

УДК 552.52:536.2+536.63

МИХАЙЛИК В.А.<sup>1</sup>, СНЕЖКИН Ю.Ф.<sup>1</sup>, ДМИТРЕНКО Н.В.<sup>1</sup>,  
ВОРОБЬЕВ Л.И.<sup>1</sup>, МИХАЙЛИК Т.А.<sup>1</sup>, НАДЕЛ Л.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической теплофизики НАН Украины

<sup>2</sup>Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ЕЁ Na<sup>+</sup>-ЗАМЕЩЕННОЙ ФОРМЫ (Черкасское месторождение)

Методами ДСК, пластины та сферичного зонду досліджено температурні залежності питомої теплоємності та коефіцієнта теплопровідності бентонітової глини, суспензій Na<sup>+</sup>-заміщеної форми та їх порошоків. Наведено рівняння, що апроксимують одержані залежності.

Методами ДСК, пластины и сферического зонда исследованы температурные зависимости удельной теплоёмкости и коэффициента теплопроводности бентонитовой глины, суспензий её Na<sup>+</sup>-замещенной формы и их порошков. Представлены уравнения, аппроксимирующие полученные зависимости.

Using the methods of DSC, plate and a spherical sonde, we investigate the temperature dependences of specific heat and heat conductivity of bentonite clay, suspensions of its Na<sup>+</sup>-replaced form, and their powders. The equations approximating the obtained dependences are presented.

$C$  – удельная теплоемкость;  
 $n$  – содержание компонента;  
 $R^2$  – коэффициент регрессии;  
 $S$  – среднеквадратичная погрешность;  
 $t$  – температура;  
 $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  
 $\rho$  – плотность;

РФА – рентгенофазовый анализ;  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

**Индексы:**  
см – сухой материал;  
в – вода.

### Введение

Украина располагает богатейшими месторождениями глинистых минералов. Одно из наиболее известных, изученных и промышленно эксплуатируемых – Черкасское месторождение бентонитовых глин, широко применяемых в газо- и нефтедобыче, химической и пищевой промышленности, металлургии, фармакологии и сельском хозяйстве. Жесткая конкуренция на рынке товаров из минерального сырья создала условия, побудившие изменить требования к качеству и ассортименту продукции, выпускаемой ОАО “Дашуковские бентониты”. В этой связи возникла необходимость в создании современных высокоэффективных, энергосберегающих технологий производства бентонитовых порошков. Однако, несмотря на огромное количество информации по физико-химическим свойствам

глин данного месторождения, изучению теплофизических свойств не уделялось достаточного внимания. В литературе практически отсутствуют данные о теплоемкости и теплопроводности, необходимые при расчете тепломассообменных процессов и оборудования. Экспериментальное определение – самый надежный и, пожалуй, единственный способ получения достоверных данных о теплоемкости и теплопроводности глин.

### Экспериментальные исследования и обсуждение полученных результатов

*Физико-химический анализ образцов.* Для исследований проба бентонитовой породы была отобрана на Дашуковском участке месторождения. Na<sup>+</sup>-замещенная форма бентонита получена путем жидкого замещения обменного катионного комплекса глинистого минерала по методике [1].

Проведен физико-химический анализ бентонитовой породы и её  $\text{Na}^+$ -замещенной формы. Установлен минеральный состав, проведена идентификация, определено количественное содержание глинистого порообразующего минерала и примесных компонентов, степень обогащения монтмориллонитом. РФА бентонитовой породы и глинистого минерала проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН–М1 с двумя щелями Соллера с фильтрованным  $\text{CoK}\alpha$ -излучением при скорости съемки  $1^\circ/\text{мин}$ . Идентификацию минерального состава проводили в соответствии с картотекой ASTM [2] и работами [3, 4]. Регистрируемые на дифрактограммах образцов интенсивные отражения с межплоскостным расстоянием 1,52...1,58 нм и серия базальных рефлексов 0,447; 0,255; 0,169 нм характерны для слоистых алюмосиликатов со структурой типа 2:1 [4]. Дифракционное отражение (060), равное 0,149 нм указывает на принадлежность глинистого минерала к диоктаэдрической серии [5].

