

内部参考
注意保存

多孔分离膜调研报告

《国外原子能消息》編輯組

一九七三年六月

簡 介

本文就国外气体扩散分离膜及有关的多孔体作了初步调研，内容包括：第一章多孔体的结构分析，第二章分离膜渗透率的测量，第三章吸附流对扩散分离的影响，第四章气体扩散分离膜制造工艺。

由于水平所限，可能有许多不妥和错误的地方，诚請批评指正。

参加调研工作的有晓平、维橙、陈琴、广羽、亦牧、苏白、学步、求实、园丁、程曦等，并由一谦审阅。

多孔分离膜调研报告

前 言

铀²³⁵是重要的裂变材料，可作核武器的原料和核反应堆燃料。

迄今世界浓缩铀基本上靠气体扩散法生产。扩散法分离铀同位素的核心元件是分离膜，其质量好坏直接关系着扩散工厂的生产能力和成本，而且分离膜用量很大，如一座中等规模的气体扩散工厂，就需要分离膜几十万平方米，因此分离膜的生产、研究和检测是气体扩散工厂的技术关键问题之一。

随着核电站的发展，对浓缩铀的需求日益增长，气体扩散分离铀同位素的规模不断扩大，要求扩散机的流量越来越大，工作压力越来越高，对分离膜的要求也随之提高。制造分离效率高、渗透率符合要求、耐腐蚀、机械性能良好的分离膜，已成为急需解决的问题。

第一章 多孔体的结构分析

由于多孔体的结构复杂，因此多孔体的结构分析是很困难的。随着核燃料事业的发展，对气体分离膜性能的要求不断提高，从而对多孔体的结构分析提出了新的任务：不仅要测量金属膜，而且要能够测量非金属膜，比如塑料分离膜；不仅能测半径为微米和数百埃量级的孔，而且还要能测一百埃以下的微孔，并能区别气体可流过的通孔和不能流过的半通孔。为了解决这些结构分析任务，要求探索某些新的测量方法。

实际孔结构的复杂和不规则性，使得某一种特定方法往往只能测定孔结构的某一特征，因此，实际工作中须采用若干不同的方法，互相配合，综合测定孔结构。

多孔体孔径的定义是和一定的多孔体模型有关的。圆柱形直毛细管模型的孔径就是毛细管的半径，变截面弯曲毛细管模型、球堆模型以及所谓“无模型”的模型，其孔径就是二倍的孔体积和孔表面积之比，即水力半径。如果不专门指明的话，本文中的孔径均指毛细管半径。

孔径分布和孔隙度（多孔体中孔隙所占的体积百分数）是分离膜孔结构的重要参

数。目前测量孔径分布比较有效的方法有汞压法、显微镜法、气体吸附法、气泡突破法、离心力法、气体反扩散法以及射线法等^[1]。

一、孔径分布和孔隙度的测定

1. 汞压法

汞压法已被广泛用来测量孔径分布^[2]。由于汞对一般多孔体材料具有不浸润性，因此，必需加压力才能把汞压入孔中，而且孔径越小，所需压力越大。测出不同压力下进入多孔体的汞体积即可求得孔径分布。但是，实际上汞压法测量的只是孔收缩部分的大小^[3]。为了进一步分析孔结构，应该对此进行修正^[4,5]。另外，多年来人们一直采用汞对各种材料的接触角 $\theta=140^\circ$ ，汞的表面张力系数 $\sigma=480$ 达因/厘米^[2,6]，而最近有人已开始改用 $\theta=130^\circ$ ， $\sigma=474$ 达因/厘米^[7,8]，这对汞压法所测量的孔径绝对值有直接的影响。有时往往发现汞压法测得的孔径分布积分曲线中，小孔部分延伸得很远，似乎多孔材料中真的存在着象分子大小的孔。然而，球堆多孔体的模型表明^[3,9,10]，这实际上是粉末粒子接触点附近的曲率很小所引起的一种假象^[6,12]，实际多孔体中是不存在分子大小的单独通孔。球堆模型还可以解释汞压回线^[9]，并半定量地估计粉粒大小分布^[3,8,13]。

汞压法装置通常都把进入孔中的汞体积量转换成电阻进行测量。但由于铂丝对温度变化太敏感以及汞对它的不浸润性，往往引起长度误差，使得电阻测不准确。为克服这种缺点，有人采用测量电容的方法。在附录1和附录2中，介绍了两个根据电容变化进行测量的装置，这种方法对样品泡的毛细管内外径的均匀性要求较高，因此加工比较困难。

此外，附录3是用电脉冲进行测量的汞压法装置，附录4是用于测量7.5微米以上孔径的简易方法。

2. 电子显微镜法

尽管汞压法有测量范围广（十埃到几十微米），操作简便等优点，但它也有许多难以克服的缺点，比如不能区分通孔和半通孔，不能用于在高压下结构发生变化的材料，尤其是它仅仅反映了孔收缩部分的大小等。显微镜和电子显微镜可以很好地弥补汞压法的部分不足。特别是这种方法可以测量多孔体孔区空间大小的分布，避免了汞压法仅能测量孔收缩部分的缺点。因此，如果将电子显微镜法与汞压法联合使用，对研究多孔体结构是非常适合的^[14,15,16]。

