

На правах рукописи

Комаров Дмитрий Юрьевич

Пенный способ формирования фильтровальных материалов

05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата
технических наук

г. Санкт-Петербург
2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования: «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Научный руководитель -

Смолин Александр Семёнович
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии бумаги и картона. Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Официальные оппоненты -

Вураско Алеся Валерьевна
доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой технология целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет» государственный университет промышленных технологий и дизайна

Дернова Елена Валентиновна
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация -

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева»

Защита диссертации состоится «21» ноября 2018 в 14 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.236.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, А-231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте « Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна» по адресу 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, А-231. <http://gturp.spb.ru/>

Автореферат разослан « » _____ 2018

Ученый секретарь диссертационного совета

Махотина Людмила Герцевна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Современные фильтровальные материалы представляют собой сложные композиционные образования, содержащие, помимо длинных растительных волокон, зачастую синтетические и минеральные волокна. Необходимые фильтрующие характеристики, прежде всего требуемая впитываемость и регулируемая пористость, достигаются соответствующей композицией материалов и высокой равномерностью макроструктуры.

Наличие длинных (до 40 мм) волокон и условия высокой равномерности требуют значительного разбавления бумажной массы перед напуском (0,01-0,05%) и использования наклонной сетки, что приводит к большим объемам воды в системе и усложнению конструкции бумагоделательной машины (БДМ).

Альтернативой может стать пенный способ формования, который позволяет получать равномерные и достаточно прочные бумагоподобные композиционные материалы из длинных волокон любой природы без избыточного расхода воды на обычных плоскосеточных БДМ. В основе пенного способа формования лежит равномерное диспергирование волокон в межпузырьковом пространстве высокодисперсной пены. В процессе отлива пена разрушается, но готовый материал сохраняет высокую равномерность макроструктуры.

Актуальность работы заключается также в том, что «пенная» технология позволяет на имеющемся бумагоделательном оборудовании и с пониженным расходом воды получать современные и эффективные виды фильтровальной бумаги, что значительно снизит стоимость фильтровальных материалов и в перспективе увеличит долю отечественных фильтровальных видов продукции на рынке. Кроме этого, возможно достичь улучшения характеристик фильтровальных материалов из растительных волокон с уменьшением доли мерсеризованной целлюлозы.

Цели и задачи исследования. Целью данной работы является разработка технологии пенного формования фильтровальных материалов из длинноволокнистых полуфабрикатов.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить и изучить факторы, оказывающие существенное влияние на характеристики высокодисперсной пены, подобрать оптимальный пенообразователь (ПАВ) для получения пены с необходимыми свойствами.

2. Разработать методы анализа основных характеристик пен, определить требуемые значения и исследовать влияние этих характеристик на свойства получаемых материалов.
3. Разработать методы формования материалов из растительных и минеральных волокон в пенной среде.
4. Проанализировать характеристики фильтровальных материалов на основе растительных, минеральных волокон, полученных традиционным и пенным способом формования.
5. Сравнить влияние пенного способа формования и введения в композицию мерсеризованной целлюлозы на качество фильтровальных материалов.

Научная новизна. Получены основные характеристики пены (объем, стабильность, кратность, дисперсность) с использованием разработанной методики и специального программного обеспечения. Определён класс поверхностно-активных веществ (алкилполиглицозидные соединения), наиболее пригодных для получения пены требуемых характеристик. Установлено время существования пены в стабильном состоянии. Показано, что высокая равномерность волокнистой суспензии в пенной среде определяется размещением волокон в межпузырьковом пространстве. Определено, что высокие фильтрующие характеристики материалов на основе пенных сред связаны с равномерным распределением длинных волокон в плоскости и объёме бумаги.

Практическая значимость работы. Разработана методика получения фильтровальных видов бумаги в пенной среде. Определено, что оптимальные показатели дисперсности и кратности пены (дисперсия 2000, размер пузырьков 40-80 мкм, кратность пены – 3) достигаются при скорости перемешивания 2000 об/мин, концентрация ПАВ 0,3-2,0 мг/л, времени перемешивания 8-10 минут. Наиболее подходящим ПАВ является неионогенный «Triton BG-10 Surfactant». Показано, что фильтровальная бумага из целлюлозных волокон на основе пенного формования обладает более высокой пористостью и впитываемостью по сравнению с традиционными образцами. Фильтрующие материалы из минеральных волокон, полученные пенным способом, имеют лучшие прочностные и фильтрационные характеристики в сравнении с традиционным формованием. Образцы фильтровальных материалов, полученные пенным способом, близки по фильтрационным характеристикам к фильтровальным видам бумаги, полученными традиционным способом, содержащими 20% мерсеризованной целлюлозы.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на 3-ей МНТК «Химические процессы современной технологии» Санкт-Петербург, 14-15 октября 2010 г., на МНТК «Новое в конструировании, модернизации и автоматизации БДМ и КДМ» Санкт-Петербург, 24 октября 2016 г, на МНТК «Инновации в ЦБП: Технология и Оборудование» Санкт-Петербург, 26 апреля 2018 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 печатных работы, в том числе 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертация включает в себя: введение, литературный обзор; методическую часть; экспериментальную часть; общие выводы; библиографический список. Содержание работы изложено на 124 страницах, включая 49 рисунков и 26 таблиц, библиографический список содержит 109 наименования.

