



УКРАЇНА

(19) UA (11) 14566 (13) A

(51) G 01 N 15/08

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769 XII від 23.XII 1993 рПублікується  
в редакції заявника

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КАПІЛЯРНОЇ ПОРИСТОСТІ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

1

(21) 94043113

(22) 29.04.94

(24) 20.01.97

(46) 25.04.97. Бюл. № 2

(47) 20.01.97

(72) Дегтяренко Тетяна Драгомирівна, Крюч-  
ков Юрій Миколайович, Макаров Анатолій  
Семенович, Завгородній Володимир  
Андрійович(73) Інститут колоїдної хімії та хімії води  
Ім. А. В. Думанського НАН України (UA)(57) 1. Способ определения капиллярной по-  
ристости дисперсных материалов, включаю-  
щий его пропитку жидкостью, о т л и ч а ю-  
щ и й с я тем, что дисперсный материал  
пропитывают раствором неорганической со-  
ли, определяют концентрацию  $C_1$  и массу  $P_1$   
раствора (1) после пропитки, добавляют к  
системе раствор (2) той же соли концентрации  
 $C_2$  и массой  $P_2$ , определяют концентрацию  $C_k$   
полученного раствора и рассчитывают ка-

2

пиллярную пористость  $\Pi$  дисперсного мате-  
риала по выражению

$$\Pi = \frac{C_k(P_1 + P_2) - C_1P_1 - C_2P_2}{d(C_k - C_1)M_{\text{дм}}} \quad (I)$$

где  $\Pi$  - капиллярную пористость,  $\text{см}^3/\text{г}$ ; $C_k$  - концентрация полученного раство-  
ра, %; $P_1$  - масса раствора (1), г; $P_2$  - масса раствора (2) г; $C_1$  - концентрация раствора (1), %; $C_2$  - концентрация раствора (2) %; $d$  - плотность растворителя,  $\text{г}/\text{см}^3$ ; $M_{\text{дм}}$  - масса дисперсного материала, г2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й-  
с я тем, что при наличии в дисперсном  
материале растворимых примесей ка-  
пиллярную пористость рассчитывают по  
выражению

$$\Pi = \frac{P_1(100 - C_0)/(100 - C_1) - P_2(C_2 - C_k)/(C_k - C_0)}{d(C_k - C_1)(M_{\text{дм}} - P_1(C_1 - C_0)/(100 - C_1))} \quad (II)$$

где  $P_1$  - масса раствора (1) (масса пропиты-  
вающего раствора), г; $C_0$  - концентрация пропитывающего  
раствора, %.Изобретение относится к анализу мате-  
риалов путем измерения их физических  
свойств, в частности к определению пори-  
стости дисперсных материалов и может  
быть использовано при определении капил-лярной пористости каменноугольного топ-  
лива пористого керамического наполнителя  
и т дИзвестен способ определения пористо-  
сти порошковых углеродистых материалов

(19) UA (11) 14566 (13) A

(Авт. св. СССР № 363896, кл. G 01 N 9/00, 1970, Бюл. № 4, 1973), включающий засыпку сухого материала с заданным весом в сухой пикнометр, взвешивание пикнометра со всем содержимым, заполнение пикнометра водным раствором неорганической соли аммония взвешивание после удаления воздуха и установления равновесия мениска жидкости и расчет пористости составляющих материал частиц по известному выражению.

Как следует из технической сущности, способ позволяет определить пористость по известной плотности материала, то есть только в случае мономинерального состава, и не пригоден для определения пористости дисперсных частиц каменноугольного топлива содержащего минеральные примеси.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ определения пористости капиллярно-пористых материалов (Авт. св. СССР, № 494665, кл. G 01 N 15/08, 1974, Бюл. № 11, 1975). Способ включает пропитку жидкостью сухого материала с заданным весом, извлечение пропитанного материала из жидкости и выдержку его в среде насыщенного пара пропитывающей жидкости заданное время, после чего материал взвешивают и рассчитывают пористость составляющих материал частиц по формуле

$$P = (P_2 - P_1) / (d P_1),$$

где  $P_1$  - пористость,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;

$P_2$  - масса материала после пропитки, г;

$P_1$  - масса исходного материала, г;

$d$  - плотность пропитывающей жидкости,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Способ позволяет удалить адсорбированную поверхностью частиц жидкость и частично исключить ее отрицательное влияние на результат определения капиллярной пористости капиллярно-пористых материалов, что позволяет повысить точность определения пористости указанных материалов.

