

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. ДЕРЯГИН, Р. ФРИДЛЯНД и В. КРЫЛОВА

**НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ПОРИСТЫХ ТЕЛ И ПОРОШКОВ**

Как было показано⁽¹⁾, кнудсеновский поток газа через пористое тело подчиняется уравнению:

$$Q = \frac{24}{13} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\delta^2}{S_0} \frac{1}{\sqrt{MRT}} \frac{dp}{dx}, \quad (1)$$

где Q обозначает число молей газа, протекающих через 1 см^2 пористой перегородки за 1 сек. при градиенте давления поперек перегородки, равном dp/dx ; S_0 — удельная поверхность в см^2 на 1 см^3 объема тела; δ — „пористость“, равная объему пор в единице объема тела; M — молекулярный вес газа; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Для того чтобы течение газа

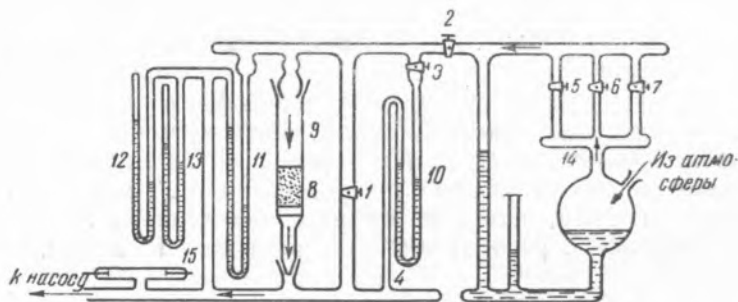


Рис. 1. Схема установки для определения удельной поверхности пористых тел и порошков

было кнудсеновским и подчинялось уравнению (1), необходимо, чтобы в порах перегородки соударения молекул друг с другом были крайне редки по сравнению с ударами о стенки пор, т. е. чтобы газ был разрежен настолько, что средняя длина пробега его молекул была бы велика по сравнению с максимальными поперечниками пор.

Для измерений на основе (1) S_0 была построена установка*, схематически изображенная на рис. 1.

Исследуемый порошкообразный образец δ набивается в цилиндрическую трубку 9 . С помощью форвакуумного насоса через образец протягивается воздух, объемная скорость течения которого измеряется реометром 14 . Перепад давления на образце замеряется манометром 11 .

* Впервые практическая применимость метода была проверена в дипломной работе Т. А. Слепян, выполненной в лаборатории поверхностных сил Института физической химии АН СССР и защищенной на кафедре коллоидной химии МГУ в 1945 г. Объектом измерений служили образцы картона.

метрами: масляным 10 и ртутным 11. Скорость протекания газа может быть в широких пределах изменяема с помощью микрокрана 2. Давление воздуха под образцом оценивалось по свечению в разрядной трубке 13 или по масляному манометру 14, а выше 10 мм Hg — по ртутному манометру 12. 1, 3, 4, 5, 6, 7 — двухходовые краны, 15 — разрядная трубка.

Для определения S_0 по формуле (1) реометром измеряется Q и перепад давления на образце $\Delta p = p_2 - p_1$, где p_2 — давление над образцом, а $p_1 < p_2$ — давление под образцом. Чтобы убедиться, что газ „достаточно разрежен“ для данного тела, перепад давления Δp

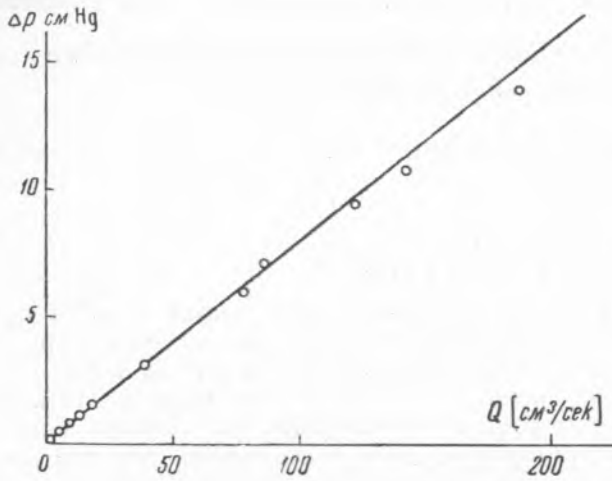


Рис. 2

определяется для различных значений Q при различных значениях p_1 и p_2 . В кнудсеновской области Q пропорционально $\Delta p = p_2 - p_1$ и не зависит от среднего давления $(p_1 + p_2) / 2$.

