

На правах рукописи



Дубовой Евгений Владимирович

**БУМАГА НА ОСНОВЕ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН
ДЛЯ АППАРАТОВ ОХЛАЖДЕНИЯ ВОЗДУХА
ИСПАРИТЕЛЬНОГО ТИПА**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева;
химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2018

Работа выполнена на кафедре технологии бумаги и картона Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Научный руководитель:	Смолин Александр Семенович , доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии бумаги и картона Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
Официальные оппоненты:	Вураско Алеся Валерьевна , доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», заведующая кафедрой технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Алашкевич Юрий Давыдович , доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф.Решетнева», заведующий кафедрой машины и аппараты промышленных технологий
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится «16» марта 2018 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, А-231.

Отзыва на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, ФГБОУ ВО СПбГУПТД, А-231, ученый совет. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п.28 положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4 и на сайте <http://gturp.spb.ru/>

Автореферат разослан «_____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
Д 212.236.08, доктор
технических наук

Махотина Людмила Герцевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Разработка наукоемких инновационных материалов на основе минеральных волокон и изделий из них является одной из приоритетных задач технологического и экономического развития России. Сочетание высокой термо-, хемо-, био-, водо- стойкости материалов из минеральных волокон с хорошей капиллярностью, адсорбционной емкостью, тепло-, шумоизоляцией относит их к уникальным материалам, предопределивших широкое использование во многих отраслях промышленности. Потепление климата, происходящее в последние десятилетия, ставит задачи, связанные с разработкой инновационных энергосберегающих экологически безопасных технологий охлаждения воздуха. Охлаждение воздуха имеет большое значение для обеспечения нормальных условий работы и отдыха людей, а также эксплуатации оборудования. Современные требования к технологии охлаждения воздуха имеют следующие особенности: возможность широкомасштабного, массового применения устройств охлаждения; организация работы по энергосберегающему режиму; экологическая безопасность; улучшение качества вырабатываемого охладителями воздуха. Изучение требований к современной технологии охлаждения воздуха показывает, что удовлетворить им могут только охладители воздуха, использующие не обычный цикл тепловой машины (обратный термодинамический цикл, характерный, например, для фреоновых кондиционеров), а природные источники холода. Наиболее удобной формой «природного потенциала охлаждения» является поглощение тепла при испарении воды. Это связано прежде всего с исключительно высоким значением скрытой теплоты испарения, общедоступностью и экологической безопасностью этого вещества. Одним из перспективных микропористых материалов для картриджей аппаратов охлаждения воздуха прямым испарением воды является материал на основе стеклянных волокон. Основные требования к нему – высокая капиллярная впитываемость и требуемая механическая прочность, при водо-, и биостойкости. Рациональным способом снижения себестоимости и повышения конкурентоспособности минеральноволокнистых материалов является производство их по традиционной технологии бумаги из растительных волокон. Адаптация научных основ классической технологии бумаги для производства материалов на основе минеральных, в частности, стеклянных волокон представляется весьма перспективным и эффективным направлением. Данная работа решает актуальную научно-техническую задачу – получение высокопористой бумаги из композиций различных марок стеклянного волокна, с потребительскими характеристиками, удовлетворяющими требованиям энергосберегающей, экологически безопасной технологии охлаждения воздуха в аппаратах испарительного типа.

Степень разработанности темы. Общая тематика разработки, производства и использования минеральных волокон широко распространена в мире и развивается в России. Большой вклад в решение научно-технических проблем производства высокопористых материалов по бумагоделательной технологии на основе стеклянных волокон, внесли ученые: отечественные - Чижов Г.И., Канарский А.В., Дубовый В.К., зарубежные – Сиркар А., Уайт П., Шеффман Э.А., Colin F.

Цель и задачи работы

Цель – разработка технологии бумаги на основе стеклянных волокон с высокой скоростью капиллярного подъема воды для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа.

Задачи:

1. Обоснование требований к высокопористым материалам для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа и исследование основных закономерностей

капиллярного подъема воды в бумаге на основе стеклянных волокон.

2. Исследование влияния размеров стеклянного волокна, композиций различных марок волокна с добавками соединений алюминия, хлопковой и мерсеризованной целлюлозы на капиллярно-пористые и механические свойства стекловолокнистой бумаги.

3. Совершенствование технологии стекловолокнистой бумаги на основе результатов исследования, производство опытных и промышленных партий бумаги.

4. Разработка конструкции и определение основных характеристик аппаратов прямого испарительного охлаждения воздуха с использованием стекловолокнистой бумаги.

5. Организация промышленного производства стекловолокнистой бумаги для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа и оценка технико-экономических показателей её использования.

Научная новизна работы. В работе получены новые результаты по изготовлению высокопористой бумаги из композиций стеклянного волокна различных марок с добавками соединений алюминия, хлопковой и мерсеризованной целлюлозы, технологические решения по производству и применению бумаги для испарительного охлаждения воздуха.

1. Для высокопористой стекловолокнистой бумаги установлены: пределы эффективного радиуса капилляра и соответствующая пределу фактическая высота капиллярного подъема воды, зависимости капиллярного подъема воды от среднего радиуса капилляра и краевого угла смачивания.

2. Определена для всех промышленных марок стекловолокна степень вариации длины, диаметра и диаметра по длине в пределах одной и разных партий; при номинальном диаметре волокна 0,10; 0,25; 0,40; 0,60 мкм, коэффициент вариации 38,1-76,5%;

3. Показано, что суспензии стеклянного волокна состоят из полиразмерных коллоидных частиц и флоккул с преобладающим размером около 10 мкм, обуславливающих формирование макропористой и низкопрочной бумаги.

4. Установлено, что стекловолокнистая масса имеет высокий ζ -потенциал (-) 90-370 мВ, растущий при увеличении диаметра волокна и снижении концентрации массы.

