

ZTRÁTA VOLNÉ ENERGIE MLETÉHO KŘEMENE S TEPLOTOU A DOBOU ZAHŘÍVÁNÍ

JOSEF RŮŽEK, PHAN VAN CHUOC

*Katedra technologie silikátů, Vysoká škola chemicko-technologická
Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6*

Došlo 3. 1. 1979

Byla sledována kinetika úbytku volné energie, kterou křemen získal při mletí. Volná energie se uvolňuje spontánně již stáním při normální teplotě. Do teploty 340 °C probíhá děj jako aktivovaný proces s hodnotou aktivační energie $E = 23,573 \pm 2,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, při této teplotě však již jako reakce druhého řádu $k = 1,097 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Na neuspořádanost soustavy (křemen) v reakční vrstvě vlivem mletí můžeme soudit i z hodnoty aktivační entropie $\Delta S_0^ = 228,53 \pm 12,75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T\Delta S_{313}^* = 140 \cdot 10 \pm 7,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $T\Delta S_{373}^* = 382,34 \pm 21,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Přesnost stanovení ΔS^* je 5,01%. Úplným odstraněním volné energie se však měrný povrch i obsah krystalické fáze mění nepatrně. Ze získaných závislostí a poznatků jsou činěny teoretické závěry pro mechanismus mletí, účinek přísad a vliv mletí na vlastnosti křemene. Je ukázáno, že zvýšená aktivita mletím má omezené trvání, ztráta volné energie probíhá již při normální teplotě a roste s teplotou i dobou stání.*

TEORETICKÝ ÚVOD

Studiu vlivu mletí na vlastnosti tuhých látek je věnována stále větší pozornost, jak z hlediska kinetiky děje [1, 2], zrychlení vlastního procesu mletí [1, 3, 4], tak z hlediska vlivu mletí na melivo [5, 7] a jeho reakce v tuhé fázi [5, 8, 9]. Je věnována stále větší pozornost vlivu přísad a prostředí při mletí na rychlost mletí [1, 4, 10, 11] i změny vlastností mletých látek a otěru mlecích povrchů [10, 12, 13]. Bylo zjištěno, že změna vlastností křemene je závislá na množství přísady směsi etylalkoholu a koncentrovaného amoniaku a na době mletí. Optimum množství leží kolem 1 % směsné přísady, kdy dosáhne křemen při mletí nejvyšší hodnoty měrného volného povrchu, největšího obsahu volné energie a současně největšího úbytku krystalické fáze [13].

Při sledování vzájemného vztahu jednotlivých vlastností bylo zjištěno, že volná energie a úbytek obsahu krystalické fáze v křemeni jsou jednoznačnou funkcí volného měrného povrchu, přesněji řečeno změny volného měrného povrchu, neboť počáteční povrch výchozího křemenného písku je zanedbatelný. Získané vztahy jsou o to zajímavější, že byly získány mletím za různých podmínek, při různých hodnotách rychlostní konstanty mletí k a mezního měrného povrchu S_m .

Z toho poznatku pak plyne:

1. Mechanismus účinku přísad na zvýšení rychlosti mletí nebo lepší využití přiváděné energie do mlýna spočívá především v tom, že tyto látky se velmi rychle vypaří a pak usazují na nově vzniklém povrchu, brání částicím, aby se dostávaly do vzdálenosti mezimolekulárních sil, a tím brání obnově chemických vazeb mezi částicemi. Přísady mají tedy především protiaglomerační účinek.

2. Jak růst obsahu volné energie, tak úbytek krystalické fáze jsou přímo vázány na nově vzniklý povrch. Z toho ovšem neplyne rozhodnutí, jsou-li nositeli volné energie volné ionty [14], radikály [1, 7, 15] či peroxidické vazby nacházející se přímo na nově vzniklém povrchu, nebo jde-li o amorfizaci krystalické fáze přilé-

hající v tenké vrstvě k povrchu částic [1]. Podle získaných výsledků je málo pravděpodobné, že by růst volné energie při mletí souvisel se vznikem poruch struktury krystalické fáze uvnitř částic, pokud by však vznik poruch neprobíhal opět v tenké vrstvě přiléhající k povrchu.

Uvážíme-li, že růst volné energie je spojen s určitým fyzikálně chemickým dějem, pak sledováním ztráty volné energie s teplotou a dobou zahřívání můžeme sledovat kinetiku vlastního děje a zjištěním této kinetiky můžeme usoudit na mechanismus děje a na pochody probíhající při mletí a co rozumět pod pojmem „aktivita meliva“. Pak můžeme odpovědět na otázku, kde jsou aktivní centra umístěna. Nakonec tímto způsobem zjistíme i stabilitu aktivního stavu. S tímto cílem bylo provedeno zahřívání mletého vzorku křemenného písku Döhrentrup, který vykázal největší změnu vlastností mletím. Byl to vzorek mletý 320 minut s 0,5 % etylalkoholu a 0,5 % koncentrovaného roztoku amoniaku ve vibračním mlýně M 10.

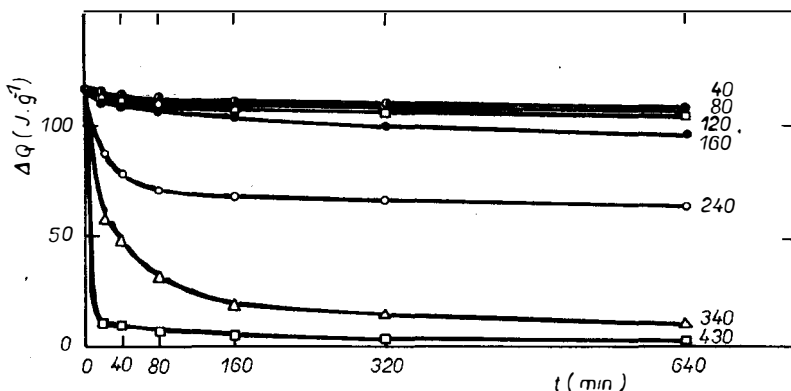
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Kinetika vyhojování struktury křemene v závislosti na teplotě a době zahřívání byla prováděna u mletého vzorku křemenného písku tím způsobem, že byl sledován úbytek volné energie křemene s dobou zahřívání vzorku při teplotách 40, 80, 120, 160, 240, 340 a 430 °C a při stání za normální teploty (25 °C). Po zahřívání při těchto teplotách byl stanoven zbytek energie po dobách zahřívání 20, 40, 80, 160, 320 a 640 minut. Teploty byly voleny s ohledem na vrcholy, které se projevují při uvolňování energie stanovené diferenční termickou analýzou (DTA).

