

Н. М. КАМАКИН и А. В. КИСЕЛЕВ

ГИСТЕРЕЗИС ПРИ ВДАВЛИВАНИИ РТУТИ В ПОРИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 14 II 1952)

Среди различных методов исследования пористой структуры адсорбентов и катализаторов наибольшее распространение получил метод, основанный на изучении капиллярной конденсации паров. Однако в тех случаях, когда эффективный радиус пор превышает 100—150 Å, метод капиллярной конденсации встречает трудности. В этом случае метод вдавливания ртути в поры может дополнить адсорбционный, так как с его помощью возможно оценить размеры пор с эффективными радиусами от микронов до сотен или нескольких десятков ангстрем. Ранее нами сообщалось⁽¹⁾, что данные, полученные методом вдавливания ртути, находятся в удовлетворительном согласии с результатами адсорбционных и электронно-микроскопических измерений. При этом исследовалось только вдавливание ртути в пористое вещество при повышении давления в поромере (порозиметре). Интересно выяснить, как изменяется количество вдавленной ртути при понижении давления. Известно, что при этом зависимость объема вдавленной ртути от приложенного давления не воспроизводится⁽²⁾. Кривые понижения давления проходят выше кривых вдавливания. Однако исследование этого явления не было сделано, тогда как изучение гистерезиса может дать ценные сведения о структуре пористого вещества.

Для исследования были взяты два образца алюмосиликагелей, различающихся по характеру пористой структуры, что можно видеть из рис. 1, на котором показаны изотермы адсорбции и десорбции паров метилового спирта на этих образцах. Образец 1 имеет более размытый характер распределения пор по размерам, образец 2 имеет максимум на кривой распределения в области эффективных радиусов пор $r \cong 20 - 25$ Å. Оба образца имеют поры с эффективными радиусами, большими 100 Å.

Эти же образцы исследовались с помощью ртутного поромера (порозиметра) (см. рис. 2). При обработке результатов было принято: поверхностное натяжение ртути $\sigma = 480$ дин/см, краевой угол для ртути $\theta = 140^\circ$. Как видно из сопоставления кривых первого вдавливания ртути, вышеприведенная характеристика пористости образцов данными ртутного поромера подтверждается. Образцу 1, характеризующемуся более равномерным распределением пор по размерам, свойственен и более равномерный рост объема вдавленной ртути с ростом приложенного давления P вплоть до 1500 кг/см². Для образца 2 соответствующий рост имеет место лишь до давления 100—200 кг/см², а при дальнейшем повышении давления рост объема вдавливаемой ртути резко уменьшается. В обоих случаях объем вдавленной ртути при $P =$

$=1500 \text{ кг/см}^2$, т. е. объем пор, имеющих $r > 50 \text{ \AA}$, и объем пор того же размера, оцениваемый по адсорбционным измерениям (десорбционная ветвь), практически совпадают*. По данным ртутного поромера эти величины составляют 67 и 43% от всего объема пор, а по данным адсорбционных измерений они равны, соответственно, 63 и 46%.

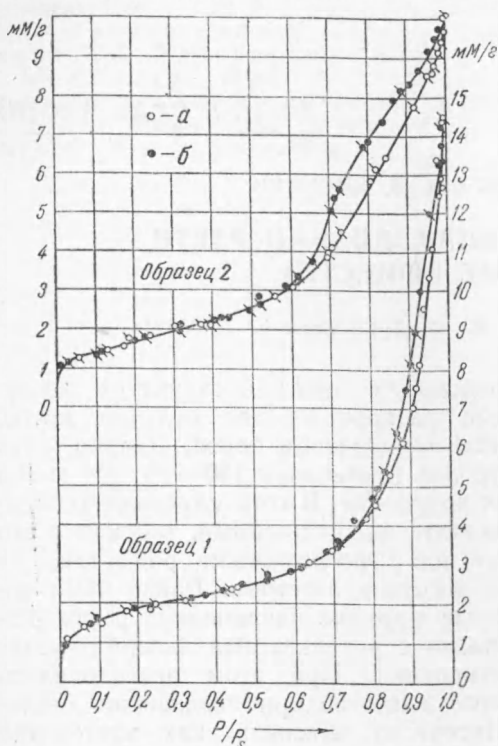


Рис. 1. Изотермы адсорбции (а) и десорбции (б) паров метилового спирта для двух образцов алюмосиликатов

