



М.А. Агеев
А.С. Шаклеин

ИССЛЕДОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ БУМАГИ И КАРТОНА

Екатеринбург
2014

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВПО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химической древесины и технологии
целлюлозно-бумажного производства

М.А. Агеев
А.С. Шаклеин

ИССЛЕДОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ БУМАГИ И КАРТОНА

Методические указания
к практическим и лабораторным работам
для студентов очной и заочной форм обучения
направления подготовки бакалавров и магистров
261700 – Технология полиграфического и упаковочного производства
240100 – Химическая технология

Екатеринбург
2014

Печатается по рекомендации методической комиссии ИХПРС и ПЭ.
Протокол № 1 от 12 сентября 2013 г.

Рецензент – доцент кафедры ХТД и Б Старцева А.Г.

Редактор Е.Л. Михайлова

Оператор компьютерной верстки Т.В. Упорова

Подписано в печать 10.04.14		Поз. 99
Плоская печать	Формат 60×84 1/16	Тираж 10 экз.
Заказ №	Печ. л. 0,7	Цена руб. коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ

Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных свойств бумаги и бумагоподобных материалов является пористость. На этом свойстве основано применение различных видов бумаги (фильтровальной, промокатальной, санитарно-гигиенической и др.). Величина пористости, а также распределение пор по размерам существенно влияют на физико-механические показатели бумаги. Поэтому важно иметь представления о влиянии технологических операций при производстве бумаги и картона на их пористую структуру и важно знать зависимости, влияющие на формирование пористой структуры бумаги и картона в процессе их изготовления.

Бумажное полотно относится к капиллярно-пористым коллоидным материалам. Для таких материалов существенными технологическими и структурными параметрами, определяющими их поведение в технологических процессах, являются взаимодействие и формы связи влаги и твердых частиц, размеры пор и капилляров, функции их распределения, силы поверхностного натяжения и капиллярного давления в процессе обезвоживания. Такой взгляд на процессы обезвоживания бумажного полотна является новым и перспективным направлением исследований.

В известных работах И.Д. Кугушева, В.И. Бирюкова, Н.Е. Новикова обезвоживание бумажного полотна рассматривалось с позиции механики сплошных сред. Из двух взаимосвязанных процессов – формования и обезвоживания – преимущество в исследованиях отдавалось гидродинамическим факторам и игнорировалось влияние на процесс формирования структуры бумажного листа коллоидно-химических факторов, например, таких как капиллярные явления, поверхностное натяжение, смачивание, распределение пор по размерам.

В результате удаления свободной и части адсорбированной влаги при сушке бумаги, волокна сближаются друг с другом до расстояний в несколько ангстрем, на которых начинают действовать межмолекулярные силы, влияющие на формирование бумажного листа. В волокнах возникают напряжения, существенным образом влияющие на физико-механические показатели бумаги. Поэтому изменение размеров пор является решающим фактором формирования механических показателей бумаги.

Для того чтобы углубить знания о механизме структурообразования бумажного листа, необходимо иметь представления о силах, действующих на волокно. Величина сил, действующих на волокна, определяется количеством жидкости, содержащейся в порах. Изменения в пористой структуре, обусловленные работой указанных сил, приводят к изменению линейных размеров и деформации волокнистого скелета (коробление, усадка, набухание).

Кроме влияния на процессы производства бумаги и картона, капиллярно-пористая структура бумаги и картона оказывает существенное влияние и на процессы повторной их переработки. Одной из важнейших стадий повторной переработки бумаги и картона (макулатуры) является их роспуск, который осуществляется в водной среде. При взаимодействии макулатуры с водой происходит ее набухание, связанное с проникновением молекул воды в пространство между волокнами макулатурного листа. Такое проникновение происходит благодаря тому, что кинетические единицы макулатурного листа не подходят друг к другу вплотную и образуют свободные пространства – поры.