Vyhojování struktury křemene v závislosti na teplotě a době zahřívání

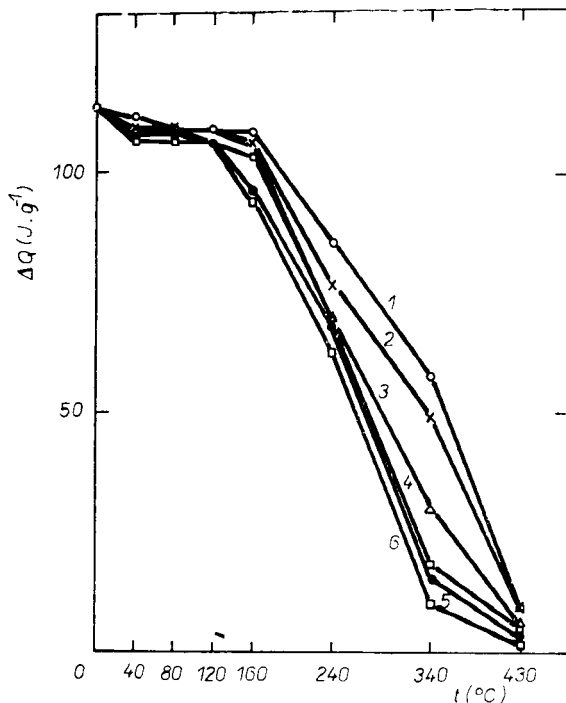
Hodnoty zbytku energie křemene v závislosti na teplotě a době zahřívání, stanovené metodou DTA, jsou uvedeny graficky na obr. 1, kde je znázorněn úbytek energie s časem při izotermním zahřívání a na obr. 2, kde je znázorněn úbytek energie s teplotou při konstantní době zahřívání.

Z těchto grafů je zřejmé, že při nízkých teplotách — pod teplotou uváděnou jako počátek uvolňování energie podle údajů DTA, mizí volná energie velmi pomalu,



Obr. 1. Závislost úbytku volné energie křemene na době zahřívání. Čísla odpovídají teplotě izotermy.

a to ještě zejména ihned po namletí. Po delší době zahřívání při této nízké teplotě je již změna v dané době neznatelná. Nad teplotou 120 °C ubývá volné energie s časem znatelně. Při teplotě 240 °C dochází k úbytku volné energie zpočátku velmi rychle, stejně jako při teplotách 340 °C, kdy je počáteční pokles ještě rychlejší a zvláště pak při 430 °C. Úbytek zbylé hodnoty volné energie, i když byl pokles při 430 °C zpočátku velmi rychlý, se rychle zpomaluje, jako by zbytek energie



Obr. 2. Závislost úbytku volné energie křemene na teplotě pro vzorek mletý 320 minut s 1% přísad.;
 ○ — 1 zahřívání 20 minut, × — 2 zahřívání 40 minut, △ — 3 zahřívání 80 minut, □ — 4 zahřívání
 160 minut, ● — 5 zahřívání 320 minut, ■ — 6 zahřívání 640 minut.

limitoval při dané teplotě k určité hodnotě. Proto ani po 640 minutách, tj. 10 hodin 40 minut, při teplotě 430 °C ještě nemizí volná energie úplně.

Může to být způsobeno tím, že obnova struktury, charakterizovaná rychlostí uvolňování tepla, probíhá několika maximy. Ze získaných výsledků bylo sledováním úbytku volné energie křemene v závislosti na teplotě zahřívání u výše uvedeného vzorku zjištěno, že s teplotou žíhání plocha exotermního efektu při DTA klesá. Z toho je zřejmé, že část volné energie křemene, která byla ztracena zahříváním vzorku, odpovídá části vyhojené struktury křemenného písku, čímž pak působí zmenšení efektu na křivce DTA.

Pod teplotou 120 °C velikost plochy piku exotermního efektu na křivce DTA se s dobou zahřívání téměř nemění i při velmi dlouhých dobách zahřívání. Nad teplotou 120 °C se však vrchol piku posunuje s dobou zahřívání. Při teplotě žíhání 160 °C s krátkou dobou žíhání (20 a 40 minut) téměř zůstaly vrcholy piku při stejných teplotách, avšak s dlouhodobým žíháním (od 80 do 640 minut) se pozvolna

posouvá vrchol piky z teploty 430 °C na teplotu 380 ± 10 °C (po 80, 160 a 320 minutách) až na teplotu 355 °C po době zahřívání 640 minut.

Při teplotě žhání 240 °C naopak se posouvá tento vrchol k vyšší teplotě 465 ± 5 °C. Při teplotě 340 °C s krátkou dobou žhání (20, 40, 80 minut) se posunuje opět pik k vyšší teplotě až na 485 °C. S dlouhou dobou žhání (od 160 minut do 640 minut) vymizí však tyto piky úplně a zbylá část volné energie při exotermním efektu se projevuje na DTA jen táhlou plochou, která leží v rozmezí dvou křivek DTA při prvním a druhém ohřevu a hodnota této plochy klesá postupně s časem zahřívání.

Kinetika a mechanismus vyhojování struktury křemene

Vzájemná reakce mezi tuhými látkami se uskutečňuje zpravidla v práškovém stavu. Charakter i rychlost reakce závisí na fyzikální struktuře, druhu, vlastnostech jednotlivých látek a velikosti povrchu, ve kterém se spolu vzájemně reagující látky stýkají. Velký vliv na rychlost reakce pevných látek má v první fázi děje stavba částic a defekty krystalové struktury výchozích látek. Rychlost reakce je tedy ovlivněna jak způsobem přípravy reakční směsi, tak v další fázi vlastnostmi produktů reakce. Je proto v tomto směru aktuální otázka, kdy probíhá vyhojení struktury mletých látek, tzn. při jaké teplotě a jakou rychlostí i jakým řídicím mechanismem.

Pro tento průběh vyhojování struktury křemene s dobou zahřívání, jinak řečeno podle úbytku volné energie křemene s dobou zahřívání při zvolených teplotách, je možno uvažovat, že jako řídicí mechanismus se zde uplatní některý z dějů, které působí při reakcích látek v tuhé fázi [16]. Uvažujeme-li, že množství uvolněné energie je úměrné proběhlému ději, můžeme tedy průběh přeměny sledovat množstvím uvolněného tepla. Označíme-li počáteční množství volné energie křemene po mletí Q_0 a množství volné energie křemene v libovolném čase zahřívání τ je Q_t , pak dostaneme stupeň přeměny α (vyhojení struktury) vztahem:

$$\alpha = \frac{Q_0 - Q_t}{Q_0}, \text{ pak pro } \begin{array}{ll} \tau = 0, & \alpha = 0 \\ \tau \rightarrow \infty, & \alpha \rightarrow 1 \end{array}$$

a úbytek energie $\Delta Q = Q_0 - Q_t$

Rychlost pochodu v je pak definována časovou změnou stupně přeměny $\frac{d\alpha}{d\tau}$.

Podle zákona o působení hmot [16, 17] je rychlost reakce v dána vztahem:

$$v = \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha)^n. \quad (1)$$

V případě, že je přeměna uvažována jako reakce prvního řádu, pak integrací dostaneme vztah mezi stupněm přeměny (úbytkem volné energie křemene) a časem, pro počáteční podmínky, kdy při $\tau = 0$ je $\alpha = 0$, pak:

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = k\tau \quad (2)$$

a vynášením dat v semilogaritmickém grafu $\ln [1/(1 - \alpha)]$ proti času dá přímkou se směrnici k , kde k je rychlostní konstanta přeměny.