Автором выносятся на защиту следующие основные положения диссертационной работы.

1. Методики отлива фильтрующих материалов в пенной среде из растительных и минеральных волокон.
2. Зависимости характеристик высокодисперсной пены от различных технологических факторов (скорость оборотов мешалки, тип и концентрация ПАВ, время перемешивания).
3. Данные по оптимальным значениям основных характеристик пен для формования фильтрующих видов бумаги пенным способом.
4. Анализ фильтрационных характеристик материалов, полученных пенным и классическим способом для различных композиций растительных и минеральных волокон.
5. Результаты сравнения качества фильтровальных материалов, полученных пенным способом и путем введения в композицию мерсеризованной целлюлозы.

Краткое содержание работы:

Введение.

Во введении охарактеризованы основные технологические условия производства фильтровальных видов бумаги – требуемые волокна, вид формования, основные показатели.

На основании известных представлений, определена научная новизна и практическая ценность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы.

Обзор литературы.

Рассмотрены данные о структуре и способах получения пен. Представлена информация о самых важных свойствах пен, таких как стабильность и дисперсность. Рассмотрены механизмы самопроизвольного разрушения пен.

Представлены данные о поверхностно-активных веществах (ПАВ). Приведена классификация и их основные свойства.

Рассмотрены фильтровальные бумаги и картоны. В частности, их свойства и основы формирования пористой структуры. Приведено современное представление об эффективности фильтрования. Рассмотрены теоретические основы фильтрования воздуха и жидкостей с применением бумаги. Уделено внимание волокнам для изготовления фильтровальных видов бумаги и картона. Введено понятие «бумагоподобных композитов». Рассмотрены данные о минеральных волокнах и связующих на основе полигидроксокомплекса алюминия. Представлена информация о мерсеризации целлюлозы.

Рассмотрены имеющиеся данные по «пенному» способу формования.

Сделаны общие выводы по обзору литературы и сформулированы задачи работы.

Методическая часть.

В данной работе исследования делятся на 2 основные части. В первой части описаны использованные методики определения влияния факторов пенообразования на свойства пены, определения дисперсности пены, исследования взаимодействия пены и волокна.

Соответственно, во второй части приведены методики получения лабораторных отливок, как из растительных, так и минеральных волокон с

применением неорганического связующего, классическим и пенным способами. Далее описаны стандартные методики определения физико-механических, в том числе фильтрующих, характеристик полученных образцов.

Экспериментальная часть.

Исследование пенообразования и характеристик пен.

Существенное влияние на объём получаемой высокодисперсной пены имеет число оборотов мешалки, но характер поведения ПАВ отдельных классов различается (рисунок 1). С увеличением концентрации ПАВ пенообразующая способность всех растворов возрастает до максимального значения, а затем остается практически постоянной или незначительно снижается (рисунок 2). Такие факторы, как тип мешалки, жёсткость воды, рН воды существенного влияния не оказывают.

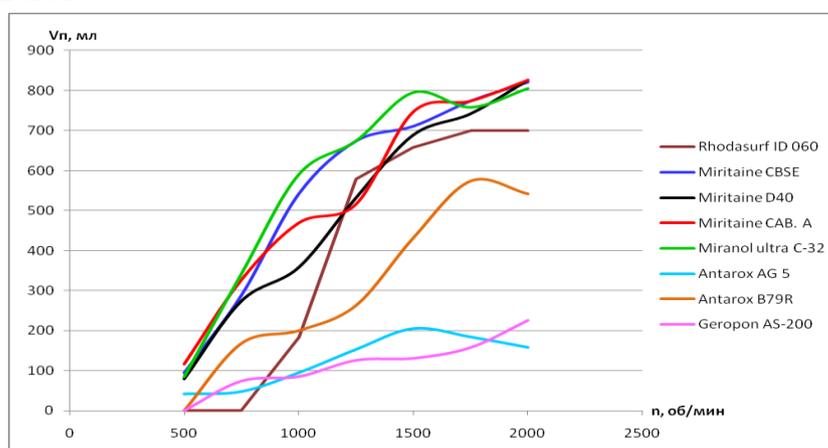


Рисунок 1. Зависимость объёма пены от оборотов мешалки.

Mirataine CBSE, Mirataine D 40, Mirataine CAB.A, Miranol ultra C-32, Miranol Jem conc - *цимтер-ионные ПАВ*;
Rhodasurf ID 060, Antarox B79R, Antarox AG 5 – *неионогенные*, *Geropon AS-200* – *катионные*.

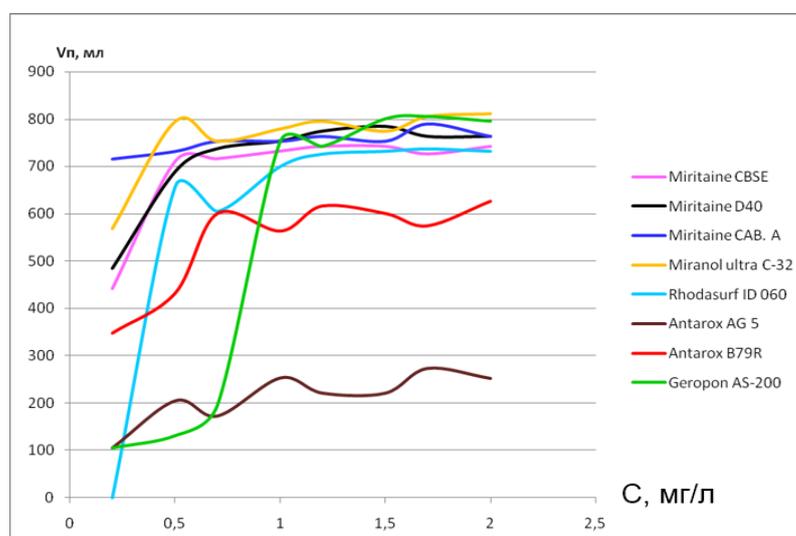


Рисунок 2. Зависимость объёма пены от концентрации ПАВ.