Набухание способствует повышению гибкости, пластичности волокон, которое приводит к улучшению показателей механической прочности бумаги. Вода диффундирует в толщу листа макулатуры, передвигаясь по тем микроскопическим капиллярам, которыми пронизан весь лист макулатуры. Для ускорения набухания имеет значение общая пористость макулатурного листа и размеры отдельных пор.

Таким образом, изучение капиллярно-пористой структуры бумаги и картона является одним из важнейших направлений исследований, позволяющих прогнозировать качество бумаги и картона и способность их к повторной переработке.

Определение размера пор под действием механического давления

В процессе прессования бумажного или картонного листа происходит не только обезвоживание полотна, но и формирование его пористой структуры, причем однородность структуры возрастает. Разброс пор по размерам уменьшается и, следовательно, усадка бумаги в процессе дальнейшей сушки будет более равномерной.

По величине капиллярного давления, возникающего по мере изменения капилляров в бумажном полотне, можно судить о максимально возможных силах внешнего давления, обеспечивающих обезвоживание.

Для определения размеров пор под действием механического давления используют прибор (рис. 1), обеспечивающий давление на бумажную отливку.

Испытываемый образец бумажной массы подвергают сжатию между двумя перфорированными пластинами 6 и 7. Величину сжатия регистрируют индикатором 4 с точностью до 0,01 мм.

В качестве испытуемых образцов используют отливки из бумажной массы (композиция задается преподавателем) с содержанием 2 г а.с.в.

Ступенчато нагружая отливку, регистрируют ее деформацию, изменение фильтрационного напора и определяют скорость фильтрации.

