

## Метод ртутной порометрии при исследовании пористых веществ

Пористые тела чрезвычайно широко распространены в природе и технике. Многие природные минералы, катализаторы и др. обладают пористой структурой. На слайде вы можете видеть некоторые природные минералы, которые обладают видимой пористостью. Надо отметить, что даже, если минерал внешне выглядит плотным, это не значит, что он не обладает пористостью.

Еще большей пористостью обладают многие продукты технологических процессов. Например, железорудный агломерат, бетоны, искусственные камни, кирпич и др. Если говорить, например, о фильтрах или катализаторах, то характеристики пористости являются главными показателями качества этих материалов.

Однако, надо отметить, что не все поры участвуют в процессах массопереноса или теплообмена, поэтому важно знать не только значение общей пористости, но и дополнительные характеристики. В качестве примера, можно привести противоречие, которое было обнаружено при исследовании восстановимости железорудных агломератов. Восстановимость агломератов является важнейшим этапом доменного процесса, т.к. определяет его ход в целом. Был обнаружен интересный факт.

Агломераты с большей пористостью иногда восстанавливались хуже, чем агломераты с меньшей пористостью. Оказалось, что при восстановлении важна величина не общей открытой пористости, а величина пор, доступных для газа-восстановителя. Иными словами, агломерат может иметь пористость 30%, но при этом его поры будут менее доступны для восстановителя, чем агломерат с пористостью 25%.

В настоящее время тело считают пористым, если в нем помимо фазы твердого вещества имеется система пустот. Это понятие при всей своей наглядности весьма условно, т.к. теряет смысл, когда размер пустот соизмерим с размером молекул.

В более широком смысле, к пористым материалам причисляют материалы не столько по своим геометрическим свойствам, сколько по способности поглощать и удерживать значительные количества какого-либо вещества.

Еще более условными, чем понятие пористость, являются понятия отдельной поры, размера поры. Это связано с тем, что в реальных пористых телах, образованных полидисперсными материалами, поровое пространство представлено в виде сложной, ветвящейся системы пор, пересекающих друг друга в случайных направлениях. Поэтому все попытки выделить среднюю отдельную пору с универсальным характерным размером бесполезны. На практике под размером поры понимают либо радиус входного отверстия (для капиллярной модели), размер «горла» - место соединения двух соседних пор.

Все поры в материалах разделяют на три вида: открытые (пористость  $P_0$ ), закрытые ( $P_3$ ) и тупиковые ( $P_T$ ). Общая пористость складывается из этих трех величин.

По определению, открытые поры сообщаются с поверхностями пористого тела и участвуют в фильтрации газа или жидкости при наличии градиента концентраций.

Закрытые поры не сообщаются с поверхностью и не могут принимать участия в массообменных процессах.

Тупиковые поры выходят на поверхность тела только одним концом, при фильтрации частично заполняются газом или жидкостью, но не влияют на проницаемость материала в целом. Как отмечается, доля тупиковой и закрытой пористости при  $P_{\Sigma} \geq 18\%$  составляет около 2-5%, при  $P_{\Sigma} < 18\%$  эта доля возрастает, при  $P_{\Sigma} = 7-8\%$  открытая пористость почти полностью исчезает.

В настоящее время известно более 60 методов измерения пористых тел, которые различаются областью применимости, информативностью и точностью. Все методы измерения пористости можно разделить по принципу воздействия на пористое тело: пикнометрические, жидкостно-порометрические, адсорбционно-структурные, оптические, калориметрические и др.

Одним из основных методов, используемых в настоящее время для исследования пористой структуры материалов, является ртутная порометрия; с помощью этого метода можно определить размер и количество пор, абсолютную плотность материалов, удельную поверхность и распределение пор по размерам. Кроме того, зная форму петли гистерезиса, можно качественно судить о форме пор.

В 1921 г. Уошберном предложено уравнение, описывающее зависимость между радиусом капилляра и давлением, при котором полный капилляр заполняется ртутью

$$r = -\frac{2\sigma\cos\theta}{p},$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение ртути;

$\theta$  – угол смачивания ртутью;

$P$  – гидравлическое давление.

