

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ФИГУРОВСКИЙ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОР ПОРИСТЫХ ТЕЛ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 7 VI 1938)

Вопрос о характеристике дисперсности пористых тел до настоящего времени еще не может считаться вполне разрешенным. Существующие методы определения пористости и ультрапористости (^{1, 2}) не дают представления о размерах пор и их распределении. Метод капиллярной конденсации паров при разных давлениях (³), основанный на применении уравнения Томсона-Кельвина, позволяет вычислить размеры пор и получить кривую дифференциального объема, но оказывается неприменимым для грубопористых тел с размерами пор, превышающими несколько десятых долей микрона. Для характеристики такого рода тел приходится прибегать к кропотливым микроскопическим измерениям, не дающим полной картины распределения пор по размерам.

Описываемый ниже метод получения кривых дифференциального объема пор пористых тел основан на явлении вытеснения из пор изучаемого тела жидкости (заранее введенной в поры) второй жидкостью. Обе жидкости подбираются таким образом, что: 1) дают одинаковый истинный удельный вес для данного тела при пикнометрическом определении; 2) вполне смачивают исследуемое тело и дают близкие значения теплот смачивания; 3) обладают неограниченной взаимной растворимостью; 4) имеют некоторое различие в удельных весах. Примером пары таких жидкостей в случае гидрофобных пористых тел (угли) могут служить спирт и эфир.

Если поры зерненого тела (открытые с обеих сторон) заполнить предварительно эфиром и затем погрузить тело в спирт, то наблюдается постепенное вытеснение эфира со скоростью, очевидно пропорциональной размерам пор. Механизм процесса вытеснения в данном случае очевидно не будет определяться капиллярными силами, так как мениск на границе между жидкостями отсутствует (можно осуществить обратный процесс вытеснения спирта эфиром). Диффузия и перемешивание также не могут играть здесь существенной роли, так как в порах малых размеров (чаще всего не свыше 100 μ) трудно представить себе возникновение турбулентного движения. Очевидно, что вытесняющая сила в данном случае обусловлена лишь разностью удельных весов обеих жидкостей ($D - D'$).

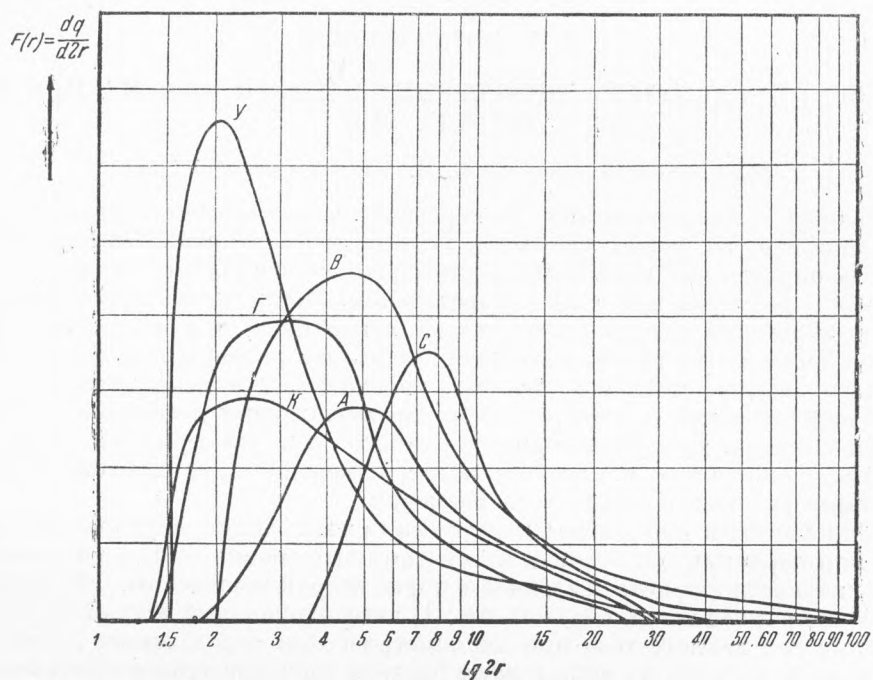
Пользуясь классическим выводом уравнения Пуазейля, данным Гагенбахом (⁴), легко найти зависимость скорости вытеснения для монодисперсного пористого тела от размеров пор:

$$R = K \sqrt{\frac{L}{t}}, \quad \text{где} \quad K = \sqrt{\frac{8\eta}{(D - D')g}}. \quad (1)$$

Здесь R —радиус пор, L —их длина, t —время полного вытеснения жидкости из монодисперсной системы, η —вязкость жидкости (вытесняющей) и g —ускорение силы тяжести.

Уравнение (1) строго применимо лишь для стационарного движения; однако нетрудно доказать, что для равномерно ускоренного или замедленного движения результат изменяется незначительно (для времени вытеснения около 100 сек. константа изменяется на 0.0001 первоначальной величины).

Полученное уравнение вполне аналогично уравнению Стокса (5), применяемому для определения размеров частиц по скорости их оседания или всплывания (сuspензии и эмульсии). Свен Оден (6), используя уравнение



Кривые дифференциального объема пор различных образцов углей.

