharge achieves higher removal efficiencies of acetone, xylene, and ammonia compounds, especially with respect to polar ammonia (93%, 72% and 96%, respectively). The ammonia removal efficiency of the biofilter increases up to 17.6 percentage points compared to unmodified biochar.

10. The studied sandy loam, regardless of the study time, tillage-fertilization system and biochar application rate, is characterized by hydrophilicity ($WDPT \leq 1$ s), which can be related to kaolinite (peaks at 3626 and 3416 cm^{-1} wavelengths) and aluminosilicates minerals (peaks at 1023 and 466 cm^{-1} wavelengths) that are inherently hydrophilic. Usage of direct sowing, fertilization with mineral fertilizers, and the 15 t/ha biochar dose, after 3 months increases the soil water holding capacity (32.5%) and pH (17.6%), and after 6 months it increases the moisture content (304%) and organic matter content (62.6%).

Recommendations

1. In order to obtain hydrophilic biochar, it is recommended to produce it at temperature higher than 500 °C. This is the limit beyond which the surface area of the biochar increases significantly (up to 38 times in the case of pine wood biochar) and the aliphatic functional group disappears (peak at 2850 cm^{-1}) compared to biochar made at 400 °C. Wood (pine or birch) biochar has higher wettability, specific surface area, micropore volume and lower ash content, which makes such biochar more suitable for sorption of volatile pollutants compared to bark biochar.
2. It is proposed to modify biochar by the steam of 20 mg/l of rhamnolipid solution for 1 hour in a biochar hydrophilicity enhancement device because such biochar has a higher total specific surface area and a micropore surface area which are required for the sorption of ammonia from the polluted air stream.
3. Direct sowing, fertilization with mineral nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers, and biochar application dose of 15 t/ha are suitable for increasing soil water holding capacity (32.5%), pH (17.6%), moisture content (304%), and organic matter content (62.6%).

Priedai³

A priedas. Disertacijos autorės sąžiningumo deklaracija

B priedas. Autorės mokslinių publikacijų disertacijos
tema kopijos

³ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Luiza USEVIČIŪTĖ

LIGNOCELLULIOZINĖS ŽEMATEMPERATŪRĖS BIOANGLIES HIDROFILIŠKUMO
DIDINIMO TYRIMAI IR TECHNOLOGIJOS KŪRIMAS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
aplinkos inžinerija (T 004)

INVESTIGATIONS AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF HYDROPHILICITY
ENHANCEMENT OF LIGNOCELLULOSIC LOW TEMPERATURE BIOCHAR

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Environmental Engineering (T 004)

2021 10 11. 17,3 sp. l. Tiražas 20 egz.
Leidinio el. versija <https://doi.org/10.20334/2021-044-M>
Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius
Spausdino BĮ UAB „Baltijos kopija“,
Kareivių g. 13B, 09109 Vilnius