

B31

P-P

343/-

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР  
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени А. М. ГОРЬКОГО

---

А. Л. ВЕРЕЗОМСКАЯ

*Не совсем оригинальное название*

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ УСАДКИ ГЛИН  
ТИПИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ В ПРОЦЕССЕ  
КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ**

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор технических наук,  
профессор Казанский М. Ф.



К И Е В — 1967

НБ НПУ  
імені М.П. Драгоманова



100310835

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР  
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени А. М. ГОРЬКОГО

---

А. Л. ВЕРЕЗОМСКАЯ

Исследование кинетики усадки глин  
типичных минералов в процессе  
конвективной сушки

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор технических наук,  
профессор Казанский М. Ф.

КИЕВ—1967

Защита диссертации состоится в Киевском государственном педагогическом институте им. А. М. Горького в мае 1967 года.

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук, профессор А. Д. Курнеленко.
2. Кандидат физико-математических наук, доцент В. Н. Олейников.

Автореферат разослан . . . . . 1967 г.

БФ 16972. Подписано к печати 2.III 1967 г. Формат бумаги 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Объем 1,25 печ. л. Зак. 1245. Тираж 150.

---

Киев, тип. № 3, цех 2.

Дисперсные пористые материалы широко распространены в природе и постоянно применяются в народном хозяйстве. В подавляющем большинстве случаев эти материалы (глины, грунты, цемент, кирпич, керамические массы, кожа и др.) представляют собой ценное сырье для многих отраслей промышленности. В процессе технологической обработки они подвергаются различным гидро- и гидротермическим воздействиям, вследствие чего изменяют свои структурно-механические, усадочные и другие свойства. В научном и практическом отношении очень важно глубокое и многоаспектное изучение причин таких изменений с тем, чтобы можно было получать материалы с нужными и наперед заданными свойствами.

Наиболее полное решение этой задачи можно осуществить, используя основные положения физико-химической механики, теория и методы которой создали необходимые теоретические предпосылки для анализа механических характеристик и усадочных свойств различных материалов.

Усадочные свойства систем твердое тело — вода во многом определяются строением самого тела, а также количеством и формой связи влаги, находящейся в системе в любой момент обезвоживания.

Характер связи влаги с различными дисперсными материалами правильно выяснен нашими советскими учеными А. В. Думанским, С. М. Липатовым, П. А. Ребиндером, Ю. А. Кавказовым, М. Ф. Казанским и др., что в значительной мере способствовало созданию теоретических основ динамики обезвоживания (сушки) материалов, в процессе которого происходит изменение их физико-механических и др. свойств.

На основании многочисленных исследований установлено, что разнообразные дисперсные материалы в процессе сушки вместе с изменением структурно-механических свойств изменяют свои размеры, т. е. претерпевают воздушную усадку, в результате чего в материале создается объемно-напряженное состояние. Если величина напряжения выше предельно допустимой для прочности данного материала, то в последнем появляются трещины (локальное разрушение), и даже

может наступить потеря целостности структуры (полное разрушение). Все это приводит к ухудшению качества получаемых материалов. Изучение усадки дисперсных тел с точки зрения природы сил, развивающихся в процессе сушки, позволяет найти пути управления этими силами, что весьма важно для правильной организации технологических процессов получения материалов высокого качества.

Объектом исследования особенностей усадки мы избрали глины типичных минералов (каолинитового, монтермитного, монтмориллонитового, палыгорскитного), отличающиеся прежде всего кристаллическим строением, структурно-сорбционными и другими свойствами.

Исследуемые глины (их девять) представляют собой ценное сырье для многих отраслей промышленности: керамической, машиностроительной, химической, нефтедобывающей и других. Очень важно то, что глины — типичный представитель коллоидных капиллярно-пористых тел. Расширение знаний о физико-химических, структурно-механических, усадочных и других свойствах этой группы тел будет способствовать не только лучшему использованию глин, но и позволит намечать научно-обоснованные пути получения материалов с наперед заданными свойствами.

Как известно, до настоящего времени целый ряд вопросов, связанных с изучением особенностей сил взаимодействия во влажных дисперсных системах, особенно в глинистых минералах, недостаточно изучены. Существует немало противоречий во взглядах многих авторов на природу такого взаимодействия, в том числе и на природу взаимодействия дисперсионной среды с глинистыми частицами. До сих пор недостаточно изучены многие свойства глин, связанных с этим взаимодействием, и среди них усадка системы глина — вода на разных этапах сушки. Усадка глинистой системы отражает физическое состояние системы глина — вода в любой рассматриваемый момент обезвоживания.

Предел усадки для многих глин можно считать наиболее объективной величиной для характеристики перехода системы с одного структурного состояния в другое и одновременно свидетельствует об изменении характера тепло- и массопереноса в сушимо теле. В свою очередь изменение структуры, а также изменение тепло- и влагопереноса в коллоидных капиллярно-пористых телах в процессе сушки зависят от формы связи влаги с материалом.