5. Получены экспериментальные зависимости механической прочности, жесткости и капиллярной впитываемости бумаги из различных композиций по волокну с добавками соединений алюминия, хлопковой и мерсеризованной целлюлозы:

— с увеличением диаметра волокна показатели уменьшаются, композиции волокна различного диаметра дают широкий интервал зависимости, позволяющий прогнозировать свойства и экономичность бумаги;

— с повышением массы и плотности при одинаковом диаметре волокна, прочность и впитываемость увеличиваются; эта закономерность соблюдается при уменьшении диаметра волокна;

— при введении в композицию целлюлозы хлопковой и мерсеризованной, по мере повышения содержания каждого вида целлюлозы механическая прочность увеличивается, а капиллярная впитываемость снижается;

— по мере повышения содержания в композиции алюмината натрия и сульфата алюминия, с 5 до 20% по Al_2O_3 , при рН 7,5-8,5, прочность существенно растет, при этом капиллярная впитываемость практически не изменяется; последовательная подача в стекловолокнистую суспензию алюмината натрия и сульфата алюминия или сульфата алюминия и гидроксида натрия, в пределах рН 7,5-8,5, обеспечивает образование

высокопрочных полиядерных комплексов алюминия, прочность и ζ -потенциал которых, соответственно, 68-112 кПа, (-) 24,5-31,8 мВ.

6. Показано увеличение микропористости бумаги в 10 раз при добавлении в композицию соединений алюминия с расходом 15% и более.

7. Установлено, что стекловолокнистая бумага во влажном состоянии имеет прочность примерно на 30% меньше сухой.

8. Найдено сочетание размерных, прочностных, водопереносящих и водоиспаряющих характеристик картриджа из стекловолокнистой бумаги, обеспечивающих высокую мощность охлаждения воздуха при низком энерго- и материалопотреблении, экологической безопасности, что позволило создать портативный персональный кондиционер.

Теоретическая и практическая ценность работы. Теоретически обосновано использование стекловолокна со связующим на основе соединений алюминия, образующих полиядерные гидроксокомплексы с целью создания высокопористой тонкокапиллярной структуры бумаги, обладающей необходимой прочностью, впитываемостью и гидрофильностью. Практическая ценность состоит: в применении научно-обоснованных технологических решений для совершенствования бумагоделательной технологии производства высокопористой бумаги на основе стеклянного волокна с добавками в композицию соединений алюминия, хлопковой и мерсеризованной целлюлозы (по Патенту № 2618722 РФ); в разработке конструкции и установлении основных характеристик испарительного картриджа для портативного персонального кондиционера; в создании промышленного производства кондиционеров (10000 штук в месяц); в получении экономического эффекта от внедрения результатов диссертационного исследования в производство стекловолокнистой бумаги и кондиционера (более 26 млн. руб.).

Методология и методы исследования. Объектами исследования являются стеклянные волокна различного диаметра, соединения алюминия, лабораторные и промышленные образцы высокопористой бумаги на основе стеклянных волокон, картриджи на основе стекловолокнистой бумаги для аппаратов прямого испарительного охлаждения воздуха. Для оценки объектов исследования и их изменений в процессе работы использовалась электронная микроскопия, определение электрокинетического потенциала стеклянных волокон и продуктов гидролиза соединений алюминия, определение катионной потребности фильтрата, микроскопия с авторасчетом, ИК-спектроскопия Фурье, анализатор формования, листоотливной аппарат, стандартные методы оценки показателей прочности, капиллярной впитываемости и пористости бумаги.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанные требования к стекловолокнистой бумаге в качестве высокопористого материала для аппаратов прямого испарительного охлаждения воздуха и основные факторы капиллярного подъема воды.

2. Экспериментальные данные о размерах стекловолокна и его влиянии на качество стекловолокнистой бумаги, о дисперсионных и электрокинетических свойствах стекловолокнистых суспензий.

3. Данные о влиянии композиций волокна различных марок с добавками соединений алюминия, хлопковой и мерсеризованной целлюлозы на капиллярную впитываемость и механические свойства бумаги.

4. Усовершенствованная технология стекловолокнистой бумаги и её испытание в опытно-промышленном и серийном производстве.

5. Данные об основных технических характеристиках кондиционера прямого испарительного охлаждения воздуха, конструкции картриджа и кондиционера, охлаждающей мощности и эксплуатации кондиционера на основе бумаги.

6. Промышленное производство портативных кондиционеров и оценка экономической эффективности применения результатов исследования.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов и выводов по диссертации базируется на глубокой теоретической проработке темы и объективного выбора направления исследования, на применении современных методов, методик, поверенных приборов и оборудования, а также использовании стандартных методов проведения эксперимента с обработкой данных методами математической статистики, использовании аккредитованных лабораторий. Выводы по диссертации экспериментально подтверждены.

Реализация работы. Выпуск и исследование качества опытных партий стекловолокнистой бумаги проведены в ОАО «Марийский целлюлозно-бумажный комбинат» на технологической линии «Voith» (г. Волжск, Россия) и на современной БДМ фирмы PILL-NVT в лаборатории высшей школы Ройтингенского университета (г. Ройтинген, Германия) в апреле 2017 г. Промышленные партии стекловолокнистой бумаги производятся серийно по 1 тонне в месяц на ОАО «Марийский целлюлозно-бумажный комбинат». Промышленные партии персональных кондиционеров по 10000 штук в месяц выпускаются на опытно-промышленном производстве ООО «Эваполар».

