

О СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА БУМАГОЙ *

Э. Золотаревская и Б. Брун

Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова

Техника бумажного и полиграфического дела уделяет, в особенности за последний период, много внимания вопросу влажности в фабричных помещениях и складах для хранения бумаги в связи со значением влажности в ряде процессов бумажно-целлюлозного и полиграфических производств.

В связи с тем, что нормальная относительная влажность для местностей, находящихся на различных широтах, различна, представляло интерес изучить зависимость эффекта сорбции для большого диапазона температур. Для решения этого вопроса были проведены измерения сорбции водяного пара бумагой при температурах: -30 , -20 , 0 , $+20$ и $+40$ °.

Сорбция водяного пара при $+10$, $+20$ и $+40$ ° была исследована динамическим методом в присутствии воздуха, а при 0 , -20 , $+20$ в отсутствии газов (в вакууме), так как измерения сорбции при низких температурах в присутствии воздуха связаны с большими экспериментальными трудностями. Исследование сорбции в вакууме было произведено в области давлений от 0.05 мм р. ст. до давления насыщенного пара при данной температуре. Необходимо вести определения сорбции при t -ре -30 °, при которой упругость насыщенного пара воды равна всего 0.28 мм, значительно усложняет измерения давления пара.

Стремясь проводить измерения с точностью до 1% от упругости насыщенного пара, мы должны были делать отсчеты с точностью до 0.003 . Такая точность определения давлений обыкновенным манометром невозможна. Манометр Мак-Леода для этой цели также непригоден вследствие конденсации паров в капиллярах. В результате ряда произведенных опытов было установлено, что наибольшая точность измерений достигается дозировкой давлений пара путем варьирования температуры криостата, в который погружена ампула с водой. Меняя температуру криостата, можно задать требуемую упругость пара.

Давление выше 5 мм измерялись ртутным манометром, показания которого определялись с помощью катетометра.

* Исследование проведено по заданию Вишерского целлюлозно-бумажного комбината имени т. Менжинского с двумя образцами бумаги: писчей и печатной следующего состава.

	Писчая	Печатная
Каолин	5.19% (концентрац. 160 г:1000)	36.33%
Гарпрус	3.61% (" " 40 г:1000)	—
Глинозем	8.95% (" " 125 г:1000)	1.28%
Клей	—	0.66%
(на единицу веса абсолютно сухой целлюлозы)		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение изотерм сорбции производилось методом сорбционных весов Мак-Бэна, по которому величина сорбции определяется по удлинению спирали, т. е. по привесу сорбента (установка для исследования водяного пара в отсутствие газов изображена на рис. 1). Перед началом опыта вода, находящаяся в ампуле *A*, погруженной в дьюар с жидким воздухом, многократным вымораживанием и откачкой высоковакуумным насосом Лангмюра освобождается от растворенного в ней воздуха. После того, как обезгаживание закончилось, кран *B* закрывается. К крючку *C* сорбционных весов Мак-Бэна подвешиваются полоски испытуемой бумаги *D*. Для сушки бумаги перед началом опыта нижняя часть трубы *E* помещается в воздушную баню, нагреваемую электрическим током. Температура поддерживается при 105 °. При непрерывной откачке до достижения давления 10^{-5} мм печь выключается, и сорбент охлаждается до комнатной температуры. После этого кран, сообщаящий прибор с высоковакуумным насосом, закрывается. Во время опытов исследование сорбции в интервале температур от 0 ° до -30 ° ампула с водой *A* и нижняя часть прибора Мак-Бэна *E* помещаются в криостаты.

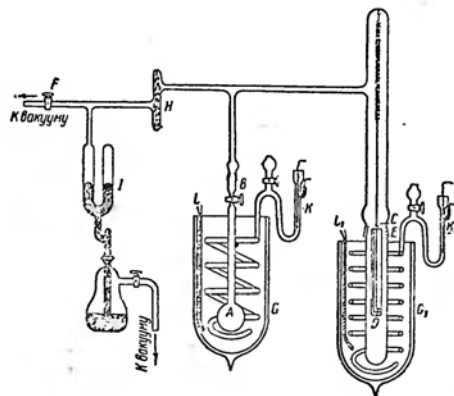


Рис. 1.