Следовательно, изучение усадки и других свойств системы, связанных с процессом сушки, необходимо изучать, ис-

ходя из учета форм связи влаги с материалом в течение всего процесса обезвоживания исследуемых тел. Необходимо при этом обеспечить одновременное и непрерывное измерение усадки глинистых образцов и их влагосодержание. Следует отметить, что при изучении усадки такие условия, как это известно из специальной литературы, не были соблюдены ни одним из исследователей.

До сих пор не установлено, как влияет минералогический состав глин на величину и характер протекания усадки. Не выяснена также зависимость усадки глин разных минералов от форм связи влаги с твердой фазой в процессе сушки; могут ли изменять величину и характер усадки поверхностно-активные вещества, влияет ли на усадку режим сушки, в частности температура сушильного агента.

Весьма интересным, как нам кажется, и не решенным является вопрос о связи усадки с прочностными свойствами системы глина — вода. Совсем не выяснено влияние ионного обмена на усадочные свойства глин разных минералов.

Учитывая научную и практическую важность перечисленных вопросов, требующих своего разрешения, мы поставили перед собой следующие задачи:

1. Разработать экспериментальный метод, который обеспечивал бы непрерывное измерение и автоматическую регистрацию кинетики усадки глинистых масс в условиях непрерывного изменения влагосодержания от формовочной влажности до сухого состояния.

2. Исследовать особенности кинетики усадки глин основных минералов, имеющих широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

3. С учетом форм связи влаги с глинистыми минералами изучить зависимость усадочных, прочностных и др. свойств глин.

4. Исследовать зависимость относительной усадки глин при их конвективной сушке от температуры сушильного агента, поверхностно-активного вещества и ионного обмена глинистых минералов.

5. Установить физическую связь процесса усадки с изменением структуры системы глина — вода во время сушки.

6. На основе полученных результатов установить особенности усадки глин различного минералогического состава в процессе сушки.

Для разрешения этих вопросов использованы методы, а также необходимые данные, позаимствованные из литературы.

Нами разработан экспериментальный метод, с помощью которого удалось впервые осуществить непрерывное измерение и автоматическую запись кинетических кривых усадки и сушки; термографический метод определения форм связи влаги с твердым телом; рентгенографический метод изучения особенностей кристаллического строения типичных глинистых минералов с помощью дебаграмм; использованы данные опубликованных экспериментальных исследований структурно-сорбционных свойств глинистых минералов, изучаемых в работе, а также данные по изучению кинетики набухания и структурно-механических характеристик в процессе изменения влагосодержания исследуемых глин. Мы воспользовались также электронно-микроскопической характеристикой основных глинистых минералов.

Разрешение поставленных вопросов легло в основу предлагаемой диссертационной работы, состоящей из введения, 4-х глав и выводов.

**В первой главе** работы кратко изложены существующие точки зрения на механизм и природу усадки коллоидных капиллярно-пористых тел на основе анализа представлений по этому вопросу как отечественных, так и зарубежных авторов — Г. И. Покровского, В. С. Веселовского, Л. А. Шмелева, И. С. Белопольского, М. С. Острикова, Г. Д. Диброва, З. Н. Цилосани, А. Е. Шейкина, Е. Фрейсне, Михаэлиса, Бернала, Л. Калоузека и др. Из всех имеющихся точек зрения на природу усадки преобладающей следует считать капиллярную и коллоидную теории усадки. Согласно капиллярной теории усадки сжатие скелета твердого тела происходит вследствие изменения содержания влаги в порах и капиллярах сохнувшего тела, которое приводит к изменению сил капиллярного давления, вызывающего стягивание твердого материала. По коллоидной теории усадка происходит из-за высыхания коллоидной студенистой массы, представляющей основную составляющую набухшего коллоидного капиллярно-пористого тела. В этой же главе содержится обзор и анализ существующих методов определения воздушной усадки и влажности коллоидных капиллярно-пористых тел в процессе сушки. Большинство из предложенных методов изучения усадки тел этой группы не обеспечивает одновременности измерений усадки и влажности сушеного образца, хотя, по нашему убеждению, одновременность таких измерений очень важна для выяснения физического механизма усадки исследуемых материалов. Большинство методов измерения влажности не обеспечивают

необходимой точности измерений. Ни один из методов не позволяет осуществить автоматическую запись одновременно кинетики усадки и кинетики обезвоживания сушеного образца.