Личный вклад. Автором обоснована постановка и решены теоретические, методические, экспериментальные и прикладные задачи по разработке стекловолокнистой бумаги и кондиционера на ее основе. Выполнены экспериментальные исследования, обработаны результаты и объяснены полученные данные, сформулированы положения научной новизны, практической значимости и общие выводы. Автор организовывал и участвовал в опытно-промышленных испытаниях и внедрении результатов работы, создании научно-производственного предприятия ООО «Эваполар» по выпуску персональных кондиционеров, обработал результаты исследований. Автору принадлежат основные идеи опубликованных в соавторстве и использованных в диссертации работ.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и получили положительную оценку на V Всеросс. отраслевой науч.-техн. конф. «Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной промышленности» (24-25 марта 2017 г.), Пермь, 2017; VII Всеросс. науч. конф. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (24-28 апреля 2017 г.), Алтайский гос. ун-т., Барнаул; 2017, Межд. научн.-техн. конф. «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» (4-6 апреля 2017 г.), Минск, 2017; II Междунар. науч.-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (24-26 мая 2017), СПб. -2017; 18 Междунар. науч.-техн. конф. «Год экологии в России и на предприятиях ЦБП. Качество макулатурного сырья. Производство бумаги и картона для гофротары и упаковки» (25-26 мая 2017 г.), Караваево, 2017; IV Междунар. науч.-техн. конф. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (14-16 сентября 2017 г.), Архангельск, 2017; XV Междунар. науч.-практ. конф. (24 мая 2017 г.). «Гофроиндустрия на современном этапе развития», СПб, 2017.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 1 монография, 6 статей в журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России, 3 Патента РФ и 7 докладов в материалах научных и научно-технических конференций.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины: п. 3 «Химия и технология целлюлозно-волоконистых полуфабрикатов и композиционных материалов»; п. 5 «Химия и физика бумаги»; п. 6 «Химия и технология бумаги и картона»; п.7 «Технология изделий и упаковки из бумаги и картона»; п. 17 «Оборудование, машины, аппараты и системы автоматизации химической технологии биомассы дерева».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка и приложений. Основное содержание работы изложено на 176 страницах машинописного текста, включающих 33 рисунка и 33 таблицы, библиографического списка из 147 наименований цитируемых работ отечественных и зарубежных авторов, 9 приложений на 23 страницах.

Основное содержание работы

Во введении дан анализ проблемы получения стекловолокнистой бумаги для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа, обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертации, даны положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен углубленный анализ информации по проблеме получения стеклянного волокна и бумаги на ее основе для фильтрующих и теплозащитных материалов. Показана роль свойств стекловолокна и факторов управления качеством продукции и эффективностью производства материалов из него. Дана критическая оценка использованию стеклянного волокна для получения бумаги по традиционной технологии целлюлозной бумаги. На основании анализа сформулированы основные задачи экспериментальной части работы.

Во второй главе приводятся характеристики волокнообразующего стекла и различных марок стеклянного волокна. Даны химические свойства и анализ гидролиза сульфата алюминия и алюмината натрия. Излагаются типовые методы и методики анализа стеклянного волокна, дисперсионных и электрокинетических характеристик стекловолокнистых суспензий и изготовленной из них бумаги. Приводятся методики получения стекловолокнистой бумаги в лаборатории на листоотливных аппаратах различного принципа формования и методики исследования ее свойств. Даны основы метода математической статистики обработки результатов исследования и результаты их обработки.

В третьей главе изложены результаты решения поставленных задач для достижения цели диссертации, относящиеся к лабораторному этапу исследования.

Приводятся основные требования к высокопористым материалам для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа и исследование основных закономерностей капиллярного подъема воды в бумаге из стекловолокна. Требования к бумаге из стекловолокна для испарительных пластин: высокая скорость капиллярного подъема воды не менее 80 мм за 10 мин ($1,3-2,5 \cdot 10^{-4}$ м/с); влагоемкость не менее 100%; физико-механическая прочность, водостойкость, биостойкость, хемостойкость; отсутствие влияния набухания, воздействия микроорганизмов; экологическая безопасность, экономичность производства и использования. Эти требования обеспечивают охлаждающий эффект в аппаратах испарительного типа, который является следствием фазового перехода воды в пар и проявляемого поглощением тепла из потока воздуха над пластинами из бумаги. Воздух охлаждается и увлажняется до требуемых значений, обеспечивая комфортные условия для находящихся в помещении людей.

В исследовании капиллярного подъема воды в стекловолокнистой бумаге найдены средний радиус капилляра R при ряде значений краевого угла смачивания водой θ .

Подтверждена структура бумаги как поликапиллярного материала с изменяемым спектром диаметров капилляров для бумаги различных композиций и условий получения. Найдены пористость бумаги (90%), и влагоемкость (360%). Полученный эффективный радиус капилляра $R_{\text{эф}}$ для исследованных величин θ и $h_{\text{ф}}$ оказался в пределах $26 < R_{\text{эф}} < 187$ мкм. На рисунке 1 показана зависимость высоты капиллярного подъема воды в бумаге $h_{\text{ф}}$ от θ и $R_{\text{эф}}$.

Найденные зависимости легли в основу производства стекловолоконистой бумаги. В исследовании установлено, что показатель «впитываемость капиллярная» характеризует высоту подъема воды $h_{\text{ф}}$ и усредненную скорость подъема воды на эту высоту, $v_{\text{в}} = h_{\text{ф}}/10$ мин. С учетом 90% пористости стекловолоконистой бумаги, структура ее представляется состоящей из сетки волокна – 10% (матрица) и 90% пустот, которые представляют различные зоны по плотности волокна и объему пустот. Все элементы структуры соединены в общую сеть, выполняя различную роль – мезопоры и макропоры осуществляют капиллярный подъем воды, а полости – это «резервуары» воды.