Стокса, дал простой метод нахождения функции распределения суспензий и эмульсий по скорости их разрушения. Легко заметить, что аналогия, отмеченная нами с формальной стороны для монодисперсных пористых тел, легко может быть распространена и на полидисперсные системы. Таким образом кривая скорости вытеснения может быть интерпретирована аналогично кривой оседания (7, 8), и следовательно мы имеем возможность рассчитать по скорости вытеснения относительные объемы пор различных размеров для полидисперсного пористого тела.

Для получения кривых вытеснения жидкостей мы пользовались применявшимися нами ранее для других целей гидростатическими саморегулирующимися весами (9). Навеска зерненого угля с определенными размерами зерен (лучше кубик, вырезанный из данного образца) помещалась в маленький стеклянный сосудик с отверстиями на дне. Вначале производилась пропитка угля эфиром при кипячении, а затем пропитанный уголь в том же сосудике помещался в большой стакан со спиртом (около 0.5 л), причем сосудик подвешивался на тонкой платиновой нити к коромыслу микровесов. Вся система помещалась в водяной термостат. Одно-

временно с погружением пропитанного эфиром угля пускался в ход секундомер и возможно быстро отмечалось начальное положение весов. В дальнейшем производился отсчет положения коромысла микровесов в различное время от начала опыта. Кривая, построенная на основании полученных данных, рассчитывалась обычным, принятым в седиментометрическом анализе методом, и таким образом получалась кривая дифференциального объема пор.

Объектами исследования служили различные образцы активированных углей. На фигуре приведены кривые дифференциального объема пор для 6 образцов углей, причем по абсциссам отложены логарифмы эквивалентных диаметров, по ординатам—функция распределения. Из фигуры видно, что по своей грубопористой структуре все образцы углей довольно различны, а именно древесные угли имеют более широкие поры по сравнению с косточковыми углями. Березовый активированный уголь *B* имеет максимум объема пор в области эквивалентных диаметров от 3 до 7 μ . Неактивированный березовый уголь *C* имеет максимум пористости в области от 5 до 10 μ . Угли, полученные активацией косточек урюка *У*, скорлупы лесного ореха *К* и скорлупы грецкого ореха *Г*, близки друг к другу по своей грубопористой структуре и имеют максимум пористости в области от 1.5 до 5 μ . Активированные гранулы рекуперационного угля *A* дают максимум пористости в области от 3.5 до 7 μ . Сравнение кривых распределения углей *B* и *C* дает представление об изменениях, происшедших в грубопористой структуре при активации. При вычислении суммарного объема пор углей пористость угля *B* принята за 100%, соответственно чему площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс для этого угля, выражает графически суммарный объем пор.

Для проверки точности наших определений были произведены микроскопические исследования пор угля *B*. Срез угля в целлоидине рассматривался в проходящем свете. Было обнаружено, что максимальные размеры пор угля *B* равны 150 μ . Большинство пор однако оказалось по своим размерам лежащим в области 5—25 μ . Расчет кривой вытеснения для угля *B* показывает, что 70% объема пор падает на фракции пор с размерами от 3.5 до 24.2 μ . Таким образом мы имеем хорошее совпадение данных, полученных обоими путями.

Современные представления о природе активированных углей предполагают существование в них так называемых ультрапор, по своим размерам мало отличающихся от размеров молекул. Обычно считается, что ультрапоры имеют ту же структуру, что и грубые поры, т. е. пронизывают тело во всю длину его зерен. Полученные данные заставляют нас сделать иное заключение о структуре пористых сорбентов, а именно считать, что ультрапоры представляют собой трещины и неровности на внутренней поверхности грубых пор. С этой точки зрения активность сорбентов и катализаторов будет определяться в каждом случае оптимальными размерами грубых пор и их степенью шероховатости, т. е. развитостью трещин на поверхности грубых пор.

Было бы целесообразно поэтому характеризовать пористое тело с обеих точек зрения, т. е. ввести понятие кажущейся и истинной удельной поверхности сорбентов, а также коэффициенты для выражения грубой пористости и шероховатости.

Коллоидно-электрохимический институт.
Академия Наук СССР

Поступило
11 VI 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники (1935).
² F. Krzciel, Untersuchung u. Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, 71—111 (1931). ³ P. Kubelka, Koll.-ZS., 55, 129 (1931). ⁴ Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, 15 (1932). ⁵ Т. Сведберг, Коллоидная химия, 130 и далее (1930).
⁶ Sven Oden, Sedimentation Analysis and its Application; J. Alexander, Colloid Chemistry, 1, 861—909 (1926). ⁷ H. Gessner, Die Schlämmanalyse, 31 u. folg. (1931). ⁸ К. А. Путилов, К теории и практике седиментометрического анализа суспензий, Сб. под ред. П. А. Ребиндера, 60 (1933). ⁹ Н. А. Фигуровский, Зав. лаб., 6, 335 (1937); Ж. пр. химии, 10, 1142 (1937).