

Калюжный А.Б.

Харьковский национальный
технический университет сельского
хозяйства имени Петра Василенко,
г. Харьков, Украина,
E-mail: albokal@ukr.net

Маковецкий Д.Р.

Платков В.Я.

Луганский национальный
аграрный университет,
г. Харьков, Украина,
E-mail: vplatkov@gmail.com

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ПОРОВЫХ
КАНАЛОВ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

УДК 66.074

Калюжный А.Б., Маковецкий Д.Р., Платков В.Я. «Определение размеров поровых каналов фильтрующих материалов»

Для нахождения распределения пор по размерам применяют различные методы: вдавливания ртути в поры, вытеснение жидкости из пор, исследование микрофотографий и др. Распространенным методом оценки распределения пор по размерам в фильтрующих материалах является метод вдавливания ртути.

Исследования проведены на пористых ПТФЭ с различной пористостью. Материалы изготавливались путем предварительной подготовки смеси диспергированных порообразователя и порошка полимера с последующим прессованием при комнатной температуре, термообработкой, выщелачиванием порообразователя и сушки. В качестве порообразователя использовался хлорид натрия. Выщелачивание порообразователя достигалось кипячением в дистиллированной воде. Сушка образцов осуществлялась при $t = 100^{\circ}\text{C}$ в течение 12 час. Объемная пористость регулировалась соотношением количеств порообразователя и полимера и изменялась в диапазоне от 64 до 76%. Размер пор определялся главным образом дисперсностью порообразователя и материала основы. Проведено сопоставление методов получения данных о размерах поровых каналов. Показано, что наиболее достоверные значения размеров поровых каналов обеспечивает гидравлический метод, основанный на совместном решении уравнений Дарси и Гагена-Пуазейля. Определены максимальные и средние диаметры узких участков поровых каналов, коэффициенты извилистости, проницаемость пористого политетрафторэтилена в интервале значений пористости от 0,64 до 0,76. Установлено, что увеличение пористости материала от 0,64 до 0,76 сопровождается уменьшением коэффициента извилистости поровых каналов от 2,4 до 1,3 и увеличением их проницаемости от 1,85 до 101,23Д. С увеличением пористости также наблюдается увеличение отношения d_{max} и d_{cp} , что свидетельствует о росте неоднородности поровой структуры.

Ключевые слова: Пористый ПТФЭ, пористость, распределение пор по размерам, максимальные и средние диаметры пор, коэффициент извилистости пор.

Калюжный О.Б., Маковецкий Д.Р., Платков В.Я. «Визначення розмірів порових каналів фільтруючих матеріалів»

Для знаходження розподілу пор за розмірами застосовують методи: вдавлення ртуті в пори, витіснення рідини з пор, дослідження мікрофотографій і ін. Поширеним методом оцінки розподілу пор за розмірами в фільтруючих матеріалах є метод вдавлення ртуті.

Дослідження проведені на пористих ПТФЕ з різною пористістю. Матеріали виготовлялися шляхом попередньої підготовки суміші диспергованих пороутворювача і порошку полімеру з подальшим пресуванням при кімнатній температурі, термообробкою, вилуговуванням пороутворювача і сушки. Як пороутворювач використовувався хлорид натрію. Вилуговування пороутворювача досягалося шляхом кип'ятіння в дистильованій воді. Сушка зразків здійснювалася при $t = 100^{\circ}\text{C}$ протягом 12 год. Об'ємна пористість регулювалася співвідношенням кількостей пороутворювача і полімеру і змінювалася в діапазоні від 64 до 76%. Розмір пор визначався головним чином дисперсністю пороутворювача і матеріалу основи. Проведено зіставлення методів отримання даних про розміри порових каналів. Показано, що найбільш достовірні значення розмірів порових каналів забезпечує гідралічний метод заснований на спільному рішенні рівнянь Дарсі і Гагена-Пуазейля. Визначено максимальні і середні діаметри вузьких ділянок порових каналів, коефіцієнти звивистості, проникність пористого політетрафторетилена в інтервалі значень пористості від 0,64 до 0,76. Встановлено, що збільшення пористості матеріалу від 0,64 до 0,76 супроводжується зменшенням коефіцієнта звивистості порових каналів від 2,4 до 1,3 і збільшенням їх проникності від 1,85 до 101,23Д. Зі збільшенням пористості також спостерігається збільшення відношення d_{max} і d_{cp} , що свідчить про зростання неоднорідності порової структури.