Основной физической механизм формирования материалов «пенным» способом заключается в том, что пузырьки мелкодисперсной пены до разрушения не позволяют волокнам сближаться и образовывать связи, при этом волокна не проникают внутрь пузырьков. Таким образом, волокна равномерно распределяются в межпузырьковом пространстве по всему объёму пены, не образуя флоккул, а после разрушения пены они также равномерно формируются в полотно. Поэтому, большое значение имеет дисперсность пузырьков пены, а также возможность регулировать её. Для определения и сравнения дисперсности пены, полученной при разных условиях, была выбрана математическая модель, где ключевыми характеристиками является средний диаметр пузырьков (мм^2) и математическая дисперсия. Дисперсия, в данном случае, отражает меру разброса значений диаметра пузырьков вокруг средней величины. Соответственно, чем значение дисперсии меньше, тем пена более однородная.

С помощью микрофотографии (рисунок 3) была проведена серия экспериментов и определена зависимость значений дисперсности (дисперсия и средний диаметр пузырьков) от значений факторов пенообразования.

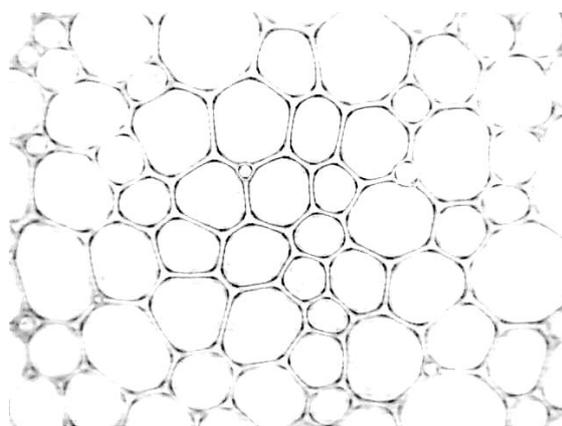


Рисунок 3. Пример микрофотографии пены с увеличением 50х спустя 5 минут после отключения мешалки и при следующих параметрах: *концентрация ПАВ - 1,0 мг/л, обороты мешалки - 2000 об/мин, температура - 20°C, время перемешивания – 10 минут.*

На основании экспериментальных данных был получен ряд зависимостей. Наибольшее влияние на средний диаметр пузырьков оказывает число оборотов мешалки. Также следует отметить, что сравнительно хорошее распределение

пузырьков по размерам достигалось при более длительном перемешивании и более высокой концентрации ПАВ.