Риттер и Дрейк применили концепцию Уошберна для исследования пористой структуры, приравняв величину объема ртути, вдавленной поры, к объему пор. Экспериментально, метод ртутной порометрии сводится к определению объема вдавленной ртути в зависимости от давления.

Если пора является круглой в сечении, то сила поверхностного натяжения ртути действует по периметру сечения и равна

$$\sigma = 2\pi r\sigma_{нд}.$$

Сила, стремящаяся выдавить жидкость из поры, перпендикулярна плоскости контакта и может быть записана как

Сила сопротивления, т.е. сила, возникающая в результате внешнего давления, равна

$$F_c = \pi r^2 P$$

При равновесии действующих сил можно записать:

$$\text{или} \quad -2\pi r \sigma \cos\theta = \pi r^2 P \quad \text{или} \quad P r = -2\sigma \cos\theta$$

В литературе имеются различные данные о величине угла смачивания ртути: от  $112^\circ$  до  $142^\circ$ . Надо отметить, что на величину угла смачивания, так же, как и на величину поверхностного натяжения, большое влияние оказывает чистота ртути. Причем наличие растворенных примесей имеет большее значение, чем механические примеси. Ошибка, вносимая в величину радиусов пор отклонениями значений угла смачивания, составляет около 3% (при  $\theta = 130^\circ$ ).

В результате проведенного измерения получается кривая распределения объема пор по радиусам. Для количественной оценки можно пользоваться другой обработкой:

Объем пор, радиус которых меняется в пределах  $r$  и  $r + dr$  при  $dV$  может быть записан

$$dV = D(r) dr,$$

где  $D(r)$  – функция (объемная) распределения пор по радиусам.

Дифференцируя (2.24) при постоянных  $\sigma$  и  $\theta$ , получаем

$$P dr + r dP = 0.$$

В результате имеем

$$dV = -D(r) \frac{r}{P} dP$$

Фактически, измеренный объем – это объем всех пор, имеющих радиус больше, чем  $r$ . Общий объем пор  $V_t$ , таким образом, уменьшается за счет объема пор  $V$ , имеющих радиус больше, чем  $r$ .

Т.е. это уравнение можно записать

$$D(r) = \frac{P}{r} \frac{d(V_t - V)}{dP}.$$

Иногда требуется знать средний радиус пор в образце. Эту величину можно определить

$$r_{cp} = 2 \frac{V_t}{S}$$

где  $S$  – удельная внутренняя поверхность пор образца,  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Плотность образца при любом давлении, или, иными словами, с порами любого данного радиуса и больше рассчитывается из соотношения

$$\rho_s = \frac{W_s}{V_c - \left[ \frac{(W_t - W_s - W_c)}{\rho} + V_p \right]}$$

где  $W_s$  – вес образца;

$V_c$  – объем ячейки;

$W_t$  – вес ячейки, ртути и образца;

$W_c$  – вес ячейки;

$V_p$  – объем ртути, попавшей в поры данного радиуса;

$\rho$  – плотность ртути.

Данные опыта могут быть использованы для расчета удельной поверхности пор. При угле смачивания  $130^\circ$  и  $t=250^\circ\text{C}$  можно записать

$$S = 0,0225 \int_0^{+V_{max}} P dV. \quad (2.34)$$

При использовании метода ртутной порометрии весьма важным является установление степени устойчивости пористой структуры исследуемого материала при воздействии на него высокого давления. Поэтому при исследовании каждого нового материала необходимо учитывать изменения в структуре, которые могут иметь место. Необратимые изменения скелета пористого тела легко устанавливаются путем повторного определения порогамм тех же образцов.

#### *Источники ошибок в ртутной порометрии*

Высокая чувствительность измерительных систем современных поромеров гарантирует высокую точность в измерении объема вдавленной в поры твердых тел ртути при повышении давления на заданную величину.

Основные погрешности метода ртутной порометрии обусловлены погрешностями в подготовке эксперимента, его проведении и обработке экспериментальных данных. Ряд существенных моментов при выполнении этих этапов исследования упускается экспериментаторами и недостаточно освещен в литературе. Так, в опубликованной научной литературе часто не учитываются поправки на сжатие системы дилатометр – образец – ртуть и произвольно используются значения констант, входящих в расчетное уравнение, при вычислении геометрических параметров пористой структуры твердых тел.