Ключові слова: Пористий ПТФЕ, пористість, розподіл пор за розмірами, максимальні і середні діаметри пор, коефіцієнт звивистості пор.

Kalyuzhny O.B., Makovetsky D.R., Platkov V.Ya. "Determination of the porous channels size of filter materials"

Exploring advanced porous materials is of critical importance in the development of science and technology. Porous polymers, being famous for their all-organic components, tailored pore structures, and adjustable chemical components, have attracted an increasing level of research interest in a large number of applications, including gas adsorption/storage, separation, catalysis, environmental remediation, energy, optoelectronics, and health.

Pore structure use to describe the porosity, pore size, pore size distribution, and pore morphology of a porous medium. Maximum-sized pores play a significant role in the filtering process, since they determine the maximum sizes of particles of mechanical impurities that can pass through the filter material. Average pore diameters are used as a characteristic of porous materials when comparing them.

To find the pore size distribution, the following methods are used: injecting mercury into the pores, displacing fluid from the pores, studying microphotographs, gas adsorption, X-ray scattering, etc. A common method of estimating the pore size distribution in filter materials is the mercury indentation method.

Studies have been carried out on porous PTFE with various porosities. The materials were made by pre-treating a mixture of dispersed pore-forming agent and polymer powder, followed by pressing at room temperature, heat treatment, leaching of the pore-forming agent and drying. Sodium chloride was used as a porogen. Leaching of the porogen was achieved by boiling in distilled water. Drying of the samples was carried out at $t = 100^{\circ}\text{C}$ for 12 hours. The volumetric porosity was regulated by the ratio of the amounts of the porogen and the polymer and varied in the range from 64 to 76%. The pore size was determined mainly by the dispersion of the porogen and the base material.

A comparison of methods of obtaining data on the sizes of pore channels has been made. The most reliable values of the porous channels sizes are shown to be provided by the hydraulic method based on the joint solution of the Darcy and Hagen-Poiseuille equations. The maximum and average diameters of narrow sections of the pore channels, the tortuosity coefficients, and the permeability of porous polytetrafluoroethylene in the range of porosity values from 0.64 to 0.76 have been determined. It is established that an increase in the porosity of the material from 0.64 to 0.76 is accompanied by a decrease in the coefficient of tortuosity of the porous channels from 2.4 to 1.3 and an increase in their permeability from 1.85 to 101.23D. With an increase in porosity, an increase in the ratio d_{\max} and d_{av} is also observed, which indicates an increase in the inhomogeneity of the pore structure.

Keywords: Porous PTFE, porosity, pore size distribution, maximum and average pore diameters, coefficient of tortuosity of porous.

Актуальность проблемы

Фильтрующие материалы имеют сложную поровую структуру, которую характеризуют комплексом таких параметров как пористость, распределение пор по размерам, максимальные и средние диаметры пор, коэффициент извилистости пор, удельная поверхность пор и т.д.

При получении фильтрующих материалов с заданной тонкостью фильтрации важной характеристикой является распределение пор по размерам, которое дает представление о числе пор каждого размера и диапазоне изменения размеров пор в материале.

Поэтому выбор оптимального метода определения параметров поровой структуры представляет собой актуальную задачу.

Анализ публикаций по теме исследования

Для нахождения распределения пор по размерам применяют различные методы: вдавливания ртути в поры, вытеснение жидкости из пор, исследование микрофотографий, адсорбция газов, рассеяния рентгеновских лучей и др. [1].

Распространенным методом оценки распределения пор по размерам в фильтрующих материалах является метод вдавливания ртути [2]. Однако, токсичность ртути делает данный метод не безопасным, поэтому приходится ограничиваться экспресс-данными по максимальному и среднему размерам пор.