Первое дифракционное отражение  $\text{Na}^+$ -замещенной формы бентонита смещается до 1,267 нм, что характерно для группы монтмориллонитов (1,24...1,27 нм). В хорошо высушенном образце  $\text{Na}^+$ -замещенной формы монтмориллонита это дифракционное отражение наблюдается обычно при 1,245 нм. На дифрактограмме образца наблюдается серия базальных отражений монтмориллонита – 0,447; 0,255; 0,149 нм.

Согласно данным РФА, основным порообразующим минералом бентонитовой породы месторождения является монтмориллонит, содержание которого приближается к 80%. Сопутствующий минерал – кварц, его около 10%. В образцах породы присутствуют кальцит – 6%, анатаз и полевые шпаты – до 3% каждого, обнаружены следы каолинита.

*Определение удельной теплоемкости.* Измерения удельной теплоемкости выполнены в дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ–2М, оснащенный компьютерной системой сбора и обработки информации, в соответствии с методикой, опубликованной в [6]. В качестве эталона теплоемкости использованы сертифицированные срезы кристалла корунда. Оценена точность измерений путем определения

теплоемкости одной из образцовых мер. Средняя квадратичная ошибка отдельного измерения и относительная погрешность составили соответственно 0,155 Дж/(кг·К) и 0,67 %.

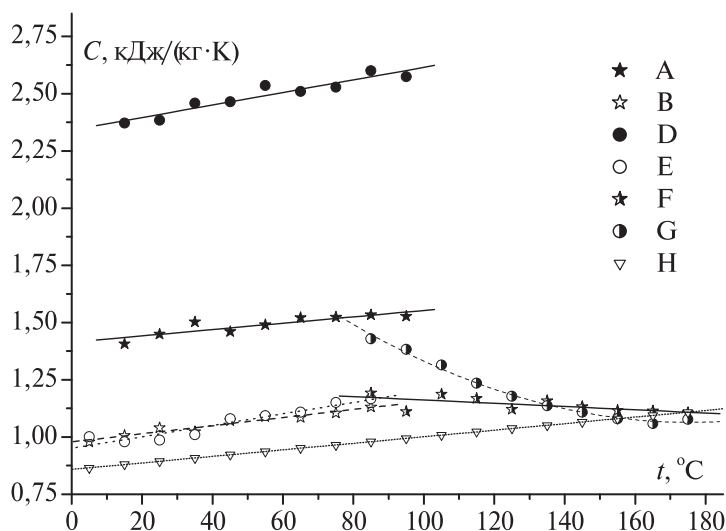
Исследованию температурной зависимости теплоемкости были подвергнуты бентонитовая порода карьерной влажности, суспензия  $\text{Na}^+$ -замещенной формы и их порошки. Для получения порошков влажный материал подвергали сушке в течение 4 часов. При этом бентонитовую породу обезвоживали при  $190^\circ\text{C}$ , суспензию  $\text{Na}^+$ -замещенной формы – при  $130^\circ\text{C}$ . Полученный сухой материал измельчали в агатовой ступке и рассеивали на плетеных латунных ситах. Фракцию порошка, прошедшую через сито с отверстиями 50 мкм, использовали для определения теплоемкости. При измерениях в интервале  $5\text{...}95^\circ\text{C}$  образцы были герметизированы. Измерения в интервале  $85\text{...}175^\circ\text{C}$  проведены только на порошкообразных материалах, образцы которых помещали в негерметические контейнеры.

Как показали исследования, теплоемкость влажного материала в большей степени зависит от содержания воды и в меньшей – от изменения температуры (рис. 1, кривые *A*, *B*, *D* и *E*). Измерения теплоемкости порошков в открытых контейнерах показали (кривые *F* и *G*), что с увеличением температуры, в связи с десорбцией воды, значения измеряемой величины уменьшаются, приближаясь к теплоемкости сухого материала. Теплоемкость при  $175^\circ\text{C}$  можно считать теплоемкостью сухого материала. При этой температуре, как видно из рисунка, значения удельной теплоемкости бентонитовой породы и  $\text{Na}^+$ -замещенной формы сближаются, что свидетельствует о незначительном влиянии модифицирования на теплоемкость сухого материала бентонитовой породы.

