

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. РЕБИНДЕР, член-корреспондент Академии Наук СССР, и Я. Б. АРОН

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ—ПОНИЗИТЕЛЕЙ
ТВЕРДОСТИ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ОСАДКОВ
КВАРЦА В ВОДЕ**

В нашей лаборатории установлено и подробно исследовано явление адсорбционного понижения прочности твердых тел или понижения твердости, как удельной работы их механического разрушения ⁽¹⁾. Это явление сводится к тому, что изменение среды, в которой происходит разрушение и, в частности, введение малых добавок, адсорбирующихся поверхностью твердого тела веществ, названных понизителями твердости, вызывает весьма значительное облегчение процессов разрушения, в частности, процессов бурения твердых пород. Скорость бурения может быть при этом значительно повышена с помощью малых добавок понизителей твердости к промывочной воде ⁽²⁾. Это обусловлено проникновением окружающей среды (жидкости) в зону предразрушения, т. е. в зону трещиноватости, развивающуюся под влиянием внешних усилий, иногда на значительную глубину от поверхности твердого тела. Таким образом за счет энергии смачивания в микротрещинах зоны предразрушения образуются адсорбционно-сольватные слои, создающие в трещинах раздвигающие их усилия, аналогичные расклинивающему действию, установленному работами Б. В. Дерягина и его сотрудников ⁽³⁾.

Для выяснения механизма адсорбционного понижения твердости при бурении представляет большой интерес исследование механической прочности «моделей» трещиноватых горных пород, предварительно целиком пропитанных водой или водным раствором данного состава. При этом все внутренние поверхности, раскрывающиеся в твердом теле в процессе его механического разрушения, должны быть предварительно покрыты хотя бы и весьма тонкими пленками жидкости.

Мы осуществили указанные модели, спрессовывая под влиянием силы тяжести при свободном оседании или под влиянием центробежной силы при центрофугировании осадки частиц определенного диаметра данного порообразующего минерала или породы в водной среде. Очевидно, что для данного твердого тела в виде зерен определенного диаметра механическая прочность осадка определяется толщиной пленок жидкости, разделяющих зерна, и резко возрастает с уплотнением осадка, т. е. с уменьшением толщины пленки. Известно, что даже для крупных частиц такие осадки дисперсной массы, смоченные жидкостью, могут обладать значительным сопротивлением на сдвиг, наблюдаемым, например, у мокрого песка. Впервые Б. В. Дерягиным ⁽⁴⁾ было количественно установлено наличие упругости на сдвиг у тонких слоев воды между поверхностями

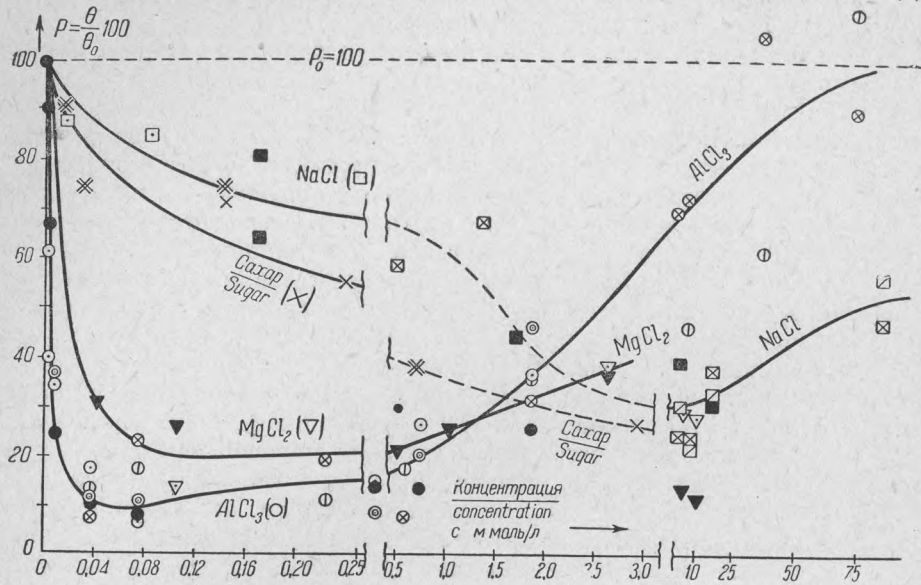
стекла. Им же было найдено резкое возрастание модуля сдвига с уменьшением толщины смачивающей пленки, причем упругость на сдвиг становится заметной уже при толщинах, лежащих в области от 1—0,1 μ . Однако можно предполагать, что при малых толщинах пленок жидкости в местах контакта между твердыми частицами возникают сцепления, которыми и обусловлена в основном прочность на срез у осадков, так же как и прочность коагуляционных структур, образующихся даже в очень разбавленных суспензиях с вытянутыми пластинчатыми частицами (например в коллоидных суспензиях глин в воде по работам Н. Н. Серб-Сербиной в нашей лаборатории). Таким образом можно считать, что механическая прочность осадков аналогична прочности сцепления в отдельных агрегатах образующихся при коагуляции частиц суспензий.