Во второй главе проведен анализ основных литературных данных и данных, полученных автором, относительно физико-химических, кристаллохимических, гидрофильных структурно-механических и др. свойств глинистых минералов. При выборе образцов глин для проведения исследований мы руководствовались стремлением подобрать минералы, в достаточной степени отличающиеся друг от друга как по своей кристаллической структуре, так и по адсорбционно-структурным, механическим и водоудерживающим свойствам. Это вызывалось необходимостью выяснить влияние возможных факторов на характер и величину усадки различных глинистых минералов. Неодинаковое кристаллическое строение минералов (монтмориллонита, монотермита, каолинита — слоистая, палыгорскита — слоисто-ленточная решетка) позволяет правильно оценить влияние кристаллической структуры на их сорбционные свойства, на характер взаимодействия воды с поверхностью и развитие усадки в процессе сушки системы глина — вода. Данные о дифференциальных водоудерживающих свойствах выбранных объектов были получены по методу термограмм сушки и другими методами. Пористая структура объектов исследования была изучена с помощью изотерм адсорбции, описанных в литературе. Водоудерживающие свойства исследованных глин представлены в табл. 1, из которой видно, что глины во влажном состоянии способны удерживать влагу всех форм и видов связи с твердым телом.

В главе рассмотрены результаты всестороннего исследования указанных глин: их минералогический и химический состав, гидрофильность, структурно-сорбционные свойства, набухания, структурно-механические свойства и др. Показано, что монтмориллонитовые, монотермитные, каолинитовые, палыгорскитные глины в значительной мере отличаются друг от друга по указанным свойствам, что подтверждает целесообразность выбора их для установления общих закономерностей процесса усадки глин различных минералов.

Всесторонняя физико-химическая характеристика образцов, использованных в работе, позволила выяснить особенности усадки глин различного минералогического состава (см. материалы последующих глав).

Третья глава содержит описание разработанного нами но-



вого метода определения усадки коллоидных капиллярно-пористых тел.

Предлагаемый метод, в отличие от других известных методов измерения усадки, предполагает непрерывную автоматическую запись измерения величины усадки, а также величину влажности в каждый момент изотермической сушки исследуемых тел.

Преимуществом метода является то, что по результатам одного опыта можно определить величину усадки, вызванную удалением влаги разных форм и видов связи в широком диапазоне влагосодержаний глин, начиная от формовочной влажности до сухого ее состояния.

Таблица 1

Дифференциальное влагосодержание исследованных глин  
(в % от сухого вещества при 20—25°C)

	Максимальное гигроскопическое влагосодержание		Адсорбированная влага по результатам определения разными методами		
	по изотерме адсорбции	по точке «2» термограммы	по теплоте смачивания	по точке «3» термограммы	по точке «4» термограммы
Пыжевский бентонит	28,8	31,5	20,1	21,5	14,8
Жабинский бентонит	41,1	42,5	22,7	21,9	14,9
Побняковский бентонит	30,1	31,8	21	21,6	14,5
Черкасский бентонит II слоя	—	36,5	17,35	17,8	8,5
Горбский бентонит	—	23,1	11,7	11,4	7,2
Часов-ярская глина	16	15,5	5,4	6,8	3,5
Киевская спондиловая	18,9	20,2	3,2	6,2	3,2
Глуховецкий каолин	4,8	5,2	2,17	2,1	0,7
Черкасский палыгорскит	95	95,2	24,3	25,4	16,5

Установка для одновременной автоматической записи кривых кинетики усадки и сушки коллоидных капиллярно-пористых тел и температуры воздуха в термостате, где происходит сушка, состоит из следующих частей-блоков.

1. Емкостного датчика для измерения усадки с кюветой для сушки образца.
2. Электронной схемы для измерения емкости.
3. Фотоэлектрических весов для определения убыли веса.
4. Термостата с контактным термометром и электронным регулятором температуры.

5. Электромеханического самопишущего потенциометра типа «Кент».

### 1. Емкостной датчик усадки с кюветой для сушки образца

Конденсатор-датчик состоит из двух систем выдвигающихся пластин размерами  $25 \times 30$  мм, между которыми имеется зазор в 1 мм. Каждая из систем пластин закрепляется на каретках, легко перемещается вдоль направляющей рейки, которая винтами прикрепляется к рамке в строго горизонтальном положении.

Рейка с помощью трех продольных желобков обеспечивает возможность перемещения пластин в одном направлении. Легкость передвижения кареток достигается системой шариков, помещенных в гнезда боковых и верхних стенок кареток.

Чтобы предотвратить боковое смещение кареток, шарики прижимаются винтами, концы которых заканчиваются сферическими лунками. Их радиус равен радиусу шариков. Обе системы пластин жестко скреплены с каретками, причем одна из них изолирована с помощью трубы, изготовленной из фторопласта. Вторая система пластин электрически соединена с соответствующей кареткой. С помощью игл, вставленных в образец у его концов, каретки скрепляются с образцом, который помещен в кювете. Сжимаясь в процессе сушки, образец вызывает перемещение кареток с пластинами, вследствие чего происходит изменение емкости конденсатора-датчика.

Пластины емкостного датчика подключены посредством жестких медных шин ( $d=4$  мм) к схеме электронного емкомера, которая позволяет записывать непрерывно изменяющуюся емкость на самопишущем потенциометре.

Источником постоянного тока для питания измерительной схемы является выпрямитель, питаемый от феррорезонансного стабилизатора напряжения. Накал ламп питается от накальной обмотки 6,3 в трансформатора этого выпрямителя.