电子显微镜不仅用来确定粉粒大小、形状，而且也是定性估计孔径分布的工具。拍摄多孔体磨光截面或薄截面的放大相片以后，就可以用线贯穿法或面贯穿法进行孔径分布测量。所谓线贯穿法，即在放大相片上沿着某一直线方向，测出该直线在每个孔所

截的弦长,从统计的观点看,这些弦长的分布就代表了孔径分布,许多人进行了这方面的研究^[17,18,19]。所谓面贯穿法,即在放大相片上取一定大小的面积,测出该面积上所截每个孔的圆直径,同样,这些直径的分布也代表了孔径分布,也有许多人进行了这方面的研究^[20,21,22]。

Mielenz^[23]对上述方法作了评论。

实际多孔体的孔区并非球形空间,而是呈复杂的形状,给研究孔径分布带来了困难。Dullien 等人对这个问题进行了较详细的实验研究。

在显微镜法中,样品的抛光截面或薄截面的制备是十分重要的。许多人用低熔点的伍德合金作填充剂^[16],也有人用环氧树脂^[24]和硼硅酸铅玻璃作填充剂^[25],后面这种填充剂的优点是有足够的强度和弹性模量,保证了在制备抛光截面或薄截面时粒子不改变位置,免生毛刺。

由于这个方法所观测的样品范围极小,加之微观结构的起伏性,难以作令人满意的定量研究。但如果大量取样进行统计分析,本法仍有其特殊的价值。

3. 气体吸附法

气体吸附法也是目前用得较多的方法。此法基于小孔中液体饱和蒸气压 (P) 低于普通的饱和蒸气压 (P_0) 的原理。而且孔径越小,孔中饱和蒸气压越低,因此,不同孔径的孔将在不同的相对压力 (P/P_0) 下出现毛细凝聚现象。测量不同压力下吸附质的吸附量即可求得孔径分布。但是,在孔中出现毛细凝聚以前,孔壁上有一厚度为 t 的多层吸附层。自从1946年 Wheeler^[26]提出了在计算孔径时应该考虑这个吸附层厚度以来,许多人作了进一步研究。Schull^[27]用 -195.8°C 时氮气在几种大晶体(指多孔体孔径极大,和吸附分子大小相比可以忽略其表面曲率效应)上的吸附等温线实验数据,求出了吸附层的平均厚度和相对压力的关系,即 t 曲线,假设单层厚度是4.3埃。DeBoer^[28]用几种较小孔径的多孔体在同样实验条件下,也求得了 t 曲线,但他假设单层厚度是3.54埃。在实验确定 t 曲线的基础上,多年来发展了一系列求孔径分布的方法^[29-35]。目前应用较广的一种是 Dallimore 和 Heal 提出的方法——DH 法,它不但采用了 t 曲线的数学解析形式,而且数学处理也更加严格。其后不久,又有人进一步将 DH 法简化,建立了毛细凝聚的孔中吸附层厚度和孔径的直接关系^[36],这就使计算孔径分布更加方便了。

必须指出,在上述求孔径分布的方法中,为简化计都假设了没有发生毛细凝聚的孔中都有相同的吸附层厚度,即在那些孔中吸附层厚度和孔径大小无关。deBoer^[37, 38]从热力学研究中不但建立了在沒有发生凝聚的孔中吸附层厚度和毛细管半径、相对压力的函数关系,而且还利用这一关系,求出孔径分布。根据 Everett^[39]的孔区理论,不仅孔径大小,而且孔区空间的沟道也影响着毛细冷凝蒸发效应,如果考虑这些,孔径分布问题

就更复杂了。

在实际测量中,采用吸附—脱附回线的吸附段还是脱附段,至今没有统一的看法。一些人认为不同的毛细管形状对应着不同的吸附—脱附回线,必须根据毛细管形状来判断到底用吸附段还是用脱附段^[40];另一些人则认为在吸附过程中,小孔内液体弯月面的形成有滞后,而在脱附过程中弯月面早已成为稳定表面,因此用脱附段更接近真实。目前大多数人采用脱附段求孔径分布。

气体吸附法的数据处理方法通常都与一定的孔模型相联系。有人^[41]从水力半径的概念出发,不用假设孔模型也计算了孔径分布,求得了较好的结果。但是,在修正多层吸附厚度时,仍需要依靠一定的模型。不过,不修正吸附层厚度所引入的偏差也不大。

有的研究者指出^[42],吸附质凝聚所形成的弯月面的附加压强越大,则用来分析孔结构就越精确,因此,用四氯化碳、正己烷、苯都比通常采用的氮、氩为好。需要指出的是,利用等温线计算孔径分布时,其准确性依赖于所引用的液体参数值,这就给求孔径分布的绝对值带来困难^[43]。