В криостате *G* задается температура, при которой производятся измерения сорбции; в криостате *G*₁ — температура, соответствующая заданной упругости пара для получения определенной точки изотермы сорбции. Постоянство температуры в криостатах обеспечивалось толуольными терморегуляторами *K* и *K*₁, и электронными реле с точностью до ± 0.05 °. Для измерения низких температур служил пентанный термометр. Когда система готова к опыту, фиксируется при помощи горизонтального микроскопа начальное положение кварцевой пружинки, и открывается кран *B* ампулы *A*. Кран *B* оставляют открытым до прекращения изменения привеса сорбента при заданном давлении пара. По привесу сорбента определяется величина сорбции насыщенных паров жидкости при заданной температуре. Чтобы избежать конденсации паров ртути на сорбите, между ртутным манометром и трубкой весов Мак-Бэна была впаина ловушка *H*, наполненная тонкой золотой проволокой диаметром 0.03 мм.

Исследование сорбции при 0 и $+20$ ° производилось как обычно, а величины сорбции определялись ртутным манометром *J*; отсчет производился при помощи катетометра.

Для получения изотерм сорбции в присутствии воздуха мы применили динамический метод, при котором над сорбентом пропусклся ток воздуха с определенным парциальным давлением водяного пара до состояния равновесия, определяемого по постоянству веса сорбента (бумаги). В этом случае,

как и при исследовании сорбции в вакууме, были применены сорбционные весы Мак-Бэна.

Развернутая схема аппарата дана на рис. 2. Воздух, регулируемый кранами A и A_1 , поступает, проходя через колонки с хлористым кальцием B и B_1 , в реометры C и C_1 , служащие для измерения скорости тока воздуха.

Часть воздуха, служащая для разбавления водяного пара, с целью достижения требуемой концентрации (давления пара) пропускается через кран A в две последовательно соединенные колонки D и D_1 , наполненные стеклянными кольцами, непрерывно смачиваемыми серной кислотой у. в. 1.84. Остальная часть воздуха реометра B_2 через кран A_2 проходит через такие же колонки E и E_1 с водой, насыщаясь водяным паром.

В смесителе F оба тока воздуха смешиваются и поступают снизу в трубу весов Мак-Бэна G (в котором находится исследуемый образец бумаги, подвешенный к крючку кварцевой спирали) и выходит через отросток I , снабженный трехходовым краном K , позволяющим также присоединить систему к насосу при сушке бумаги перед опытом. Вся измерительная часть установлена в термостат. Температура в термостате поддерживается строго постоянной с помощью толуолового терморегулятора, соединенного с электронным реле.

Заданная упругость водяного пара достигается определенными точно соблюдаемыми во время опыта соотношениями скоростей сухого воздуха и воздуха, насыщенного водяным паром. Получение изотерм сорбции производилось пропусканием водяного пара определенной концентрации над совершенно сухой бумагой до состояния равновесия. Сушка бумаги производилась прогреванием преждевременной откачки до высокого вакуума в течение определенного количества часов.

Величина сорбции определялась по удлинению кварцевой спирали, как было описано выше. Необходимо отметить, что при исследовании сорбции в динамических условиях, как и следовало ожидать, равновесие устанавливается значительно медленнее, чем в статических, в отсутствие газов, так как здесь мы имеем дело с явлением сорбции в присутствии постороннего газа — воздуха, который затрудняет подачу пара к поверхности сорбента.

Сопоставление данных, полученных с помощью этих методов на одном и том же образце бумаги, показывает удовлетворительную сходимость. На рис. 3 даны изотермы, полученные на одном образце бумаги в присутствии воздуха и в вакууме при 20° , выражающие зависимость количества адсорбированного пара $\frac{x}{m}$ от относительной влажности p/p_s .