V případě, že přeměna probíhá podle reakční rovnice druhého řádu, kdy je

možno uvažovat, že probíhá za účasti dvou druhů molekul téže látky, pak pro rychlost děje obdržíme:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha)^2 \quad (3)$$

a po integraci vztah:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = k\tau. \quad (4)$$

Rychlostní konstantu, v případě, že uvedená rovnice (4) vyhovuje pro daný proces experimentálním podmínkám, obdržíme opět jako směrnici přímký, proložené experimentálními body.

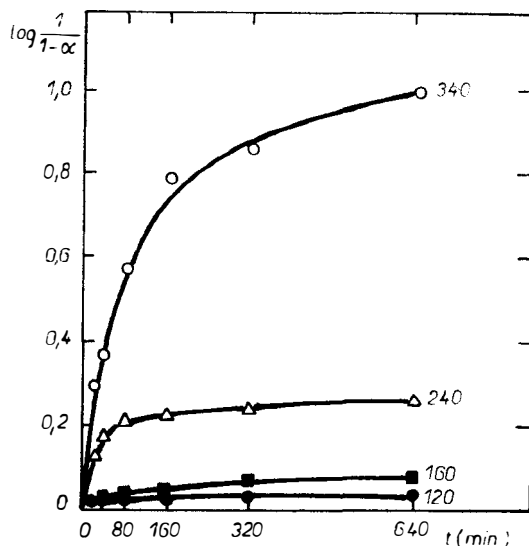
Pro případ, že se reakce zúčastní jedna výchozí látka, je výhodná pro určení řádu reakce diferenciální metoda. Označíme-li neznámý řád n , pak pro výpočet použijeme přímo diferenciální tvar rychlostní rovnice (1), která po logaritmování přechází na lineární výraz:

$$\log v = \log k + n \log (1 - \alpha). \quad (5)$$

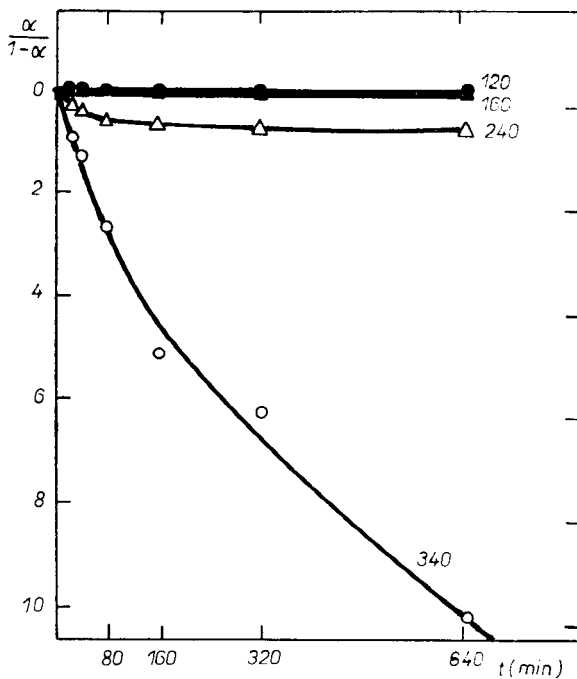
Řád reakce je dán směrnici vzniklé přímký a úsek na ose $\log v$ udává logaritmus rychlostní konstanty, z kterého určíme její hodnotu.

Pro rozhodnutí, který z předpokládaných mechanismů vystihuje průběh úbytku volné energie křemene, je proveden výpočet charakteristických hodnot, které jsou vynášeny do grafů proti času, kde, splňují-li daný mechanismus, mají dávat přímkou.

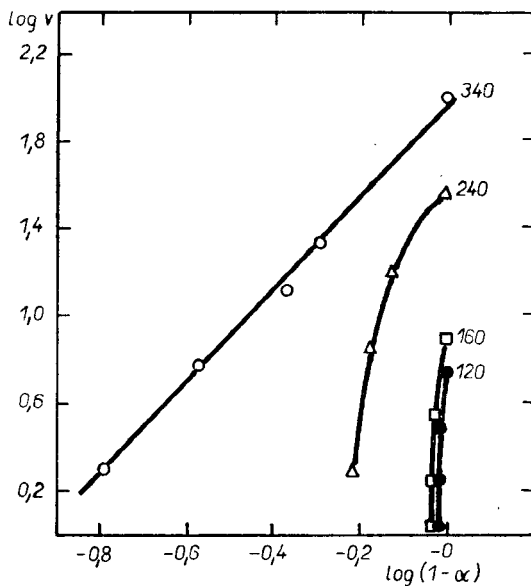
Z křivek na obr. 3 je patrné, že vztah odvozený pro reakce 1. řádu sice dává úsek, který je možno aproximovat přímkou, avšak jen při delších dobách izo-



Obr. 3. Závislost $\log \frac{1}{1 - \alpha}$ na době zahřívání. Reakce 1. řádu. Čísla odpovídají teplotě izoterm.



Obr. 4. Závislost $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ na době zahřívání. Reakce 2. řádu. Čísla odpovídají teplotě izoterem.



Obr. 5. Určení řádu reakce diferenciální metodou. Čísla odpovídají teplotám izoterem.

termního zahřívání. Je tedy zřejmo, že reakce I. řádu není řídicím mechanismem pro daný proces.

Také průběh experimentálních bodů na obr. 4, kde jsou ověřena experimentální data pro reakci II. řádu, nedává vyhovující výsledky včetně teploty 240 °C. Izoterma při 340 °C však se již poměrně značně přibližuje přímce. Znamená to, že při teplotě nad 340 °C by vyhojování struktury mohlo probíhat jako reakce II. řádu.

Dále využijeme toho, že vyhojování struktury křemene probíhá v jedné látce a ověříme předchozí poznatek diferenciální metodou, jak bylo výše uvedeno. Průběh závislosti $\log v$ na $\log(1 - \alpha)$ při teplotách 120, 160, 240 a 340 °C je uveden na obr. 5. Z grafů je patrné, že teprve při teplotě 340 °C je možno experimentálními body proložit přímkou, jejíž směrnice je

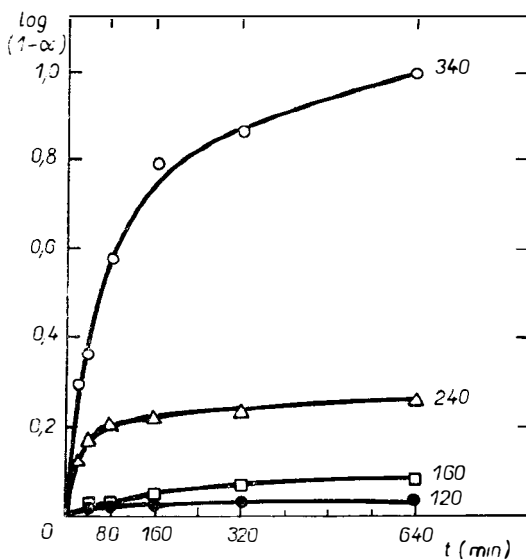
$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta \log v}{\Delta \log (1 - \alpha)} = 2,042 \doteq 2,$$

která udává řád reakce n . Přesnost stanovení řádu reakce je tedy 2,1 %. Odchylka je v mezi přesnosti experimentálního měření. Tím je tedy potvrzeno, že při teplotě 340 °C probíhá vyhojování struktury křemene jako reakce na fázovém rozhraní a je ji možno popsat reakcí II. řádu.