не станет равным или большим также P_1 . По достижении такого давления заполнится суженная часть, после чего скачком заполнится и расширенная часть поры. Это состояние будет сохраняться, пока давление остается равным или большим P_1 . При понижении давления ртуть должна была бы выходить из расширенной части поры, но этому может препятствовать ее разрыв у имеющегося сужения с радиусом r_1 , для которого равновесным давлением является $P_1 > P_2$. Поэтому при понижении давления не вся ртуть выйдет из поры, некоторое количество останется в ее расширенной части. При одном и том же давлении количества ртути, заполняющей поры образца, будут различны, а именно, они будут меньше в прямом процессе, т. е. при вдавливании, и больше в обратном процессе — при понижении давления в поромере. Поэтому кривая разгрузки проходит выше кривой нагнетания. В зависимости от приложенного давления, числа пор такой формы, соотношения между r_1 и r_2 и объемами суженной и расширенной части количества ртути, остающейся в порах при разгрузке, будут изменяться. Этим можно объяснить различный вид петли гистерезиса для образцов 1 и 2.

Далее можно предположить, что область между кривыми первого и второго вдавливания обусловлена порами, имеющими относительно

При понижении давления в поромере наблюдается явление гистерезиса; около 25—50% всей вдавливной ртути оставалось в порах образцов. Далее в поромере вновь повышалось давление; кривая второго вдавливания ртути (рис. 2) не совпала с кривой первого вдавливания, хотя в обоих случаях кривая уменьшения давления воспроизводилась.

Причиной задержки ртути в порах и гистерезиса можно считать наличие пор, имеющих суженные входные отверстия (бутылкообразные). По уравнению $r = 2 \sigma \cos \theta / P$ заполнение поры с эффективным радиусом r_1 начинается при давлении P_1 или большем. Если сечение поры по длине одинаково, опорожнение ее начинается, как только давление в поромере станет меньше P_1 . В случае поры, имеющей радиус суженной части r_1 и расширенной r_2 , заполнение ртутью при повышении давления не сможет начаться до тех пор, пока давление в поромере

* Общий объем пор находился из величин кажущейся (1,00 и 0,93 г/см³) и истинной (2,39 г/см³) плотности и составлял 0,58 и 0,66 см³/г, соответственно.

большие сужения, чем область между кривой второго вдавливания и кривой разгрузки. Из рис. 2, образец 1, видно, что кривая первого вдавливания ртути воспроизводится лишь, начиная с давления 1000—1100 кг/см². Такому давлению соответствуют эффективные радиусы около 60—70 Å. При уменьшении давления кривые первого и второго вдавливания расходятся. Таким образом, часть ртути, проникающая в образец через сужения такого или близкого к такому или близкого к такому размера, при понижении давления остается в образце, что проявляется в необратимости кривых первого и второго вдавливания. В области между кривой второго вдавливания ртути и кривой разгрузки этого не наблюдается, т. е. здесь соотношение между r_1 и r_2 таково, что при понижении давления вся ртуть может выйти из образца. Это подтверждается изучением гистерезисной петли методом пересечений, подобно тому как это производилось некоторыми исследователями в отношении сорбционного гистерезиса (3).

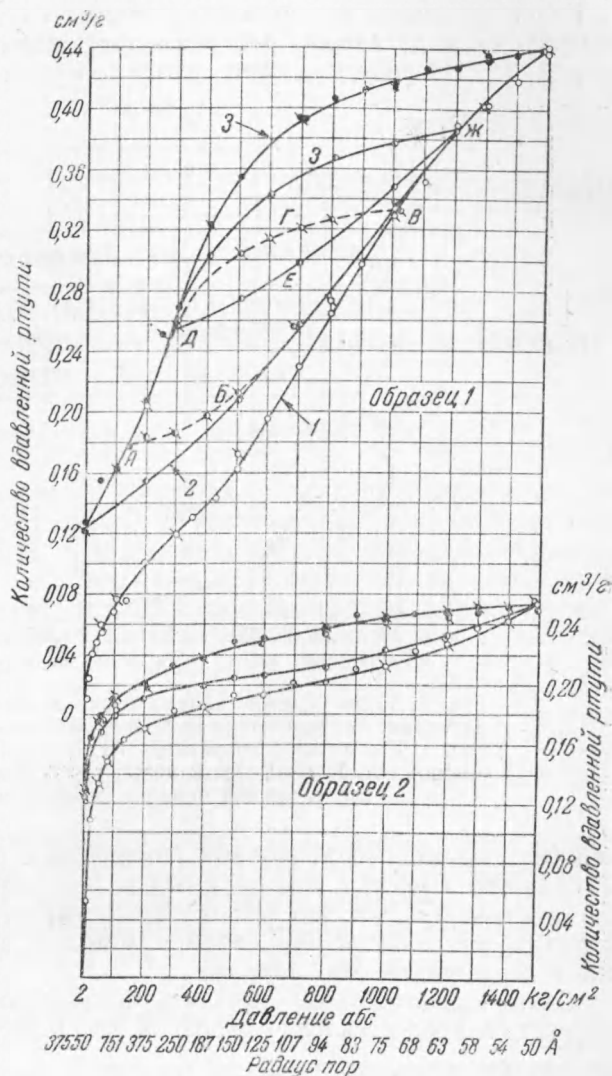


Рис. 2. Зависимость объема вдавленной ртути от приложенного давления для двух образцов алюмосиликагеля. 1 — первое вдавливание ртути; 2 — второе вдавливание; 3 — соответствует снижению давления