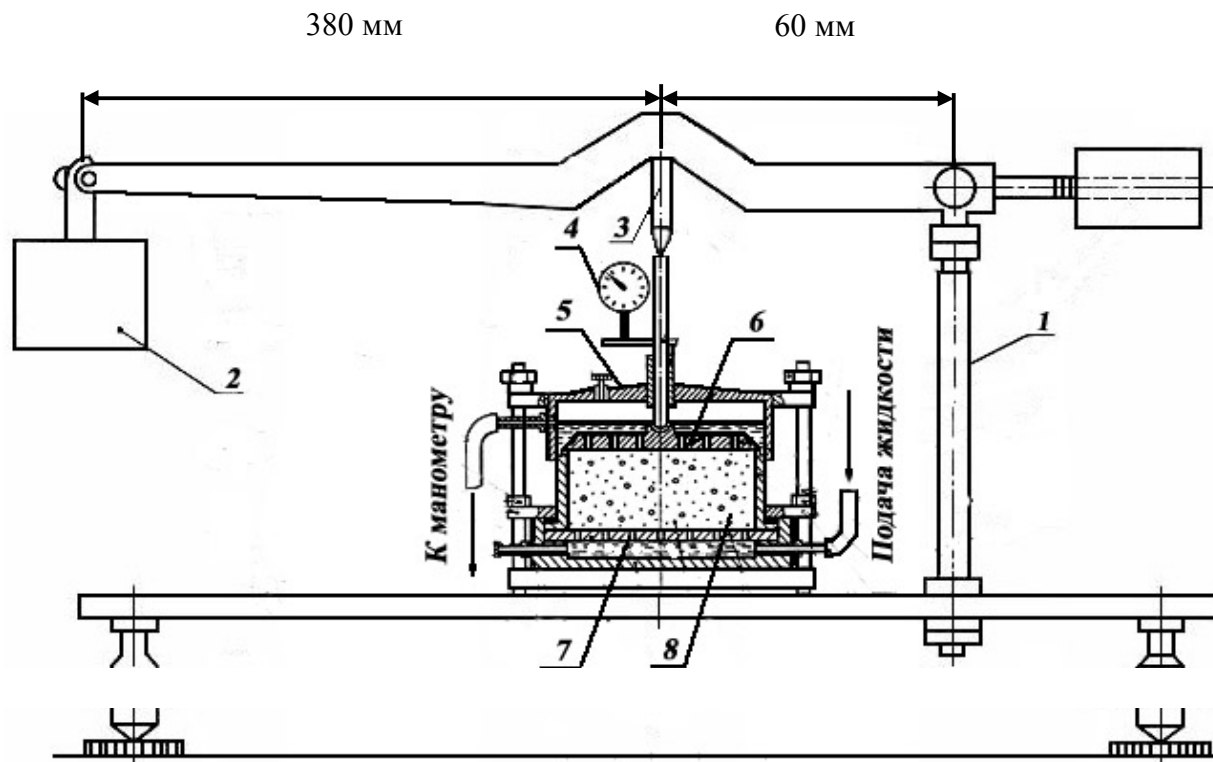


Рис. 1. Устройство для мокрого прессования бумажного образца:
 1 – рычажный пресс, 2 – груз, 3 – конус прессы, 4 – индикатор, 5 – крышка,
 6 – перфорированный штамп, 7 – фильтрующее сито, 8 – образец

Известно, что проницаемость пористой среды зависит преимущественно от размера поровых каналов, которые образуют поровое пространство.

Зависимости проницаемости от размера пор описывают законами Дарси и Пуазейля.

По закону Пуазейля расход жидкости через пористую среду составляет

$$Q = \frac{nS\pi R^4 \Delta p}{8\mu l}, \quad (1)$$

где n – число пор, приходящихся на единицу площади фильтрации;

R – радиус поровых каналов (или средний радиус пор среды);

S – площадь фильтрации;

Δp – перепад давления;

μ – вязкость фильтрата (воды);

l – длина пористой среды.

Коэффициент пористости выражают уравнением

$$m = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{обр}}} = \frac{nS\pi R^2 l}{Sl} = n\pi R^2, \quad (2)$$

где $V_{\text{пор}}$ – объем пор;

$V_{\text{обр}}$ – объем образца.

Преобразовав уравнение (1) с учетом (2), получили

$$Q = \frac{mR^2 S \Delta p}{8\mu l}. \quad (3)$$

Согласно закону Дарси расход жидкости через эту же пористую среду имеет вид

$$Q = k \frac{\Delta p S}{l}, \quad (4)$$

где k – коэффициент фильтрации.

Приравняв (3) и (4), получили уравнение для расчета среднего радиуса пор:

$$R = \sqrt{\frac{8k\mu}{m}}. \quad (5)$$

Бумажное полотно характеризуется сложной конфигурацией поровых каналов, вследствие чего фильтрационный поток постоянно отклоняется от основного направления. Это приводит к удлинению действительного пути движения воды, что характеризуется коэффициентом извилистости.

Для учета извилистости в литературных источниках предлагается коэффициент 2,5. Тогда с учетом коэффициента получили

$$R = \sqrt{\frac{20k\mu}{m}}. \quad (6)$$

Коэффициент фильтрации рассчитывали по уравнению

$$k = \frac{v}{i}, \quad (7)$$

где v – скорость фильтрации;
 i – гидравлический уклон,

$$i = \frac{H_n - H_k}{l}, \quad (8)$$

где H_n, H_k – начальный и конечный фильтрационный напор;
 l – толщина отливки.

Пористость рассчитывали по уравнению

$$m = \frac{V_{от} - V}{V_{от}}, \quad (9)$$

где $V_{от}$ – объем отливки;
 V – объем сухого волокна в отливке.

Результаты экспериментов и расчетов представляют в виде табл. 1.

Таблица 1. Результаты экспериментов для расчета среднего радиуса пор

Давление на отливку P , кПа	Фильтрационный напор, см		Толщина отливки l , мм	Пористость отливки m	Кэф-т фильтрации K , м/с·10 ⁻⁶	Гидравлический уклон i	Скорость фильтрации v , м/с·10 ⁻⁷
	H_n	H_k					

Используя уравнение (6), рассчитывают средний радиус пор в зависимости от приложенного давления на образец и строят график в декартовых и логарифмических координатах $R = f(P)$.