Дополнительная стабилизация постоянного напряжения осуществляется двумя стабилвольтами СГ-3 и СГ-4.

Параметры емкомера подобраны так, чтобы зависимость между изменением емкости и изменением напряжения на выходе схемы в пределах погрешности измерений оставалась линейной.

Путем сближения пластин конденсатора-датчика на заданную величину шкала потенциометра градуируется в (мм) усадки образца. В результате градуировки потенциометра оказалось, что одному мм шкалы соответствует усадка об-

разца  $\Delta l = 0,025$  мм. Таким образом, вся система блока емкомера позволяет проследить картину усадки сушеного образца с точностью до 0,025 мм, что при начальной длине исследуемых образцов (60—70) мм дает возможность измерять относительное сжатие в любой момент сушки с точностью до  $\pm 0,03—0,04\%$ .

Чувствительность измерения усадки сушенных образцов можно изменять путем подбора параметров емкомера, а также подбором нужного количества пластин конденсатора-датчика.

Для одновременной записи кривой сушки нами использована схема электрических весов. Параметры схемы весов обеспечивают возможность записи кривой убыли веса с чувствительностью до 2 мг на 1 мм шкалы самопишущего потенциометра, что позволяет контролировать уменьшение влажности сушеного образца с точностью до  $\pm 0,1\%$  по отношению к весу в абсолютно сухого состояния образца.

Чувствительность измерения убыли веса можно регулировать, изменяя величину сопротивления на выходе схемы, а также изменяя глубину погружения магнита в катушку. Одновременно с записью кривой сушки в установке предусмотрена возможность записи ее термограмм. Для этого следует воспользоваться специальной кюветой с смонтированными над дие терморпарами, другие спай которых расположены в воздушном пространстве вокруг кюветы, помещенной в охраняемый сосуд. Точность измерения составляет  $\pm 0,05$  град/мм.

Кроме названных кривых, схемой установки предусмотрена возможность записи контрольной кривой температуры воздуха термостата, в котором находится кювета с сушеным образцом. Для этого использовано батарею терморпар, состоящую из шести медноконстантановых термоэлементов. Одна группа концов расположена в термостате вблизи образца, вторая — в дюаровском сосуде со льдом. Концы термобатареи подключены к клеммам самопишущего потенциометра.

В процессе опытов по сушке температура в воздушном термостате с помощью электронного терморегулятора поддерживалась постоянной с точностью до  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  и контролировалась по кривой температуры, записанной на ленте потенциометра. Шкала самопишущего потенциометра типа «Кент» имеет длину 250 мм и соответствует напряжению порядка 18 мв. Прибор низкоомный. При подготовке образцов к опытам учитывались особенности кинетики набухания глины, с чего следовало, что для полного набухания образцов ув-

лажные массы необходимо выдерживать в эксикаторе на протяжении 48 часов.

В связи с тем, что размер и форма образца оказывают большое влияние на интенсивность сушки и равномерность распределения влаги в нем, был избран образец в виде сравнительно тонкого цилиндрика ( $d=4$  мм,  $l=70$  мм), заранее полагая, что в образце таких размеров и формы с незначительным количеством углов можно избавиться от влияния напряжений, развивающихся вследствие максимальной скорости сушки на заостренных местах образца. Сушка образцов производилась в изотермическом режиме в термостате с применением в качестве сушителя хлористого кальция.

Отличительной особенностью предложенной нами установки является то, что с ее помощью в процессе одного опыта по сушке глиняного образца можно одновременно автоматически записать кривую кинетики линейного сжатия образца при последовательном удалении из него влаги разных форм и видов связи с твердой фазой образца, записать кривую убыли веса образца и контрольную кривую температуры воздуха в термостате, что необходимо для контроля режима сушки. Кроме того, установка дает возможность записать термограммы сушки и определить формы связи влаги в сушимом образце в каждый момент сушки. Не менее важным является то, что запись кривых осуществляется автоматически и с высокой точностью измерений.

Установка, как показали опыты, стабильна в работе всех составных частей схемы, для которых не требуются повторные градуировки при проведении каждого отдельного опыта.

Кроме изучения особенностей усадки с помощью описанной выше установки, нами проводилось рентгенографическое изучение структуры глинистых минералов путем снятия рентгенограмм каолинитового, монотермитного и монтмориллонитового минералов.

Рентгенограммы указанных глинистых минералов снимались на рентгеновской установке УРС-55.

Фотосъемка образца производилась при помощи медного излучения методом Дебая на цилиндрическую пленку. Использовалась камера Дебая (ДК) с радиусом 57,3 мм. Длина характеристического излучения  $\lambda_{Cu\alpha} = 1,5418$  Å. При съемке рентгенограмм на трубку с медным антикатодом подавалось напряжение 40 кВ. при получаемом токе —16 ма. При рентгеновском исследовании использовался общезвестный метод порошка. Пользуясь формулой Вульфа-Брегга  $d=$

$= \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} (1)$ , нами проведен расчет полученных дебаеграмм.