В связи с тем, что перед каждым опытом бумага подвергается сушке, представляло интерес выяснить, не меняется ли при этом структура бумаги. Сравнение изотерм, полученных на одном и том же образце бумаги при одной и той же температуре, показывает хорошее согласие. В качестве иллю-

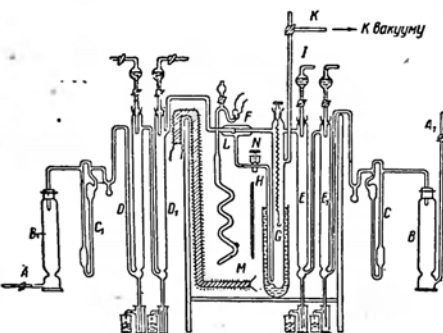


Рис. 2.

страции приводим рис. 4, в котором даны изотермы сорбции, измеренные в двух параллельных опытах.

Это наблюдение находится в полном согласии с литературными данными относительно того, что первая сушка целлюлозы после образования хлопчатобумажного волокна влечет за собой понижение гигроскопических свойств, которые остаются затем постоянными. Кривые обезвоживания и повторной адсорбции после этого становятся воспроизводимыми. При исследовании сорбции водяного пара нами были получены также и изотермы десорбции; при этом во всех опытах наблюдалась необратимость сорбционного процесса (гистерезис).

На рис. 5 даны изотермы сорбции и десорбции, полученные в присутствии воздуха, выражающие зависимость количества сорбированного пара $\frac{x}{m}$ от относительной влажности p/p_s и иллюстрирующие типичное несовпадение ветвей сорбции и десорбции.

Проведенные нами аналогичные опыты, изображенные на том же рисунке в отсутствие газов на том же образце бумаги после предварительного прогревания при 105° в высоком вакууме 10^{-5} мм, показывают, что гистерезис сохраняется.

Аналогичное явление гистерезиса наблюдали также Альманд ³ с сотрудниками, которые провели тщательное исследование сорбции водяного пара в отсутствие газов на углях, обезгаженных при 270 и 800° . Их опыты указывают на определенно выраженный гистерезис в вакууме.

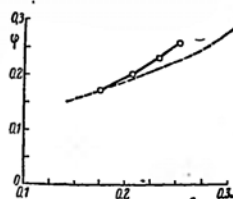


Рис. 3.

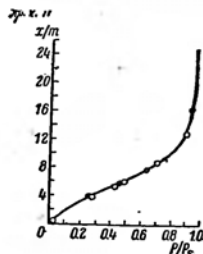


Рис. 4.

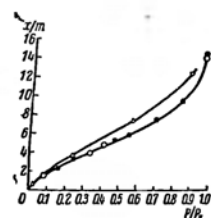


Рис. 5.

Между тем с нашими данными и аналогичными данными упомянутых авторов расходятся результаты опытов Пэтрика, Дэвиса и Бэрклая, ⁴ исследовавших сорбцию водяного пара на силикагеле. После предварительной откачки силикагеля при 350° и дальнейшей эвакуации в высоком вакууме в течение 10—12 часов наблюдались вполне обратимое равновесие и отсутствие гистерезиса.

Исходя из своих исследований по изучению сорбции и десорбции, Пэтрик пришел к отрицанию возможности гистерезиса в вакууме, объясняя гистерезис влиянием газов. Еще значительно раньше Зигмонди ⁵ обратил внимание на значительное уменьшение области гистерезиса по мере уменьшения давления воздуха в системе и предложил объяснение этого явления влиянием газов на смачивание. Таким образом по теории Зигмонди и анало-

гичным соображениям Петрика для тщательно обезгаженных гелей, освобожденных от газов путем высоковакуумной откачки, не должно наблюдаться явление гистерезиса.

Однако произведенные за последние годы рядом исследователей тщательные опыты по изучению сорбции и десорбции паров на различных гелях не подтверждают эту теорию. Так, например, работами Лэмберта и Клэрка⁶ показано, что хотя и были приняты авторами особые меры к эвакуации в их исследованиях по получению изотерм сорбции и десорбции бензола на геле гидроокиси железа, получена гистерезисная петля несмотря на то, что присутствие посторонних газов, несомненно, влияет на смачивание стенок пор и тем самым увеличивает область гистерезиса. Тем не менее из изложенного ясно, что объяснение Петрика не может претендовать на универсальность, так как для ряда систем оно не оправдывается на опыте.