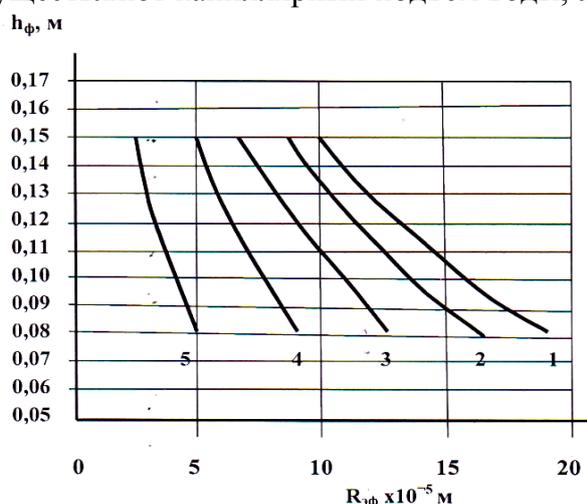


Рисунок 1 - Зависимость $h_{\text{ф}}$ от $R_{\text{эф}}$ для значений

$\cos \theta$: 1-0,996; 2-0,906; 3-0,707; 4-0,500; 5-0,259

Подтверждение такой структуры стекловолоконистой бумаги получено методом электронной микроскопии и представлено на рисунке 2. Размеры полостей больше диаметров капилляров с быстрым подъемом воды, что заметно уменьшает скорость движения и высоту подъема воды $h_{\text{ф}}$.

Рассматривается влияние размеров (главным образом диаметра) разных марок стеклянного волокна, их индивидуальных композиций и композиций с добавками соединений алюминия, хлопковой и мерсеризованной целлюлозы на капиллярно-пористые и механические свойства стекловолоконистой бумаги. В исследовании использовалось штапельное стеклянное волокно производства ОАО «Новгородский завод стекловолокна».



«а»



«б»

Рисунок 2 - Фрагменты структуры стекловолоконистой бумаги (микрофотографии электронной микроскопии): снимок «а» увеличен относительно «б» в 10 раз

Качество волокна улучшалось благодаря использованию изобретений по Патентам РФ № 2628856 и № 2618256. Характеристика волокна (марка, название, номинальный диаметр в мкм (в нм) следующая: НТВ-0,10 – нанотонкое, 0,10 (100); МТВ-0,25 – микротонкое, 0,25 (250), МТВ-0,40 – микротонкое, 0,40 (400), УТВ-0,60 – ультратонкое, 0,60 (600). Данные исследования размеров волокна и их вариация представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты исследования вариации диаметра штапельного стекловолокна

Марка волокна	Диаметр, мкм			Коэффициент вариации (по всему объему выборки), %
	средний	min	max	
НТВ-0,10	0,105	0,02	0,38	76,5
МТВ-0,25	0,245	0,08	1,04	57,8
МТВ-0,40	0,357	0,24	1,04	31,2
УТВ-0,60	0,560	0,05	0,95	38,1

Особенностью отличия стекловолокна от целлюлозы является гидрофильность поверхности капилляров и других пор с почти полным отсутствием набухания и фибриллирования. Эта особенность придает бумаге низкую плотность и механическую прочность, но обеспечивает высокую гидрофильность микрокапиллярной структуры.

Все марки стеклянного волокна в водной суспензии образуют ДЭС с высоким отрицательным электрическим потенциалом $\zeta=90-370$ мВ, который растет по мере увеличения диаметра и снижения концентрации волокна.

Величина катионной потребности для стекловолокнистой суспензии оказалась очень низкой, в пределах (-) 3-19 мэкв/л. Это связано с малой долей волокон, проходящих через формирующую сетку и попадающих в фильтрат, а также отсутствием в фильтрате посторонних включений.

В таблице 2 проведены результаты опытов по изучению влияния стеклянного волокна разных марок с добавкой упрочняющего средства – соединений алюминия, на механическую прочность и капиллярную впитываемость. Получали образцы бумаги примерно равной плотности – 0,25 г/см³, массой 100 г/м² из 4-х марок стекловолокна со связующим Al₂(SO₄)₃ –20%. Оценка механических свойств проводилась по прочности на разрыв и модулю упругости. Для обоих показателей характер зависимости одинаковые, их величина уменьшается с увеличением диаметра волокна и, при этом, отчетливо проявляются следующие особенности стекловолокнистой бумаги:– прочность на разрыв и модуль упругости у бумаги из волокна диаметром 0,40 и 0,60 мкм примерно одинаковые, соответственно, 0,42-0,48 МПа и 0,32-0,38 МПа; – для образцов бумаги из волокна диаметром 0,25 и 0,10 мкм наблюдаются разные и значительно большие величины прочности на разрыв и модуля упругости, соответственно, 1,03-0,71 МПа и 0,96 - 0,65 МПа.

Таблица 2 - Влияние диаметра (марки) стекловолокна на свойства бумаги

Ком- по- зиция	Стекловолокно: марка, содержание в бумаге, %, при номинальном диаметре, мкм				Плот- ность, г/см ³	Прочность на разрыв, МПа.	Капиллярная впитывае- мость, мм за 10 мин
	НТВ 0,10	МТВ- 0,25	МТВ- 0,40	УТВ-0,60			
1	100	-	-	-	0,25	1,03	147
2	-	100	-	-	0,24	0,71	145
3	-	-	100	-	0,24	0,48	102
4	-	-	-	100	0,25	0,42	100

Выявленные особенности очень важны, так как позволяют обоснованно управлять качеством и экономикой стекловолоконистой бумаги путем подбора композиции по волокну.

Исследования влияния волокна на впитываемость стекловолоконистой бумагой воды дали следующие результаты: бумага из индивидуальных марок НТВ-0,10, МТВ-0,25, МТВ-0,40, УТВ-0,60 имеет, соответственно, 147; 145; 102; 100 мм за 10 мин. Сравнивая величины, отметим важный факт — примерно одинаковой впитываемостью воды обладают образцы из НТВ-0,10 и МТВ-0,25 (145-147 мм) и бумага из МТВ-0,40 и УТВ-0,60 (100-102 мм). А средняя скорость подъема воды для них $v_b=0,147$ м/600 с= $2,45 \cdot 10^{-4}$ м/с и $v_b=0,1$ м/600 с= $1,67 \cdot 10^{-4}$ м/с. Следовательно, при прочих равных условиях, можно применять в композиции бумаги более дешевые волокна (волокна большего диаметра) при обеспечении равной капиллярной впитываемости.