Δx измеряется непосредственно, а δ — или волюменометром, или вычисляется по объемному весу образца ρ' и удельному весу материала образца ρ : $\delta = 1 - \rho' / \rho$.

На рис. 2, по данным измерения для

оксида цинка, приводится кривая изменения Δp в зависимости от Q . Как видно из рисунка, прямолинейный участок кривой имеет здесь место только для малых Q , при которых $p_1 < 0,3$ мм Hg. Рассчитанная из прямолинейного участка по формуле (1) S_0 оказалась равной $0,65 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Отметим, что весь процесс определения S_0 (подготовка образца, измерение и расчет) занимает не более 1—2 час.

Таблица 1

Наименование образца	Удельная поверхность в $\text{м}^2/\text{г}$							
	Газовый метод при		Метод адсорбции азота	Метод адсорбции красок	По адсорбции пропилового спирта из водного раствора	По теплоте смачивания		Электронно-микроскопический метод
	атмосферном давлении	кнудсеновском режиме				водой	метиловым спиртом	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Порошок корунда	0,45	1,20	1,17	0,50	—	—	—	—
Оксид цинка	0,57	2,6	2,7	0,58	—	—	—	—
Сульфат бария	—	9,5	—	—	7,0	6,4	6,6	7,0
Тяжело-суглинистая подзолистая почва	0,41	0,94	3,9	—	—	—	—	—
Силикагель	4,2	14,2	56,0	69,5	—	—	—	—
Цемент	0,35	0,64	1,9	17,5	—	—	—	—

Описанным методом была измерена удельная поверхность ряда адсорбентов, из которых часть обладает развитой пористой поверхностью (почва, цемент, силикагель), а другая часть относится к непористым порошкам (тонкий порошок корунда, окись цинка, сернокислый барий). В табл. 1 приведены результаты наших измерений, наряду с величинами для удельной поверхности тех же порошков, полученными другими методами измерений.

При изложении теории метода (1) отмечалось, что по сопротивлению течению газов нельзя измерить всю поверхность адсорбента, включая поверхность „тупиков“ в зернах порошка, а лишь S_0 , определяющуюся зернами, образующими сквозные поры; поэтому S_0 , измеренная по методу адсорбции, для случая „пористых“ объектов будет превышать измеренную по сопротивлению течению газов.

В 4-м и 5-м столбцах табл. 1 приводятся результаты измерения удельной поверхности, произведенные по изотермам адсорбции азота при низких давлениях, при температуре жидкого воздуха и по изотермам адсорбции красок из растворов*.

Как и ожидалось, оба метода для „пористых“ образцов (силикагель, почва, цемент) дают для удельной поверхности значения, сильно превосходящие те, которые получены нами. Расхождения в результатах для удельной поверхности „непористых“ порошков (корунда и окиси цинка) при измерениях по методу сорбции азота и методу протекания разреженного газа невелики и лежат в пределах точности обоих методов измерения.

Для характеристики удельной поверхности строительных материалов (песок, цемент и пр.) широкое распространение нашел метод, основанный на измерении сопротивления течению газов при давлениях, близких к атмосферному. При этом для расчета S_0 пользуются полуэмпирической формулой Карман, Леа и Нурса ($2-4$). Во 2-м столбце табл. 1 для сравнения приводятся величины S_0 тех же порошков, полученные из измерений по этому методу в Институте цемента. Метод дает явно заниженные результаты, тем более заниженные, чем больше S_0 . Такая картина расхождений легко объясняется влиянием газокинетического скольжения газа по твердой стенке, роль которого относительно тем больше, чем уже поры.

Удобным методом для проверки методики в случае „непористых“ порошков является метод измерения смеси порошков различного гранулометрического состава. Порошки с различной S_0 смешиваются в определенном весовом соотношении и тем же методом, которым измерялась S_0 составляющих, определяется S_0 смеси.

Критерием правильности измерений является совпадение величины удельной поверхности смеси, полученной непосредственным измерением, с той, которая получается из расчета, исходя из весовых соотношений составляющих. Для проверки по методу смешения нами выбраны порошки корунда, характеризующиеся по времени осаждения взмученного порошка.