Как видно из уравнения (1), точность измерения межплоскостного расстояния связана с точностью измерения  $\sin \Theta$ , так как длина волны  $\lambda$  — измерена достаточно точно и считается заданной. Точность измерения самого угла скольжения рентгеновских лучей  $\Theta$  зависит от точности измерения  $l$  — диаметра первого дифракционного кольца для каждой рентгенограммы пыжевского бентонита при разном его влагосодержании, а также толщины капиллярчика с глиной. Измерения диаметров дифракционных колец на рентгенограммах проводились на фотоэлектрическом регистрирующем микрофотометре МФ-4. Измерение осуществлялось при 6-кратном увеличении объектива с точностью до  $\pm 0,01$  мм. Измерение толщины капилляра, наполненного исследуемым порошком, проводилось микрометром с точностью до  $\pm 0,01$  мм.

Во второй части главы приведены результаты экспериментального изучения особенностей усадки глин различного минералогического состава в зависимости от количества и форм связи влаги с твердым телом.

Известно, что коллоидные капиллярно-пористые тела, типичными представителями которых являются глины, при удалении из них влаги обладают свойством значительно изменять свой объем и пористую структуру.

Полученные результаты измерения усадки исследованных глин представлены в диссертации в виде кривых кинетики усадки, а также кривых зависимости относительной линейной усадки от влагосодержания тел.

Одновременно с кривыми усадки в работе представлены кривые сушки, скорости сушки и термограммы для характеристики водоудерживающих свойств изучаемых глин в любой момент сушки, а также для исследования зависимости особенностей усадки глин различных минералов от форм и видов связи, удаляемой из тела влаги, которая вызывает усадку.

Анализ всех этих кривых приводит к следующему заключению:

Глины разных минералов в формовочном состоянии удерживают неодинаковое количество влаги. Самой высокой формовочной влажностью обладает черкасский палыгорскит ( $W=125\%$ ), самой низкой — глуховецкий каолин ( $W=37-40\%$ ). Завершение усадки разных глин происходит за неодинаковые промежутки времени. Например, усадка глу-

ховецкого каолина оканчивается за ( $\tau = 1,5-2$  часа), жабинского бентонита за ( $\tau = 28-30$  часов), черкасского палыгорскита за ( $\tau = 9$  часов).

Отличаются глины различного минералогического состава также неодинаковой величиной относительной усадки. Очень сильно изменяют свои размеры монтмориллонитовые образцы ( $E = 20-28\%$ ) и совсем мало — образцы, изготовленные из глуховецкого каолина ( $E = 2,8\%$ ).

Интересно, что палыгорскитная глина, имеющая самую высокую формовочную влажность, дает сравнительно малую относительную усадку ( $E = 8,9\%$ ) (табл. 2).

Таблица 2

Усадочные свойства глинистых минералов

Глина	Влагододержание начала усадки в % $W_f$	Время завершения усадки (час)	Относительная усадка в %
Пыжевский бентонит	95	28	28,4
Жабинский бентонит	99,5	26	28,8
Побиянковский бентонит	73,5	24	20,1
Черкасский бентонит			
II слоя	73,8	22	21,3
Горбский бентонит	72	23,5	14,8
Черкасский палыгорскит	125	6,2	8,9
Часов-ярская глина	60	6	6,4
Глуховецкий каолин	37,5	1,3	2,8
Киевская спондиловая глина	45	6	8,5

$W_f$  — формовочное влагосодержание

Усадка одних глин оканчивается в периоде постоянства скорости сушки (глуховецкого каолина и киевской спондиловой), других — совпадает с окончанием этого периода сушки. Для глин монтмориллонитового минерала усадка образцов продолжается до полного завершения сушки. Усадка палыгорскитной глины, изменяя свою интенсивность, продолжается и в первом периоде падающей скорости сушки.

Кривые зависимости усадки изучаемых нами глин различного минералогического состава имеют неодинаковое количество критических точек.

На кривой усадки каолиновых глин и часов-ярского монотермита имеется по одной критической точке, в которой происходит окончание усадки, т. е. эти глины имеют предел усадки. Кривые усадки бентонитовых глин разделены тремя критическими точками, в которых изменяется степень усад-

ки ( $\frac{dE}{dW}$ ). Кривая усадки палыгорскита имеет две критические точки. В одной из них происходит изменение степени усадки, в другой — полное ее завершение, после чего сушка продолжается при постоянном объеме.

Для выяснения физической сущности полученных критических точек на кривых усадки следует влагосодержание, соответствующее этим точкам, сравнить с влагосодержанием сингулярных точек на термограммах сушки соответствующих глин (табл. 3).

Сопоставление приведенных данных показывает, что влагосодержание вещества в критических точках соответствует окончанию процесса удаления влаги определенной формы связи с глинистым минералом. В первом периоде удаляется осмотически связанная влага набухания и влага макропор. Окончание процесса удаления воды свободного состояния и начало гигроскопического состояния отмечается первой критической точкой.