Если исходить из точки А (рис. 2, образец 1), лежащей на кривой разгрузки, и повышать давление, то увеличение объема вдавленной ртути происходит по линии АВВ, причем, начиная с давления 600 кг/см², эта линия совпадает с кривой второго вдавливания ртути. Если же, исходя из точки В, давление понижается, то соответствующая кривая разгрузки идет по линии ВГД и практически совпадает с начальной при давлении, близком к исходному. Аналогичная картина повторяется для другого исходного давления (кривая ДЕЖЗД).

Хотя объяснение причины гистерезиса формой пор хорошо согласуется с качественной стороны с результатами опытов, необходимо иметь в виду и другие факторы, которые также могут вызвать в той или иной мере подобное явление. Можно предположить наличие при высоких давлениях молекулярного проникновения ртути в толщу скелета образца, или же особого сопротивления, которое может испытывать ртуть

при движении по столь тонким капиллярам, вследствие чего время, необходимое для выхода ртути из пор до достижения равновесия, может превосходить принятое в настоящей работе.

Более детальное сопоставление данных ртутного поромера с адсорбционными в виде кривых распределения объема пор по размерам дано на рис. 3*. Из рисунка видно, что в широком интервале размеров пор

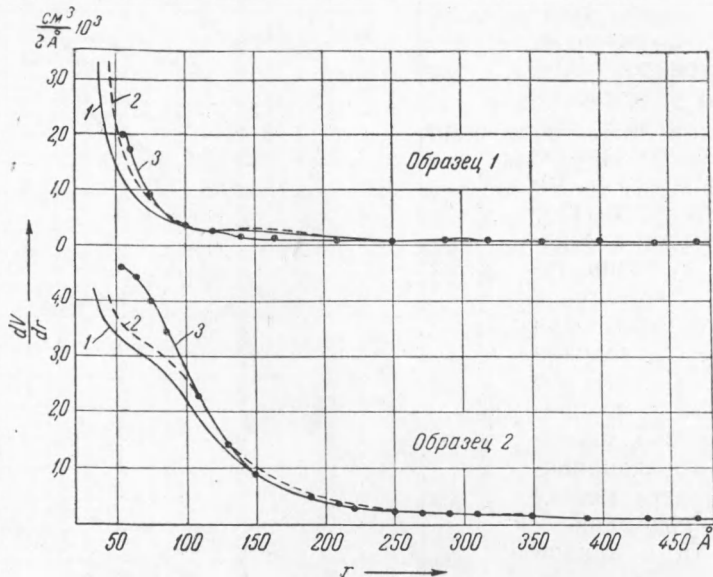


Рис. 3. Сопоставление кривых распределения объема пор по размерам. 1 — вычислены из десорбционных ветвей изотерм рис. 1; 2 — то же с поправкой на толщину адсорбционной пленки, образовавшегося к началу гистерезиса; 3 — вычислены из кривой первого вдавливания ртути

между данными адсорбционных измерений и ртутного поромера имеется сходство. Вместе с полученными ранее данными (1, 4) это позволяет сделать вывод о том, что исследование структуры пористых тел методом капиллярной конденсации паров и методом вдавливания ртути приводит к сходящимся результатам.

Считаем своим долгом выразить искреннюю благодарность И. И. Старостину за предоставление образцов для исследования.

Грозненский нефтяной
научно-исследовательский институт

Поступило
17 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, Н. М. Камакин, А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, ДАН, **76**, 855 (1951). ² H. L. Ritter and L. C. Drake, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 787 (1945). ³ K. S. Rao, Journ. Phys. Chem., **45**, 500 (1941). ⁴ G. Joynер, P. Vaartt and R. Skold, Journ. Am. Chem. Soc., **73**, 3155 (1951). ⁵ С. П. Жданов, ДАН, **61**, 853 (1948).

* При построении кривых распределения за исходные были приняты десорбционные ветви изотерм сорбции паров (5) и кривые первого вдавливания ртути.