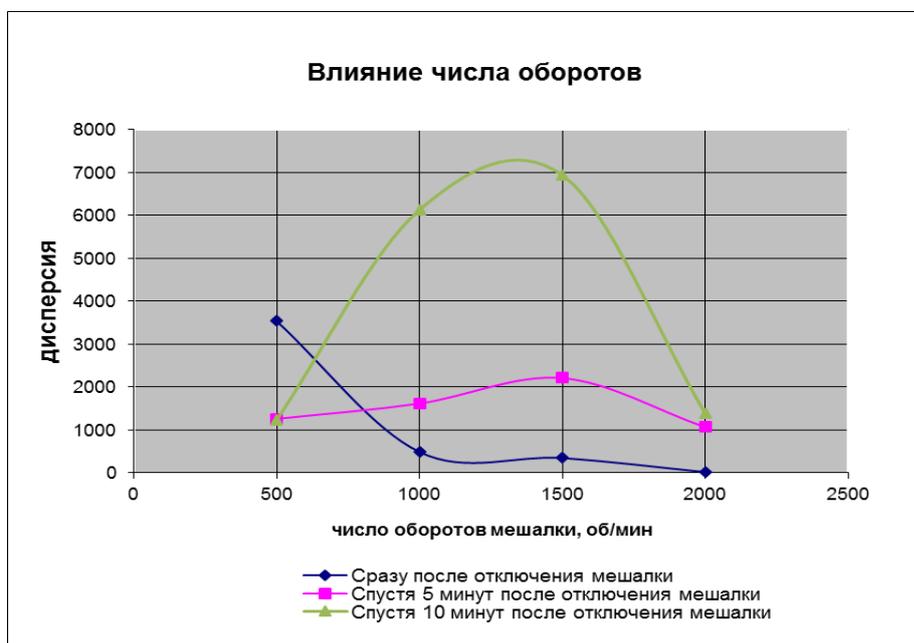


Рисунок 3. Зависимость дисперсии от числа оборотов

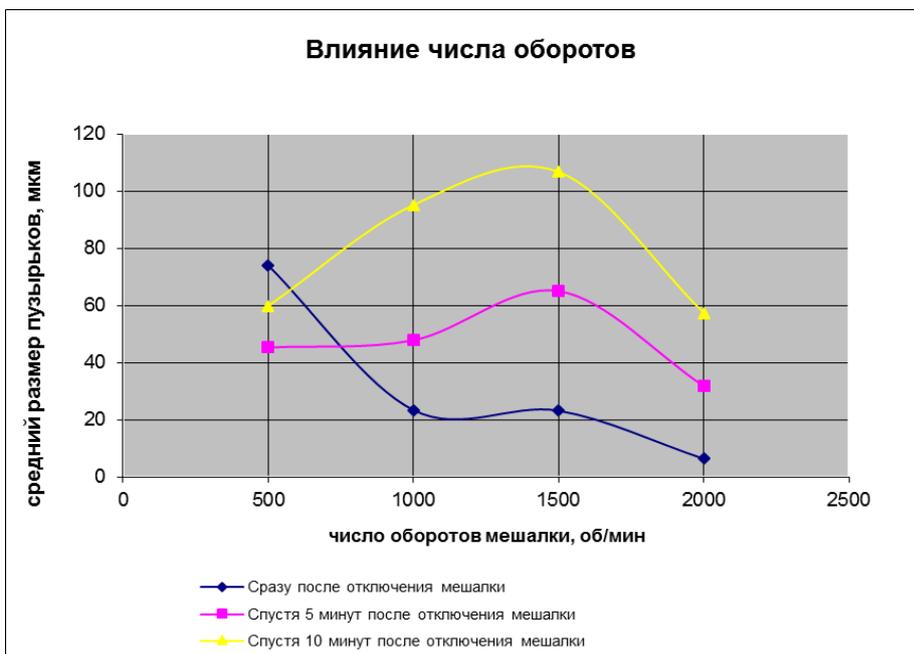


Рисунок 4. Зависимость среднего размера пузырьков от числа оборотов

Получение отливок пенным способом и сравнение характеристик фильтровальных материалов, полученных пенным и классическим способом из растительных волокон (из хвойной белой СФА целлюлозы и из лиственной белой СФА целлюлозы).

Для получения отливок «пенным» способом в подготовленный объём волокнистой суспензии добавляли ПАВ «Triton BG-10 Surfactant» в концентрации 0,3 мг/л и ставили под быстроходную мешалку на 10 минут с оборотами 2000 об/мин. Затем пенную суспензию с диспергированным волокном переливали в камеру листоотливного аппарата.

Образцы, полученные «пенным» способом отлива менее прочные, но обладают более высокой пухлостью и равномерной впитываемостью, что является перспективным для получения фильтрующих материалов.

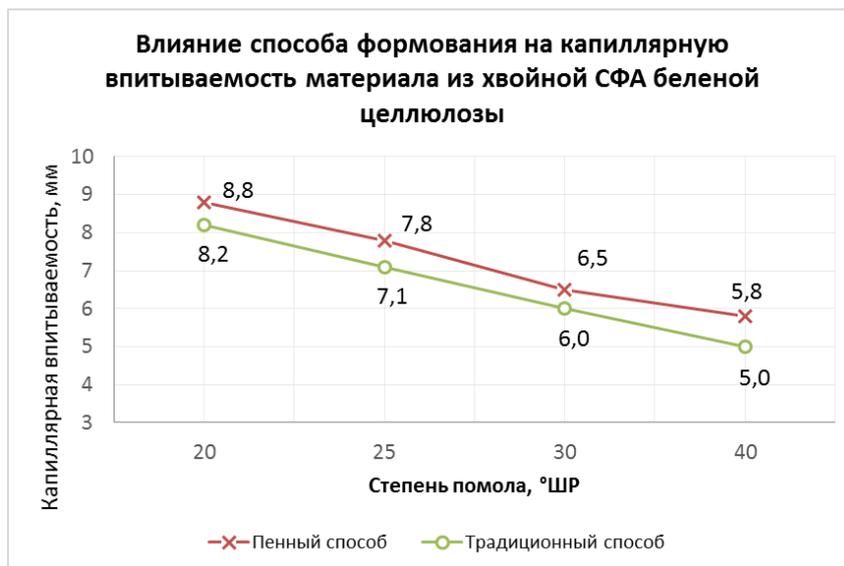


Рисунок 5. Зависимость капиллярной впитываемости от степени помола и способа формирования