Нами была проверена эффективность известного способа на высокодисперсном материале, в качестве дисперсного материала использовали измельченный каменный уголь Кузбасского месторождения (шахта Инская) фракции с удельной поверхностью  $4,1 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержащий 15,4 мас. % минеральных примесей (кварц, каолинит, доломит, кальцит и др.). Пробу угля высушивали при  $105^\circ\text{C}$  до постоянного веса, взвешивали, насыщали навески дистиллированной водой, извлекали их из воды и выдержали над ней (в среде насыщенного пара) в течение 120, 150 и 180 минут с последующим взвешива-

нием навесок и расчетом открытой капиллярной пористости. Полученная открытая капиллярная пористость материала навесок составила 7,3; 5,6 и 4,1,  $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно. Относительная ошибка определения 28,3% (таблица, пример 7).

Низкая точность известного способа для высокодисперсных материалов обуславливается наличием стыковочной жидкости между контактирующими частицами, которая не может быть удалена без частичного удаления капиллярной влаги. Пока время испарения недостаточно для испарения адсорбционной и стыковочной жидкости (120 мин) получается завышенная открытая капиллярная пористость материала - 7,3  $\text{см}^3/\text{г}$ , а при достаточном времени испарения (180 мин) открытая капиллярная пористость материала получается заниженной - 4,1  $\text{см}^3/\text{г}$ .

Таким образом, известный способ не позволяет с высокой точностью определять капиллярную пористость высокодисперсных материалов.

В основу изобретения поставлена задача разработать способ определения капиллярной пористости дисперсных материалов, основанный на их пропитке, в котором обработка материала раствором соли различной концентрации и дополнительное определение концентрации используемых растворов позволяют исключить отрицательное влияние адсорбированной поверхностью частиц жидкости на результат определения. Это повышает точность определения капиллярной пористости высокодисперсных материалов, которая характеризуется относительной ошибкой 2,6-4,1 %.

Для решения поставленной задачи предложен способ определения капиллярной пористости дисперсных материалов, включающий его пропитку жидкостью, в котором, согласно изобретению, дисперсный материал пропитывают раствором неорганической соли, определяют концентрацию  $C_1$  и массу  $P_1$  раствора (1) после пропитки, добавляют к системе раствор (2) той же соли концентрации  $C_2$  и массой  $P_2$ , определяют концентрацию  $C_k$  полученного раствора и рассчитывают капиллярную пористость  $P$  дисперсного материала по выражению

$$P = \frac{C_k(P_1 + P_2) - C_1P_1 - C_2P_2}{d(C_k - C_1)M_{\text{дм}}} \quad (1)$$

где  $P$  - капиллярную пористость,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;

$C_k$  - концентрация полученного раствора, %;

$P_1$  - масса раствора (1), г;

$P_2$  - масса раствора (2), г;

$C_1$  - концентрация раствора (1), %;

$C_2$  - концентрация раствора (2), %;

$d$  - плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>;  
 $M_{\text{дм}}$  - масса дисперсного материала, г,  
 при этом капиллярную пористость дисперс-  
 ных материалов при наличии в них раство-

римых примесей рассчитывают по выраже-  
 нию

$$P = \frac{P_1(100 - C_0)/(100 - C_1) - P_2(C_2 - C_k)/(C_k - C_0)}{d(C_k - C_1)M_{\text{дм}} - P_1(C_1 - C_0)/(100 - C_1)} \quad (II)$$

где  $P$  - масса раствора (1) (масса пропиты-  
 ваемого раствора), г;

$C_0$  - концентрация пропитывающего  
 раствора, %.