Ze závislosti $\log v$ na $\log(1 - \alpha)$ podle vztahu (5) lze tedy vypočítat hodnotu rychlostní konstanty pro teplotu 340 °C. Dosazením za $\log v$, $\log(1 - \alpha)$ a za vypočtený řád reakce $n = 2$ obdržíme hodnotu rychlostní konstanty pro $t = 340$ °C, $k = 1,097 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Při nižších teplotách se však tento mechanismus jako řídicí neprojevuje. Bude tedy vhodné ověřit, nevyhovovala-li by rovnice odvozená pro podmínky platnosti jiného řídicího děje v širším či v celém teplotním a časovém intervalu.

Uvažujeme-li vyhojování struktury křemene jako následnou reakci [13, 19],



Obr. 6. Ověření vyhojování struktury křemene jako následná reakce. Závislost $\log(1 - \alpha)$ na době zahřívání. Čísla odpovídají teplotě izoterm.

popř. konstantní rychlost difúze — posunu fázového rozhraní, pak vyhojování struktury křemene v závislosti na čase má probíhat podle vztahu:

$$\ln(1 - \alpha) = -k\tau. \quad (6)$$

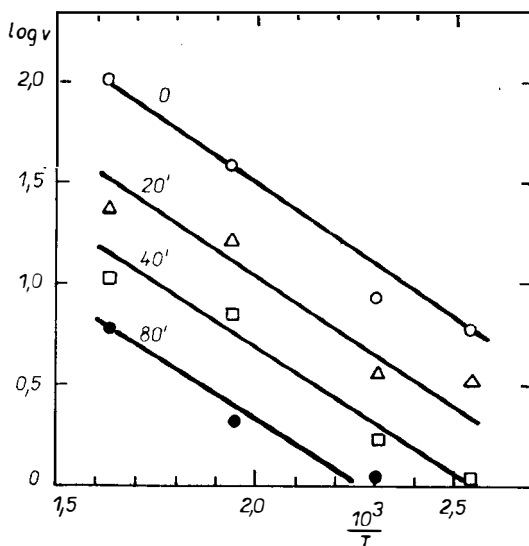
Vynesením $\ln(1 - \alpha)$ proti době vyhojování máme obdržet přímkou. Z obr. 6 je zřejmo, že tento předpoklad není splněn. Také zde je možno pouze při delších dobách vyhojování experimentálními body průběh závislosti aproximovat přímkou, zejména při nižších teplotách.

Podobně uvažujeme-li vyhojování struktury křemene jako reakce řízené rychlostí difúze produktem [16, 20], kde vyhojování probíhá podle vztahu Jandera nebo Ginstlinga—Bronsteina, zjistíme, že získané hodnoty nevyhovují danému mechanismu podobně jako na obr. 6 a předpoklad je nesprávný.

Aby byla zjištěna závislost rychlosti vyhojování struktury křemene na teplotě, byl ověřen vztah odvozený na základě teorie vzniku aktivovaného komplexu [20, 21, 22].

$$\ln v = -\frac{E^*}{RT} + \ln A. \quad (7)$$

Platnost tohoto vztahu si ověříme vynesáním $\ln v$ proti $\frac{10^3}{T}$. Pro konstrukci použijeme hodnot rychlosti vyhojování struktury v , která byla použita pro zjištění řádu reakce. Tato závislost je znázorněna na obr. 7. Z obrázku je zřejmo, že závislost je nejlépe splněna pro $\tau = 0$, kdy je nejvyšší rychlost vyhojování při všech teplotách, a tudíž i nejvyšší přesnost stanovení rychlosti děje uvedenou metodou. S dobou vyhojování vzrůstá rozptyl experimentálních bodů; můžeme to považovat za vliv snížené rychlosti děje. V rovnici (7) E^* je experimentální aktivační energie procesu, R plynová konstanta a A frekvenční faktor. Ze směrnice přímek můžeme vypočítat hodnotu aktivační energie a frekvenčního faktoru.



Obr. 7. Závislost logaritmu rychlosti úbytku volné energie křemene na reciproké teplotě. Čísla označují dobu zahřívání.

Vypočtená hodnota aktivační energie pro vyhojování struktury křemene pro čas $\tau = 0$ je $26,033 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($6,219 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), při $\tau = 80$ minut $21,114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($5,044 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Předpokládáme-li, že k jednosměrnému rozptylu směrnic přímek, a tím i hodnoty aktivační energie, dochází vlivem snižující se rychlosti děje s časem jeho trvání, pak můžeme hodnotu aktivační energie vyjádřit $E^* = 23,573 \pm 2,460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tím je tedy přesnost stanovení hodnoty této konstanty $\pm 10,43 \%$. To je přesnost ještě přijatelná, vzhledem k obtížnosti metody.

Stanovení hodnoty aktivační energie podle Arrheniova vztahu není možné proto, že pro reakci druhého řádu vyhovuje jen jedna izoterma, a je tedy možné stanovit hodnotu rychlostní konstanty jen pro jednu teplotu.

Je tedy zřejmo, že aktivita mleté látky — křemene se mění velmi značně (ubývá) s teplotou i dobou zahřívání. Rychlost vyhojování struktury roste s teplotou zahřívání. Podle získaných dat probíhá proces jako děj řízený rychlostí vzniku aktivovaného komplexu a při teplotě 340°C přechází již na reakci II. řádu.

Podle toho, že ke ztrátě volné energie nedochází podle difúzního mechanismu, znamená, že u mletého křemene je růst volné energie spojen se vznikem dislokací uvnitř krystalu v zanedbatelné míře. Nelze z toho však usuzovat, že vzniká za těchto podmínek zanedbatelné množství dislokací a vakancí uvnitř krystalů křemene.

Na neuspořádanost soustavy v oblasti probíhajícího děje můžeme soudit z hodnoty aktivační entropie ΔS_0^* . Z frekvenčního faktoru A můžeme vypočíst hodnotu aktivační entropie podle vztahu (17):

$$A = \frac{kT}{h} \cdot e \left(\exp \frac{\Delta S^*}{R} \right), \quad (8)$$

nebo po úpravě:

$$\Delta S_0^* = R \cdot \ln \frac{Ah}{ekT}, \quad (9)$$

kde k je Boltzmanova konstanta a h Planckova konstanta, T absolutní teplota, R plynová konstanta a e je základ přirozených logaritmů.

Entropie soustavy roste s růstem neuspořádanosti. Pro oba mezní případy E^* spočteme hodnoty frekvenčních faktorů a z nich pak ΔS_0^* a $T\Delta S_{1673}^*$. Pak $E^* = 26,393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ odpovídá $\Delta S_0^* = -215,784 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a $T\Delta S_{1673}^* = -132,276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T\Delta S_{1673}^* = -361,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pro $E^* = 21,114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ odpovídá $\Delta S_0^* = -241,284 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a $T\Delta S_{1673}^* = -147,907 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $T\Delta S_{1673}^* = -403,668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ze získaných hodnot ΔS^* plyne, že při mletí značně vzrůstá neuspořádanost krystalů ve vrstvě, ve které dochází k uvedeným energetickým změnám. Při zahřívání roste uspořádanost křemene a aktivační entropie má proto záporné znaménko.