通常采用的在 -195.8°C 下的氮气吸附法,只适合测量300埃以下的微孔,不能测量300埃以上的孔^[29]。如果选用合适的吸附质,所测孔径范围可以不同。与汞压法一样,气体吸附法也不能区分通孔和半通孔,仅仅反映了孔的收缩部分^[9]。此外,对于低温下发生相变或明显收缩的材料也不适用。如果选择适当的吸附质,在室温或材料所允许的溫度范围内测量,则气体吸附法仍是有效的。

根据Дубинин^[44]对孔的分类,孔径小于10—15埃的微孔,其大小和吸附质分子大小相近,这种孔的整个空间存在着引力场,此时多层吸附已失去其物理意义,并且不发生毛细凝聚。也有人^[45]认为可以发生毛细凝聚,但是没有吸附—脱附回线。迄今为止,对于微孔中的吸附本质尚没有统一的理论。但不管怎样,在这样小的微孔中,由于吸附质的分子极少,不能应用宏观热力学的理论;因此在计算孔径分布时用来表示毛细凝聚现象定量关系的 Kelvin 公式将没有意义,这时气体吸附法测孔径分布的结果是不可靠的^[29, 95]。

4. 气泡突破法

气泡突破法^[46]在快速测量方面应用很广。实验时首先在孔中浸满某种浸润液体,然后在多孔膜上施加一定气体压差以便突破液体而形成气流。孔径越小,所需压差越大。测量不同压差下的气体流量即可求得孔径分布。如果用乙醚-空气系统代替常用的水-空气系统,可测更小的孔径。也可用某种液体代替空气,比如采用异丁醇-水系统,在压差不高于5个大气压的条件下即可测量100埃的孔。

气泡突破法适用于测量各种材料制成的分离膜^[46],而且测出的是通孔孔径分布,但

误差较大,可作简易的检测方法。

5. 离心力法

离心力法的原理是在惯性离心力作用下,浸润到多孔体中的液体被甩出,而且孔径越小,所需惯性离心力越大。测量不同惯性离心力时被甩出的液体量,便可求得孔径分布。这个方法适用于各种材料制成的分离膜,而且测量孔径的范围广。还可以区分通孔和半通孔。附录5对此法作了简单介绍。

汞压法、气泡突破法、离心力法原理上都是利用毛细管的同一特性,即液体在其中处于平衡状态时,表面自由能最小,这导致平衡表面上每点的曲率相等。这些方法就是建立在平衡液面曲率半径和毛细管半径的关系上的。

6. 气体反扩散法

附录6中介绍的气体反扩散法也可用于各种材料制成的分离膜,而且也可测出通孔孔径分布,但此法的数据处理较麻烦。配合其他方法测出通孔孔隙度以后,此法还可以估计出多孔分离膜的曲折因子。另外,还有人可用可混溶液体排出法求孔径分布^[49,50,51]。用放射性示踪法研究流动^[52]。

7. 气体流动法

气体流动法可测定分离膜的平均孔径。此法基于测量不同压力下通过分离膜的流量,从而计算出平均孔径,它适用于测量各种材料的通孔,有关该法的装置见第三章。

Eyraud等^[53,54,55]用气体流动法成功地测量了多孔体的孔径分布。其基本原理是当二元气体混合物(其中一种气体是可吸附气体)流过多孔体时,由于可吸附气体毛细凝聚的堵塞使得另一气体的流量变小,而且可吸附气体的相对压力越大,堵塞的孔越多,流量越小。测量不同相对压力下的流量就可求出通孔的孔径分布。

在分析孔结构时,除了经典的圆毛细管模型外,有些人在考虑了孔截面大小的变化,孔区之间的沟通,曲折因子等因素以后,提出了各种比较接近真实的多孔体模型^[56-62]。在这些模型的基础上,运用精密的数学分析,研究通过多孔体的流动和扩散规律,并将其结果与汞压法、气体吸附法的结果进行比较。

8. X射线法

X射线小角度散射法仅偶尔用来研究孔结构^[63]。当组成多孔体的粉粒压得极紧密,以致于粉粒之间形成的孔空间远小于粉粒本身的大小时,小角度散射的测量反映了多孔体的孔径分布,而当孔空间和粉粒大小有同样量级时,小角度散射测量不能区分孔径还是粒子大小分布;如果粉粒压得极松散;以致于粉粒大小同孔空间相比可以忽略不计,则结果代表了粉粒大小分布。均匀球形粉粒密堆积时,其孔空间的内切球半径同球形粉粒半径之比约为1/3,简单立方堆积时,这个比值约等于1。因此,对于实际由粉粒集结

成的多孔体来讲,可以认为其孔空间和粉粒大小是同样量级的,这就大大限制了用小角度散射法研究孔结构。即使用它来研究粉粒大小,也难于区分同粉粒具有同样量级的小颗粒微晶晶粒。