Температурные зависимости удельной теплоемкости исследованных материалов в диапазоне  $5\text{...}95^\circ\text{C}$  аппроксимированы линейными уравнениями со среднеквадратичной погрешностью  $S$  и коэффициентом регрессии  $R^2$ :

- бентонитовая порода, влажность 20,12 % (кривая *A*):

$$C = 1,463 + 0,00163 t, \quad S = 0,015; \quad R^2 = 0,943; \quad (1)$$



**Рис. 1. Зависимости удельной теплоемкости от температуры:** *A* – бентонитовой породы влажностью 20,12 %; *B* – порошка бентонитовой породы влажностью 5,89 %; *D* – суспензии  $\text{Na}^+$ -замещенной формы влажностью 51,90 %; *E* – порошка суспензии  $\text{Na}^+$ -замещенной формы влажностью 6,19 %; *F* – порошка бентонитовой породы; *G* – порошка  $\text{Na}^+$ -замещенной формы; *H* – сухого материала бентонитовой породы.

- порошок бентонитовой породы, влажность 5,89 % (кривая *B*):

$$C = 1,052 + 0,00141 t, \quad S = 0,027; \quad R^2 = 0,837; \quad (2)$$

- суспензия  $\text{Na}^+$ -замещенной формы, влажность 51,90 % (кривая *D*):

$$C = 2,407 + 0,00318 t, \quad S = 0,042; \quad R^2 = 0,893; \quad (3)$$

- порошок суспензии  $\text{Na}^+$ -замещенной формы, влажность 6,19 % (кривая *E*):

$$C = 0,983 + 0,0025 t, \quad S = 0,025; \quad R^2 = 0,947. \quad (4)$$

Используя экспериментальные значения удельной теплоемкости образца бентонитовой породы с влажностью 20,12 % в интервале 15...95 °С (рис. 1, кривая *A*) и правило аддитивности, вычислили теплоемкость сухого материала. Получено уравнение зависимости удельной теплоемкости сухого материала от температуры  $t$  °С (кривая *H*):

$$C = 0,858 + 0,0014 t, \quad S = 0,027; \quad R^2 = 0,939. \quad (5)$$

Хотя применение уравнения (5) справедливо лишь в диапазоне температур 15...95 °С, дальнейшие исследования показали, что в пределах 3% погрешности, вполне допустимо его использование для расчета удельной теплоемкости при более высоких температурах. Так, значение теплоемкости сухого материала при 175 °С (1,108 Дж/(г·К)), рассчитанное по уравнению (5), практически совпадает с теплоемкостью порошка бентонитовой породы (рис. 1, кривая *F*) при той же температуре (1,106 Дж/(г·К)). Этот факт свидетельствует о том, что теплоемкость связанной воды близка теплоемкости свободной, а разница их теплоемкостей находится в пределах ошибки измерений. В технических расчетах определение теплоемкости бентонитовой породы с различной влажностью в интервале температур от 5 до 175 °С может быть осуществлено с использованием свойства аддитивности, путем сложения долей теплоемкости сухого материала, вычисленной по (5), и содержащейся воды при расчетной температуре [7]:

$$C = n C_{cm} + (1 - n) C_e. \quad (6)$$

Проведенные исследования показали, что при равных условиях, удельные теплоемкости порошков бентонитовой породы и суспензии  $\text{Na}^+$ -замещенной формы близки. Это подтверждается уровнем абсолютных величин их теплоемкостей (рис. 1) в интервалах 5...85 °С (кривые *B* и *E*) и 155...175 °С (кривые *F* и *G*).