Максимальные по размерам поры играют существенную роль в процессе фильтрования, так как они определяют максимальные размеры частиц механических примесей,

которые могут пройти через фильтрующий материал [3]. Средние диаметры пор используются как характеристику пористых материалов при их сравнении.

Размеры пор можно определить многими способами [1,4], которые подразделяются на гидравлические, капиллярные методы и исследование микрофотографией.

В данной работе проведено сопоставление данных о максимальных и средних размерах пор пористого политетрафторэтилена (ПТФЭ) полученных методом вытеснения жидкости из пор и гидравлическим методом.

Цель, объекты исследования и методика эксперимента

Целью данной работы является выбор оптимального метода определения параметров поровой структуры и апробация полученных результатов на пористых ПТФЭ с различной пористостью

Исследования проведены на пористых ПТФЭ с различной пористостью. Материалы изготавливались путем предварительной подготовки смеси диспергированных порообразователя и порошка полимера с последующим прессованием при комнатной температуре, термообработкой, выщелачиванием порообразователя и сушки. В качестве порообразователя использовался хлорид натрия. Способы диспергирования порообразователя, смешения компонентов, условия прессования и термообработки приведены в [5]. Выщелачивание порообразователя достигалось кипячением в дистиллированной воде. Сушка образцов осуществлялась при $t = 100^{\circ}\text{C}$ в течении 12 час. Объемная пористость регулировалась соотношением количеств порообразователя и полимера и изменялась в диапазоне от 64 до 76%. Размер пор определялся, главным образом, дисперсностью порообразователя и материала основы.

Результаты и их обсуждение

Метод вытеснения жидкости из пор основан на преодолении силами давления газа капиллярных сил, удерживающих жидкость в поровых каналах. При этом давление должно быть тем больше чем меньше сечение порового канала. Поровые каналы имеют, как правило, переменное сечение и для полного освобождения их от заполняющей жидкости следует приложить давление необходимое для освобождения самого узкого сечения порового канала. Следовательно, метод вытеснения жидкости из пор характеризует максимальный (d_{\max}) и средний (d_{cp}) диаметры узких участков поровых каналов объемной поровой структуры.

Схема установки для определения максимального и среднего диаметра узких участков поровых каналов методом выдавливания жидкости из пор приведена на рис. 1.

Перед опытом поры образца изучаемого материала заполнялись жидкостью с известным поверхностным натяжением (бензин Б-70). Затем образец помещался в корпус фильтра 2, где на его поверхность наливался слой жидкости толщиной 20 мм. Из баллона 5 в полость под образец подавался воздух, давление которого плавно повышалось с помощью редуктора 4 до тех пор, пока на поверхности образца не появлялся первый пузырек воздуха. Давление, измеряемое дифференциальным манометром, в момент появления первого пузырька, соответствовало максимальному диаметру узкого участка порового канала. По мере увеличения давления воздуха интенсивного выхода пузырьков нарастала по поверхности пористого образца. Давление, при котором достигалась максимальная интенсивность выхода пузырьков, соответствует среднему диаметру узких участков поровых каналов.

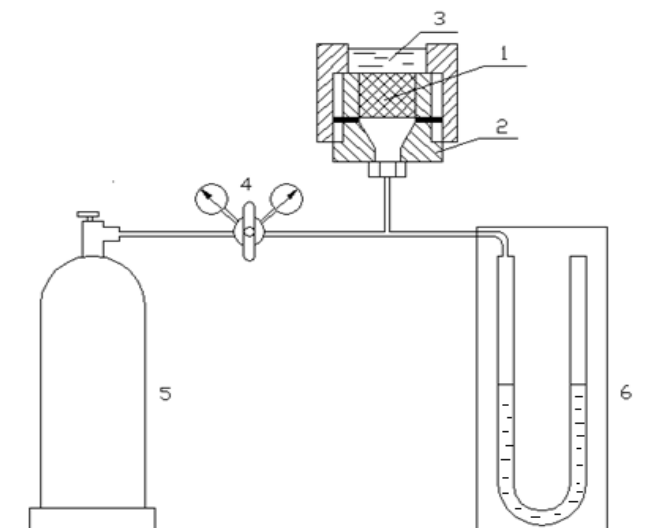


Рис.1. Схема установки для определения максимального и среднего диаметров узких участков поровых каналов: 1 - пористый материал; 2 - корпус; 3 - смачивающая жидкость; 4 - редуктор; 5 - баллон; 6 - дифференциальный манометр.