Мы осуществляли в одной и той же среде осадки с различной механической прочностью, изменяя время и усилия спрессовывания (слеживания), например меняя скорость вращения центрифуги. Мерой прочности таких осадков должно являться то наибольшее (критическое) напряжение сдвига, которое может возникнуть в объеме осадка при достаточном медленном его достижении. Для измерения такого критического напряжения мы воспользовались методом Д. М. Толстого⁽⁵⁾, состоящим в измерении медленно достигаемого усилия вырывания цилиндрического стержня из среды, прочность которой должна быть определена. Для устранения скольжения, т. е. для обеспечения сцепления поверхности стержня со средой и разрыва внутри самой среды вблизи поверхности, последняя покрывается острой винтовой резьбой. Мы применяли в нейтральных и кислых средах алюминиевые стержни диаметром $D \sim 2$ мм, помещавшиеся по оси пробирки (внутренним диаметром ~ 10 мм) с осадком до его уплотнения. С помощью пробки с металлическим вкладышем стержень свободно центрировался без трения. После уплотнения осадка стержень схватывался в нем. Пробирка с осадком, укрепленная на столике, равномерно опускалась с помощью микрометрического винта; при этом стержень был скреплен с вертикальной динамометрической пружиной (имелся набор таких градуированных пружин для различных интервалов усилий). При постепенном растяжении пружины наблюдалось наибольшее усилие, соответствующее резкому вырыванию стержня из осадка; такое вырывание происходило всегда достаточно «хрупо», давая вполне определенное значение прочности, в достаточных пределах не зависящее от скорости проведения измерения. Критическое напряжение сдвига $P = \frac{F}{S}$ в г/см² определялось делением усилия F , измеряемого пружиной, на боковую поверхность $S = \pi Dh$ погруженной части стержня длиной h .

Этими опытами удалось установить весьма резко выраженное понижение прочности осадков при добавлении в весьма малых концентрациях к воде, в которой образуется осадок чистого кварца, понизителей твердости, значительно повышающих скорость бурения в кварцевых породах (кварцитах)⁽²⁾. Наибольший эффект понижения прочности осадка (понижение в 7—10 раз по сравнению с осадком в чистой воде) достигается в той области концентраций, при которой в лабораторных и промышленных испытаниях, проводившихся сотрудниками нашей лаборатории, установлено наибольшее повышение скорости бурения; для хлористого алюминия эта область концентраций от 0,01 до 0,1 %.