除此以外,还有许多研究孔径分布的方法,诸如测表观密度法^[64],利用扩散系数的温度效应法^[65]等等。

9. 孔隙度的测定方法

上述测量孔径分布方法中,汞压法和气体吸附法可以用来测定孔隙度,因为它们可以求出孔体积的绝对值。根据孔隙度定义,只要知道了多孔体重量,材料密度和孔体积,很容易求孔隙度。目前常用的测孔隙度方法还有液体浸润法和气液浸润法(主要是氮汞法)^[66, 67]。此外,也有人采用气体浸入法^[68]、滴定法^[69]、X射线吸收法^[70]、中子诱导法^[71]等。

二、比表面的测定

多孔体的比表面是组成该多孔体的粉粒大小的直接度量。粉粒直径越小,多孔体的比表面就越大;反之粉粒直径越大,则比表面就越小。通常把每克多孔体有若干平方米的孔表面积,叫作重量比表面。许多文献中,有时把一立方厘米多孔体有若干平方厘米的孔表面积叫做体积比表面,还有人把多孔体每立方厘米实体有若干平方厘米的孔表面积也叫作体积比表面。本文所讲的体积比表面,均指前者。

测定多孔体比表面的方法有气体吸附法、气体流动法、汞压法等等。

利用气体吸附法(BET法)测量比表面是目前应用最广的经典方法。它的基本原理是测量在不同相对压力下的多层吸附量,再根据 Brunauer、Emmett和Teller 提出的多层吸附公式^[72]求出多孔体总表面积上密排地铺满一层吸附分子时所需要的分子数目,如果预先知道每个吸附分子占有的表面积,则可求得该多孔体的总表面积和比表面。虽然 BET 法的多层吸附公式的假设模型和实际吸附状态有很大差别,但是用这个公式所求得的比表面数值却至今被认为是最准确的^[73, 74]。

McClellan^[75]综合报道了一百多种吸附质的分子截面积,为测量比表面选择吸附质提供了资料,其中氮、氩等吸附质适用于测量小比表面^[76],苯、四氯化碳等蒸汽适用于常温下测量比表面^[73, 77-79],可用于不耐低温的多孔材料比表面的测量。此外,有些人^[80]提出了类似BET公式的简化公式,可用于工业测量。

目前广泛应用的氮、氩在-195.8°C下的低温吸附法,在测量许多非金属材料,尤其是塑料时受到很大限制。有人^[79]在低温下测量聚四氟乙烯粉末的比表面,发现了异常现象。

当多孔体中没有发生毛细凝聚时, 孔壁上只形成多层吸附。此时, 总吸附体积 V 等于多孔体的总表面积 A 乘以吸附层厚度 t , 因此, $V-t$ 图的直线斜率就是总表面积 A 。DeBoer^[26, 52, 53] 根据这个道理, 利用 t 曲线求到了多孔体的比表面。当然, 一旦发生毛细凝聚, 这个方法就不能应用。

Kadlec^[54] 发展了 DeBoer 的这个方法。当多孔体中存在着孔径为十几埃到几千埃或更大的连续孔谱时, 利用所谓的 t/F 法可以求出这个连续孔谱的中孔 (按照 Дубинин 分类) 的比表面。

除了上述方法以外, 气体吸附法测量孔径分布的数据也可用来计算多孔体的比表面^[25-35]。因为测得不同孔径的体积以后, 根据圆柱形毛细管的假设, 就可以进一步求出不同孔径的孔表面积。将全部孔的表面积相加, 即可得到多孔体的总表面积。显然, 这样求得的比表面不象 BET 法那样直接, 因为它是由直接测量吸附体积 (即孔体积) 再通过一定的数学模型换算成比表面的。许多研究者利用这种方法求得的比表面同 BET 法进行了比较。

气体流动法测量比表面的原理大抵上都是先测量气体流动的状态参量和其他有关结构参量, 然后在一定的孔结构模型基础上建立流动公式, 计算比表面。Kozeny—Carman^[55] 流动公式和 Дерягин^[56] 流动公式都可以用来求比表面。本章附录中介绍了几个在这些公式基础上的改进方法, 有的是测量原理的改进 (附录 7), 有的是数据处理方法的改进 (附录 8), 有的是测量方法的改进 (附录 9)。

和气体流动法测量通孔孔径一样, 这个方法所测量的是通孔比表面。并且由于在室温下进行测量, 这样扩大了测量材料的范围。

附录 10 介绍的汞压法求比表面, 在原理上很严格, 但它的假设模型要求均匀截面的孔道。在实际应用中用该法测得的数据计算比表面很方便。

附录 11 介绍的电抗法是利用多孔电极之间的电抗和它的比表面的相互关系, 测定电抗值以求出比表面。此法优点是简易迅速, 但不适于非导电材料, 其准确度尚难估计。

附录 1 电容测量法之一

该仪器^[57]的样品泡毛细管 (1) 用玻璃制成, 其外壁用蒸发沉淀法包上金属外套 (2) 作为电容的一个极, (3) 为样品泡, 通过玻璃磨口 (4) 与毛细管 (1) 相连, 样品泡的底部焊有铂丝引线 (5)。当毛细管 (1) 内充满水银 (6) 以后, 与金属外套 (2) 相重的那一段水银柱 (高度为 h) 构成电容的另一个极。