**Определение теплопроводности.** Коэффициенты теплопроводности бентонитовой породы и суспензий  $\text{Na}^+$ -замещенной формы измеряли методом пластины [8] на приборе, оснащенный тепломерами [9, 10], а порошкообразных материалов – методом сферического зонда в неограниченной среде, расчетные соотношения которого изложены в [11]. При этом были соблюдены рекомендации по определению теплопроводности твердых материалов [12, 13].

Градуировка устройства, реализующего метод пластины, была проведена с применением эталонных образцов теплопроводности – органическое стекло марки СОЛ и оптическое стекло марки ТФ-1.

Погрешность при этом не превысила 3%. Градуировка зонда выполнена на образцах речного песка и минеральной ваты, коэффициенты теплопроводности которых определены методом пластины.

Для измерений методом пластины образцы бентонитовой породы были вырезаны из монолитного куска без нарушения сложившейся природной структуры материала, а образцы  $\text{Na}^+$ -замещенной формы изготовлены путем плотного заполнения суспензией измерительной ячейки устройства.

Результаты определения коэффициента теплопроводности бентонитовой породы и суспензий  $\text{Na}^+$ -замещенной формы методом пластины представлены на рис. 2. кривыми *A*, *D* и *F*. Видно, что теплопроводность есть функция как минимум двух переменных – температуры и влажности. Увеличение содержания воды в материале приводит к уменьшению его теплопроводности, которая в пределе стремится к теплопроводности чистой воды.

Значения коэффициента теплопроводности бентонитовой породы влажностью 22,0% ( $\rho = 1930 \text{ кг/м}^3$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в области температур от 31,0 до 86,0  $^\circ\text{C}$  аппроксимированы линейной зависимостью (рис. 2. кривая *A*):

$$\lambda = 0,903 + 0,00122 t, \quad S = 0,024; \quad R^2 = 0,718. \quad (7)$$

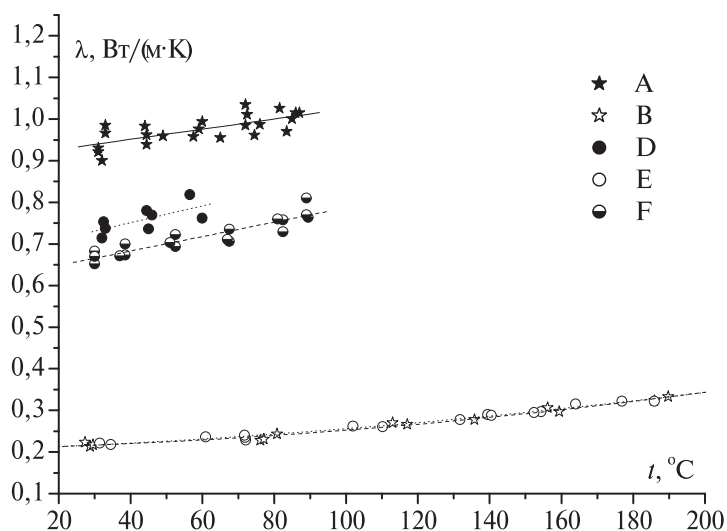
Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры суспензии  $\text{Na}^+$ -замещенной формы бентонитовой породы с влажностью 50,0% ( $\rho = 1360 \text{ кг/м}^3$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в интервале 32...60  $^\circ\text{C}$  может быть представлена линейным уравнением (рис. 2. кривая *D*)

$$\lambda = 0,670 + 0,00202 t, \quad S = 0,025; \quad R^2 = 0,683. \quad (8)$$

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности суспензии  $\text{Na}^+$ -замещенной формы с содержанием воды 90% ( $\rho = 1100 \text{ кг/м}^3$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в диапазоне температур от 30 до 89,5  $^\circ\text{C}$  представлена линейной зависимостью (рис. 2. кривая *F*)

$$\lambda = 0,614 + 0,0017 t, \quad S = 0,018; \quad R^2 = 0,915. \quad (9)$$

Результаты измерений коэффициента теплопроводности сухих порошков бентонитовой породы и её  $\text{Na}^+$ -замещенной формы методом сфе-



**Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры:**  
*A* – бентонитовой породы с влажностью 22,0%;  
*B* – сухого порошка бентонитовой породы;  
*D* – суспензии  $\text{Na}^+$ -замещенной формы с влажностью 50,0%;  
*E* – сухого порошка  $\text{Na}^+$ -замещенной формы;  
*F* – суспензии  $\text{Na}^+$ -замещенной формы с влажностью 90,0%.