Определение размеров пор макулатуры

Одним из способов определения размеров пор является изучение адсорбции водяных паров, описываемой полимолекулярной теорией адсорбции, сопровождаемой капиллярной конденсацией, – теории БЭТ.

Теория БЭТ устанавливает зависимость между удельной адсорбцией a и давлением паров p :

$$a = a_m \frac{k p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (k - 1) p / p_s]}, \quad (10)$$

где a_m – адсорбционная емкость насыщенного монослоя, определяемая размером «посадочной» площадки молекулы газа, которую она занимает в насыщенном монослое;

k – константа, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбированном слое;

p_s – давление насыщенного пара.

Для определения адсорбционных свойств используют эксикаторный метод. Этот метод широко используется при исследовании адсорбции паров воды на поверхности твердых тел, и он наиболее простой по аппаратному оформлению, так как заданное давление паров воды легко создать в термостатируемом замкнутом сосуде (эксикаторе), поместив в него насыщенный раствор какого-либо «осушителя» с известным равновесным давлением паров растворителя.

Используемые в работе «осушители» приведены в табл. 2.

Таблица 2. Растворы для поддержания постоянной влажности при 20 °С

Растворы	p , кПа	p_s , кПа	p/p_s
$LiCl \times H_2O$	3,5	23,371	0,15
$CaCl_2 \times 6H_2O$	7,5	23,371	0,32
$Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$	9,7	23,371	0,42
$NaHSO_4 \times H_2O$	12,0	23,371	0,51
$NaBr \times 2H_2O$	13,4	23,371	0,57
NH_4Cl	18,3	23,371	0,78

Методика исследования [1] заключается в следующем. В эксикаторы с осушителями располагают бюксы с открытыми крышками, в которые помещены предварительно высушенные до постоянного веса образцы макулатуры (вид или марка макулатуры задается преподавателем) массой около 1 г. Образцы выдерживают в эксикаторах в течение нескольких суток до установления равновесия по влажности, поддерживая в эксикаторах с помощью термостата постоянную температуру 20 °С.

После установления равновесия по влажности бюксы закрывают крышками и взвешивают на аналитических весах.

После взвешивания образцы бумаги извлекают и взвешивают пустые бюксы. По разности масс определяют адсорбцию. Результаты представляют в виде табл. 3.

Таблица 3. Результаты адсорбции

p/p_s						
a , г/г						

По уравнению

$$V = a v_m, \quad (11)$$

где a – удельная адсорбция при соответствующем давлении;

v_m – молярный объем адсорбтива-конденсата (для воды $v_m = 18 \cdot 10^{-6}$ м³/моль).
рассчитывают пористость (объем пор единицы массы адсорбента).

Результаты расчетов представляют в виде табл. 4.

Таблица 4. Объем пор единицы массы адсорбента

a , г/г						
a , моль/кг						
$V \cdot 10^{-6}$, м ³ /кг						

По уравнению

$$r = \frac{2\sigma v_m}{RT \ln(p_s/p)}, \quad (12)$$

где $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3}$, Дж/м² – поверхностное натяжение адсорбата (воды);

$R = 8,31$, Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

$T = 293$, К – температура,

подставляя значения p_s/p , соответствующие рассчитанным значениям пористости, вычисляют эффективные радиусы шаровидных менисков в порах. Результаты оформляют в виде табл. 5 и строят интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам в координатах $V = f(r)$ и $\Delta V/\Delta r = f(r)$.

На рис. 1 и 2 приведен пример интегральной (рис. 1) и дифференциальной (рис. 2) кривых распределения пор в листе макулатуры марки МС-3А [2].