Исследования влияния композиции разных марок стекловолокна на механическую прочность и впитываемость бумаги позволили установить высокоэффективные и экономичные композиции бумаги по волокну из марок НТВ-0,10; МТВ-0,25; МТВ-0,40; УТВ-0,60. Варьирование в композиции волокна одной марки было в диапазоне от 0 до 100 %. Расход связующего сернокислого алюминия приняли 20 %. Образцы стекловолоконистой бумаги массой 100 г/м² получали на листоотливном аппарате. Плотность бумаги 0,24-0,25 г/см³.

Выявлена общая закономерность — увеличение доли волокна в композиции с большим диаметром ведет к снижению механической прочности стекловолоконистой бумаги. Максимально прочная бумага получается из композиций волокна диаметром 0,10 и 0,25 мкм, а наименее прочная — из композиций волокна 0,4 и 0,6 мкм. При этом «капиллярность» остается высокой для всех композиций, обеспечивающей h_{ϕ} в пределах 94-150 мм.

Исходя из задачи исследования, определились с композициями по волокну, удовлетворяющими требованиям к стекловолоконистой бумаге. Прочность в пределах 0,7-0,99 МПа, впитываемость капиллярная — в пределах 124-150 мм. Целесообразными к использованию композиции оказались как с волокнами НТВ-0,10+МТВ-0,25, так и с волокнами МТВ-0,40+УТВ-0,60.

При исследовании влияния массы 1 м² на качество бумаги получена зависимость — увеличение массы 1 м² и уменьшение диаметра волокон, приводят к повышению прочности и впитываемости образцов. При увеличении массы 1 м² образцов в 5 раз впитываемость понижается всего в 1,27 раза. Впитываемость при уменьшении диаметра стеклянных волокон с 0,60 до 0,25 мкм растет в 1,58 раза.

В качестве упрочняющих и гидрофилизирующих добавок в композицию бумаги на основе стеклянного волокна использовали соединения алюминия (минеральное связующее), хлопковую и мерсеризованную целлюлозу (органические добавки). Мерсеризованная целлюлоза является традиционным растительным волокном для получения высокопористых видов бумаги, включая фильтровальные. Кроме того использование мерсеризованной целлюлозы в композиции стекловолоконистой бумаги обусловлено экономической целесообразностью. В качестве основы использовалось стекловолокно МТВ-0,25 (микротонкое волокно) со средним диаметром 0,25 мкм (250 нм); связующим была выбрана мерсеризованная целлюлоза, которую добавляли в водную суспензию волокна в количестве 10, 20 и 30 % от массы волокна. Образцы стекловолоконистой бумаги получали на лабораторном листоотливном аппарате ЛОА-2. Данные исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Влияние содержания мерсеризованной целлюлозы в композиции на свойства минеральноволокнистой бумаги

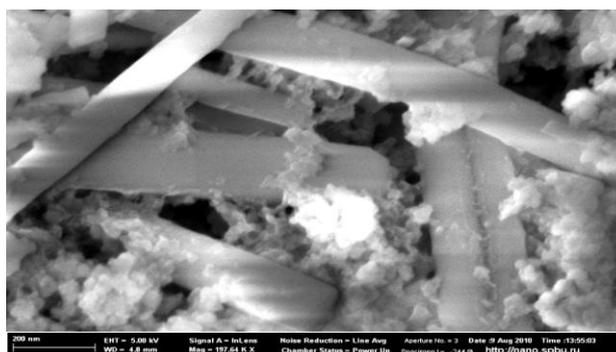
№ композиции	Стекловолокно, МТВ-0,25, %	Целлюлоза мерсеризованная, %	Прочность на разрыв, МПа	Впитываемость капиллярная, мм
1	100	–	0,21	120
2	90	10	0,53	102
3	80	20	0,82	91
4	70	30	1,16	78

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении разрывной прочности бумаги с ростом в композиции содержания мерсеризованной целлюлозы. Добавка 20 % целлюлозы дает большой прирост прочности на разрыв – на 0,61 МПа (практически в два раза), в сравнении с чистым стекловолокном (0,21 МПа). Отрицательным воздействием целлюлозы на бумагу является снижение впитываемости капиллярной до 91 мм, против 120 мм для индивидуального стекловолокна, что объясняется значительной величиной диаметра мерсеризованной целлюлозы по сравнению с волокном МТВ-0,25.

Применение соединений алюминия связано с их способностью значительно повышать прочность и впитываемость бумаги. Учитывая факт упрочнения путем образования дополнительных связей между волокнами посредством влечения функциональных групп поверхности стекловолокна в координационную сферу полядерных комплексов алюминия, представлялось важным найти условия образования эффективных комплексов алюминия и изучить механическую прочность и структуру образующихся в результате гидролиза осадков. Полядерные комплексы алюминия создаются путем гидролиза соединений алюминия при определенном рН и представляют собой гелеобразные осадки. Образец сухого осадка и расположение его в структуре бумаги представлен на микрофотографии, (рисунок 3 «а» и «б»). Наивысшая прочность (разрушающее усилие 68-112 кПа) и значение ζ -потенциала (-24,5-31,8 мВ) полядерных комплексов наблюдается при рН 7,5-8,5. Полядерные комплексы получали добавлением раствора алюмината натрия (рН=12) к раствору сульфата алюминия (рН=3).



