

МОВЧАНЮК О. М., к.т.н., доц.; БЕЛІНСЬКА О. О., магістрант
 Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ПРИНЦИПИ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ ЦЕЛЮЛОЗНИХ ФІЛЬТРУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Проаналізовано та узагальнено літературні дані про принципи формування пористої структури целюлозних фільтрувальних матеріалів, що виготовляють традиційним способом. Вивчено вплив виду целюлози, виду і вмісту наповнювача, ступеня млива маси, температури сушіння, маси 1 м² і щільності на параметри пористої структури фільтрувального матеріалу, що визначають його продуктивність і селективність. Оцінено ступінь впливу кожного чинника на загальну пористість, об'єм і радіус пор фільтрувального паперу й картону.

Ключові слова: целюлоза, наповнювач, ступінь млива, ступінь проклеювання, температура сушіння, пресування, каландрування, щільність паперу, структура паперу, пористість, радіус пор, об'єм пор, питома поверхня волокна.

© Мовчанюк О. М., Белінська О. О., 2015.

Постановка проблеми. Сучасний асортимент целюлозних фільтрувальних матеріалів є достатньо широким. Їх використовують для очищення й концентрування рідин і газів у багатьох сферах життєдіяльності людини, зокрема майже в усіх галузях промисловості. Целюлозні фільтрувальні матеріали є корпускулярно-пористими. Вони здатні затримувати частинки, розмір яких більший, аніж їхній поровий канал [1].

Основними критеріями експлуатаційної придатності фільтрувальних матеріалів є фільтрувальні і гідравлічні (аеродинамічні) властивості, що визначаються їх пористою структурою. Причому діапазон коливання цих властивостей може бути досить значним. Для цілеспрямованого формування експлуатаційних властивостей фільтрувальних матеріалів залежно від технологічних задач, що вони мають вирішувати (очищення, концентрування, фракціонування) варто знати принципи формування їхньої пористої структури.

Метою статті є аналіз основних принципів формування пористої структури целюлозних фільтрувальних матеріалів, що виготовляються традиційним папероробним способом.

Виклад основного матеріалу. Пористі матеріали за багатьма властивостями відрізняються від масивних твердих тіл тієї ж хімічної природи. Їхня щільність є значно нижчою. Завдяки наявності пор їхні механічні властивості, тепло- та електропровідність – також інші. Для адсорбційних, каталітичних і багатьох хімічних процесів важливе значення мають велика питома поверхня, розвинена в порах, а для кінетики цих процесів – розміри пор [2].

Найбільш важливими характеристиками фільтрувальних видів паперу і картону є загальна пористість і радіус пор, що визначають продуктивність і селективність таких матеріалів. Пориста структура паперу з целюлози – це складна система капілярів, утворена целюлозними волокнами, що мають власну капілярну структуру з широким спектром пор – від декількох нанометрів до декількох мікрометрів. Пори волокон є первинною складовою загальної пористої структури паперу. У процесі відливання паперового полотна за рахунок вільного простору між волокнами та іншими компонентами формується вторинна пориста структура паперу [3]. Пори (порожнини, заповнені повітрям) займають понад 60 % об'єму паперу, при цьому наскрізні пори (канали) – близько 2 %. Рух рідини або газу через матеріал буде здійснюватися, коли пори або, принаймні, частина їх сполучаються.

Існує взаємозв'язок між пористою структурою паперу й хімічним складом, морфологічною будовою й геометричними розмірами вихідної целюлози. Параметри пористої структури паперу масою 110 г/м², виготовленого за однакових умов із нерозмеленої целюлози різних видів, наведено в табл. 1 [1].

Таблиця 1 – Вплив виду целюлози на параметри пористої структури паперу

Показник	Вид целюлози				
	Сульфатна передгідролізна холодного облагородження	Сульфатна вибілена віскозна	Сульфатна хвойна вибілена	Сульфатна хвойна невибілена	Сульфатна осикова вибілена
Щільність, г/см ³	0,24	0,25	0,33	0,36	0,33
Діаметр пор, мкм:					
середній	7,9	6,8	6,0	5,2	1,7
максимальний	67,4	58,3	53,1	48,6	27,5
Об'єм пор (сумарний), см ³ /г	2,93	2,95	2,12	2,57	1,68

Об'єм крупних пор, см ³ /г	2,40	2,20	1,43	1,82	0,66
---------------------------------------	------	------	------	------	------