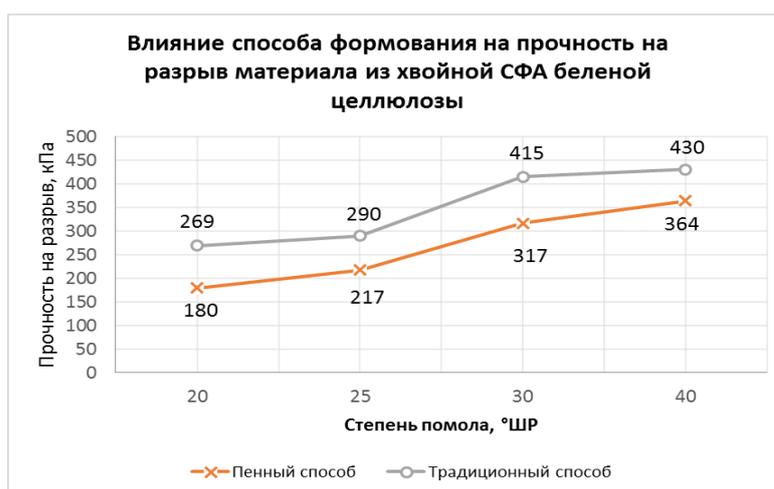


Рисунок 6. Зависимость прочности от степени помола и способа формирования

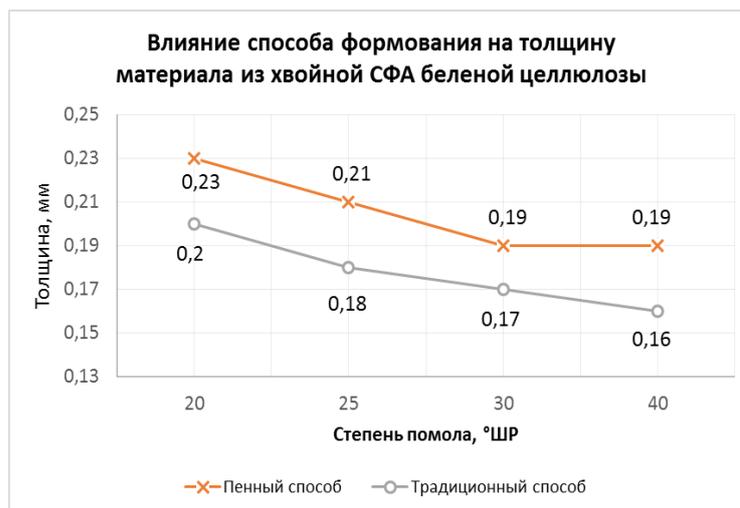


Рисунок 7. Зависимость толщины от степени помола и способа формования

Получение материалов из минеральных волокон и неорганического связующего пенным и классическим способами.

Было исследовано влияние диаметра волокна и концентрации связующего $Al_2(SO_4)_3$ при pH 7,5-8,0 на качественные показатели фильтровального материала (рисунок 8), которые показали, что прочностные характеристики возрастают с увеличением концентрации связующего. Наилучшие показатели прочности наблюдаются у волокон $d=0,25$ мкм, но при этом материал обладал высоким показателем сопротивления потоку воздуха 24 мм вод.ст., что является неприемлемым для использования данного материала в качестве фильтровального, поэтому было принято решение исследовать композицию стекловолокна различных диаметров в зависимости от содержания связующего.

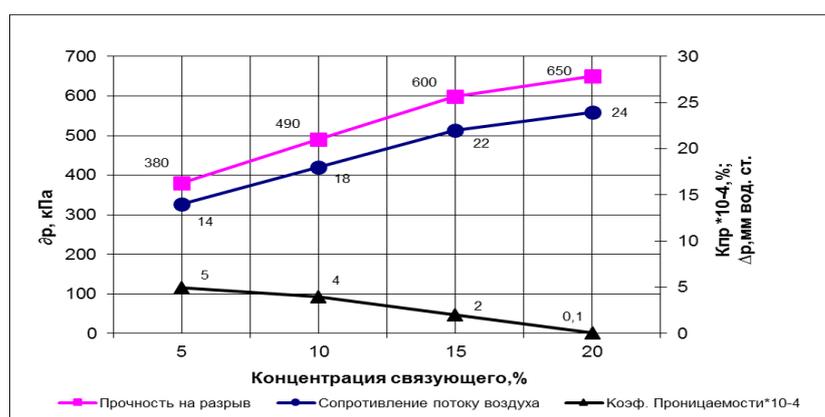


Рисунок 8. Стекловолоконно $d=0,25$ мкм. Зависимость характеристик фильтровального материала от концентрации связующего. Традиционный способ.

Для составления композиций использовалось стекловолоконно: микротонкое $d=0,25$ мкм и ультратонкое $d=0,65$ мкм, при различной концентрации связующего. Наиболее пригодный материал был получен при композиции

$d=0,25\text{мкм},40\%$; $d=0,65\text{мкм},60\%$, однако, он обладал повышенным показателем сопротивления потоку воздуха и недостаточно высокой прочностью.

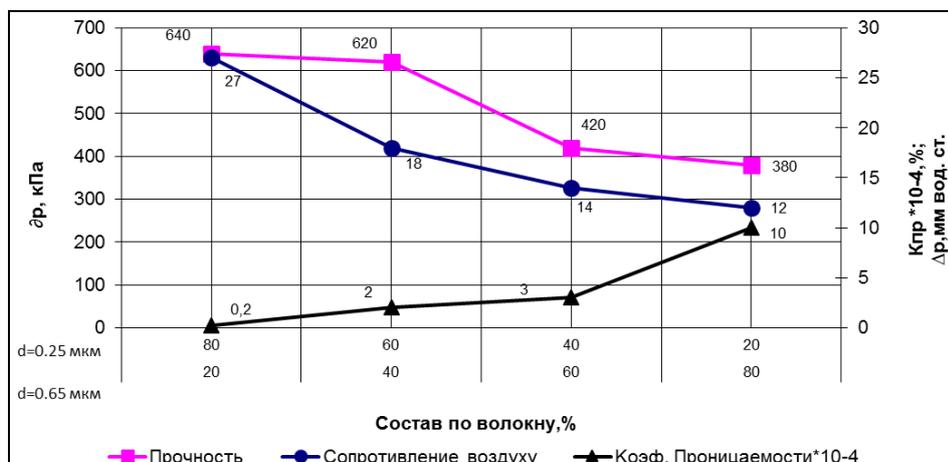


Рисунок 9. Влияние композиции на характеристики материала. Стекловолокно $d=0,25\text{ мкм}$ и $d=0,65\text{ мкм}$. Концентрация связующего 20%. Традиционный способ.