Возможные погрешности при проведении исследований методом ртутной порометрии, а также пути их устранения рассматриваются ниже.

#### 1. Контактный угол смачивания и поверхностные натяжение.

В соответствии с расчетным уравнением радиусы пор связаны прямой зависимостью с поверхностными натяжением ртути  $\sigma$  и косинусом угла смачивания  $\theta$  поверхности исследуемого твердого тела  $\cos \theta$ .

Чаще всего для угла смачивания применяют значение  $140^\circ$ . Эта величина была получена для ряда материалов Лоуэллом и Шилдсом при применении нового типа ртутного контактного угломера, измеряющего угол в условиях,

приближенных к условиям работы на ртутном поромере. По этому методу ртуть вдавливали в отверстия известного диаметра, просверленные в образце.

Экспериментально установленным фактом является зависимость контактного угла от топографии поверхности твердого тела. Ряд исследователей отмечают увеличение контактного угла на неровных поверхностях.

Неодинаковая степень очистки ртути, видимо, является также причиной колебаний значений поверхностного натяжения ртути, приводящихся в литературе: разброс значений  $\sigma$  составляет 466-485 мН/м.

В большинстве работ для расчетов принимается поверхностное натяжение 480 мН/м. Если принять эту величину за истинную, то погрешность, вносимая неправильном выбором значения  $\sigma$ , может достигать 4 %.

Прямым выводом из изложенного выше является необходимость тщательной очистки используемой в измерениях ртути.

Однако нельзя не отметить, что не все исследователи учитывают это требование и ограничиваются лишь отфильтровыванием механических примесей и промывкой ртути, игнорируя обязательную завершающую стадию очистки-перегонку.

2. *Размерные факторы.* Расчет объемов пор по данным ртутной порометрии производится на основе экспериментальных значений, полученных для объема вдавленной в поры ртути. Однако при определении изменения уровня ртути в капилляре дилатометра фиксируемое значение этого объема отражает и другие процессы, являющиеся следствием воздействия давления, а именно: сжатие ртути, заполняющей дилатометр, сжатие материала дилатометра (обычно стекла), сжатие скелета образца и образца с заполненными ртутью порами.

Сжимаемость ртути и дилатометра может быть определена экспериментально из холостого опыта. Дилатометр, заполненный ртутью, но не содержащий навески исследуемого образца, подвергается воздействию нарастающего давления в условиях точно воспроизводящих условия рабочего опыта с образцом. Измеренное при этом изменение объема ртути в капилляре дилатометра относят ко всему объему ртути и таким образом получают поправочный коэффициент на ее сжатие. Поправка на сжимаемость ртути учитывается только до давления 1 МПа. Остается невыясненной поправка на сжатие скелета образца и образца с заполненными ртутью порами.

Сжимаемость пористого образца от степени заполнения его пор ртутью и изменяется по мере увеличения давления его пор ртутью и изменяется по мере увеличения давления в ходе опыта. Практически не имеется возможности регистрировать сжимаемость твердого материала, близкого по природе к испытываемому образцу и воспроизводящего его форму. Величину сжатия в опыте определяют, сравнивая результаты, полученные в холостом опыте и в опыте с непористым образцом.

В случае неэластичных материалов эти величины настолько малы, что ими чаще всего пренебрегают. Так, металлы и керамика при давлении 390 мПа сжимаются только на 0,001 – 0,005 см<sup>3</sup>.

Искажением объема пор из-за неравномерного вхождения ртути в образец в практике ртутной порометрии обычно пренебрегают.

*3. Устойчивость структуры пористых тел к давлению.* При оценке применимости метода ртутной порометрии для исследования структуры твердых пористых тел принципиально важным вопросом является устойчивость их структуры к воздействию высоких давлений.

Необратимые изменения в структуре легко поддаются определению порограмм после удаления ртути в вакууме при нагревании или определения адсорбции по парам каких-либо веществ до и после ртутно-порометрических измерений. Однако обратимые изменения учесть весьма трудно. В этом случае вторичные опыты с образцом после воздействия давлений могут дать результаты, не отличающиеся от результатов на исходных образцах. Такие изменения, наряду с необратимыми разрушениями, могут быть замечены при сравнении значений суммарного объема пор, полученных пикнометрическим и ртутно-порометрическим методами. Разница в этих значениях свидетельствует о наличии при высоких давлениях существенных изменений в структуре. Эти изменения могут быть необратимыми и приводить к образованию нового объема мезо- и макропор в результате, например, разрушения стенок пор, но могут быть и обратимыми из-за упругого сжатия стенок пор, что приведет к завышенным значениям объемов пор.