К сожалению, несмотря на соблюдение постоянства всех условий и достижение предельного во времени уплотнения осадка, эти измерения дают значительную разбросанность отдельных значений, особенно для чистой воды. Наименьший разброс значений, как и следовало ожидать, соответствует оптимальной концентрации понизителя в воде, отвечающей наи-

меньшей прочности осадка. Это вызвало необходимость большого числа отдельных повторных измерений (для чистой воды это число достигало 30—40), что позволяло строить кривую распределения числа результатов по их величине и определять по максимуму этой кривой вероятнейшее значение критического напряжения сдвига. Когда число повторных опытов было сравнительно невелико, вероятнейшее значение определялось как среднее из наиболее достоверных, при отбрасывании резко отклоняющихся значений. Почти во всех случаях среднее из всех измерений мало отличается от вероятнейшего значения и во всяком случае не меняет хода зависимости прочности осадка от концентрации понизителя твердости $P = f(c)$.



Влияние «понижителей твердости» — электролитов и сахара, на механическую прочность осадков кварца в водных растворах. Для сравнения предельные напряжения сдвига $P = \frac{\theta}{\theta_0} \cdot 100$ даны в процентах от начального значения θ_0 в чистой воде; $AlCl_3$ ●, ⊗ — полидисперсный кварц, свободное оседание, ○ — то же, центрифугирование, ⊙ — крупный кварц, свободное оседание, ⊖ — то же, центрифугирование; $MgCl_2$ ▼ — полидисперсный кварц, свободное оседание, ▽ — то же, центрифугирование; $NaCl$ ■ — полидисперсный кварц, свободное оседание, □, ▣ — то же, центрифугирование, ⊠ — крупный кварц, центрифугирование; $C_{12}H_{22}O_{11}$ × — полидисперсный кварц, свободное оседание, ⊗ — то же центрифугирование.

Удается показать, что невоспроизводимость в отдельных случаях обусловливается небольшими различиями в уменьшении объема, т. е. в уплотнении осадка, и сглаживается при учете этих изменений объема. Прочность резко возрастает даже при небольшом повышении уплотнения осадка и потому некоторая разбросанность значений P оказывается трудно устранимой.

Для осадков чистого кварца из горного хрустала установлена зависимость механической прочности от равновесной концентрации в водных растворах типичных понизителей твердости: хлоридов натрия, магния и алюминия, а также сахарозы (см. фигуру и таблицу).

Влияние адсорбирующихся веществ на механическую прочность осадков кварца в водном растворе. C — равновесная концентрация в %, P — критическое напряжение сдвига в $г \cdot см^{-2}$, среднее из всех значений, P_m — то же, вероятнейшее значение, n — число отдельных измерений.

I. Хлористый алюминий AlCl_3

$C\% = 0$ $5 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3}$ 0,01 0,05 0,10 0,25

1. Мелкий полидисперсный кварц $D=20-180 \mu$, свободное оседание (15 мин.)

$\bar{P}=327$	200	72	31	23	41	42	(75)
$P_m=300$	—	70	30	24	40	40	(75)
$n=34$	2	5	5	20	16	15	19

2. Тот же кварц, центрофугирование (15 мин.)

$P_m=1360$	512	444	274	83	194	335	555—475
------------	-----	-----	-----	----	-----	-----	---------

3. Крупный кварц $D=100-350 \mu$, центрофугирование (15 мин.)

$C\% = 0$	0,005	0,01	0,03	0,08	0,25	1	5	10
$\bar{P}=724$	127	116	109	142	256	378	(679)	847
$P_m=782$	101	134	85	133	277	360	(500)	863
$n=19$	6	5	8	6	12	13	10	10

II. Хлористый магний MgCl_2

4. Мелкий полидисперсный кварц, свободное оседание

$C\% = 0$	0,01	0,05	0,10	0,25	0,50	1,0
$P_m=300$	75	63	76	110	40	35

III. Хлористый натрий NaCl

5. Мелкий полидисперсный кварц, свободное оседание

$C\% = 0$	0,01	0,05	0,10	0,25	1,0
$P_m=300$	240	250	133	117	90

6. Крупный кварц, центрофугирование

$C\% = 0$	0,03	0,08	0,25	0,50	1,0	5,0
$P_m=782$	460	500	185	184	294	367

IV. Сахароза

7. Мелкий полидисперсный кварц, свободное оседание

$C\% = 0$	0,01	0,05	0,10	0,50	1,0
$P_m=300$	(160)	213	150	180	80—120

Особенный интерес представляло исследование крупного порошка кварца ($100-350 \mu$), так как в случае мелких частиц (диаметром менее 10μ) можно было предполагать, что изменения прочности осадка целиком обусловлены различиями в упаковке из-за различной агрегированности (коагуляции) первичных частиц.