Далее для улучшения прочностных и фильтрационных характеристик перешли к «пенному» способу формования.

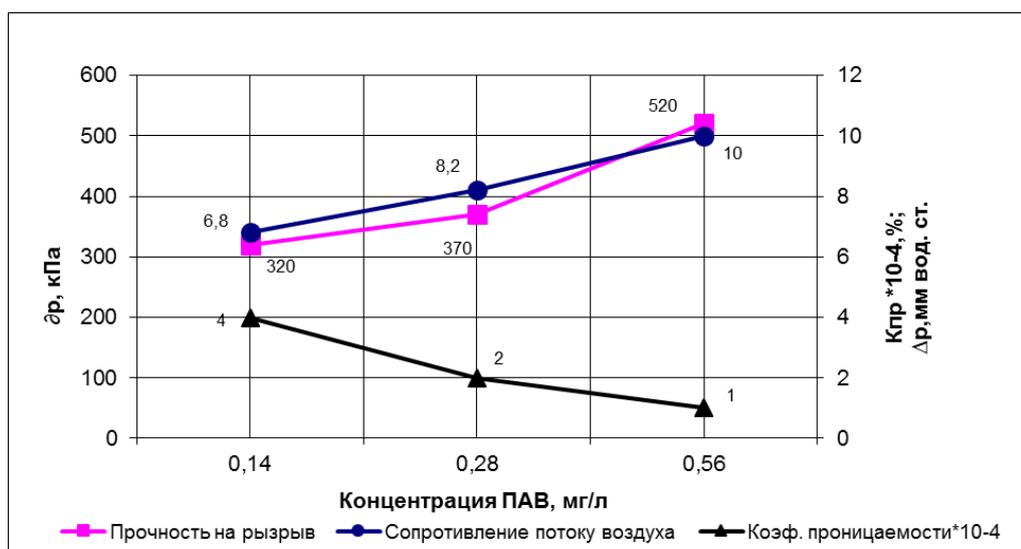


Рисунок 10. Влияние концентрации ПАВ на характеристики материала при пенном способе формования. Стекловолокно $d=0,25\text{ мкм}$. Концентрация связующего – 10%.

Образцы полученные «пенным» способом имеют лучшие фильтрационные характеристики. Это хорошо видно при сравнении образцов, полученных традиционным и «пенным» способом из 100% стекловолокна $d=0,25\text{мкм}$ с концентрацией связующего 10% и концентрацией ПАВ 0,56мг/л. Прочностные характеристики у образца полученного пенным способом, выше на 30 кПа, сопротивление потоку воздуха меньше 8 мм вод ст., $K_{пр}$ ниже на $0,3 \cdot 10^{-3}$.

Характеристики материалов, полученных «пенным» способом из композиции различных минеральных волокон так же оказались более пригодными для фильтрующих материалов. При композиции стекловолокна

$d=0,4$ мкм - 80% и $d=0,65$ мкм -20%, концентрации связующего – 20% был получен самый низкий показатель коэффициента проницаемости и материал является пригодным для тонкой очистки газо - воздушных сред.

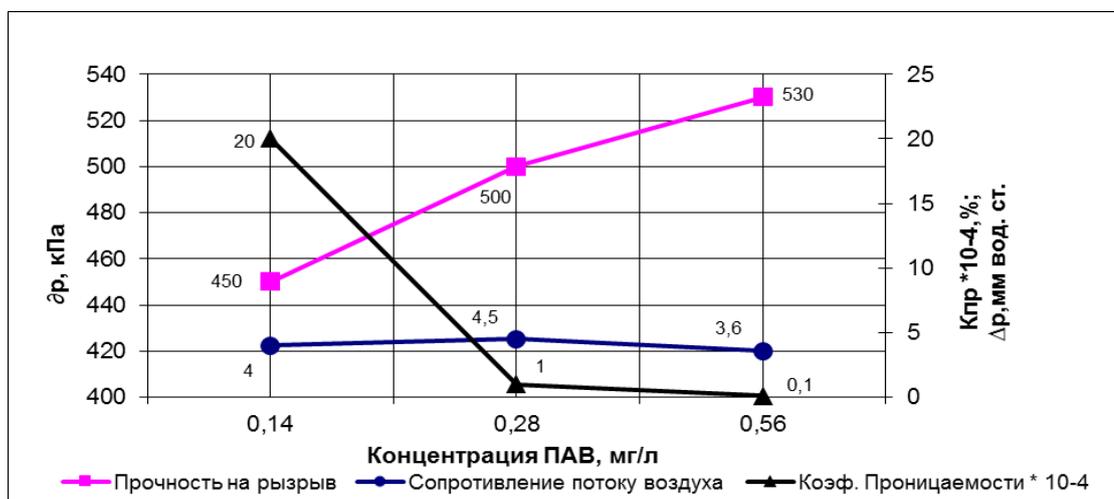


Рисунок 11. Влияние концентрации ПАВ на характеристики материала при пенном способе формирования. Стекловолокно $d=0,4$ мкм - 80% и $d=0,65$ мкм -20%. Концентрация связующего – 20%.