«а»



«б»

Рисунок 3 - Образцы полядерных комплексов алюминия, образованного $Al_2(SO_4)_3 + NaAlO_2$ - «а» и стекловолокнистой бумаги из НТВ-0,10 со связующим 20% -«б»

Микрофотографии иллюстрируют размеры и форму осадков индивидуальных и в структуре бумаги, а также подтверждают участие частиц осадка с диаметром 20-80 нм в связеобразовании с волокном диаметром 100 нм (НТВ-0,10) и влиянии осадков на структуру стекловолокнистой бумаги. Рассмотренный способ получения полядерных комплексов регулированием рН среды соотношением количества $NaAlO_2$ и $Al_2(SO_4)_3$, по Al_2O_3 (Патент №2618722 РФ) дает возможность

создать полиядерные комплексы с различной реакционной способностью и прочностью, позволяющие получать прочную микропористую структуру. Важно было установить влияние полиядерных комплексов на пористость стекловолоконистой бумаги. Исследованию подвергалась стекловолоконистая бумага массой 90 ± 10 г/м², изучалась зависимость пористости от содержания соединений алюминия для образцов, %: 1-0; 2-5; 3-10; 4-20. Результаты исследования приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристика пористости образцов стекловолоконистой бумаги

Образцы	Средняя ширина, нм	Средний объем, см ³ /г	$V_{\Sigma \text{пор}}$, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
	микропор/мезопор	микропор/мезопор		микропор/мезопор
1	1,24/25,1	0,008/0,533	0,541	84,7/105
2	1,16/3,56	0,109/0,095	0,204	230/22,4
3	1,13/4,90	0,103/0,180	0,283	240/46,2
4	1,12/6,03	0,117/0,266	0,383	269/49,9

Анализ результатов показывает, что все образцы высокопористые, содержат большие объемы микро- и мезопор. В исходном образце 1 (без соединений алюминия) объем микропор 0,008 см³/г, в образце № 2 - 0,109 см³/г, в образце № 3 - 0,103 см³/г, в образце № 4 - 0,117 см³/г. Таким образом, объем микропор в общем объеме пустот бумаги с соединениями алюминия увеличился более, чем в 10 раз. Соответственно, объем мезопор уменьшился в среднем в 1,8 раза. Удельная поверхность микропор увеличилась в среднем в 2,8 раза и для образцов 2-4 находится в пределах 230-269 м²/г, а поверхность мезопор уменьшилась в 2 раза и составила 22,4-49,9 м²/г. Следовательно, полиядерные комплексы алюминия повышают гидрофильность капиллярно-пористой структуры бумаги и напрямую существенно увеличивают «эффект капиллярности» - подъем воды на высоту $h_{\text{ф}}$. С целью выяснения потери прочности бумагой во влажном состоянии, было проведено исследование бумаги массой 200 г/м², толщиной 1,08 мм с добавкой связующего 20%. Данные показали следующую зависимость - сухая бумага прочнее влажной в 1,4 раза, т.е. при увлажнении стекловолоконистая бумага теряет почти 30% первоначальной прочности.

В таблице 5 представлены требуемые и достигнутые показатели качества высокопористых материалов для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа. Материал - стекловолоконистая бумага, получена с добавкой соединений алюминия 20% по Al₂O₃, массой 90 ± 10 г/м², при этом бумага этого качества может быть получена из композиций с высокой ценой волокна (НТВ-0,10, МТВ-0,25), и из существенно более экономичных композиций - марки волокна МТВ-0,40 и УТВ-0,60 (80% и 20%).

Таблица 5 - Сравнение требуемых и достигнутых свойств стекловолоконистой бумаги

№, п/п	Показатели качества	Требуемые	Достигнутые
1.	Удельная скорость подъема воды - $v_{\text{вв}}$, м/с	$1,3-2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1-2,5 \cdot 10^{-4}$
2.	Высота подъема воды - $h_{\text{ф}}$, мм за 10 мин	Не менее 80	125-150
3.	Удельная водоемкость - $G_{\text{вб}}$, %	Не менее 100	500-600
4.	Прочность на разрыв, МПа: сухой бумаги влажной бумаги	Не менее 0,6 Не менее 0,45	0,6-1,0 0,45-0,80

Заключение из данных таблицы следующее: полученная в лаборатории экспериментальная стекловолоконистая бумага отвечает требованиям к высокопористым материалам и может применяться в аппаратах охлаждения воздуха испарительного типа.

Результаты лабораторного этапа исследования применены для совершенствования технологии стекловолокнистой бумаги. В технологию включены следующие решения:

а) композиция бумаги по волокну, позволяющая обеспечить требуемое качество и наибольшую экономичность — МТВ-0,40 и УТВ-0,60 (80% и 20%);

б) роспуск стеклянного волокна марки М20МТВ – 0,40 производится в ролле при концентрации 1,0-1,5% в кислой среде в течении 10-15 минут при вылегченном барабане ролла до длины волокна 110-130 дг (6 г/2 л на редкой сетке); роспуск волокна марки М20УТВ – 0,60 ведется при тех же условиях в течении 10-15 минут до длины волокна 130-150 дг (6 г/2 л на редкой сетке); кислая среда создается добавкой части от общего расхода 20% сульфата алюминия, который действует как диспергатор, за счет резкого снижения отрицательного потенциала волокна катионным зарядом Al^{3+} в кислой среде;

в) основная часть сульфата алюминия - до содержания в массе 20%, в пересчете на Al_2O_3 , добавляется при составлении композиции; к массе добавляется гидроксид натрия до рН среды в пределах 7,5-8,5; для образования и созревания полиядерных комплексов алюминия требуется перемешивание массы не менее 10 мин; концентрация массы в композиционном бассейне 0,25-0,35%;

г) на стадии очистки массы возможна добавка других связующих веществ, например, поливинилацетатной дисперсии (ПВАД);

д) при формовании стекловолокнистой бумаги на формующем устройстве (бумагоделательной машине) следует учитывать в основном действие 2-х факторов: прессование и сушку; оба фактора существенно влияют на пористость бумаги, являющейся определяющим фактором капиллярного движения воды; режимы прессования и сушки корректируются по фактическому значению показателю капиллярной впитываемости.

В четвертой главе изложены результаты опытно-промышленных испытаний технологии разработанной бумаги, качества бумаги, производство промышленных партий бумаги и применение ее в аппаратах испарительного охлаждения воздуха и дана технико-экономическая оценка внедрения результатов диссертационной работы.