В табл. 2 приведены соответствующие данные, из которых видно, что совпадение рассчитанных величин с измеренными получается очень хорошим, в том числе при смешении порошков, дисперсность которых различается в 100 раз.

Метод смешения порошков был нами применен при определении удельной поверхности сульфата бария**. Удельная поверхность этого

* Измерения по методу сорбции красок производились в Государственном институте высоких давлений. Удельная поверхность силикагеля измерялась по сорбции судана из раствора хлористого углерода, а корунда и окиси цинка — по сорбции метиленовой сини из водного раствора.

** Необходимость прибегать в этом случае к методу смешения объясняется тем, что взятый в отдельности порошок сульфата бария подобной высокой дисперсности

порошка измерялась нами в смеси с тонким 240-минутным порошком кварца при весовых соотношениях сульфата бария и кварца 1:8. Полученная при этом удельная поверхность сульфата бария также приводится в табл. 1 в сравнении с величиной удельной поверхности, измеренной различными методами в лаборатории акад. М. М. Дубинина в Институте физической химии АН СССР.

Таблица 2

Состав порошка	Дисперсность по времени осаждения в мин.	Удельная поверхность в м ² /г 10 ³		
		измерено	вычисл.	адсорбция CH ₃ OH
Корунд	30	0,66	—	—
	240	1,16	—	—
	Смесь предыдущих (1:1)	0,91	0,91	—
	—	1,37	—	—
	—	2,38	—	—
Апатит	—	3,65	—	—
	—	6,54	—	—
	—	49,00	—	60,1
	Смесь равных вес. колич.	11,7	11,9	8,0
	—	45,5	—	45,0

В зависимости от цели использования пористого тела, в одном случае важно знать все подробности образца, включая и тупики, в других же случаях важна только „сквозная“ поверхность зерен без „тупиков“. Следует добавить, что ряд полуэмпирических формул связывает с сквозной поверхностью коэффициент фильтрации жидкости по закону Дарси (5).

Описанный здесь метод в настоящее время применяется для определения удельной поверхности почв, удобрений, саж и других порошков и дисперсных тел.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что разработанный нами метод дает результаты, совпадающие с результатами наиболее надежных современных методов определения удельной поверхности

пористых тел, выгодно отличаясь от них простотой и доступностью методики, быстротой измерений, не требующих, в частности, тренировки и очистки поверхности частиц, и легкостью расчетов. Одновременно метод для „непористых“ частиц весьма универсален и хорошо обоснован теоретически.

В заключение выражаем благодарность проф. Ф. Е. Коляеву за содействие в работе, Н. Н. Касаткину за измерения удельной поверхности, акад. М. М. Дубинину, А. В. Киселеву и В. В. Серпинскому за сообщение экспериментальных данных, Д. П. Добычину и Т. Р. Целлинской за измерения по методу адсорбции из растворов.

Физико-агрономический институт
Всесоюзной академии сельскохозяйственных наук
им. В. И. Ленина

Поступило
8 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В. Дерягин, ДАН, 53, 627 (1946). ² P. C. Carman, J. Soc. Chem. Ind., 57, 225 (1938). ³ P. M. Lea and V. Nurse, *ibid.*, 58, 277 (1939). ⁴ В. Ф. Журавлев и М. М. Сычев, ЖПХ, 20, 171 (1947). ⁵ См. напр. Л. С. Лейбензон, Движение природных жидкостей и газов в пористой среде, гл. 1, М., 1947.

весьма сильно агрегируется, в результате чего образуется значительное число довольно грубых пор, резко снижающих сопротивление фильтрации. Это снижение сопротивления фильтрации согласуется с развитой теорией (1), из которой следует, что при наличии, наряду с порами одного порядка величины, пор значительно более грубых распределение пробегов молекул по длинам значительно отклоняется от распределения типа Клаузиуса, что и объясняет понижение сопротивления. Эффект агрегации делается незаметным при равномерном смешении с достаточно большим количеством кварцевого порошка: Другой примененный метод состоял в получении плотного осадка сульфата бария путем его взмучивания и последующей седиментации в 0,01 N растворе оленовой кислоты в бензоле по рецептуре, любезно сообщенной нам Е. К. Венстрем. Оба метода дали совпадающие результаты.