Были так же испытаны свойства материалов из базальтовых волокон, полученных пенным и традиционным способом. При этом пенным способом формирования, были получены материалы с более высокой прочностью и капиллярной впитываемостью, чем традиционным способом, при той же концентрации связующего. Данный материал может использоваться в установках охлаждения воздуха испарительного типа.

Сравнение эффекта от пенного способа и мерсеризованной целлюлозы

Для улучшения фильтрационных характеристик бумаги для очистки воздуха и, главным образом, моторного топлива в композиции используется мерсеризованная целлюлоза в количестве 15-25%. Особые свойства волокон мерсеризованной целлюлозы обеспечивают большую степень очистки при меньшем сопротивлении потоку воздуха.

Для исследований использовалась хвойная сульфатная белёная целлюлоза, и мерсеризованная целлюлоза. При отливе с использованием мерсеризованной целлюлозы были подобраны различные композиции в которых содержалось 20%, 40% и 60% мерсеризованной целлюлозы.

Для получения отливок «пенным» способом изменялась концентрация ПАВ при этом композиция по волокну была 100% хвойная сульфатная белёная целлюлоза.

Оценивалась пухлость, размер пор, герметичность, воздухопроницаемость, впитываемость, разрывная длина и прочность при растяжении фильтровальных материалов. На рисунках 12-14 приведена часть полученных результатов.

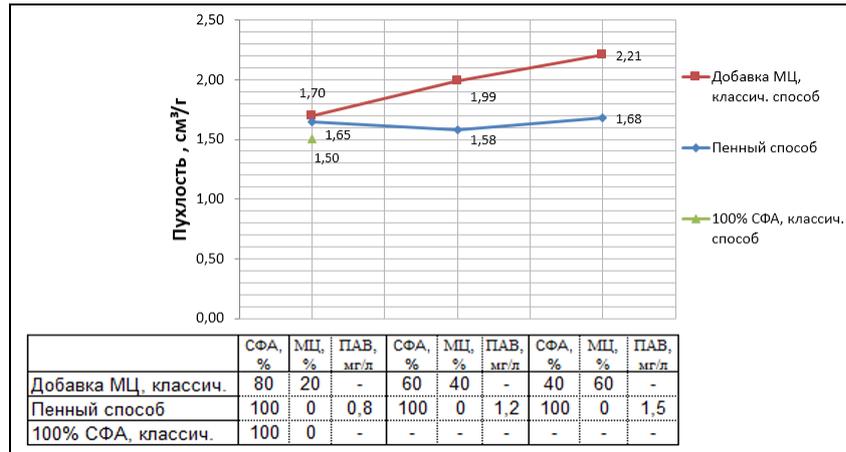


Рисунок 12. Влияние содержания мерсеризованной целлюлозы и пенного способа формирования на пухлость фильтровальных материалов.

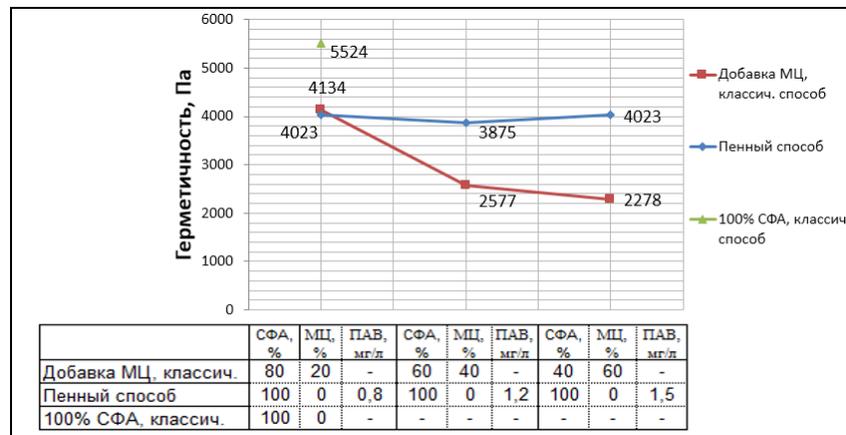


Рисунок 13. Влияние содержания мерсеризованной целлюлозы и пенного способа формирования на герметичность фильтровальных материалов

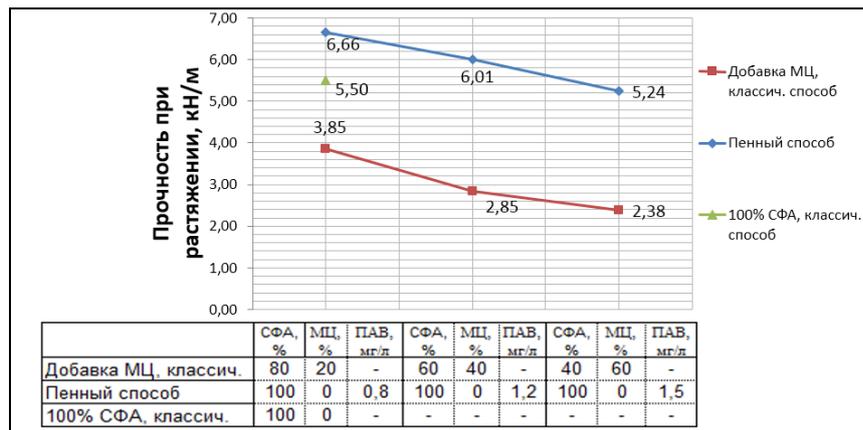


Рисунок 14. Влияние содержания мерсеризованной целлюлозы и пенного способа формирования на прочность при растяжении фильтровальных материалов

