

УДК 54.03, 54.06

## ДО ПИТАННЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРИСТОСТІ

Корчуганова О.М., Потапенко Е.В.

## TO THE PROBLEM OF POROSITIES DETERMINING

Korchuganova O., Potapenko E.

*В статті розглянуто метод вимірювання пористості з метою визначення поверхні, яка доступна для розчинника. Метод засновано на пікнометричному визначенні щільності твердого матеріалу. Для визначення об'єму пор використовуються однакові за дисперсним складом поруватий та щільний матеріали. Означений метод дозволить вимірювати об'єм пор та їх поверхню, що буде корисним для розрахунку швидкості розчинення твердих пористих матеріалів.*

**Ключові слова:** Пористість, розмір пор, поверхня пор, розчинення

**Вступ.** Пористі тіла широко поширені в природі і техніці (мінерали, деревина адсорбенти, каталізатори, будівельні матеріали, пігменти і т.п.). Відомо більше 60 методів дослідження пористої структури твердих тіл, що відрізняються інформативністю, межами застосовності і чутливістю [1]: пікнометричні, ртутно-порометричні, адсорбційно-структурні, мікроскопічні, колориметричні та ін. Численність і різноманітність методів дослідження пористої структури пов'язані як з різновидами існуючих пористих структур, так і з різноманітними дослідницькими завданнями різних галузей науки і техніки.

**Постановка проблеми.**

Пористість також може представляти інтерес при визначенні поверхні пористого твердого тіла (твердої сировини, в якій є пори), доступної для розчинення, що дозволить отримати більш точні моделі розчинення твердої сировини. Аналогічні завдання вирішуються в гідрохімії при визначенні складу підземних вод [3], і при формуванні пористої структури напівпровідникових матеріалів [4].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У хімічній технології пористість найчастіше визначають як якісну характеристику каталізаторів і сорбентів. Методи визначення об'єму пор каталізаторів і сорбентів зазвичай пов'язані з використанням специфічного і досить дорогого обладнання - ртутних поромірів або адсорбтомірів [2], за допомогою яких визначають не тільки загальний об'єм, а й розподіл

пор за розмірами, з визначенням об'єму мікро-, мезо- і макропор. Обладнання для таких досліджень зазвичай дороге й складне в обслуговуванні.

Пікнометричні методи визначення пористості є найбільш простими і доступними в порівнянні з іншими, але при визначенні істинної щільності матеріалу можуть виникнути певні складнощі. Для частинок монолітного матеріалу справжня й уявна щільності рівні між собою, оскільки пори в такому матеріалі відсутні. Пікнометричне визначення щільності дисперсного матеріалу техногенного походження зводиться до визначення уявної щільності, тому що зазвичай ці тверді матеріали утворюються в результаті процесів випалу, сушки, гранулювання і містять закриті пори, видалити газ з яких проблематично.

Шару твердих частинок моно- або полідисперсного складу завжди властива порозність – частка порожнеч, зосереджених між частинками. Методи визначення порозності відомі і досить широко висвітлені в науково-технічній літературі [5]. Розраховують порозність, використовуючи значення насипної і уявної щільності шару частинок, що визначаються пікнометричним способом [6]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_n}{\rho_k} \quad (1)$$

де  $\rho_n$  - насипна щільність досліджуваного матеріалу;

$\rho_k$  - уявна щільність частинок твердого матеріалу.

Використовуючи дані про уявну та істинну щільність можна визначити сумарний об'єм пор [1].

$$V_\Sigma = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_m} \quad (2)$$

$\rho_m$  - істинна щільність твердих частинок.

Тобто, по суті справи, величина порозності, розрахована за результатами пікнометричних визначень щільності (1) включає ще й об'єм пор, заповне-

них пікнометричною рідиною. На жаль, для багатьох матеріалів змішаного хімічного складу визначення істинної щільності утруднено.

**Результати досліджень.** Розглянемо результати пікнометричного визначення щільності монолітного матеріалу і пористого твердого матеріалу однакової дисперсності. Як монолітний матеріал використовувалося алюмо-боро-силікатне скло (ТУУ6-00209775.076-2001р), в якості пористого матеріалу – відпрацьований залізо-хромовий катализатор конверсії оксиду вуглецю. Дисперсність частинок визначалася за даними ситового аналізу. Дисперсний склад зразків, взятих для пікнометричних визначень щільності, представлений в таблиці 1.

В результаті визначень були отримані наступні значення насипної і уявної щільності дисперсних матеріалів (табл. 2).

Як пікнометрична рідина використовувався етиловий спирт (хч), визначення щільності проводилися в пікнометрові об'ємом 25 мл, при температурі 18°C, яка підтримувалася з точністю до ± 1 ° за допомогою водяного термостату.

Визначення проводилося паралельно на 2-х навážках, розбіжність між результатами визначень не перевищувала 3%.