Найменші пори і сумарний об'єм пор має папір із сульфатної осикової вибіленої целюлози. Порівняно з ним, папір із сульфатної хвойної вибіленої целюлози має середній діаметр пор у 3,5 раза, а максимальний їхній діаметр – у 1,9 раза більші, при цьому сумарний об'єм пор більший лише на 26 %. Найбільший розмір пор зафіксований для паперу з сульфатної передгідролізованої целюлози холодного облагородження, середній розмір пор якого в 4,6 раза, а максимальний – у 2,5 раза перевищують аналогічні параметри паперу з осикової целюлози. Сумарний об'єм пор збільшується при цьому на 74 %. Очевидним є переважне зростання розміру пор перед їхнім сумарним об'ємом, імовірно, за рахунок одночасного зменшення кількості пор. Тонкі й короткі волокна листяних порід містять велику кількість геміцелюлоз, тому є небажаними для виробництва крупнопористих фільтрувальних матеріалів. Однак вони є досить корисними для формування структури дрібнопористих паперів. Формуванню високопористої структури в процесі відливання паперу сприяють майже всі види фізико-хімічного впливу на целюлозне волокно, оскільки вони супроводжуються видаленням залишкового лігніну, геміцелюлоз та інших низькомолекулярних фракцій. Особливе місце у формуванні пористої структури паперу належить лужній обробці целюлози, що пов'язана з набуханням і специфічною усадкою волокон під час сушіння [1].

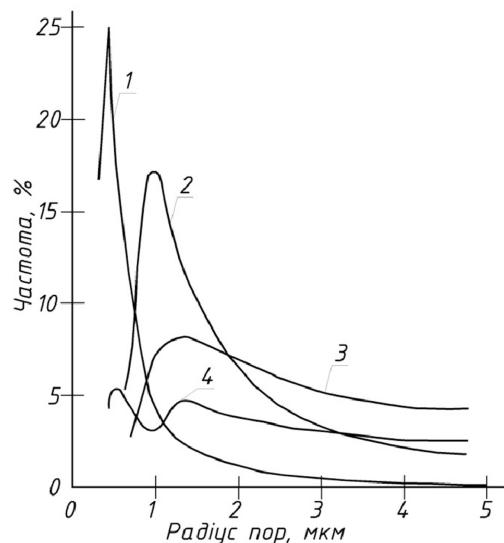
У традиційній технології виготовлення фільтрувальних видів паперу і картону цінуються волокна бавовняної целюлози, що мають широкий канал, зігнуту стрічкоподібну форму та є значно довшими, аніж волокна деревної целюлози. Крім того, бавовняна целюлоза є хімічно чистішою, має високий вміст α -целюлози, високий ступінь кристалічності. Для зменшення діаметра пор паперу використовують тонкі волокна. Відомим є застосування з цією метою волокон манільської пеньки. Найкращі результати дають найтонші скляні волокна з діаметром до 3 мкм [1]. Скловолоконистий картон марки КФБЖ на 70 % складається з мікрОВОЛОКОН скла і на 30 % – з волокон целюлози. Його використовують у фармацевтичній промисловості для попереднього фільтрування біологічних рідин.

Пориста структура фільтрувальних видів паперу і картону залежить від властивостей усіх їхніх складових. Маса, з якої формується папір, є системою зі зворотно-тиксотропно-коагуляційною структурою. Ця колоїдна структура складається з мікрооб'єктів (волокон, частинок наповнювача, проклеювальних речовин, тощо), що взаємодіють на далекій відстані. Наповнювачі виконують роль сорбентів. Під час зневоднення паперової маси на сітці папероробної машини, коли концентрація маси зростає, між волокнами та іншими компонентами суспензії встановлюються коагуляційні контакти та утворюється просторова структура сирого полотна, міцність якого визначається силами зчеплення між волокнами і не залежить від міцності самих волокон [3]. Вплив наповнення паперової маси на пористу структуру паперу обумовлюється властивостями наповнювача та його кількістю. Частинки наповнювача заповнюють міжволоконні проміжки, зменшуючи міжволоконну взаємодію.

Наявність у папері мінерального наповнювача сприяє підвищенню його пористості. Вплив виду та вмісту наповнювача на параметри пористої структури паперу масою 70 г/м² і щільністю 0,44 г/см³, одержаного з вибіленої сульфатної хвойної целюлози, наведено в табл. 2 [1]. Найменший об'єм пор забезпечує великодисперсний тальк. За його вмісту в суспензії 5...25 % об'єм пор паперу, порівняно зі зразком без наповнювача, збільшується у 1,2...1,6 раза. Такий же вміст каоліну збільшує об'єм пор у 1,4...1,9 раза, тальку дрібнодисперсного – у 1,7...2,5 раза. Найбільше зростання об'єму пор (у 2,1...2,7 раза) забезпечує двоокис титану.