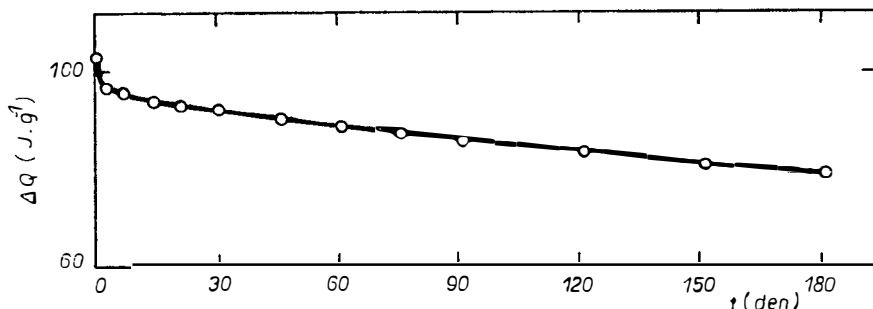
Vyhojování struktury křemene stáním za normální teploty

Ukázalo se tady, že k vyhojení struktury dochází už při nejnižších teplotách, byl proto dále určován úbytek volné energie křemene v závislosti na době stání při normální teplotě (25°C) pro stejný vzorek.

Získané výsledky z měření úbytku volné energie křemene ihned po namletí, a po době stání: 2, 7, 14, 21, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 a 180 dnů jsou uvedeny

graficky na obr. 8. Z obrázku je zřejmo, že při normální teplotě volná energie křemene také ubývá zpočátku rychle a pak s časem stání se proces postupně zvolňuje.

Při DTA, kdy je rychlost vzestupu teploty $10 \text{ až } 50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, volné energie ubývá a tím dochází i k vyhojování povrchových poruch, ke kterým můžeme počítat i volné radikály vznikající na štěpných plochách při drcení a mletí, od



Obr. 8. Závislost úbytku volné energie křemene na době za normální teploty (25°C) pro vzorek mletý 320 minut s 0,5 % přísad.

teploty 120°C [15, 23, 24]. Jak je zřejmo z uvedených hodnot, dochází však k podstatnému úbytku poruch, a tím i volné energie i stáním mletého křemene při normální teplotě. Bude proto využitelnost zvýšené reaktivity vlivem mletí podstatně záviset na způsobu přípravy reakční směsi. Při oddělené úpravě složek na době skladování, na teplotě uložení apod.

Stanovení změny obsahu křemene v závislosti na době mletí a množství povrchově aktivních látek

Bylo potvrzeno, že DTA je možno použít ke kvantitativnímu stanovení fází SiO_2 [25]. Vyhodnocení je patrné z obr. 9. Porovnáním křivek DTA při různých zrnitostech křemene bylo zjištěno, že při ohřevu výška h_1 s klesající velikostí částic značně klesá, h_3 mírně roste a výška h_2 daná délkou kolmice spuštěné na tečnu k základní linii je téměř stejná. Při ochlazení je výška efektu větší než při ohřevu; její pokles se snižující se velikostí částic je poměrně malý. Plocha efektu mohla být ovšem vyhodnocena jen z křivky chlazení, neboť jsou obtíže s určením základní linie při ohřevu, které se s jemností částic křemene stávají nepřekonatelné. Proto pro stanovení obsahu křemene je výhodnější vyhodnocení jeho obsahu z křivky ochlazení.

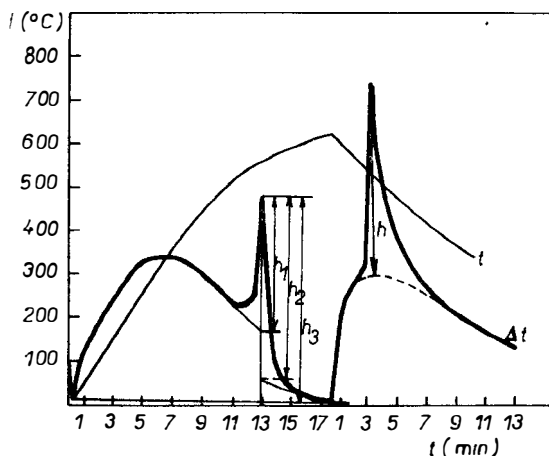
Z výšky piků všech vzorků při chlazení a jejich procentního vyjádření vůči výchozímu křemenu se pak dá vyhodnotit úbytek křemene.

Obsah křemene v mletém vzorku je dán výrazem:

$$(\%) \text{ křemene} = \frac{h_x}{h_s} \cdot 100, \quad (8)$$

kde h_x je výška piků při chlazení vzorku,

h_s je výška piků při chlazení madagaskarského křišťálu.



Obr. 9. Křivka DTA křemene o zrnitosti do 5 μm , měření b. Δt — křivka DTA, t — křivka růstu teploty.

Je však nutno upozornit, že obsah křemene v písku byl podle DTA vzhledem ke křišťálu jen 90,28 %.

Získané výsledky měření výšky piku při chlazení pro jednotlivé vzorky, analytická výška piku a odpovídající obsah křemene podle vztahu (8) v závislosti na teplotě a době zahřívání, pro křemenný písek mletý 320 minut s přísadou 0,5 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,5 % amoniaku, jsou uvedeny v tabulce I.

Z uvedených dat je zřejmé, že k růstu obsahu křemene s teplotou zahřívání dochází jen velmi nepatrně a s dobou zahřívání, vyjma dat pro izotermu 340 °C, prakticky vůbec ne. I při 340 °C leží růst obsahu křemene prakticky velmi blízko rozmezí experimentálních chyb ($\pm 1,25$ mm odpovídá rozptylu 0,6 % obsahu křemene). I když tedy určitý vliv zahřívání na vzrůst obsahu křemene nelze vyloučit, lze na základě získaných měření vyslovit závěr, že obnova struktury křemene, tedy růst jeho obsahu, není závislá na úniku volné energie, která byla hmotě dodána při mletí.