Удаление микрокапиллярной влаги характеризует второй период обезвоживания, происходящий с падающей скоростью. Второй этап сушки с падающей скоростью заканчивается началом удаления адсорбционно-связанной воды (полимолекулярной адсорбции). В третьем этапе сушки (с падающей скоростью) удаляется вода мономолекулярной адсорбции.

Сравнивая критические влагосодержания на термограммах сушки с влажностью точек, в которых изменяется мера усадки (табл. 3) глин разных минералов, приходим к заключению, что близкое совпадение этих влажностей свидетельствует о том, что характер и величина усадки глин разного минералогического состава находятся в прямой зависимости от форм связи влаги, находящейся в этих глинах в любой момент сушки.

Изучение особенностей усадки глин разных минералов в присутствии поверхностно-активных веществ, а также при разной температуре сушки показали, что для всех глин присутствие поверхностно-активных веществ (мерзولات-жировое мыло, додецилсульфат), а также различная температура сушки вносят изменение в характер и величину усадки.

Уменьшение поверхностного натяжения увлажнителя привело к значительному уменьшению усадки глуховецкого каолина, часов-ярского монотермита и черкасского палыгорскита. Усадка бентонитовых глин заметно изменилась лишь на участке, соответствующем удалению влаги микропор.

Рентгенографическое изучение деформации кристалличес-

ких пакетов монтмориллонитового минерала под действием удаляемой влаги показало, что сжатие кристаллов монтмориллонита в направлении вектора «с» происходит в процессе

Таблица 3

Глины	Влагодержание конца I периода сушки $W_a$	Влагосодержание в критических точках на кривой усадки			Относительная усадка в критических точках		
		$W_1$	$W_2$	$W_2^1$	$E_1$	$E_2$	$E_3$
Пыжевский бентонит	31,8	32,3	21,5	14,9	16,9	8,9	2,1
Жабинский бентонит	2,5	42,4	21,9	14,7	14,8	10,2	2,2
Побнянковский бентонит	30,8	31,5	20,9	14,2	11,8	6,7	1,2
Черкасский бентонит II слоя	36,8	36,2	18,2	8,7	11,9	7,8	1,8
Горбский бентонит	29,1	24,6	13,8	7,9	8,9	5,1	0,8
Черкасский палыгорскит	99,9	99,8	48,5	—	2,1	8,9	—
Часов-ярская глина	15,4	15,2	—	—	6,4	—	—
Глуховецкий каолин	—	—	—	—	—	—	—
Киевская спондиловая глина	4,08 19,5	29,4 21,5	—	—	2,8 8,5	—	—

$W_a$  — влагосодержание конца I периода сушки.

$W_1$  — влагосодержание, соответствующее первой критической точке на кривой усадки.

$W_2$  — влагосодержание второй критической точки на кривой усадки.

$W_2^1$  — влагосодержание третьей критической точки на кривой усадки.

$E_1, E_2, E_3$  — значение относительной усадки в % в первой, второй и третьей критических точках на кривой усадки.

удаления всех форм и видов связи влаги из образца. При этом наиболее интенсивно деформируются кристаллические пакеты при удалении адсорбированной влаги поли- и моно-слоя.

Четвертая глава посвящена выяснению особенностей процесса усадки глин различного минералогического состава. В работе отмечается, что для решения многих вопросов технологии, связанных с использованием глин в различных отраслях народного хозяйства, необходимо на основании данных об особенностях их кристалло-химических и физических свойств установить причины, вызывающие усадку в системе глина — вода на разных этапах сушки тел. Нами показано, что воздушную усадку материалов следует рассматривать неразрывно с влажностными свойствами этих глин, особен-



ностями массопереноса, а также с учетом структурно-механических характеристик, соответствующих этому переносу.

Следует учитывать, что передвижение влаги в коллоидном капиллярно-пористом теле осуществляется суммарным потоком влаги в виде пара и в виде жидкости.

Известно, что причина передвижения влаги в этих различных видах не одна и та же.

Существует несколько факторов, одновременно действующих на передвижение влаги. Никакой резкой границы между передвижением отдельных потоков влаги не наблюдается. Но в зависимости от структурно-пористого строения тела, изменяющегося вследствие усадки, может преобладать тот или иной механизм передвижения влаги.

При выяснении причин, вызывающих усадку, следует исходить из того, что процесс усадки, вызываемый влагопереносом, является результатом суммарных воздействий общего массопереноса на каждом этапе сушки. Однако на разных стадиях обезвоживания имеет место определенный преимущественный механизм переноса влаги, следовательно, на каждом этапе сушки усадка разных глин может быть вызвана действием определенных преимущественных сил, сопровождающих этот перенос влаги в коллоидном капиллярно-пористом теле.