Насыщение материала раствором соли  
 заданной концентрации с определением его  
 концентрации и массы, добавление в пропиточный  
 объем раствора соли заданного объема, но другой  
 концентрации и определение концентрации полученного  
 раствора позволяют исключить отрицательное влияние  
 адсорбированной поверхностью частиц жидкости на  
 результат определения и заменить весовой метод  
 определения более точным концентрационным. Это  
 приводит к достижению обеспечиваемого изобретением  
 технического результата - повышение точности  
 определения капиллярной пористости дисперсных  
 частиц. Следует отметить, что использование формулы  
 (II) позволяет исключить отрицательное влияние на  
 точность определения растворимых в пропитывающей  
 жидкости.

Способ реализуется следующим образом.

Дисперсный материал высушивают при 105°C до  
 постоянного веса, взвешивают порцию и засыпают ее  
 в цилиндрическую емкость с крышкой со штуцером.  
 Заливают в емкость 5-15 %-ный раствор неорганической  
 соли, закрывают герметично емкость и вакуумируют  
 при разряжении 0,9-0,95 кг/см<sup>2</sup> 20-40 мин.  
 Затем вакуум отключают, снимают крышку, отбирают  
 пробу раствора и определяют концентрацию раствора,  
 например солемером типа ГМ-65М. Далее взвешивают  
 пропиточную емкость с оставшейся частью раствора и  
 добавляют предварительно взвешенный 15-30 %-ный  
 раствор той же соли, и после 10-20 секундного  
 перемешивания раствора отбирают пробу раствора и  
 определяют его концентрацию. Затем рассчитывают  
 капиллярную пористость дисперсного материала по  
 предложенным выражениям (1) или (2).

Пример 1. В качестве дисперсного материала  
 использовали измельченный каменный уголь Кузбасского  
 месторождения (шахты Инская) фракции с удельной  
 поверхностью 4,1 м<sup>2</sup>/г, содержащий 15,4 мас. %  
 минеральных примесей (кварц, каолинит, доломит,  
 кальцит и др.). Для пропитки ис-

пользовали раствор хлористого калия. Определение  
 проводили следующим образом. Высушивали при 105°C  
 до постоянного веса порошок каменного угля, взвешивали  
 три порции массой  $M_{\text{дм}}=100$  г и засыпали их в  
 цилиндрические емкости с крышкой со штуцером.  
 Заливали в емкости 10 %-ный раствор хлористого  
 калия закрывали их герметично и вакуумировали при  
 разряжении 0,9 кг/см<sup>2</sup> в течение 30 мин. Затем вакуум  
 отключали, снимали крышки, отбирали пробы  
 раствора (1) и определяли их концентрации солемером  
 типа ГМ-65М:  $C_{1,1}=9,8769$  %;  $C_{1,2}=9,8774$  %;  
 $C_{1,3}=9,8765$  %. Далее взвешивали цилиндрические  
 емкости с оставшейся частью раствора ( $P_{1,1}=90,60$  г,  
 $P_{1,2}=90,71$  г и  $P_{1,3}=90,76$  г) и добавляли в них по  
 100 г 20 %-ного раствора KCl ( $P_2=100$  г,  $C_2=20$  %).  
 Смешивание растворов проводили в течение 10, 15 и  
 20 с, после чего отбирали пробы растворов и определяли  
 их концентрации солемером:  $C_{k,1}=15,3539$  %;  $C_{k,2}=15,3578$  %  
 и  $C_{k,3}=15,3516$  %. Затем рассчитывали капиллярную  
 пористость дисперсного угля для каждой навески.  
 Открытая капиллярная пористость материала навесок  
 составила  $P_{1,1}=5,20$ ;  $P_{1,2}=5,41$  и  $P_{1,3}=5,28$  см<sup>3</sup>/г  
 соответственно. Относительная ошибка рассчитывалась  
 по выражению

$$\sigma = \left[ \frac{1}{n} \left( \bar{P} - P_i \right)^2 / (n - 1) \right]^{0,5} / \bar{P},$$