设毛细管 (1) 外径为 R_1 , 内径为 R_2 , 则电容为 $C \approx \frac{h}{2 \ln \frac{R_1}{R_2}}$

电容的测量用电容计或电容电桥。若使用1.5级电容计，误差不超过0.2%。

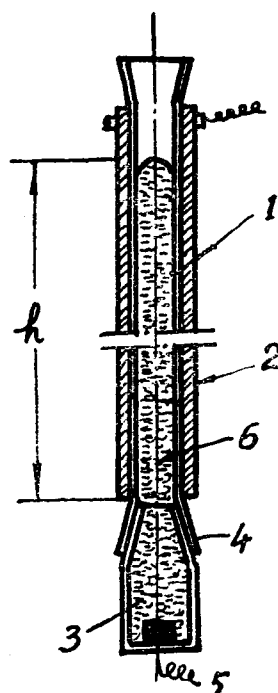


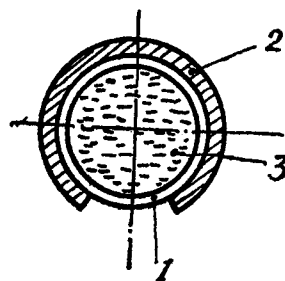
图1 膨胀计示意图

1—样品泡毛细管；2—金属外套；3—样品泡；4—玻璃口；5—铂丝引线；6—水银；

附录2 电容测量法之二

它的样品泡构造^[88]与附录1的类似。但是其金属外套（2）的横截面并非圆环状，而是做成C形（见图2），这样在缺口处可以看见水银柱的高度，借以对毛细管定标，以便作出相应的体积—电容校正曲线。为减小电容的“端部效应”，水银面不应过高。另外在整体构造上尽可能减少本底电容，从而提高灵敏度。

电容测量采用电容计，或电容电桥，或阻抗电桥。



1—样品泡毛细管；
2—金属外套；
3—水银。

图2 膨胀计截面图

附录3 电脉冲测量法

图3是该装置的示意图^[89]。

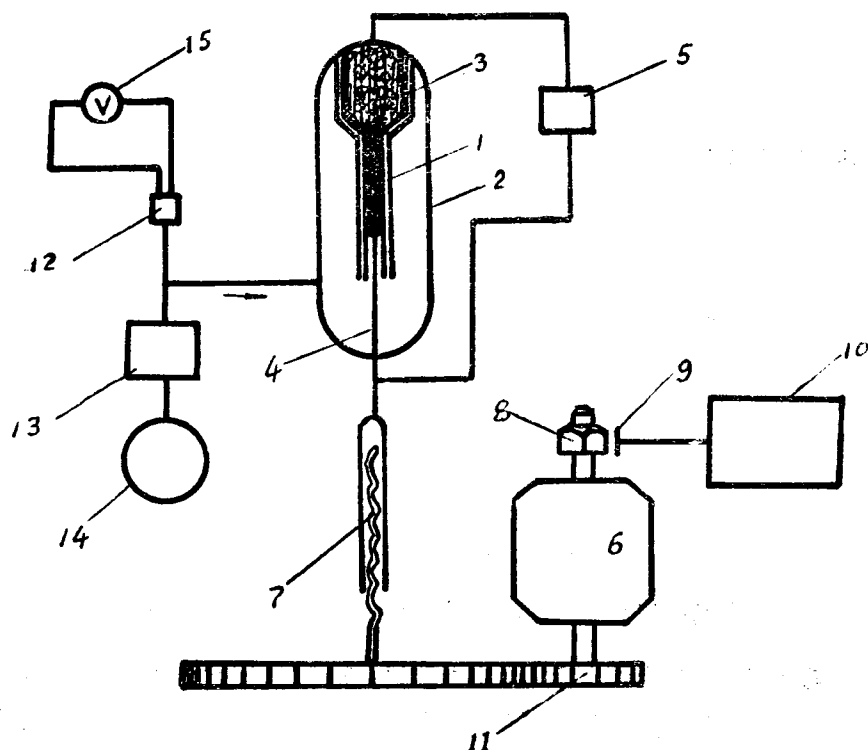


图3 电脉冲汞压入法示意图

1—水银挤进器；2—压力容器；3—被测多孔体；4—接触探针；
5—继电器；6—马达；7—丝杠；8—六角磁铁；9—感应器；
10—计数器；11—变速齿轮；12—压力转换器；13—增压器；14—油
泵；15—电压表。

它的主体是一个水银挤进器（1），安装在压力容器（2）中，被测多孔体（3）装在挤进器上部空间。挤进器内的水银在高压液体作用下进入膜孔，水银底部有一个接触探针（4），马达（6）通过丝杠（7）控制探针上下移动，继电器（5）的作用是使得当水银压入膜孔，液面上升时，探针刚好接触水银底部端面。