Таким образом, следует иметь в виду, что метод вдавливания ртути вполне применим для твердых тел с жестким скелетом и открытым объемом пор, доступных для ртути (например, для всей группы адсорбентов типа активных углей).

Для твердых тел, которые показывают разрушение в предварительном опыте, устанавливают «критическое давление», при котором начинается этот процесс, и считают его максимально допустимым давлением при ртутно-порометрических измерениях конкретного исследуемого образца. В случае сжатия образца при вдавливании ртути требуется введение соответствующей поправки в показания счетчиков, регистрирующих объем вдавленной ртути.

*4. Неполное удаление воздуха перед опытом.* Источником ошибок при порометрических измерениях может оказаться воздух, не удаленный предварительно вакуумированием. Контрольный опыт, проведенный в рабочих условиях, но без навески, показал, что недостаточная эвакуация воздуха из дилатометра перед его заполнением ртутью приводит к некоторому повышению уровня ртути в измерительном капилляре. Это, очевидно, является следствием противодействия, оказываемого сжатым воздухом.

В присутствии навески твердого пористого тела воздушный пузырь, оставшийся во внутреннем объеме дилатометра, в условиях возрастающего давления вдавливается ртутью в поры образца. Запертый в порах воздух сжимается в их объеме, также оказывая на ртуть соответствующее противодействие. Этот процесс неизбежно приводит к большим или меньшим ошибкам в оценке объема вдавленной в поры ртути.

Для выяснения влияния степени предварительной эвакуации воздуха было выполнено специальное исследование, в результате которого было

показано, что необходимая степень эвакуации зависит от характера пористой структуры исследуемого твердого тела. В случае опытов с образцами активных углей, обладающих развитой микропористой структурой, при навеске 4 – 5 г вплоть до давлений 196 МПа можно ограничиваться вакуумированием до остаточного давления 1,33 Па. Однако в случае углей с малым объемом микропор в единице объема твердого тела необходимо увеличение степени эвакуации до 0,1-0,001 Па.

Необходимость сведения к минимуму ошибки в определении объема ртути, связанной с наличием в системе остаточного воздуха, диктует и выбор навески исследуемого образца. Объем образца, взятого для исследования, должен определяться объемом его пор, константой дилатометра и разрешающей способностью порометра. При соблюдении всех этих условий следует стремиться к обеспечению минимального соотношения где – свободный объем минимального пространства дилатометра; объем пор образца.

*5. Дисперсность образца.* При порометрических измерениях ртуть не только входит в поры, но и заполняет объем порозности, т.е. промежутки между частицами, что искажает результаты, необходимые для заполнения всего объема порозности ртутью, зависит от дисперсности твердого тела и распределения его частиц по размерам.

*6. Скорость повышения давления.* Повышение давления в процессе вдавливания чаще всего производится ступенчато, с выдержкой во времени и фиксацией объема вдавленной ртути на каждой ступени. Вместе с тем в некоторых промышленных автоматических аппаратах принят непрерывный метод подъема давления в соответствии с непрерывным детектированием. Продолжительность опыта в первом случае зависит от скорости роста давления между ступенями и продолжительности выдержки на каждой ступени, во втором – от скорости подъема давления, постоянной в течение опыта. В том и другом случае должно быть обеспечено время, достаточное для полного проникновения ртути в поры каждого размера. При одинаковой общей продолжительности опыта методы дают близкие результаты, однако увеличение скорости повышения давления при непрерывном способе может привести к значительным ошибкам.

Следует иметь в виду также, что повышение давления сопровождается подъемом температуры (эффект сжатия) и может привести к значительным температурным изменениям, которые могут явиться причиной искажения показаний приборов. Поэтому скорость повышения давления для данной порометрической установки следует определять на основе экспериментальных данных, полученных из серии опытов.