Tabulka I

Stanovení obsahu křemene v závislosti na teplotě a době zahřívání pro vzorky mleté 320 minut

Doba zahřívání (minut)	40 °C		80 °C		120 °C		160 °C	
	Výška výchylky (mm)	Obsah křemene (%)	Výška výchylky (mm)	Obsah křemene (%)	Výška výchylky (mm)	Obsah křemene (%)	Výška výchylky (mm)	Obsah křemene (%)
20	100,00 $\pm$ 2,00	48,54	102,87 $\pm$ 1,13	49,93	101,37 $\pm$ 1,87	49,21	102,75 $\pm$ 1,25	49,87
40	100,50 $\pm$ 0,50	48,76	102,75 $\pm$ 0,25	49,87	102,50 $\pm$ 0,50	49,75	102,75 $\pm$ 0,25	49,87
80	99,75 $\pm$ 0,25	48,42	102,50 $\pm$ 0,5	49,75	102,75 $\pm$ 0,25	49,87	102,95 $\pm$ 0,15	49,96
160	100,25 $\pm$ 0,75	48,66	102,75 $\pm$ 0,25	49,87	103,00 $\pm$ 1,00	50,00	103,00 $\pm$ 1,00	50,00
320	100,75 $\pm$ 1,25	48,90	102,75 $\pm$ 0,25	49,87	102,87 $\pm$ 1,13	49,93	102,92 $\pm$ 1,15	49,96
640	100,00 $\pm$ 0,15	48,54	102,87 $\pm$ 0,15	49,93	103,00 $\pm$ 0,15	50,00	103,12 $\pm$ 0,38	50,06

s 0,5 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0,5 % roztoku NH_3 z $\alpha \rightarrow \beta$ přeměny

Doba zahřívání (minut)	240 °C		340 °C		430 °C	
	Výška výchylyky (mm)	Obsah křemene (%)	Výška výchylyky (mm)	Obsah křemene (%)	Výška výchylyky (mm)	Obsah křemene (%)
20	101,50 ± 0,25	49,27	103,75 ± 0,25	50,36	103,75 ± 1,25	50,36
40	102,00 ± 3,00	49,51	103,75 ± 0,25	50,36	106,50 ± 1,55	51,69
80	102,12 ± 0,38	49,57	105,75 ± 1,25	51,33	106,00 ± 1,00	51,45
160	103,12 ± 2,87	50,06	107,50 ± 0,50	52,18	106,25 ± 0,25	51,57
320	103,37 ± 1,63	50,18	107,75 ± 1,25	52,30	106,25 ± 1,25	51,57
640	103,12 ± 0,87	50,06	107,00 ± 1,00	51,93	106,35 ± 1,35	51,62

Zatím co podle obr. 1 poklesla hodnota volné energie při teplotě 430 °C téměř k nule, změnil se podle tabulky I obsah křemene ze 48,6 % na 51,6 % při přesnosti stanovení $\pm 0,6\%$. Tento rozdíl, cca 3 % v obsahu křemene by tedy mohl připadnout na podíl trhlin a některých dislokací ve struktuře křemene, které působí snížení jeho obsahu. Může to však být také způsobeno spojováním vazeb mezi částicemi v aglomerátech, které se obnovují teprve za zvýšené teploty, vlivem větší vzdálenosti atomů Si a O.

Při mletí tedy dochází podle výsledků DTA k úbytku krystalické fáze a Chodakov z toho usuzuje na probíhající amorfizaci částic. Kdyby tedy uvolňování energie při zahřívání mletého křemene bylo spojeno s obnovou struktury v této amorfizované vrstvě, pak by zahřívání v té míře, v jaké se uvolňuje energie, musel růst obsah křemene.

SHRnutí A ZHODNOCENÍ ZÍSKANÝCH POZNATKŮ

Průběhu vyhojování struktury křemene s dobou a teplotou zahřívání, nebo jinak řečeno studia kinetiky úbytku volné energie křemene, bylo použito jednak pro sledování mechanismu děje, jednak k zjištění rychlostní konstanty, aktivační energie procesu a aktivační entropie procesu.

Uvolňování energie při zahřívání mletého křemene může být považována za energetickou změnu provázející určitý fyzikálně chemický děj, řízený některým z mechanismů, známých u reakcí tuhých látek. Ze změřených a vypočtených hodnot bylo zjištěno, že při teplotě 340 °C probíhá vyhojování struktury křemene jako reakce II. řádu. Hodnota rychlostní konstanty pro tuto teplotu $k = 1,097 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Ze závislosti rychlosti úbytku volné energie křemene na teplotě, odvozené na základě teorie vzniku aktivovaného komplexu, je vyhodnocena hodnota aktivační energie, která činí $23,57 \pm 2,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a aktivační entropie $\Delta S_0^* = -228,53 \pm 12,75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T\Delta S_{613}^* = -140,10 \pm 7,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $T\Delta S_{1673}^* = -382,34 \pm 21,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Přesnost stanovení E^* je tedy $\pm 9,5\%$ a ΔS^* činí 5,01 %. Bylo zjištěno, že volné energie (vyhojování struktury křemene) ubývá i při normální teplotě (25 °C). Proto je zpravidla čerstvě semletá hmota aktivnější, než dobou zestárlá. To má samozřejmě význam jak pro studium vlastní kinetiky reakcí a definici výchozího stavu pro reakce v tuhé fázi, tak zejména význam praktický, a to pro stanovení optimálního způsobu přípravy reakční

směsi a pro lepší využití energie dodané na mletí, i význam ekonomický, neboť aktivnější hmota reaguje rychleji a při nižší teplotě.

Ze získaných výsledků také vyplývá, že exotermní efekt, vzniklý uvolňováním tepla při DTA mletého křemene, může ovlivnit (zdánlivě snížit) i zjištěný obsah křemene ve vzorku, neboť exotermní efekt, vzniklý obnovou struktury, snižuje při prvním ohřevu endotermní efekt daný modifikační přeměnou. Bylo zjištěno, že s dobou a podmínkami mletí se mění teplota modifikační přeměny křemene u vzorků mletých bez i s přísadami. Rozdíl je nejmenší u vzorků mletých bez přísad a největší u vzorku s 1% přísady. Je zřejmo, že úbytek křemene i snížení teploty jeho modifikační přeměny jsou značně závislé na stupni rozpojení (rozrušení struktury), a tedy i na době mletí a množství přísad. Po době $\tau = 320$ minut je úbytek obsahu křemene největší s přísadou 1% a nejmenší je pro mletí bez přísad.

Závislost hodnoty uvolňované energie při zahřívání mletého křemenného písku na jeho povrchu je vcelku lineární [12, 13]. Hodnota konstanty k v rovnici $\Delta Q = k\Delta S$ činí $10,993 \text{ Jm}^{-2}$ ($2,63 \text{ cal} \cdot \text{m}^{-2}$). Z tohoto rozvoje je možno soudit, že děj, který způsobuje uvolňování energie, je vázán na volný povrch mletého křemene, a proto, podle předpokladu, energie připadající na jednotku povrchu je nezávislá na množství příměsi a všechny experimentální závislosti mohou být považovány za rovnocenné. Výjimkou jsou body získané mletím bez přísady. Tuto odchylku je možno vysvětlit dlouhým časovým odstupem mezi mletím, měřením měrného povrchu, které bylo provedeno ihned a dobou měření obsahu energie až po půl roce. Důležité jsou i další podmínky mletí, zejména intenzita chlazení mlýna.

Určitou odchylku vlastní závislosti ΔQ na ΔS od lineární závislosti by bylo možno vysvětlit jednak, jak bylo výše uvedeno, určitou systematickou chybou při stanovování základní linie pro stanovení uvolňované energie, jednak, a to vzhledem k dřívějším stanovením [25], i vlivem pnutí, které zůstává v melivu a jehož velikost, a tím i hodnota uvolněné energie je závislá na velikosti částic.