Полученные данные показывают, что эффект понижения прочности для электролитов на кварце возрастает с повышением валентности катиона, т. е. с увеличением его гидратация (⁶) в ряду: натрий < магний < алюминий. Все электролиты дают зависимость от концентрации с явно выраженным минимумом прочности при малых концентрациях.

Наши предварительные исследования показали, что независимо от вида адсорбционного процесса механическая прочность осадка первичных крупных зерен связана с концентрацией адсорбирующегося и гидратирующего поверхность вещества той же общей закономерностью, что и пептизация агрегатов (стабилизация мелких частиц), так как эти явления обусловлены общей причиной — изменением толщины слоя жидкости (сольватной оболочки), связанной с поверхностью частиц дисперсной фазы. Резкое понижение прочности осадков, установленное нашими измерениями, очевидно

может быть объяснено утолщением смачивающих пленок жидкости между зернами кварца (в местах наименьшей толщины), что вызывает резкое ослабление сцепления зерен—уменьшение числа «контактов» между ними. Работы лаборатории В. В. Дерягина показали⁽³⁾, что толщины сольватных пленок резко изменяются под влиянием адсорбционного монослоя. Это объясняет ряд особенностей дисперсных систем, изученных ранее в нашей лаборатории⁽¹⁾. Наибольшие утолщения пленок жидкости между зернами, т. е. наибольшее разрыхление осадка под влиянием адсорбции понизителя твердости, соответствует наименьшей коагуляции и минимуму на кривой прочности $P=f(c)$.

Дальнейшее повышение концентрации электролитов всегда вызывает уменьшение толщины диффузного двойного слоя и соответственно толщины пленки, что ведет к усилению коагуляции и повышению прочности P .

Эти измерения могут служить в дальнейшем для научно обоснованного подбора оптимальных понизителей твердости и их концентраций для основных пород и породообразующих минералов. Кроме того показано, что добавки понизителей твердости могут служить для резкого понижения прочности (разрыхления) осадков, например образующихся в буровых скважинах при «прихватах» инструмента.

Лаборатория физико-химии дисперсных систем
Коллоидно-электрохимического института
Академии Наук СССР

Поступило
28 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Reh binder, ZS. f. Physik, **72**, Н. 3/41, 191 (1931); П. А. Ребиндер, Изв. Акад. Наук СССР, серия хим., вып. 5, 639 (1936); П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Изв. Акад. Наук СССР, серия физ., вып. 4/5, 531 (1937).
² П. А. Ребиндер и Л. А. Шрейнер, Горный журнал, № 8—9, 22 (1938); Л. А. Шрейнер и К. Ф. Жигач, там же, № 8—9, 26 (1938); К. Ф. Жигач и Л. А. Шрейнер, там же, № 10, 41 (1938).
³ В. Derjaguin а. Е. Обшчюв, Acta physicochimica URSS, **5**, 1 (1936); Б. Дерягин, Минер. сырье, **9**, 33 (1934); Б. В. Дерягин и М. М. Кусаков, Изв. Акад. Наук СССР, серия хим., № 5 (1936).
⁴ Б. В. Дерягин, ЖФХ, № 3 (1932); В. Derjaguin, ZS. f. Physik, **84**, 657 (1933).
⁵ Д. М. Толстой, ЖФХ, **5**, вып. 5 (1934); М. Wolowitzsch, Koll. ZS., **71**, 22 (1935).
⁶ А. Passynski, Acta physicochimica URSS, **8**, вып. 4, 385 (1938).