Таблица 5. Эффективные радиусы пор.

p_s/p						
$\ln(p_s/p)$						
$r \cdot 10^{-9}$, м						

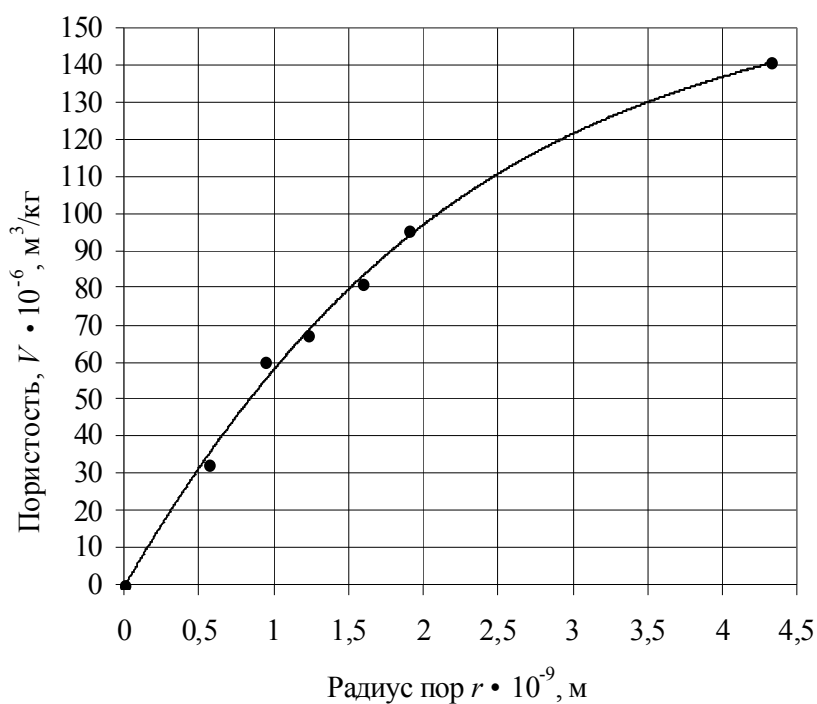


Рис. 1. Интегральная кривая распределения пор образца макулатуры марки МС-3А по радиусам

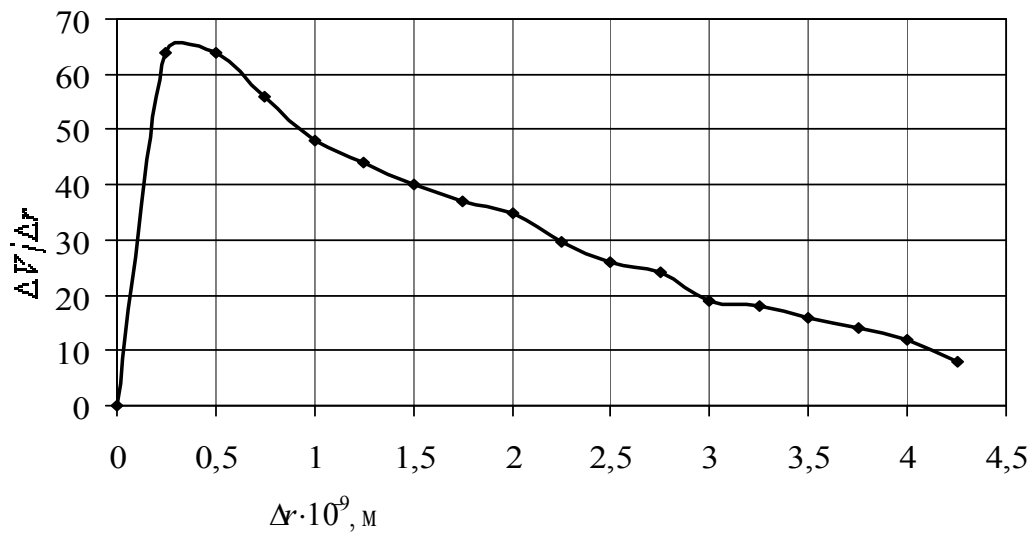


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения пор образца макулатуры марки МС-3А по радиусам

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии: учеб. пособие / под ред. И.С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983. 216 с.
2. Гайсина Э.Н. Пористая структура бумаги // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. IV всерос. конф. Екатеринбург, 2008. С. 248-250.