

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ И ПОЛЯРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Салихов М.Г.

Марийский государственный технический университет

Йошкар-Ола, Россия

Карбонатные породы широко используются в качестве дорожно-строительных материалов. В частности, щебень и минеральный порошок известняковые применяются в составе асфальтобетонных смесей, щебень карбонатный – в цементбетонах, рядовой и обработанный органическими вяжущими веществами (черный щебень) – в основаниях и покрытиях дорожных одежд и т.д. При этом карбонатные породы контактируют с органическими вяжущими веществами и водой. Известно, что поверхность карбонатных пород, в целом, заряжена положительно. Вышеупомянутые жидкости, в частности нефтяной битум, содержит в своем составе отрицательно заряженные группы – асфальтогеновые (нафтеновые) кислоты и их ангидриды, вода – ионы OH^- [1]. Такие жидкости сокращенно назовем активными жидкостями. Известно, что в результате действия межмолекулярных сил и химических процессов в контактных зонах битума с карбонатными породами возникают твердообразная, структурированная и диффузная зоны [1, 2]. По исследованиям Б.В.Дерягина и его сотрудников [3] и других [4, 5], твердообразная зона не обладает клеящими свойствами и она имеет высокую несущую способность. С.Грег и К.Синг рассматривают эти слои как продолжение твердого тела, подстилки [6]. Толщина твердообразной зоны на известняковом камне для битумов по различным источникам составляет от 0,08...0,45 до 1,2...17 мкм и даже до 60...80 мкм.

Исследованиями ак. П.А.Ребиндера и его учеников установлено, что твердость кальцита и других кристаллов при действии на них поверхностно-активными веществами может резко снизиться их твердость [7]. Это явление известно под названием адсорбционного снижения твердости и прочности или эффекта ак. П.А.Ребиндера. Приняв допущение о тождественности твердости и прочности кристаллических тел и о взаимосвязи процессов образования на поверхностях карбонатных пород (в дальнейшем камня) адсорбционных слоев со снижением их свободной поверхностной энергии, можно записать:

$$\frac{\Sigma W_{\text{св}}}{V_{\text{к}}} = A \cdot \Delta\sigma_1, \text{ где } \Sigma W_{\text{св}} - \text{ суммарная величина свободной поверхностной энергии камня объемом } V_{\text{к}} = b \cdot d_{\text{к}}^3, \text{ где } d_{\text{к}} -$$

поперечный размер камня; b – объемный коэффициент: для куба $b = 1,00$, для шара – $b = 0,52$; $\Delta\sigma_1$ - снижение адсорбционной прочности (твердости) камня, согласно эффекта ак. П.А.Ребиндера; A – коэффициент пропорциональности или коэффициент адсорбции.

После преобразований с учетом дефектности поверхности камня и решения относительно $\Delta\sigma_1$ получено следующее выражение:

$$\Delta\sigma_1 = \frac{\sigma^{\text{к-ж}} \cdot \Sigma S}{A \cdot V_{\text{к}}},$$

где $\sigma^{\text{к-ж}}$ - свободная поверхностная энергия на разделе фаз «камень-жидкость»; ΣS - суммарная площадь поверхности контакта жидкости и камня.

При поверхностной обработке камня активной жидкостью формула для определения значения $\Delta\sigma_1$ примет вид:

$$\Delta\sigma_1 = \frac{6\sigma^{\text{к-ж}}}{d_{\text{к}}}.$$

Предположив, что в результате образования на поверхностях камня прослойка твердообразной зоны будет увеличиваться его плотность ($\Delta\delta$) и имея ввиду наличие корреляционной зависимости между плотностью и прочностью [8], получена зависимость для вычисления ожидаемого повышения его прочности $\Delta\sigma_2$:

$$\Delta\sigma_2 = \frac{\sigma_1 \cdot (6d_k^2 + S_{\text{внутр}} \cdot \frac{V_{\text{пр}}}{b}) \cdot h_{\text{пл}}}{d_k^3},$$

где σ_1 - первоначальная прочность камня; $V_{\text{пр}}$ - объем пропитанной части камня: $V_{\text{пр}} = b \cdot (6d_k^2 \cdot h_{\text{пр}} - 12d_k \cdot h_{\text{пр}}^2 + 8h_{\text{пр}}^3)$; $S_{\text{внутр}}$ - площадь внутренних поверхностей камня; $h_{\text{пл}}$ - толщина твердообразной зоны пленки активной жидкости на поверхности камня.

При поверхностной обработке камня $h_{\text{пр}} = 0$. Следовательно $V_{\text{пр}} = 0$. Тогда:

$$\Delta\sigma_2 = \frac{\sigma_1 \cdot h_{\text{пл}}}{d_k}$$

Окончательно, с учетом адсорбционных процессов в зонах контактов и распределяющей роли рыхлосвязанных слоев пленки жидкости (структурированной и диффузной частей) конечную прочность камня σ_2 после обработки активной жидкостью можно определять по следующей формуле:

$$\sigma_2 = (\sigma_1 - \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2) \cdot \gamma,$$

где γ - коэффициент распределения напряжений.

Для проверки достоверности наших представлений об адсорбционных процессах в зонах контактов активных жидкостей с поверхностью камня были поставлены специальные опыты. При этом установлены значения коэффициента адсорбции A и характер изменения его плотности и прочности при обработке известнякового камня расплавленным вязким и разжиженным нефтяными битумами и водой. Получены следующие значения коэффициента адсорбции A : для битумов $A = 46,52 \cdot 10^{-10}$; для воды $A = 3075,9 \cdot 10^{-10}$. Соотношение адсорбционного снижения прочности камня к адсорбционному повышению его прочности в среднем составляет для битума – 1,38, а для воды – 46,39. Воздействие на камень активными жидкостями приводит к комплексному изменению всех его свойств.

Итак, проведенные экспериментальные работы подтвердили наши теоретические представления, гипотезу, о присутствии, наряду с процессами адсорбционного снижения прочности по эффекту ак. П.А.Рембиндера, процессов адсорбционного повышения камня при воздействии на них активными жидкостями. Это говорит о том, что при проектировании дорожных конструкций необходимо учитывать ожидаемые изменения свойств каменных материалов под воздействием органических вяжущих веществ и воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Королев И.В. Пути экономии битума в дорожном строительстве.- М.: Транспорт, 1986.- 464 с.
2. Рыбьев И.А. Асфальтовые бетоны.- М.: Высш. шк., 1969.- 399 с.
3. Дерягин Б.В., Кротов Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел.- М.: Наука, 1973.- 270 с.
4. Мурзаков Р.М., Галлямова Э.А., Сюняев З.И. Механические свойства нефтяных остатков в граничных слоях//Химия и технология топлив и смазок.- 1980.- N3.- С. 32 – 34.
5. Колбановская А.С., Ефимова Л.И. Влияние природы битума и поверхности каменного материала на свойства битума в тонких слоях//Автомоб. Дороги.- 1962.- N7.- С. 15 – 17.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость/2-е изд. Пер. с англ. Д.х.н., проф. А.П.Карнаухова.- М.: Мир, 1984.- 306 с., ил.
7. Рембиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных средах//Избр. Труды.- М.: Наука, 1979.- С. 31 – 32.
8. Производство щебня из карбонатных пород/И.Б.Шлаин, Р.А.Родин, М.М.Нисневич и др.- М.: Стойиздат, 1971.- 400 с.