Різниця щільності різних за крупністю фракцій одного й того ж матеріалу, зазначалося і раніше [6]. Пов'язано це як з особливостями будови, кристалічної структури та текстури дисперсних матеріалів,

так і зі способами приготування зразків ( $\Delta\rho_k \leq 0,5 \text{ г / мл}$ ).

Однак, як для дрібнодисперсних зразків, так і для зразків більшого дисперсного складу для пористого матеріалу величина порозності, розрахованої за формулою (1) виявилася вищою. Припустивши, що додатковий вільний обсяг зосереджений в порах твердого матеріалу, по різниці порозності розрахуємо сумарний об'єм пор:

$$V_{\Sigma} = \varepsilon_k - \varepsilon_c, \tag{3}$$

де  $\varepsilon_k$  - порозність твердого пористого матеріалу;  $\varepsilon_c$  - порозність монолітного матеріалу.

Обчислені таким чином обсяги пор, заповнених пікнометричною рідиною відповідно складуть для зразка 1к - 11,1% (0,08 мл / г), для зразка 2к - 2,11% (0,02 мл/г). Зменшення об'єму пор в дрібнодисперсному матеріалі свідчить про руйнування пор в ході подрібнення.

Було проведено порівняння з результатами фізико-хімічних досліджень пористої структури зразка 1к, виконаними на аналізаторі площі поверхні і розміру пор SA-3100 Plus. Об'єм та розподіл пор за розмірами розраховувалися за ізотермою адсорбції-десорбції при відносному тиску 0,9907, що дозволяє визначити об'єм пор з діаметром меншим або рівним 200 нм. Результати досліджень представлені в таблиці 3.

Таблиця 1

Дисперсний склад зразків

| Зразки 1к, 1с                 |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
|-------------------------------|------|-------|-------|--------|--------|------|-------|--------|--------|-------|
| Номер сита відповідно до [7]  |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
| 1,6                           | 1    | 0,63  | 0,4   | 0,315  | 0,2    | 0,16 | 0,1   | 0,063  | 0,05   | 0,025 |
| Залишок на ситі, %            |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
| 0,49                          | 1,34 | 50,18 | 39,49 | 2,07   | 1,94   | 1,22 | 0,73  | 1,22   | 0,49   | 0,85  |
| Середній діаметр частинок, мм |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
| 2,05                          | 1,3  | 0,815 | 0,515 | 0,3575 | 0,2575 | 0,18 | 0,13  | 0,5315 | 0,0565 | 0,025 |
| Вміст частинок, %             |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
| 0,49                          | 1,34 | 50,18 | 39,49 | 2,07   | 1,94   | 1,22 | 0,73  | 1,22   | 0,49   | 0,85  |
| Зразки 2к, 2с                 |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
| Номер сита відповідно до [7]  |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
| 1,6                           | 1    | 0,63  | 0,4   | 0,315  | 0,2    | 0,16 | 0,1   | 0,063  | 0,05   | 0,025 |
| Залишок на ситі, %            |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
| -                             | -    | -     | 0,22  | 0,53   | 15,19  | 2,26 | 30,32 | 21,27  | 9,15   | 21,06 |
| Середній діаметр частинок, мм |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
| 2,05                          | 1,3  | 0,815 | 0,515 | 0,3575 | 0,2575 | 0,18 | 0,13  | 0,5315 | 0,0565 | 0,025 |
| Вміст частинок, %             |      |       |       |        |        |      |       |        |        |       |
| -                             | -    | -     | 0,22  | 0,53   | 15,19  | 2,26 | 30,32 | 21,27  | 9,15   | 21,06 |

Таблиця 2

Результати пікнометричних визначень щільності дисперсних матеріалів

| Матеріал                    | Номер зразку | $\rho_n, \text{г/мл}$ | $\rho_k, \text{г/мл}$ | $\varepsilon$ |
|-----------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| Скло                        | 1с           | 1,5                   | 2,06                  | 0,27          |
|                             | 2с           | 1,47                  | 2,39                  | 0,38          |
| Залізо-хромовий катализатор | 1к           | 1,35                  | 2,19                  | 0,38          |
|                             | 2к           | 1,11                  | 1,87                  | 0,40          |

Таблиця 3

## Результати досліджень пор на SA-3100 Plus

| Діаметр пор, нм | Сумарний об'єм пор, мл/г |
|-----------------|--------------------------|
| 190,68 – 173,58 | 0,00025                  |
| 190,68 – 159,33 | 0,0005                   |
| 190,68 – 136,94 | 0,0101                   |
| 190,68 – 120,13 | 0,00151                  |
| 190,68 – 96,57  | 0,00254                  |
| 190,68 – 77,7   | 0,00681                  |
| 190,68 – 65,1   | 0,0131                   |
| 190,68 – 56,08  | 0,02078                  |
| 190,68 – 49,29  | 0,03571                  |
| 190,68 – 39,77  | 0,05499                  |
| 190,68 – 33,38  | 0,06943                  |
| 190,68 – 28,8   | <b>0,07935</b>           |
| <28,8           | 0,022                    |