Для получения качественных контрольных сведений о пористой структуре твердого тела можно допускать ускоренное проведение опытов, однако для исследовательских целей в случае новых образцов твердых тел необходимо проводить опыты при медленном повышении давления. В литературе опубликованы сведения о сходимости результатов, полученных

«ускоренным» ртутным методом и другими методами, но только для пористых тел, не содержащих пор диаметром менее 15 нм.

Современные ртутные порозиметры системы PASCAL (PASCAL 140/240/440) – это автоматические приборы для подготовки образцов к порозиметрическому анализу и измерения его пористости в диапазоне ультрамакро- и нанопор.

PASCAL является торговой маркой Therm Fisher Scientific Inc. Объем пор измеряется посредством емкостной системы. Для обработки данных используется специальное программное обеспечение. Порозиметры системы PASCAL автоматически выполняют и управляют следующими задачами:

- Создание и применение мягкого вакуума
- Регулируемое заполнение дилатометра ртутью до уровня, определенного пользователем
- Регулируемое повышение давления и его измерение в соответствии с возрастающей функцией от 0,1 кПа до 400 МПа в зависимости от системы 140/240/440 и снижение его до 0,1 кПа.
- Определение изменения объема ртути, проникшей в образец, и измерение давления проникновения
- Отображение на дисплее давления и изменения объема
- Сохранение получаемых данных во внутренней памяти прибора
- Передача показаний давлений и объемов на компьютер через последовательный порт RS 232.

Новый метод сбора экспериментальных данных, именуемых PASCAL, происходит от английского названия «Метод повышения давления с автоматическим плавным регулированием скорости».

Данная схема повышения давления представляет собой используемый в прошлом метод ступенчатого графика. Ступенчатое повышение давления осуществляется в соответствии с автоматической обработкой экспериментальных точек, когда проникновение ртути происходит при устанавливаемом равновесном времени.

Явление вдавливания ртути в поры твердых материалов следует кинетической закономерности, которая, в свою очередь, является функцией природы пор и размеров самого твердого материала. Это означает, что скорость проникновения, и, следовательно, достижения равновесия, может различаться от образца к образцу, и, поэтому прибор должен автоматически регулировать сбор данных эксперимента. Ступенчатая система – это одна из наилучших интерпретаций, удовлетворяющая аналитическим нуждам, но она неудобна из-за длительности проведения такого анализа.

Система PASCAL была разработана с целью проведения быстрых анализов за счет исключения «мертвого» времени при сборе данных с помощью автоматического считывания показаний давления и объема относительно времени проникновения ртути в образец.

Система PASCAL имеет четкий график максимальной скорости проникновения, оптимизированный на основе двух параметров: текущего давления и скорости, заданной оператором.

Наличие различных максимальных скоростей, как функции текущего давления, необходимо, так как низкое значение отношения радиуса пор к равновесному давлению обратно зависимо, т.е. если давление низкое, маленькие изменения давления влекут за собой значительные изменения радиусов, наоборот, при высоких давлениях, даже значительное изменение давления влекут за собой минимальное изменение радиусов пор.

В любом случае, надежность распределения пор по размерам, определенных данным способом, напрямую зависит от скорости проникновения ртути.

Таким образом, порозиметры серии PASCAL автоматически рассчитывают максимальную скорость в каждом конкретном случае. Для каждого диапазона давлений и для каждого значения скорости, максимальная скорость достигается не моментально, а в соответствии с методом «плавный запуск». Это означает, что в пределах каждого диапазона, порозиметр начинает медленно поднимать давление, затем постепенно ускоряется, пока максимальная скорость, разрешенная методом, не будет достигнута.

Как только порозиметр фиксирует проникновение ртути, скорость немедленно снижается, до тех пор, пока проникновение не завершится, затем ускоряется снова, в соответствии с описанной выше технологией.

Скорость повышения давления, как функция проникновения, позволяет получать экспериментальные точки, связывающие объем с давлением в реальном времени, тем самым сокращая мертвое время, возникающее при использовании других методов повышения давления. Поэтому система PASCAL позволяет проводить измерения очень быстро (примерно на 30 % быстрее, чем другие методы), с очень хорошей воспроизводимостью и надежностью результатов.