Таблиця 2 – Вплив виду та вмісту наповнювача у паперовій масі на параметри пористої структури паперу

Наповнювач	Вміст наповнювача в масі, %	Об'єм пор (інтегральний), см ³ /г
Базовий зразок	0	0,417
Тальк великодисперсний	5	0,496
	15	0,544
	25	0,651
Каолін	5	0,585
	15	0,676
	25	0,781
Тальк дрібнодисперсний	5	0,699
	25	1,037
Двоокис титану	5	0,881



1, 2 і 3 – ступінь млива маси 87, 64 і 24 °ШР;
4 – суміш целюлози зі ступенем млива 24 і 87 °ШР

	25	1,111
--	----	-------

Рис. 1 – Розподіл радіуса пор в зразках паперу з сульфатної целюлози

Пориста структура паперу також формується під дією змінних чинників процесів виробництва. Важливим процесом фільтрувальних видів паперу є розмелювання целюлози, завдяки якому збільшується загальна питома поверхня волокон і зростає кількість вільних гідроксильних груп, що сприяють розвитку міжволоконної взаємодії. Вплив ступеня млива маси на пористу структуру паперу наведено на рис. 1 [3] і в табл. 3 [6]. Вочевидь, зі збільшенням ступеня млива сульфатної невибіленої целюлози зростає відносна кількість дрібних пор. Так за ступеня млива 24 °ШР радіус 3 мкм мають 5 % пор. За 64 °ШР такий радіус мають вже 3 % пор, при цьому 17 % становлять пори з радіусом 1 мкм; мінімальний їх радіус зменшується на 14 %. За ступеня млива 87 °ШР кількість пор із радіусом 3 мкм зменшується вдесятеро, 25 % пор мають радіус 0,5 мкм, а їхній мінімальний радіус зменшується на 57 % порівняно зі ступенем млива 24 °ШР. Максимальний радіус пор для всіх ступенів млива становить 4,7...5,0 мкм.

Таблиця 3 – Вплив ступеня млива целюлози на параметри пористої структури паперу

Показник	Ступінь млива, °ШР					
	15	20	30	40	50	60
Щільність, г/см ³	0,37	0,41	0,42	0,43	0,44	0,44
Діаметр пор, мкм: середній	4,2	3,0	2,4	1,8	1,1	0,9
максимальний	61,6	53,1	49,0	45,9	38,9	33,7
Об'єм пор (інтегральний), см ³ /г	1,47	0,80	0,68	0,50	0,44	0,37
Питома поверхня (за Дерягіним), м ² /г	1,98	2,29	2,39	2,45	3,57	4,24

Дані табл. 3 свідчать про зменшення загальної пористості, об'єму й розміру пор паперу із збільшенням ступеня млива маси. Одночасно зростає питома поверхня і вміст дрібних пор. Так із зростанням ступеня млива від 15 до 60 °ШР середній діаметр пор зменшується у 4,7 раза, максимальний – у 1,8 раза, об'єм пор зменшується вчетверо. Питома поверхня при цьому збільшується вдвічі.

Існуючий механізм формування паперового полотна призводить до утворення шаруватої структури. Волокна в папері розташовуються, головним чином, паралельно поверхні і не переплітаються з волокнами, розташованими в іншій площині. З ущільненням паперового полотна в пресовій, а потім в сушильній частині машини структура полотна змінюється: від коагуляційної структури до структури переплетення, де вже можуть діяти сили Ван-дер-Ваальса і слабкі сили тертя між поверхнями волокон. Ця структура під час сушіння поступово переходить у більш міцну адгезійну структуру, в якій основними силами зв'язку між волокнами є водневі зв'язки, а сили тертя досягають свого максимального значення, особливо під час виготовлення шорсткого паперу. Сухий папір має не тиксотропну структуру, що незворотно руйнується під дією механічної сили. Пресування й сушіння паперу забезпечують умови для зближення волокон, збільшення загальної площі контакту між ними і розвитку всіх типів міжволоконної взаємодії. Чим вищий тиск пресування, тим нижчою є пористість паперу.

Таблиця 4 – Вплив температури сушіння непроклеєного паперу з сульфїтної вибіленої целюлози на його структуру

Температура сушіння, °С	Радіус пор, мкм		Пористість, %
	максимальний	середній	
50	10,9	0,69	35,0
70	12,7	0,76	35,8
90	12,9	0,96	42,3
110	13,9	1,09	47,0
130	13,7	1,10	50,1

Вплив температури сушіння на формування пористої структури паперу можна оцінити за табл. 4 і 5. Із підвищенням температури сушіння відбувається збільшення пористості й розміру пор як для непроклеєних, так і проклеєних зразків [3]. Із підвищенням температури сушіння від 50 до 130 °С пористість непроклеєного паперу збільшується на 43 %, максимальний радіус пор – на 25 %. За аналогічного зростання температури для проклеєного паперу з витратою клею 1,5 % пористість збільшується на 18 %, максимальний радіус пор – на 9, середній – на 28 %. За невисокої температури сушіння превалюють процеси випаровування води із зовнішньої поверхні полотна, що дозволяє знизити пористість. Із підвищенням температури

розрихлюється структура непроклеєних і проклеєних зразків паперу з одночасним зниженням ступеня проклеювання. Ці дані свідчать про доцільність застосування форсованого режиму сушіння для підвищення пористості й помірною режиму – для паперу зімкнутої структури.