Технология и качество бумаги испытывались в опытно-промышленных выработках в ОАО «Марийский целлюлозно-бумажный комбинат» (МЦБК) на линии «Voith» и на современной БДМ фирмы PILL-NVT (Германия, г. Ройтинген) в экспериментальной лаборатории высшей школы Ройтингенского университета в апреле 2017 г. Технологическая схема производства бумаги на основе стеклянных волокон представлена на рисунке 4.

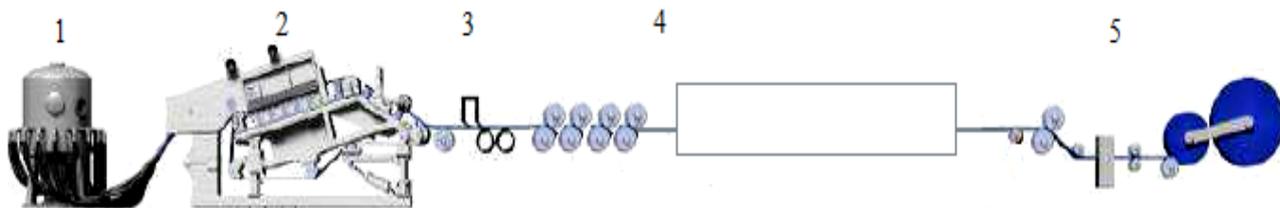


Рисунок 4 - Технологическая схема производства бумаги: 1-машинный бассейн; 2-наклонный сеточный стол; 3-отделочный модуль; 4-сушильный модуль; 5-накат

Испытания бумаги по всем вариантам выработок дали близкие результаты. Они стали итогом исследования и вошли в технологический регламент серийного производства бумаги со следующими усредненными показателями: композиция по волокну - стеклянные волокна марки МТВ-0,40 (50%), стеклянные волокна и марки МТВ-0,60 (50%); масса 1 м² 90±10 г.; толщина, 0,4±0,1 мм; прочность при растяжении, не

менее, 0,7 МПа; капиллярная впитываемость по Клемму за 10 минут, не менее, 100 мм; влажность, не более, 3%.

Бумага этого качества стала исходным высокопористым материалом для картриджей аппаратов прямого испарительного охлаждения воздуха. Общий вид и устройство кондиционера представлено на рисунке 5.

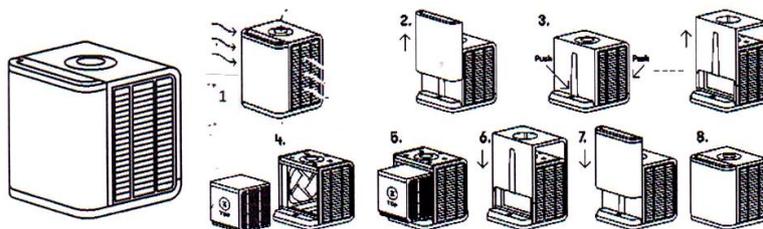


Рисунок 5 - Общий вид и устройство кондиционера: 1-движение воздуха; 2-резервуар воды; картридж в корпусе; 4, 5-испарительный картридж; 6, 7-установка картриджа и резервуара; 8-расположение пульта управления

Для использования разработанной бумаги и выпуска кондиционеров на ее основе создано научно-производственное предприятие ООО «Эваполар». Мощность линии промышленного производства кондиционеров – 10000 штук в месяц. Технико-экономический эффект внедрения результатов диссертационного исследования обоснован созданием производства микропористого стекловолокнистого материала, предназначенного для конкретного применения – производство персональных кондиционеров и их реализации. Экспорт стекловолокнистой бумаги составил более 10 млн. руб., а реализация кондиционеров составляет более 120 млн. руб. Общий экономический эффект за период 2016-2017 г.г. составил около 26 млн. руб.

В приложении к работе содержатся копии документов: патенты, технологический регламент, акты опытно-промышленных и промышленных выработок, акт внедрения.

Выводы

1. Обоснованы требования к бумаге на основе стеклянных волокон для картриджей аппаратов охлаждения воздуха прямым испарением воды: для непрерывного капиллярного переноса требуемой массы воды и испарения ее с влажных поверхностей необходимы капиллярная впитываемость 80-100 мм за 10 мин; водоемкость 100-200%, прочность на разрыв 0,65-0,75 МПа; экологическая безопасность и экономичность. Для высокопористой стекловолокнистой бумаги установлены пределы эффективного радиуса капилляра и соответствующая пределу фактическая высота капиллярного подъема воды, зависимости капиллярного подъема воды от среднего радиуса капилляра и краевого угла смачивания.

2. Для всех промышленных марок стекловолокна установлена степень вариации длины, диаметра и диаметра по длине в пределах одной и разных партий; при номинальном диаметре волокна 0,10; 0,25; 0,40; 0,60 мкм, коэффициент вариации 38,1-76,5%. Показано, что стекловолокнистые дисперсии подчиняются закономерностям гидросуспензий и коллоидов.

3. Получены закономерности влияния на механическую прочность и капиллярную впитываемость бумаги на основе стеклянного волокна диаметра и длины волокна, композиций разных марок волокна, включая хлопковую и мерсеризованную целлюлозу, массы 1 м², плотности, добавок алюмината натрия и сульфата алюминия, pH среды.

4. На основе результатов лабораторного этапа исследования усовершенствована технология стекловолокнистой бумаги. Опытно-промышленные испытания технологии и анализ получаемого качества стекловолокнистой бумаги подтвердили эффективность технологии и она используется для серийного производства бумаги с требуемым качеством

5. Разработана конструкция и дана техническая характеристика персонального кондиционера, определены основные характеристики картриджа из стекловолокнистой бумаги: площадь испарения, удельный расход воды на испарение, мощность охлаждения и параметры охлаждаемого воздуха.