连续调节高压液体的压力，水银面不断上升，马达就不断转动，而与之相连的六角磁铁（8）通过旁边的感应器（9）把转动变成电脉冲，并由计数器（10）记录。因此，水银面上升的距离可由计数器直接读到。

高压液体的压力由对压力敏感的转换器（12）转化成电量测定。

该法的优点是用电测量读数快而准确，并且探针的移动由丝杠的转数反映，这相当于用螺旋测微仪提高精度。通过变速齿轮（11），增加了马达的转数，而且六角磁铁又使得马达每转一周给出六个脉冲信号，因此，探针移动很小的距离，可记录许多脉冲，大大提高了精度。

附录4 测量粗孔的简易方法

图4是该法的示意图^[90]。

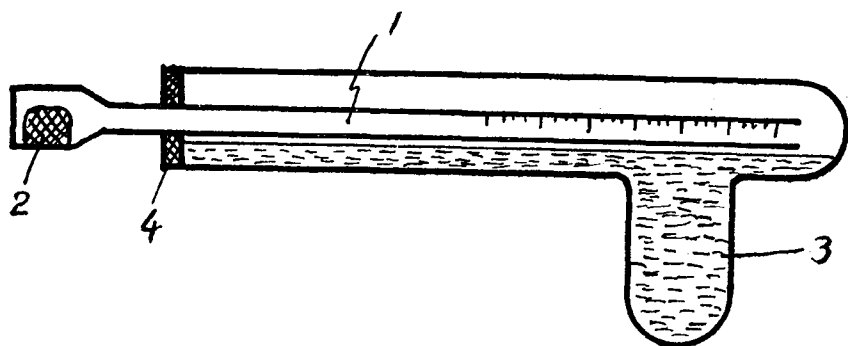


图4 测粗孔的汞压装置

1—样品泡毛细管；2—多孔体样品；3—储汞瓶；4—真空密封。

样品泡毛细管（1）上预先标定好体积刻度。在毛细管开口端露出水银面时（如图中情况）抽真空。然后将储汞瓶（3）绕纸面中的水平轴转动180°，待水银进入样品泡，再将它转回原位，然后开始测量。加压后水银进入孔中，进入多孔体的水银体积由毛细管上刻度直接读出。

从真空逐渐加压到一个大气压，便可测量半径大于7.5微米的大孔。

附录5 离心力法^[91]

当一个浸润某种液体的毛细管绕一根垂直于其轴线的轴匀速转动时，其力的平衡表述如下：

$$(2\pi r)\sigma = (\pi r^2 h \rho)g \quad (1)$$

$$r = \frac{2\sigma}{h\rho g}$$

其中：r——毛细管半径[厘米]；

σ ——液体表面张力系数[达因/厘米]；

h——毛细管中液体的长度[厘米]；

ρ ——液体密度[克/厘米³];

g ——向心加速度[厘米/秒²].

在某一慣性离心力作用下,较大孔径毛细管中的液体可以被完全甩出;稍小孔径的则部分被甩出;更小的孔则仍充满液体。设仍充满液体的孔的最大孔径是 r_n ,在这些孔中液柱的高度都等于样品厚度 H ,则引入系数 α ,

$$\alpha = \frac{h}{H} = \frac{r_n}{r} = \frac{2\sigma}{r\rho g H} \quad (2)$$

α 表示在液体部分地被甩出的孔中,液体充满的程度。假定孔径分布函数为 f_r ,则全部孔中的液体体积可以表示成:

$$V = V_0 \left(\int_0^{r_n} f_r dr + \int_{r_n}^{\infty} \alpha f_r dr \right) \quad (3)$$

其中: V_0 ——多孔体总孔体积;

V ——全部孔中的液体体积。

由(3)对 r_n 微分可得:

$$\frac{d^2 V}{dr_n^2} = -f_{r_n} \cdot \frac{V_0}{r_n} \quad (4)$$

因此,

$$f_{r_n} = -\frac{r_n}{V_0} \cdot \frac{d^2 V}{dr_n^2}$$

只要测定 V 、 r_n 就可用公式(4)计算孔径分布函数 f_{r_n} 。 r_n 由下式求出:

$$r_n = \frac{2\sigma}{H\rho g} \quad (5)$$

附录6 气体反扩散法

Schlosser^[92]利用二元气在石墨多孔体中反扩散实验测定了通孔孔径分布。

当二元气通过圆柱形毛细管进行互扩散时,如果维持毛细管两端恒定的压差,使

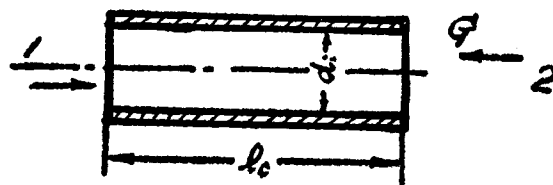


图5 圆柱形毛细管中二元气反扩散示意图

1—载气体; 2—扩散气体;