Жидкость, заполняющая капилляр, удерживается силами поверхностного натяжения:

$$F = \pi d \sigma \cos \Theta \quad (1)$$

где d - диаметр узкого участка порового канала, м;
 σ - сила поверхностного натяжения смачивающей жидкости, Н/м (для бензина Б-70 $\sigma = 20,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м);
 Θ - краевой угол смачивания, град. (для бензина Б-70 на поверхности ПТФЭ $\cos \Theta = 0,92$).

Для преодоления сил поверхностного натяжения требуется приложить усилие, равное:

$$F = \frac{\pi d^2}{4} \rho_{жс} g H \quad (2)$$

где $\rho_{жс}$ - плотность жидкости дифференциального манометра, кг/м³ (для воды $\rho_{жс} = 1000$ кг/м³);

H - перепад давления на образце по данным дифференциального манометра, м;
 g - ускорение свободного падения, м/с².

В состоянии равновесия уравнение принимает вид:

$$\pi d \sigma \cos \Theta = \frac{\pi d^2}{4} \rho_{жс} g H \quad (3)$$

Из уравнения (3) диаметр узкого участка порового канала описывается уравнением:

$$d = \frac{4 \sigma \cos \Theta}{\rho_{жс} g H} \quad (4)$$

Для более точного расчета диаметров узких участков поровых каналов в расчетную формулу подставлялась скорректированная величина перепада давления, учитывающая противодавления, создаваемые высотой слоя жидкости над образцом и жидкости в образце:

$$H_{расч} = H - \frac{\rho_n}{\rho_{жс}} (h_{жс} + h_{обр}) \quad (5)$$

где $H_{расч}$ - скорректированный перепад давления, м;

$h_{жс}$ - высота столба жидкости над образцом, м;

$h_{обр}$ - толщина пористого материала, м;

ρ_n - плотность смачивающей жидкости кг/м³.

Таким образом, параметр, характеризующий средний диаметр узких участков поровых каналов, определенный методом выдавливания жидкости из пор, является в известной мере субъективным и определяется с погрешностью. Поэтому, для получения более достоверных данных о средних диаметрах узких участков поровых каналов, используется гидродинамический метод, основанный на совместном решении уравнений Дарси и Гагена-Пуазейля [4]. Введение понятия гидравлический диаметр поровых каналов по существу означает переход от реальной пористой среды к модельной пористой среде. Таким образом, с помощью гидродинамического метода можно найти гидравлический диаметр поровых каналов модельной пористой среды, идентичной реальной пористой среде по гидравлическому сопротивлению. В настоящей работе была принята модель Корнелла и Катца, согласно которой поровые каналы имеют постоянную площадь поперечного сечения и направлены таким образом, что эффективная длина поровых каналов больше толщины пористого тела (т.е. извилистые поровые каналы имеют одинаковое сечение по всей длине).

Согласно принятой модели пористого тела из совместного решения уравнений Дарси и Гагена-Пуазейля следует:

$$d_z = \beta \sqrt{\frac{32K}{\varphi}} \quad (6)$$

где d_z - гидравлический диаметр пор;

β - коэффициент извилистости пор;

φ - пористость;

K - коэффициент проницаемости, измеряемый в дарси (Д).

Данная зависимость учитывает комплекс таких структурных параметров, как пористость, коэффициент извилистости пор и проницаемость. Пористость определяется расчетным методом по разности плотностей (удельных весов) компактного и пористого материалов.

$$\varphi = 1 - \frac{m}{V\rho_k} \quad (7)$$

где m - масса пористого материала, кг;

V - объем пористого материала, м³;

ρ - плотность ПТФЭ, кг/м³.