рического зонда представлены на рис. 2. кривыми *B* и *E*. Перед измерениями порошки были обезвожены в измерительном устройстве при 190  $^\circ\text{C}$ .

Для сухого порошка бентонитовой породы с размером частичек меньше 50 мкм зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в интервале 27,3...189,8  $^\circ\text{C}$  аппроксимирована квадратичной функцией (рис. 2. кривая *B*)

$$\lambda = 0,209 + 1,966 \cdot 10^{-4} t + 2,392 \cdot 10^{-6} t^2, \quad S = 0,006; \quad R^2 = 0,981. \quad (10)$$

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности сухого порошка  $\text{Na}^+$ -замещенной формы бентонитовой породы с размером частичек меньше 50 мкм в диапазоне от 31,4 до 185,9  $^\circ\text{C}$  аппроксимирована уравнением второй степени (рис. 2. кривая *E*)

$$\lambda = 0,206 + 3,227 \cdot 10^{-4} t + 1,818 \cdot 10^{-6} t^2, \quad S = 0,005; \quad R^2 = 0,985. \quad (11)$$

Найдено, что при одной и той же температуре в исследованной области экспериментальные

значения коэффициента теплопроводности сухих порошков бентонитовой породы и её  $\text{Na}^+$ -замещенной формы совпадают, а аналитические выражения температурных зависимостей представлены однотипными уравнениями (10) и (11) с близкими значениями коэффициентов.

Как видно, замена катионов обменного комплекса глинистого минерала на  $\text{Na}^+$  не приводит к заметному изменению теплопроводности сухого материала. Поэтому для расчета теплопроводности сухих порошков бентонитовых глин и её модифицированной  $\text{Na}^+$ -замещенной формы можно использовать любое из уравнений (10) либо (11).

### Выводы

1. Выполнен физико-химический анализ материалов, подвергнутых теплофизическим измерениям. Установлен минеральный состав, методом РФА проведена идентификация и определено количественное содержание глинистого породообразующего минерала и примесных компонентов, степень обогащения монтмориллонитом.

2. Методом ДСК определены значения удельной теплоемкости бентонитовой породы карьерной влажности и суспензии её  $\text{Na}^+$ -замещенной формы в интервале 15...95 °С, а также их порошков в диапазоне от 5 до 175 °С.

3. Измерены коэффициенты теплопроводности бентонитовой породы, суспензий её  $\text{Na}^+$ -замещенной формы в интервале 30...90 °С, а также обезвоженных их порошков в диапазоне от 27 до 190 °С.

4. Температурные зависимости удельной теплоемкости и коэффициентов теплопроводности аппроксимированы уравнениями. Получено уравнение зависимости удельной теплоемкости сухой бентонитовой породы от температуры, позволяющее рассчитывать теплоемкость исследованных материалов при различной влажности.

5. Результаты исследований теплоемкости и теплопроводности бентонитовой глины Черкасского месторождения и концентрированной суспензии её  $\text{Na}^+$ -замещенной формы использова-

ны в качестве исходных данных при разработке технологической схемы и проектировании линии по производству высококачественных бентонитовых порошков на ОАО “Дашуковские бентониты”.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Овчаренко Ф.Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. — К.: Издательство Академии наук УССР, 1961. — 291 с.

2. *Powder Diffraction File.* International Centre for Diffraction Data. — Swartmore, Penselvania, USA. — 1977.

3. *Brindley G.W. and Brown G.* Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. — London.: Miner. soc., 1980. — 495 p.

4. *Рентгенография* основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого.— Л.: Недра, 1983.— 359 с.

5. *Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. — М.: Наука, 1990. — 214 с.