Mechanismus růstu volné energie křemene při mletí

Růst volné energie křemene při mletí byl již prokázán [23, 24, 26]. Obecně jsou jako příčiny růstu energie potřebné pro mletí jednotky měrného povrchu s dobou mletí uvažovány tyto děje, které by mohly být současně zdrojem růstu energie uvolňované při zahřívání.

1. Vznik iontů či volných radikálů na nově rozštěpených plochách tuhých látek.

2. Amorfizace krystalické fáze vlivem plastických deformací.

3. Vznik pnutí, které může v látce zůstat i po ukončeném mletí.

Uvolňování energie vlivem krystalizace křemene můžeme vyloučit z těchto důvodů:

1. Krystalizace křemene z amorfního SiO_2 nikdy nebyla pozorována při tak nízké teplotě (120°C), kde se uvolňuje energie.

2. Uvolňováním energie při zahřívání se prakticky nemění obsah křemene (tabulka I).

3. K uvolňování energie při zahřívání dochází i v „amorfni“ látce, jakou je křemenné sklo [23, 15, 6].

4. Uvolňování energie při zahřívání mletého křemene probíhá několika vrcholy, patrně v závislosti na struktuře látky a podmínkách mletí.

5. Úbytek křemene zjišťovaný po mletí nemusí potvrzovat vznik amorfni fáze, ale může být způsoben metodikou jeho stanovení. Povrchová vrstva tetraedrů SiO_4^{4-} se při modifikační přeměně chová poněkud odlišně, než tetraedry uvnitř krystalů. Povrchové tetraedry jsou „volné“ v tom smyslu, že změna úhlu S—O—Si , ku které při přeměně dochází, není u nich provázána změnou obsahu energie, na které je metoda DTA založena. Proto i u směsi jemně krystalických fází SiO_2 (křemen cristobalit, tridymit), které nebyly upravovány mletím, pokud je jejich obsah stanovován metodou DTA, rentgenograficky i IČ spektroskopii, není obsah fází nikdy 100 %, ale zpravidla je nižší.

O správnosti tohoto závěru svědčí i to, že po „vyhojení struktury“, tj. uvolnění energie po zahřátí, nevzroste prakticky obsah křemene.

Tento závěr je dále potvrzen tím, že úbytek obsahu křemene (krystalické fáze) při mletí, nezávisle na podmínkách mletí, je funkcí volného měrného povrchu, stanoveného absorpcí N_2 [12], jak bylo dříve uvedeno. To konečně plyne i z dalšího pokusu [26], kdy po odleptání „amorfni“ vrstvy z částic křemene se rentgenograficky stanovený jeho obsah nezměnil. I zde se tedy uplatnil vliv metody a velikosti částic.

Je tedy zřejmé, že růst energie křemene při mletí není spojen s amorfizací krystalických částic a patrně k amorfizaci křemene při mletí ani nedochází; vzrůstá však neuspořádanost křemene. Bylo by však nutno definovat blíže pojem amorfni fáze.

Ze závislosti volné energie mletého křemene, která se uvolnila při zahřívání, na volném povrchu, plyne, že děj, kterým dochází k jejímu růstu, je vázán přímo na povrch částic. Ze směrnice vzniklé přímky je možno určit, že hodnota energie připadající na jednotku volného povrchu činí $10,993 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Je tedy zřejmo, že po vyloučení amorfizace jako děje, který způsobuje růst energie křemene při mletí, zůstává jako nejpravděpodobnější mechanismus vznikání volných radikálů a iontů na nově rozštěpených plochách částic. Pomocí EPR byla prokázána na mletém křemenu existence volných radikálů kvalitativně [7] i kvantitativně [15].

Vzhledem ke zjištěné závislosti volné energie na měrném povrchu, je růst hodnoty energie vznikem pnutí málo pravděpodobný, neboť vznik pnutí by byl zřejmě závislý na velikosti částic, a tím by hodnota energie v závislosti na měrném povrchu musela po dosažení maxima vykazovat zjevný pokles uvolňované energie a závislost by tedy nemohla být lineární. Určitý význam pnutí a jeho vliv na růst energie zatím ovšem nelze vyloučit.

ZÁVĚR

Sledováním kinetiky ztráty volné energie křemene, kterou získal mletím, byla získána odpověď na otázku stability „aktivního“ stavu meliva. Ukázalo se, že mletý křemen ztrácí aktivitu už stáním za normální teploty a rychlost ztráty volné energie roste velmi rychle s teplotou. Naopak s časem stání při dané teplotě rychlost pomalu klesá, jako kdyby se ustanovovala určitá rovnováha.

Bylo zjištěno, že rychlost ztráty volné energie je řízena v celém sledovaném teplotním intervalu rychlostí vzniku aktivovaného komplexu. Při teplotě nad 340°C probíhá však již děj jako reakce druhého řádu — tedy jako děj v fázovém rozhraní. Protože žádná z rovnic popisujících průběh reakce jako děj řízený difúzí se neosvědčila, je možno pokládat za prokázané, že hlavní část poruch spojených s růstem aktivity a volné energie meliva je umístěna na povrchu či

v jeho těsné blízkosti. Potvrzuje se, že hlavními nositeli „aktivity“ jsou volné radikály, které byly již potvrzeny kvalitativně [7] i kvantitativně [15], a že lze jako nositele zvýšené energie předpokládat ještě vznik volných iontů a peroxidických vazeb.

Na růst volné energie by se musel uplatnit vznik strukturních poruch až amorfizace krystalické fáze [1]. Ukázalo se však, že růst volné energie probíhá i u amorfních látek, jakou je křemenné sklo [15, 6], a jak bylo dále ukázáno, se ztrátou volné energie neroste obsah křemene.

Rovněž není spojen s růstem volné energie u křemene vznik dislokací a vakancí, neboť ztráta volné energie neprobíhá jako difúzní děj. Na určitý podíl strukturních poruch na aktivitě lze však soudit z hodnoty aktivační entropie. K vyhojení těchto poruch bude docházet jiným mechanismem, a to difúzí.

Bylo prokázáno, že úbytek křemene je funkcí volného povrchu nezávisle na podmínkách mletí. Zahříváním ani do úplné ztráty volné energie nevzroste podstatně obsah křemene. Z toho je možno soudit na to, že k amorfizaci při mletí křemene nedochází a že úbytek krystalické fáze při mletí je závislý na použité metodice. To bylo potvrzeno nepřímo rentgenografickou metodou [26].

Řešení těchto otázek dalo odpověď i na některé problémy o mechanismu mletí a příčinách mechanické aktivace pevných krystalických látek s kovalentními (chemickými) vazbami a k „stálosti“ této aktivity.

Předneseno na II. symposiu Teoretické a technologické aspekty rozpojování při vrtání a mletí. Smolenice 3.—5. 11. 1976, SVTS, ÚVH SAV Košice, D. T. Košice.