где  $\bar{P}$  - среднее арифметическое значение пористости;

$n$  - число определений ( $i$  - номер опыта).

$$\sigma = [(5,4-5,20)^2 + (5,4-5,41)^2 + (5,4-$$

$$-5,20)^2] / 0,5 / 5,4 = 0,038 (3,8\%) \text{ (табл. пример 1).}$$

Далее пробы промывали дистиллированной водой.

Аналогично предыдущему примеру конкретного  
 выполнения была определена капиллярная пористость  
 высокодисперсных материалов различной природы  
 (каменный уголь, кордиеритовая керамика с удельной  
 поверхностью 3,2 м<sup>2</sup>/г) с использованием различных  
 неорганических солей (KCl, NaCl, NaNO<sub>3</sub>).

Пример 2. После определения капиллярной пористости угля с использованием раствора  $\text{NaNO}_3$  слили из проб излишки растворов, высушили пробы до постоянного веса и определение повторили, но в качестве пропитывающего раствора брали по 100 г 10 %-ного раствора  $\text{KCl}$  на пробу. Так как на поверхности и в капиллярах частиц угля ос-

тавался раствор, то после высушивания пробы содержали растворимые в воде примеси  $\text{NaNO}_3$ . Для первой пробы (весом 100 г, при концентрации раствора после пропитки 10,1340 %, после смешивания со 100 г 20 %-ного раствора  $\text{KCl}$  получили концентрацию  $C_k=15,2133$  %. Расчет пористости для этой пробы по выражению (II):

$$P = \frac{100(100 - 10)/(100 - 10,1340) - 100(20 - 15,2133)/(15,2133 - 10)}{1,11(15,2133 - 10,1340)[100 - 100(10,1340 - 10)/(100 - 10,1340)]} = 5,23 \text{ г/см}^3$$

Для второй и третьей проб капиллярная пористость составила соответственно 5,44 и 5,16 г/см<sup>3</sup>. При этом относительная ошибка определения составила 4,0 % (таблица, пример 4).

В таблице приведены результаты определений капиллярной пористости дисперсных материалов различной природы с использованием разных неорганических солей.

Как следует из таблицы, предложенный способ позволяет с высокой точностью, характеризуемой относительной ошибкой на уровне 2,6-4,1 %, определить капиллярную

пористость дисперсных материалов. В то же время, по известному способу относительная ошибка при определении капиллярной пористости дисперсных материалов составляет 24,9 - 28,3 %.

Таким образом, использование заявляемого способа повышает точность определения капиллярной пористости дисперсных материалов в 6 - 8 раз. Для водоугольных топливных смесей заявляемый способ позволяет обеспечить высокую степень хранения и стабильность их свойств, т.е. снизить топливные затраты и загрязнение окружающей среды.

№ п/п	Материал	Пропитывающая среда	Величина пористости, см <sup>3</sup> /г	Относительная ошибка, %
Заявляемый способ				
1	Каменный уголь	Раствор $\text{KCl}$	5,40	3,8
2	Каменный уголь	Раствор $\text{NaCl}$	5,42	3,9
3	Каменный уголь	Раствор $\text{NaNO}_3$	5,39	4,1
4	Каменный уголь с примесью $\text{NaNO}_3$	Раствор $\text{KCl}$	5,41	4,0
5	Кордиеритовая керамика	Раствор $\text{KCl}$	14,2	2,6
Известный способ				
6	Каменный уголь	Дистиллированная вода	5,67	28,3
7	Кордиеритовая керамика	Дистиллированная вода	15,6	24,9

14566

Упорядник	Техред М.Моргентал	Коректор	А. Обручар
-----------	--------------------	----------	------------

Замовлення 4137

Тираж	Підписне
Державне патентне відомство України, 254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8	

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