得气体 1（载气体）形成动力流，这时气体 2（扩散气体）的流动，相对该动力流而言叫反扩散。本法就是基于测量气体 2 的反扩散流动来求孔径分布的。

在过渡区条件下，通过多孔体的扩散气体流量是：

$$G = \sum_i N_i \frac{l}{l_c} T_i \left(\frac{\Delta n}{l} \right) \quad (1)$$

其中：G——扩散气体流量[克/秒]；

N_i ——直径为 d_i 的毛细管数目；

T_i ——直径为 d_i 的毛细管中的扩散系数[厘米²/秒]；

Δn ——扩散气体在毛细管两端密度差[克/厘米³]；

l ——多孔体的厚度[厘米]；

l_c ——多孔体中毛细管通道的实际长度[厘米]；

l_c/l ——曲折因子。

另一方面，扩散气体流量也可以写成：

$$G = \bar{D} \cdot \frac{\Delta n}{l} \quad (2)$$

其中： $\bar{D}$ ——扩散气体的扩散系数。

由（1）、（2）式得：

$$\bar{D} = \sum_i N_i \frac{l}{l_c} T_i \quad (3)$$

多孔体的总通孔孔隙度按定义可写成：

$$\epsilon_{\text{通}} = \sum_i \frac{\pi}{4} N_i \frac{l_c}{l} d_i^2 \quad (4)$$

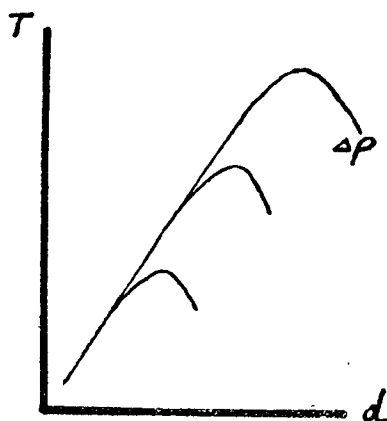


图 6 T—d 曲线(在给定 ΔP 下)

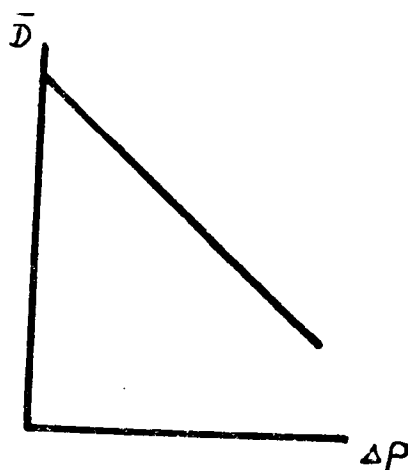


图 7 $\bar{D}$ — ΔP 曲线

因此求得 $N_i \left(\frac{1}{l_c} \right)$ 以后, 便可计算 $\varepsilon_{\text{通}} \left(\frac{1}{l} \right)^2$, 即通孔孔隙度和曲折因子平方的乘积。为此, 利用公式 (3) 实验求得 $\bar{D}-\Delta P$ 图, 并预先计算 $T-d$ 图 (见图 6), 为了利用这两图求 $\varepsilon_{\text{通}} \left(\frac{1}{l} \right)^2$, 将孔分为平均孔径为 d_i 的若干组, 在给定压差 ΔP_i 下查得 $\bar{D}_i$ 和 T_i , 按公式 (3) 列方程组。然后解该方程组以求出 $N_i \left(\frac{1}{l_c} \right)$, 最后将它代入公式 (4) 计算 $\varepsilon_{\text{通}} \left(\frac{1}{l} \right)^2$ 。

为求得一条光滑孔径分布曲线, 要设许多 d_i 解方程组, 这就增加了计算的困难。

附录 7 流量比较法

Израилевич⁽⁹⁾ 在 Kozeny-Carman 公式基础上采用流量比较法测量多孔体比表面。Kozeny-Carman 的流动公式为:

$$G = G_1 + G_2 = \frac{8\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\varphi_1}{k_1 b} \cdot S \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{\pi M R T}} \cdot \frac{\Delta P}{l} + \frac{1}{k_0 b} \cdot \frac{\varepsilon^3 \bar{P}}{S^2 R T \eta} \cdot \frac{\Delta P}{l} \quad (1)$$

其中, G ——通过多孔体的总流量[克分子/厘米²·秒];

G_1 、 G_2 ——分别是通过多孔体的分子流和粘性流[克分子/厘米²·秒];

φ_1 ——物理化学因子;

k_1 、 k_0 ——分别是分子流和粘性流的形状因子;

ε ——孔隙度;

S ——比表面[厘米²/厘米³];

b ——曲折因子;

l ——多孔体厚度[厘米];

$\bar{P}$ ——多孔体中的平均压力[达因/厘米²];

η ——气体粘滞系数[克/厘米·秒];

ΔP ——多孔体两端压差[达因/厘米²];

M ——气体分子量[克/克分子];

R ——气体常数[尔格/克分子·度];