**Висновок.** Таким чином, визначення пористості запропонованим методом [8], заснованим на різниці об'ємів рідини, що поглинаються однаковими шарами порошкоподібних пористого і монолітного матеріалів, дозволяє визначити об'єм пор діаметром > 28 нм. Запропонована методика може використовуватися для визначення об'єму пор і інших твердих пористих порошкоподібних матеріалів. Розмір пор, доступних для розчинника залежить від фактора форми пор, розміру сольватованих іонів розчинника, фізико-хімічних властивостей розчинника, температури, тиску і т.д. Тому, з метою визначення об'єму пор твердого матеріалу, доступних для розчинника рекомендується враховувати всі ці фактори.

## Література

1. Черемской П. Г. Методы исследования пористости твердых тел / П. Г. Черемской. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.
2. Zhu L. Influence of distributed pore size and porosity on MTO catalyst particle performance: Modeling and simulation / L. Zhu, W. Ma, Z. Luo. // Chemical Engineering Research and Design. – 2018. – №137. – С. 141 – 153.
3. Храмченков В. Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред / В. Г. Храмченков. – Казань: Изд-во КМО, 2003. – 178 с.
4. A robust NMR method to measure porosity of low porosity rocks / W. Yan, J. Sun, Y. Sun, N. Golsanami. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – № 269. – С. 113–117.
5. Аэров М. Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы / М. Э. Аэров, О. М. Тодес, Д. А. Наринский. – Ленинград: Химия, 1979. – 176 с.
6. Коузов П. А. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей. / П. А. Коузов, Л. Я. Скрыбина. – Ленинград: Химия, 1983. – 143 с.
7. Межгосударственный стандарт. Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия. ГОСТ 6613-86 – Москва: Стандартинформ, 1986. – 11 с.

## References

1. Cheremskoi P. H. Metody yssledovaniya porystosti tverdykh tel / P. H. Cheremskoi. – Moskva: Enerhoatomyzdat, 1985. – 112 s.
2. Zhu L. Influence of distributed pore size and porosity on MTO catalyst particle performance: Modeling and simulation / L. Zhu, W. Ma, Z. Luo. // Chemical Engineering Research and Design. – 2018. – №137. – С. 141 – 153.
3. Khramchenkov V. H. Elementy fizyko-khymycheskoi mekhaniky pryrodnykh porystykh sred / V. H. Khramchenkov. – Kazan: Yzd-vo KMO, 2003. – 178 s.
4. A robust NMR method to measure porosity of low porosity rocks / W. Yan, J. Sun, Y. Sun, N. Golsanami. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – № 269. – С. 113–117.
5. Aerov M. E. Apparaty so statsyonarnym zernystym sloem: Hydravlycheskye y teplovye osnovy raboty / M. Э. Aerov, O. M. Todes, D. A. Narynskiy. – Lenynhrad: Khymyia, 1979. – 176 s.
6. Kouzov P. A. Metody opredeleniya fizyko-khymycheskykh svoystv promyshlennykh pylei. / P. A. Kouzov, L. Ya. Skriabyna. – Lenynhrad: Khymyia, 1983. – 143 s.
7. Mezhhosudarstvennyi standart. Setky provolochnyye tkanye s kvadratnymy yacheikamy. Tekhnicheskye usloviya. HOST 6613-86 – Moskva: Standartynform, 1986. – 11 s.

**Корчуганова Е.Н., Потапенко Э.В. К вопросу определения пористости**

*В статье рассмотрен метод измерения пористости с целью определения поверхности, которая доступна для растворителя. Метод основан на пикнометрическом определении плотности твердого материала. Для определения объема пор используются одинаковые по дисперсному составу пористый и плотный материалы. Указанный метод позволит измерять объем пор и их поверхность, что будет полезным для расчета скорости растворения твердых пористых материалов.*

**Ключевые слова:** пористость, размер пор, поверхность пор, растворения

**Korchuganova O., Potapenko E. To the problem of porosities determining**

*The article deals with the method of porosities measuring in order to determine the surface available for the solvent. The method is based on the pycnometric determined of the solid material density. Porous and dense materials was used in the study had an identical disperse composition to determine the pore volume. This method will allow measuring the volume of the pore and its surface, which will be suitable for calculating the rate of dissolution of hard porous materials.*

**Keywords:** porosity, pore size, pore surface, dissolution

**Корчуганова Олена Миколаївна** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та охорони праці, Східноукраїнський національний університет ім. Володимира Даля

**Потапенко Едуард Володимирович** – доктор хімічних наук, доцент, проректор з наукової роботи, Східноукраїнський національний університет ім. Володимира Даля

*Рецензент:* д.т.н., проф. **Суворін О.В.**