Середній розмір пор паперу у вологому стані становить 35...70 мкм, після сушіння їхній розмір зменшується до 25...50 мкм, після каландрування, залежно від тиску й вологості полотна на каландрі, можна досягти розміру пор 5...15 мкм. У більшості літературних джерел зазначається, що з підвищенням тиску під час каландрування пористість паперу зменшується внаслідок роздавлювання пор. З ущільненням паперу середній і максимальний діаметри пор зменшуються (табл. 6). Так із підвищенням щільності з 0,3 до 0,5 г/см³ середній діаметр пор зменшується у 5,7 раза, максимальний – у 2,7 раза. При цьому зменшення максимального діаметра вдвічі спостерігається зі змінням щільності від 0,45 до 0,5 г/см³.

На формування пористої структури паперу впливає і маса 1 м². З її збільшенням від 70 до 150 г/м² середній діаметр пор зростає у 2,9 раза, тоді як від 150 до 250 г/м² він майже не змінюється (див. табл. 6).

Висновки. Аналіз основних чинників, що формують пористу структуру целюлозних фільтрувальних матеріалів, засвідчив переважний вплив процесів розмелювання целюлози, пресування й каландрування паперового полотна, а також виду целюлози. Середній діаметр пор можна зменшити майже вп'ятеро розмелюванням маси до 60 °ШР і майже вшестеро ущільненням паперу від 0,3 до 0,5 г/см³. Це суттєво змінить селективність матеріалу.

Таблиця 5 – Вплив температури сушіння проклеєного паперу з сульфїтної вибіленої целюлози на його структурні властивості

Температура сушіння, °С	Витрата клею, %	Ступінь проклеювання, мм	Радіус пор, мкм		Пористість, %
			максимальний	середній	
50	1,5	1,50	19,4	0,53	52,0

50	2,0	1,50	22,1	0,54	54,0
70	1,5	1,40	19,6	0,54	53,5
70	2,0	1,50	22,1	0,77	55,1
90	1,5	1,25	20,4	0,60	55,0
90	2,0	1,30	23,0	0,92	56,7
110	1,5	0,75	20,9	0,65	58,2
110	2,0	0,70	25,5	0,92	59,4
130	1,5	0,25	21,1	0,68	61,7
130	2,0	0,25	35,5	0,94	62,9

Таблиця 6 – Вплив маси 1 м² і щільності на параметри пористої структури паперу з вибіленої сульфатної целюлози

Показник	Маса 1 м ² , г					Щільність паперу, г/см ³				
	70	100	150	200	250	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
Товщина, мм	0,17	0,25	0,37	0,50	0,62	0,33	0,29	0,26	0,23	0,21
Діаметр пор, мкм:										
середній	1,8	3,2	5,4	5,4	5,3	6,8	5,2	3,4	1,9	1,2
максимальний	54,3	53,2	51,4	51,4	47,8	52,2	48,3	44,2	38,5	19,4

Під час вибору сировини для виробництва крупнопористих фільтрувальних матеріалів перевагу слід віддавати хвойній целюлозі перед листяною, сульфатній – перед сульфатною, облагородженій – перед необлагородженою. Навпаки, для формування дрібнопористої структури необхідно використовувати листяні напівфабрикати, тонкі скляні волокна. Заміна сульфатної передгідролізої целюлози холодного облагородження на сульфатну осикову вибілену целюлозу в 4,6 раза зменшує середній діаметр пор і в 1,7 раза – їхній загальний об'єм.

Менш суттєвий вплив на параметри пористої структури паперу мають процеси сушіння, проклеювання й наповнення. Для підвищення пористості паперу доцільним є застосування форсованого режиму сушіння.

Список использованной литературы

1. *Остреров М. А.* Технология целлюлозно-бумажного производства : в 3 т. / М. А. Остреров. – Т. 2 : Производство бумаги и картона. Ч. 2 : Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. – СПб. : Политехника, 2006. – 499 с.
2. *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука ; Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
3. *Фляте Д. М.* Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М. : Лесн. пром-ть, 1976. – 648 с.
Пузырёв С. А. Бумага и картон как фильтрующие материалы / С. А. Пузырёв. – М. : Лесная пром-ть, 1970. – 88 с.