Добавка мерсеризованной целлюлозы в большей степени улучшает фильтрующие характеристики материалы, чем пенный способ формирования. Однако при увеличении доли мерсеризованной целлюлозы падает прочность. Образцы полученные «пенным способом» при концентрации ПАВ 0,8 мг/л и образцы, полученные классическим способом с 20% мерсеризованной

целлюлозы близки по фильтрующим характеристикам, но образцы, полученные пенным способом почти в 2 раза прочнее.

Выводы

1. Определены факторы, найдены параметры, подобраны поверхностно-активные вещества (ПАВ), оказывающие существенное влияние на характеристики высокодисперсной пены с заданными свойствами. Наилучшие показатели дисперсности и кратности пены достигаются при перемешивании до 2000 об/мин около 10 минут и концентрации неионогенного ПАВ типа алкилполиглицозидных соединений 0,3-2,0 мг/л.

2. С использованием разработанного метода анализа основных характеристик пен установлены оптимальные значения дисперсности пены (дисперсия около 2000, средний размер пузырьков 40-80 мкм, кратность пены около 3). Показана возможность регулирования этих параметров в зависимости от требуемых свойств материалов.

3. Разработана методика отлива материалов в пенной среде как из растительных, так и из минеральных волокон с применением неорганического связующего. Установлено, что отлив материала должен происходить в течение 5 минут после приготовления пены, поскольку при сохранении объёма пены меняется её дисперсность.

4. Установлено, что образцы фильтровальной бумаги, полученные из беленой сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы, полученные пенным способом отлива, несколько менее прочные, но обладают более высокой пористостью и равномерной впитываемостью по сравнению с образцами, полученными традиционным способом, что является перспективным для фильтровальных материалов пенного формования.

5. Фильтровальные материалы на основе минеральных волокон, полученные пенным способом, имеют лучшие прочностные и фильтрационные характеристики по сравнению с материалами традиционного формования, что достигается благодаря лучшей равномерности макроструктуры и повышению удерживаемости связующего. В частности, при композиции стекловолокна с $d=0,4$ мкм – 80% и $d=0,65$ мкм – 20% и расходом связующего – 20% получен бумагоподобный композиционный материал, пригодный для сверхтонкой очистки газоздушных сред.

6. Образцы фильтровальной бумаги на основе сульфатной хвойной беленой целлюлозы, полученные пенным способом при концентрации ПАВ 0,8

мг/л и образцы, полученные традиционным способом, содержащие 20% мерсеризованной целлюлозы, близки по фильтрационным характеристикам, но материалы, полученные пенным способом, почти вдвое прочнее. Поэтому более экономичный и экологически безопасный пенный способ можно рекомендовать в качестве замены введения в композицию мерсеризованной целлюлозы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи и журналы, входящие в перечень, утверждённый ВАК РФ

1. Смолин, А.С., Дубовый, В.К., Комаров, Д.Ю. «Пенный» способ формования бумагоподобных композитов / А.С. Смолин, В.К. Дубовый, Д.Ю. Комаров // Лесной журнал. – 2011. – № 1. – С.105-112 (всего 8 стр.).
2. Смолин, А.С., Дубовый, В.К., Комаров, Д.Ю., Канарский, А.В. Влияние пенного способа формования на свойства фильтровальных материалов из минеральных волокон / А.С. Смолин, В.К. Дубовый, Д.Ю. Комаров, А.В. Канарский // Вестник технологического университета. - 2016. - Т.19, - №12. – С.82-85 (всего 4 стр.).
3. Смолин А.С., Дубовый В.К., Комаров Д.Ю., Канарский А.В. Пенный способ формования фильтровальной бумаги на целлюлозной основе / А. С. Смолин, В.К. Дубовый, Д.Ю. Комаров, А.В. Канарский // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, – №15. – С.86-88 (всего 3 стр.).

Статьи в других изданиях

1. Смолин А.С., Дубовый В.К., Комаров Д.Ю., «Пенный» способ формования бумагоподобных композитов, 3-я Международная научно-практическая конференция «Химические процессы современной технологии ЦБП» СПб, 14-15 октября 2010. С.37-39 (всего 3 стр.).
2. Комаров Д.Ю., Дубовый В.К. «Пенный способ формирования фильтровальных материалов. Сб. трудов МНПК «Новое конструировании, модернизации автоматизации БДМ и КДМ» СПб, 24 октября 2016 г. стр. 21-23 (всего 3 стр.).
3. Комаров Д.Ю. «Формирование фильтровальных материалов из пенной среды». Сб. трудов МНПК «Инновации в ЦБП: Технология и Оборудование» Санкт-Петербург, 26 апреля 2018 г. стр. 45-46 (всего 2 стр.).