Полученные результаты исследования нами сорбции представлены в форме характеристической кривой, вычисленной по изотермам для всего диапазона изученных температур (табл. 1, рис. 6), где на оси абсцисс нанесены объемы

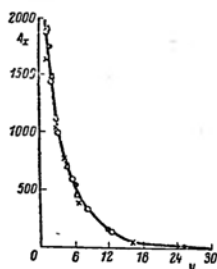


Рис. 6.

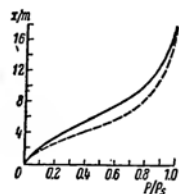


Рис. 7.

адсорбированной жидкости и на ординате соответствующий адсорбционный потенциал. Для каждой точки, измеренной на опыте, вычислено соответствующее значение A_x (адсорбционный потенциал в калориях на моль адсорбированного пара), причем адсорбционный потенциал определяется по равновесному давлению согласно формуле Поляни:

$$A_x = \ln \frac{p_s}{p}$$

(A_x — потенциал в калориях, p_s — упругость насыщенного пара и p — упругость пара над адсорбентом при адсорбционном равновесии). Несмотря на

некоторое различие изотерм, измеренных при различных температурах, вычисленные точки удовлетворительно укладываются на одну кривую.

Исходя из этого, можно на практике по исходной изотерме при одной температуре вычислить изотерму для любой заданной температуры.

Типичные значения для сорбции влаги были получены Шинпердом и Ньюсомом⁷ также с помощью сорбционных весов Мак-Бэна в отсутствии воздуха. Из сопоставления наших данных с данными указанных авторов для стандартной целлюлозы видно, что хотя абсолютные значения сорбции расходятся, однако форма кривых сохраняется та же (рис. 7).¹

Выводы

1. Изучена сорбция и десорбция на бумаге при различной относительной влажности в интервале температур от $+40$ до -30° .

2. Показано, что как в присутствии воздуха, так и в отсутствии газов (в вакууме) изотермы сорбции и десорбции показывают ясно выраженную область гистерезиса.

3. Адсорбция паров воды на бумаге при различных температурах хорошо укладывается на характеристической кривой теории Поляни, что дает возможность по изотерме для одной температуры произвести расчет величин сорбции для любых заданных температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. U. Schattenstein. Z. Elektroch. 40, 653 (1934). — 2. A. Usquardt. J. Text. Ind. 20, 125 (1929). — 3. A. J. Allmand, P. G. T. Hand, J. E. Manning and D. O. Shields. J. phys. Ch. 33, 1686 (1929). — 4. W. A. Patrick, P. B. Davis and Barkley, Colloid Sym. Annual, 7, 130 (1930). — 5. R. Zsigmondy, Z. anorg. Ch. 71, 356 (1911). — 6. Lambert and Clark, Proc. Roy. Soc. [A] 122, 447 (1929). — 7. S. E. Schappard and P. T. Newsome, J. phys. Ch., 33, 1818 (1929).

Поступило в Редакцию
15 июля 1938 г.

L'ABSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU PAR LE PAPIER

E. Zolotarevskaja et B. Bruns

1. Les auteurs ont étudié l'absorption et la désorption sur le papier à humidité relative variée, dans l'intervalle des températures de $+40$ à -30° C.

2. Il est démontré qu'en présence de l'air, ainsi qu'en absence des gaz (dans le vide) les isothermes d'absorption et de désorption montrent un domaine de l'hystérésis bien marqué.

3. L'adsorption des vapeurs d'eau sur le papier à de différentes températures se met bien sur la courbe caractéristique de la théorie de Polani, ce qui donne la possibilité de faire d'après l'isotherme d'une température quelconque le calcul de la grandeur d'absorption pour toutes les températures données.