6. *Михайлик В.А., Снежкин Ю.Ф., Немчин А.Ф., Давыдова Е.О.* Определение теплоемкости влагонесодержащих материалов с помощью сканирующей калориметрии // Промышленная теплотехника. — 2002. — Т.24, №5. — С. 92–96.

7. *Термодинамические* свойства индивидуальных веществ: Справ. в 4-х т. — Т.1. Кн.1. — М.: Наука, 1978. — 496 с.

8. *Гинзбург А.С., Громов М.А., Красовская Г.И., В.С. Уколов.* Теплофизические характеристики пищевых продуктов и материалов. Справочное пособие. Под ред. А.С. Гинзбурга. — М.: Пищевая промышленность, 1975. — 223 с.

9. *Международный стандарт ИСО 8301:1991.* Теплоизоляция. Определение термического сопротивления и связанных с ним теплофизических показателей при стационарном тепловом режиме. Прибор, оснащенный тепломером.

10. *Бурова З.А., Гайдучек А.В., Ковтун С.И.* Проблемы измерения теплопроводности теплоизоляционных материалов // Промышленная теплотехника. — 2004. — Т.26, №6. — С. 205–209.

11. Пехович А.И., Жидких В.М. Расчеты теплового режима твердых тел. – Л.: Энергия, 1976. – 352 с.

12. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.

13. Декуша Л.В., Грищенко Т.Г., Менделеева Т.В., Воробьев Л.И. Рекомендации по проектиро-

ванию теплотеметрических приборов для определения теплопроводности твердых материалов // Наукові праці IV Міжн. наук.-техн. конф. “Метрологія та вимірювальна техніка (Метрологія - 2004)” 12-14 жовтня 2004 р. – Харків, 2004. – Т.2, С. 42–45.

Получено 16.05.2008 г.

УДК 536.2:536.3:536.6:629.7:697.34

**БАСОК Б.І., ВОРОБІЙОВ Л.Й.,  
МИХАЙЛИК В.А., ЛУНІНА А.О.**

*Інститут технічної теплофізики НАН України*

## ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНОГО ҐРУНТУ

Наведено результати досліджень теплофізичних властивостей (коефіцієнта теплопровідності та питомої теплоємності) ґрунту в залежності від температури та вологовмісту.

Представлены результаты исследования теплофизических свойств (коэффициента теплопроводности и удельной теплоёмкости) грунта в зависимости от температуры и влагосодержания.

We present some results of investigation of the thermophysical properties (thermal-conductivity coefficient and specific heat) of ground depending on its temperature and moisture content.

$C$  – питома теплоємність;

$E$  – сигнали;

$H$  – товщина;

$K(T)$  – коефіцієнт перетворення;

$m$  – маса;

$T$  – температура;

$Y$  – амплітуда відхилення ДСК-кривої від базової лінії;

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності;

$\Delta T$  – різниця значень температури.

**Скорочення:**

ДСК – диференційний скануючий калориметр;

ПТ – перетворювач температури;

ИТ – вимірювач тепловий;

ПТП – перетворювач теплового потоку.

**Індекси нижні:**

зр – зразок;

конт – контейнер;

скл – оргскло;

$r$  – еталон (корунд);

$s$  – дослідний матеріал (зразок ґрунту);

1, 2 – номер ПТП.

### **Вступ**

Одним з відновлювальних джерел низькопотенційної теплової енергії є природна теплота ґрунту, який має здатність протягом тривалого часу акумулювати та зберігати сонячну енергію. Її вилучення та подальше використання для теплопостачання приміщень базується на застосуванні теплонасосних технологій і реалізується за допомогою горизонтально і неглибоко прокладених у

землі теплообмінників (ґрунтових колекторів) або вертикально розміщених теплообмінників (ґрунтових зондів).

Колектори виготовляються з корозієстійких полімерних труб і розміщуються на глибині близько 1,5...2,5 м незабудованого ґрунтового масиву достатньо великих площ. Розмір необхідної поверхні, як і акумулюючі властивості ґрунту, залежать від його вологовмісту, теплофізичних властивостей та складу. В свою чергу, термічні влас-