На основании анализа результатов экспериментальных исследований Н. В. Чураева, А. В. Лыкова и др., а также данных автора диссертации можно заключить, что в макропорах и переходных порах материала основным механизмом переноса является испарение из жидкой пленки стенок капилляров. Это приводит к возникновению градиента концентрации между раствором в поровом пространстве и в жидкостной пленке. Следовательно, возникает возможность действия осмотического давления, вызывающего сжатие системы глина — вода.

В порах меньших размеров ( $r \leq 10^{-5}$  см) преобладает перенос влаги в жидкой пленке. При условии возникновения трехфазной системы начинают действовать капиллярные силы на микроменисках, вызывающие стягивание системы.

Таким образом, в первом периоде сушки глин разных минералов имеет место осмо-механический процесс переноса влаги, следовательно, усадка на этом этапе сушки вызывается действием осмотических и капиллярных сил. В зависимости от степени дисперсности разных глинистых минералов преимущественными силами, вызывающими усадку, следует считать или осмотические силы или силы капиллярного дав-

ления. Усадка каолинистых и монотермитных глин завершается при удалении осмотической влаги и влаги макропор. Для этих глин вследствие образования жестких контактов происходит переход коагуляционной структуры в конденсационную. Последний вывод подтверждается тем, что предельное напряжение сдвига интенсивно возрастает в момент завершения усадки этих глин.

В работе показано, что интенсификация усадки мелкодисперсных монтмориллонитовых глин в первом периоде падающей скорости сушки свидетельствует о возрастающей роли капиллярного давления на уменьшающихся микроменисках ( $r \leq 10^{-5} \text{ см}$ ), в которых, по утверждению Н. Н. Федякина, поверхностное натяжение отличается от поверхностного натяжения свободной жидкости.

При создании условий для дальнейшего обезвоживания усадка бентонитов продолжается, причём при удалении адсорбционной влаги монослоя усадка интенсифицируется. Последнее, как правило, происходит вследствие удаления интрамицеллярной влаги, вызывающей деформацию кристаллических пакетов, что подтверждает анализ полученных нами рентгенограмм пыжевского бентонита при различных влагосодержаниях, а также данные, полученные Гофманом, Энделем, Седлецким и др.

Сопоставление этих результатов с данными по изменению структурно-механических свойств в процессе обезвоживания показывает, что в момент интенсификации усадки монтмориллонитовых глин предельное напряжение сдвига возрастает, происходит переход системы из конденсационной структуры в конденсационно-кристаллизационную, образование которой обусловлено действием сил Ван-дер-Ваальса между элементами самой структуры твердой фазы.

Рассматривая усадку как процесс, обратный набуханию, а при набухании, как и при всяком произвольном процессе, свободная энергия системы уменьшается:

$$\Delta F < \Delta H - S\Delta T < 0, \quad (1)$$

в работе сделан вывод о том, что в процессе обезвоживания происходит возрастание свободной поверхностной энергии системы. Часть этой свободной энергии расходуется при действии осмотических, капиллярных, а также адсорбционных сил взаимодействия в системе, вызывающих усадку этих систем.

С термодинамической точки зрения возрастание прочности системы в процессе ее обезвоживания можно объяснить воз-

растанием свободной энергии, обеспечивающей возрастающее взаимодействие элементов структуры.

Влияние обменных катионов на усадку глин разных минералов и, в частности, пыжевского бентонита  $\text{Ca}^{2+}$  —,  $\text{Zn}^{2+}$  —,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  —,  $\text{K}^+$  — формы свидетельствуют об изменении структуры бентонита этих форм, вызванное изменением характера возрастания свободной поверхностной энергии в системе в процессе обезвоживания.

Таким образом, усадка это сложное явление, протекание которого зависит от многих факторов, в первую очередь от особенностей кристаллического и пористого строения тел, от особенностей влагопереноса при увлажнении и сушке, от количества и форм связи влаги с твердой фазой системы.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Разработанный нами новый метод исследования усадки коллоидных капиллярно-пористых тел обеспечивает возможность одновременного изучения усадки исследуемых тел, их влагосодержание в каждый момент изотермической сушки, а также установление форм связи влаги с этим материалом.

Создана автоматически действующая самопишущая установка, позволяющая в процессе опыта провести регистрацию кривых кинетики усадки, кинетики сушки, термограмм сушки; установка обеспечивает возможность изучения физического состояния системы глина — вода в широком диапазоне влажностей.

Различные глинистые минералы отличаются кристаллохимическим строением, структурно-адсорбционными и вододерживающими свойствами, что определяет их неодинаковое физическое состояние в процессе сушки.

Одной из важных характеристик физического состояния системы глина — вода следует считать предел усадки для одних глин (каолинитового, монтермитного, палыгорскитного минералов или усадку в момент изменения характера ее протекания для глин монтмориллонитового минерала), а также влагосодержание, соответствующее этим значениям усадки. Глины различного минералогического состава имеют неодинаковое формовочное влагосодержание. Высоким влагосодержанием, при котором начинается усадка, отличается палыгорскит ( $W=125\%$ ), самым низким — глуховецкий каолин ( $W=37\%$ ).