T ——气体绝对温度[°K]。

实验表明, 在大多数情况下用公式 (1) 所求出的比表面强烈地依赖于孔隙度。这是因为多孔体结构影响所致。例如, 即使是同一批粉末制成的多孔体, 当其孔隙度不同时, 它们的曲折因子也不同, 这样, 采用公式 (1) 求比表面就遇到困难。作者提出用不同气流状态的流量比的方法消除曲折因子的影响。即,

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{3}{8\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{\pi M}{RT}} \cdot \frac{k_1}{k_0 \varphi} \cdot \frac{\varepsilon P}{S \eta} = \beta P \quad (2)$$

其中:

$$\beta = \frac{3}{8\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\pi M}{RT}} \cdot \frac{k_1}{k_0 \varphi} \cdot \frac{\varepsilon}{S \eta} \quad (3)$$

由此可见,流量比中已消掉了曲折因子。实验表明组合因子 $k_1/k_0 \varphi$ 随孔隙度变化很小,可以近似认为是常数。因此,只要测出 β 就可以用公式(3)计算比表面。

作者详细地叙述了实验装置,并用氩气进行了计算和实验。 β 的单次测量均方误差是 $\pm 5\%$ 。

附录8 低压渗透法

实验在分子流条件下进行。所用公式是Дерягин公式^[94]:

$$S = \frac{24}{13} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\varepsilon^2}{\rho G \sqrt{MRT}} \cdot \frac{\Delta P}{l} \quad (1)$$

其中: S ——比表面[米²/克];

ε ——孔隙度;

ρ ——粉粒实体密度[克/厘米³];

G ——流量[克分子/厘米²·秒];

ΔP ——多孔体两端压差[达因/厘米²];

l ——多孔体厚度[厘米];

R ——气体常数[尔格/度·克分子];

M ——气体分子量[克/克分子];

T ——气体绝对温度[°K];

为了用实验测量值直接求比表面,将公式(1)演算成如下形式:

$$S = 0.481 \frac{A \varepsilon^2}{\rho q \sqrt{M(273+t)}} \cdot \frac{\Delta p}{l} \left[\frac{760}{P} \times \frac{273+t}{273} \right] \quad (2)$$

其中: q ——体积流量[厘米³/秒];

P ——多孔体进口压力[毫米汞柱];

t ——气体温度(°C);

A ——多孔体的气体通流面积[厘米²];

Δp ——多孔体两端压差[毫米汞柱]。

绘制 $S-\Delta P$ 图，并将实验曲线外推到零压差，这时在多孔体中的流动无论大孔小孔中都是分子流，因而外推所求得的比表面反映了真实值。

作者用 钨、氧化锌、水泥等多孔体作了实验，并和吸附法结果进行了比较。

本法优点是测量较快、方便，避免了高压流动下的边界层效应，因而可求得较准确的比表面。

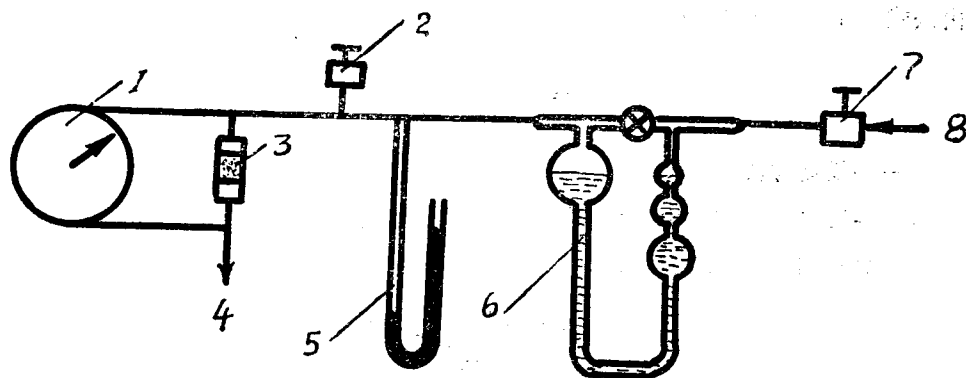


图8 低压渗透法示意图

1—0—20mmHg 压力表；2—针阀；3—多孔体；4—接真空泵；
5—压力计；6—流量计；7—压力调节阀；8—氦气源。

附录9 扩散法

扩散法⁽⁹⁾所测量的不是稳定态的流量，而是给定时间内通过多孔体的非稳态流量。

由于气体从储气瓶（11）通过多孔体样品室（6）流入真空容器，储气瓶中压力将逐渐降低，并且遵从以下的流动规律：

$$G_t = V \frac{dp}{dt} \quad (1)$$

其中： G_t ——气体流速[巴·厘米³/秒]；

V ——储气瓶体积[厘米³]；

P ——储气瓶中气体压力[巴]；

t ——流通时间[秒]。

另一方面，气体通过多孔体样品时遵从以下关系：

$$G_t = \frac{8}{3} \cdot \frac{AP}{1S} \cdot \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon} \cdot \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (2)$$

其中： A, l ——分别是多孔体的横截面积和厚度[厘米²]，[厘米]；