Преимущество расчетного метода состоит в том, что свойства пористого материала при определении пористости не изменяются и исследуемый материал можно использовать для дальнейшей работы. Коэффициент извилистости поровых каналов определялся по отношению удельной электропроводности электролита и удельной электропроводности пористого материала, насыщенного этим электролитом:

$$\beta = \sqrt{\frac{j_{эл}}{j_{обр}} \varphi} \quad (8)$$

где $j_{эл}$ - удельная электропроводность электролита, 1/Ом·м;

$j_{обр}$ - удельная электропроводность пористого элемента, насыщенного электролитом, 1/Ом·м;

Использование зависимости (6) для нахождения гидравлического диаметра пор требует знания коэффициента проницаемости пористого материала K , который определяется экспериментально по расходной (гидравлической) характеристике пористого материала при ламинарном режиме фильтрования жидкости или газа в порах. В табл. 1

представлены данные о максимальных и средних диаметрах узких участков поровых каналов, полученных методом вытеснения жидкости из пор и гидравлические диаметры пор, полученные расчетным методом, для пористых ПТФЭ с различной пористостью.

Таблица 1

Максимальные и средние диаметры узких участков поровых каналов и гидравлические диаметры пор пористых ПТФЭ с различной пористостью.

Пористость ПТФЭ φ	Коэффициент извилистости пор β , мкм	Коэффициент проницаемости К, Д	Диаметры узких участков поровых каналов		Гидравлический диаметр пор d_r , мкм
			d_{max} , мкм	d_{cp} , мкм	
0,64	2,4	1,85	29	25	23,1
0,72	1,8	8,5	52	43	35
0,74	1,6	27,3	93	82	55
0,76	1,3	101,23	132	98	85

Выводы

Проведено сопоставление методов получения данных о размерах поровых каналов. Установлено, что увеличение пористости материала от 0,64 до 0,76 сопровождается уменьшением коэффициента извилистости поровых каналов от 2,4 до 1,3 и увеличением их проницаемости от 1,85 до 101,23Д. С увеличением пористости также наблюдается увеличение отношения d_{max} и d_{cp} , что свидетельствует о росте неоднородности поровой структуры. Показано, что наиболее достоверные значения размеров поровых каналов обеспечивает гидравлический метод, основанный на совместном решении уравнений Дарси и Гагена-Пуазейля.

Список использованных источников

1. Anovitz, L.M., Cole, D.R.: Characterization and analysis of porosity and pore structures// Rev. Mineral. Geochem. - 2015. Vol. 80, P. 61–164
2. Shivley, M.L., Analysis of Mercury Porosimetry for the Evaluation of Pore Shape and Intrusion-Extrusion Hysteresis. J. Pharm. Sci. - 1991. 80(4), P. 376-379.
3. Kalyuzhny A.B., Karpova T.L., Kalyuzhny B.G., Platkov V.Ya. Structure and functional properties of high-porosity material based on Fluoroplast-4 // Functional Materials. - 1999. - Vol. 6, №2. - P. 305-309
4. Sh. Ma, N.R. Morrow, Paper 9610 presented at the 1996 International Symposium of the Society of Core Analysts, Montpellier, September 8-10
5. Kalyuzhny A.B. Platkov V.Ya. Structure of porous materials and their permeability: determination by computer-aided simulation // Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, №1.– P. 90-93.

References

1. Anovitz, L.M., Cole, D.R.: Characterization and analysis of porosity and pore structures// Rev. Mineral. Geochem. - 2015. Vol. 80, P. 61–164
2. Shivley, M.L., Analysis of Mercury Porosimetry for the Evaluation of Pore Shape and Intrusion-Extrusion Hysteresis. J. Pharm. Sci. - 1991. 80(4), P. 376-379.
3. Kalyuzhny A.B., Karpova T.L., Kalyuzhny B.G., Platkov V.Ya. Structure and

functional properties of high-porosity material based on Fluoroplast-4 // Functional Materials. - 1999. - Vol. 6, №2. - P. 305-309

4. Sh. Ma, N.R. Morrow, Paper 9610 presented at the 1996 International Symposium of the Society of Core Analysts, Montpellier, September 8-10

5. Kalyuzhny A.B. Platkov V.Ya. Structure of porous materials and their permeability: determination by computer-aided simulation // Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, №1.– P. 90-93.