Усадка глин различных минералов длится неодинаковое время и заканчивается при разном влагосодержании.

Величина и характер относительной усадки глин зависит от их минералогического состава. Наиболее высоким значением усадки отличаются глины монтмориллонитового минерала ( $E = 28\%$ ), незначительную усадку имеют каолинитовые глины, в частности глуховецкий каолин ( $E = 2,8\%$ ).

Усадка глин каолинитового и монотермитного минералов почти не изменяет своего характера до полного ее завершения. Вместе с тем характер усадки глин монтмориллонитового минерала изменяется в процессе сушки несколько раз.

Рост степени усадки глин монтмориллонитового минерала в конце сушки вызван сжатием самих пакетов и возникает в связи с быстронарастающим молекулярным взаимодействием элементов кристаллической структуры.

Водоудерживающие свойства глин определяются в первую очередь особенностями строения минералов. Каждая из рассмотренных нами глин имеет свое определенное значение влаги всех возможных для глин форм связи ее с твердой фазой. Величина и характер относительной усадки определяется в значительной мере тем, какой формы и вида связи влага удаляется в данный момент из влажной системы. Усадка глин каолинитового и монотермитного минералов происходит в результате удаления осмотической и капиллярной влаги макропор. Усадка глин монтмориллонитового минерала сопровождается весь процесс сушки при удалении осмотической, капиллярной и адсорбционной влаги. Следовательно, на разных этапах сушки усадку вызывают различные силы.

Поверхностно-активное вещество (мерзоль, додецилсульфат), будучи введено в дистиллированную воду, которой увлажнялись глины разных минералов, внесло заметное изменение в величину и характер усадки. Наиболее существенное изменение произошло в усадке глуховецкого каолина. Усадка глин монтмориллонитового минерала существенно изменилась лишь на участке, соответствующем удалению влаги из микрокапилляров. Аналогичные изменения в усадку исследуемых глин внесло изменение температуры сушки. С повышением температуры сушки усадка каолинитовых и монотермитных глин уменьшалась. При этом влагосодержание, соответствующее пределу усадки, увеличивалось.

На характер и величину усадки глин влияет ионный обмен. Пыжевский бентонит  $K-$ ,  $Ca-$ ,  $Zn-$ ,  $Na-$ ,  $Mg-$ ,  $Cu-$  формы имеет различную усадку, особенно в области удаления адсорбционно связанной влаги.

В процессе сушки глин изменяются их структурно-реоло-

гические свойства. Переход глины от одного структурного состояния в другое происходит, как правило, одновременно с изменением характера (темпа) усадки этих глин. Влажность, соответствующая окончанию усадки глины каолинитового и монотермитного минерала, совпадает со значением влажности перехода глинистой системы из коагуляционной структуры в конденсационную, согласно классификации структур по П. А. Ребиндеру. Для монтмориллонитовых глин такой переход характеризуется изменением интенсивности усадки.

Таким образом, процесс сушки влажных материалов сопровождается физико-химическим изменением состояния высушиваемого материала.

Одной из характеристик такого состояния можно считать усадку этих материалов при критических влагосодержаниях, которые, как правило, соответствуют моменту или завершению усадки или изменению ее характера.

Исходя из особенностей усадки различных глинистых минералов можно делать вывод об особенностях изменения физико-химического состояния системы глина — вода в широких пределах влагосодержаний этих систем, что очень важно для практического использования исследуемых минералов.

Основные положения диссертационной работы доложены на V Всесоюзной конференции по коллоидной химии в г. Одессе, 1962 г., на отчетной сессии Научного совета по проблеме «Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем», март 1966 г., г. Киев.

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих печатных работах автора:**

1. М. Ф. Казанский, А. Л. Везомская. Исследование кинетики сжатия коллоидных капиллярно-пористых тел при сушке, ИФЖ, IV, 10, 104, 1961.

2. А. Л. Везомская, М. Ф. Казанский. Особенности усадки глин различного минералогического состава, ИФЖ, V, 2, 1962.

3. А. Л. Везомская, М. Ф. Казанский. Усадка глин при сушке. Тезисы докл. на V Всесоюзном совещании по коллоидной химии, М., 1962 г.

4. О. Л. Везомська. Дослідження кінетики стиску глинистих мінералів в процесі сушіння. Тези доповідей на звітно-науковій конференції кафедр інституту за 1960 р., Київ, 1961 р.

5. А. Л. Везомская. Рентгенографический метод исследования природы сил усадки в процессе сушки минералов монтмориллонитовой группы. Тези доповідей та повідомлень на конференції, присвяченій підсумкам науково-дослідної роботи за 1964 р., Полтава, 1965 р.

6. А. Л. Везомская. О природе усадки глин различного минералогического состава. Тези доповідей на конференції, присвяченій підсумкам науково-дослідної роботи за 1965 р., м. Полтава, 1965 р.