6. Организовано промышленное производство бумаги на основе стеклянных волокон обеспечивающее выпуск кондиционеров 10000 штук в месяц в научно-производственном предприятии ООО «Эваполар». Общий экономический эффект от внедрения результатов за период 2016-2017 гг. составил свыше 26 млн. руб.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Монография:

1. Дубовой Е.В. Энергосберегающая экологически безопасная технология охлаждения воздуха аппаратами испарительного типа: монография/ Е.В.Дубовой, Е.Б.Свиридов, Н.В.Щербак, В.К. Дубовый —3-е издание, пер.. и доп. —СПб.: Политехн. ун-т, 2017. —286 с.

Статьи в рецензируемых журналах входящих в «Перечень...» ВАК РФ

2. Дубовой Е.В. Исследования капиллярных свойств стекловолокнистой бумаги / Е.В. Дубовой, А.С. Смолин, И.Н. Ковернинский //Химия растительного сырья. -2017. —№3. —С.193-199.

3. Смолин А.С. Оценка эффективности очистки воздуха минеральноволокнистыми сепараторными бумагами/ А.С. Смолин, Н.В. Щербак, М.А. Лоренгель, Е.В. Дубовой //ИВУЗ, Лесной журнал. -2017. -№6. —С.126-134.

4. Смолин А.С. Исследования композиции бумаги на основе стеклянных волокон для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа на разрывную прочность и капиллярную впитываемость /А.С. Смолин, Е.В. Дубовой, М.А. Лоренгель, Н.В. Щербак / Деревообрабатывающая промышленность. — 2017. -№4. —С. 40-45.

5. Дубовой Е.В. Исследование вариации размеров стекловолокна и влияние на изотропию бумаги/ Е.В.Дубовой, Н.В.Щербак, И.Н. Ковернинский, А.В. Канарский//Вестник Казанского технологического университета. -2017. —Т.20. -№12. — С.46-49.

6. Дубовой Е.В. Адгезионные свойства стеклянного волокна и повышение прочности бумаги добавкой мерсеризованной целлюлозой/ Е.В.Дубовой, А.С. Смолин, А.В. Канарский / Вестник Казанского технологического университета. -2017. —Т.20. - №12. —С.53-55.

7. Дубовой Е.В. Влияние свойств стекловолокна на механику и капиллярную впитываемость ресурсосберегающей бумаги для испарительных элементов охлаждения воздуха/ Е.В.Дубовой, И.Н.Ковернинский, А.С.Смолин //Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. —2017. —№ 2. — С.114-122.

Патенты:

8. Пат. 2628856 Российская Федерация. Способ производства штапельного нанотонкого минерального волокна и оборудование для его производства/Е.В. Дубовой, Н.В. Сысоева, В.Т. Петунов, В.К. Дубовый, заявитель и патентообладатель В.К. Дубовый (RU). -заявл. 07.09.2015; опубл. 22.08.2017, Бюл. № 24.

9. Пат. 2618256 Российская Федерация. Многофильерный щелевой питатель для формования волокна из расплава горных пород/ В.К. Дубовый, В.Т. Петунов, Е.В.Дубовой, заявитель и патентообладатель В.К. Дубовый (RU); -заявл. 22.03.2016; опубл. 03.05.2017, Бюл. № 13.

10. Пат. 2618722 Российская Федерация. Бумагоподобный нанокompозитный материал на основе минеральных волокон для установок охлаждения воздуха испарительного типа/ Е.В.Дубовой, В.К. Дубовый; заявитель и патентообладатель Е.В.Дубовой (RU); -заявл. 19.11.2015; опубл. 11.05.2017, Бюл. № 14.

Публикации в материалах конференций:

11. Дубовой Е.В.. Теоретические и практические аспекты получения стекловолокнистой бумаги для микропористых элементов воздухоохлаждителей/ Е.В.Дубовой, И.Н.Ковернинский//Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности. Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: мат-лы V Всерос. отраслевой научн.-практ. конф.(24-25 марта 2017 г.). – Пермь, 2017. –С.48-51.

12. Ковернинский И.Н. Значение межфазного взаимодействия в гетерогенной системе «волокно-вода» для управления механической прочностью целлюлозных композитных материалов/ И.Н. Ковернинский, Е.В. Дубовой //Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат-лы VII Всерос. конф. С межд. участием (24-28 апреля 2017 г.). – Алтайский, гос. ун-т.- Барнаул, 2017. - С.342-344.

13. Дубовой Е.В. Этапы разработки технологии бумаги из стеклянного волокна/Дубовой Е.В., Ковернинский И.Н.//Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: мат-лы Межд. научн.-техн. конф. (4-6 апреля 2017 г.).- Минск, 2017. -С.152-156.

14. Дубовой Е.В. Волокнистая суспензия из стекловолокнистых волокон для испарительных элементов охладителей воздуха/Е.В.Дубовой, И.Н. Ковернинский //Леса России: политика, промышленность, наука, образование: мат-лы II Межд. науч.-техн. конф. 24-26 мая 2017. СПб. -2017. -Т.3 – С.202–205.

15. Дубовой Е.В. Исследование свойств стекловолокнистой бумаги/ Е.В. Дубовой, //Год экологии в России и на предприятиях ЦБП. Качество макулатурного сырья. Производство бумаги и картона для гофротары и упаковки: мат-лы 18 Межд. научн.-техн. конф. (25-26 мая 2017 г.). –Караваево, 2017. – С.5-7.

16. Дубовой Е.В. Кондиционер прямого испарительного охлаждения воздуха на основе стекловолокнистой бумаги/ Е.В. Дубовой//Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: мат-лы IV Межд. научн.-техн. конф. (14-16 сентября 2017 г.). –Архангельск, 2017. – С.211-215.

17. Дубовой Е.В. Особенности бумажной массы из стеклянных волокон/Е.В. Дубовой, И.Н. Ковернинский // Гофроиндустрия на современном этапе развития: мат-лы XV межд. науч.-практ. конф. (24 мая 2017 г.). ГОУ ВО СПб ГУПТД. Высшая школа технологии и энергетики, СПб., 2017. – С. 48-51.