Literatura

- [1] Chodakov G. S.: *Fyzika izmelčeniya*. Izd. Nauka, Moskva 1972.
- [2] Růžek J.: *Silikáty* 14, 373 (1970).
- [3] Akunov V. I.: *O normalnom rjadě izmelčitel'ej*. Gostrojizdat, Moskva 1958.
- [4] Špičák K., Růžek J., Pešlová A.: *Silikáty* 12, 113 (1968).
- [5] Růžek J.: *Trans. Brit. Cer. Soc.* 71, 187 (1972).
- [6] Růžek J.: Sborník „*Teoretické a technologické aspekty rozpojování a mletí*“. ÚVH SAV a SBS Košice, Zlatá Idka 26.—27. 9. 1973 — dodatek.
- [7] Schrader R.: *Freiberger Forschungshefte* Heft, Nov. 1966 str. 81.
- [8] Štěpánek B.: Kandidátská disertační práce, VŠCHT, Praha 1975.
- [9] Tkáčová K., Hocmanová I., Bejda J., Beňová T.: *Silikáty* 18, 281 (1974).
- [10] Pham Van Chuoc: Kandidátská disertační práce VŠCHT, Praha 1975.
- [11] Špičák K., Růžek J., Fárnik K.: Sborník VŠCHT B 10, str. 43, SPN Praha 1967.
- [12] Růžek J., Pham Van Chuoc: Vliv přísad při mletí na vlastnosti mletého křemene. IV. celostátní konference: *Mletí v silikátovém průmyslu*. ČSVTS — Dům techniky Žilina, Kutná Hora 22.—24. VI. 1976.
- [13] Růžek J., Pham Van Chuoc: *Silikáty* 21, 3 (1974).
- [14] Adamtchik K. A.: *Silikattechnik* 3, 557 (1952).
- [15] Růžek J., Ulbert K., Fejfar P., Pilař J.: Vznik volných radikálů při mletí křemenného skla (křemene). Seminář „*Súčasně poznatky výzkumu a praxe v rozpojování hornin*“. SBS SVTS, ÚVH SAV a BF VST a Dům techniky Košice, Horní Smokovec 1.—3. 10. 1975.
- [16] Růžek J.: *Silikáty* 16, 229 (1972).
- [17] Reiser A., Hála E.: *Fyzikální chemie III., Chemická kinetika*. SNTL, Praha 1958.
- [18] Chaklader A. C. F.: *Journ. Amer. Cer. Soc.* 46, 66 (1963).
- [19] Chaklader A. C. F.: *Journ. Amer. Cer. Soc.* 44, 35, 75 (1961).
- [20] Budnikov P. P., Ginstling A. N.: *Reakcii v smesjach tvěrdých veščestev*. Gostrojizdat, Moskva 1961.
- [21] Eyring H.: *Journal of Chemical Physic* 3, 107 (1935).
- [22] Kingeri W. D.: *Vvedeniye v keramiku*. Strojizdat, Moskva 1964.
- [23] Růžek J.: Vliv mletí na strukturu křemene. Sborník VŠCHT L 3 str. 79, SPN, Praha 1973.
- [24] Růžek J.: *Silikáty* 18, 295 (1974).

- [25] Růžek J., Linhová R.: Sborník VŠCHT B 13, 227, SPN, Praha 1969.
 [26] Kupka J.: II. vědecké symposium „Teoretické a technologické aspekty rozpojování při vrtní a mletí“. SVTS, ÚVH SAV Košice, Dům techniky Košice, Smolenice 3.—5. 11. 1976 (přednáška).

ПОТЕРЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛОТОГО КВАРЦА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ НАГРЕВАНИЯ

Йозеф Ружек, Пам Ван Хуок

кафедра технологии силикатов, Химико-технологический институт, 166 28 Прага

Исследовали кинетику понижения свободной энергии, полученной кварпом при помоле. Свободная энергия выделяется спонтанно уже отстаиванием при нормальной температуре. До температуры 340 °C протекает действие в качестве активированного процесса с величиной энергии активации $E^* = 23,57 \pm 2,45$ кДж/мол⁻¹, однако при этой температуре уже в виде восстановления второго порядка с величиной постоянной скорости $k = 1,097 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹. Предполагаемую неупорядоченность системы (кварца) в реакционном слое под влиянием помола можно выводить из величины активационной энтропии $\Delta S^\ddagger = 228,53 \pm 12,75$ Дж · мол⁻¹ · К⁻¹, $T\Delta S^\ddagger_{13} = 140,10 \pm 7,02$ кДж · мол⁻¹ и $T\Delta S^\ddagger_{16,73} = 382,34 \pm 21,33$ кДж · мол⁻¹. Точность определения составляет $\pm 5,01$ %. Но полным удалением свободной энергии удельная поверхность и содержание кристаллической фазы изменяется незначительно.

Полученные зависимости и данные авторы использовали для теоретических выводов относительно механизма измельчения, действия присадок и влияния помола на свойства кварца. Было доказано, что активность, полученная продуктом размолла при измельчении, имеет ограниченную продолжительность, в то время как потеря свободной энергии имеется уже при нормальной температуре и растет с температурой и временем нагревания.

- Рис. 1. Зависимость убыли свободной энергии кварца от времени нагревания. Номера отвечают температуре изотерм.
 Рис. 2. Зависимость убыли свободной энергии кварца от температуры в случае пробы, измельчаемой 320 минут с 1 % присадки; 0 — 1 нагревание 20 минут, x — 2 нагревание 40 минут, Δ — 3 нагревание 80 минут, ■ — 4 нагревание 160 минут, ● — 5 нагревание 320 минут, □ — 6 нагревание 640 минут.
 Рис. 3. Зависимость $\log [1/(1 - \alpha)]$ от времени нагревания. Реакция первого порядка. Номера отвечают температуре изотерм.
 Рис. 4. Зависимость $\alpha/(1 - \alpha)$ от времени нагревания. Реакция второго порядка. Номера отвечают температуре изотерм.
 Рис. 5. Определение порядка реакции дифференциальным методом. Номера отвечают температурам изотерм.
 Рис. 6. Обратное упорядочение кристаллической решетки кварца в результате последующей реакции. Зависимость $\log (1 - \alpha)$ от времени нагревания. Номера отвечают температуре изотерм.
 Рис. 7. Зависимость логарифма скорости убыли свободной энергии кварца от обратной температуры. Номера обозначают время нагревания.
 Рис. 8. Зависимость убыли свободной энергии кварца от времени при нормальной температуре (25 °C) для пробы, измельчаемой 320 минут с 0,5 % присадки.
 Рис. 9. Кривая ДТА кварца с размером зерна до 5 μm, измерение b; Δt — кривая ДТА, t — кривая роста температуры.

THE LOSS IN FREE ENERGY OF GROUND QUARTZ IN TERMS OF TEMPERATURE AND TIME OF HEATING

Josef Růžek, Pham Van Chuoc

Institute of Chemical Technology, Department of the Technology of Silicates, 166 28 Prague

The kinetics was studied of the loss in free energy which quartz has gained by grinding. The free energy is already given up spontaneously on standing at room temperature. At temperatures up to 340 °C, the process is of the activated type with an activation energy value $E^* = 23.57 \pm$

$\pm 2.46 \text{ kJ mole}^{-1}$; however, at this temperature it already proceeds as a second order reaction with the rate constant $k = 1.097 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. The disarrangement of the system (quartz) in the reaction layer due to grinding can be assessed from the activation entropy value, $\Delta S_0^\ddagger = 228.53 \pm 12.75 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T\Delta S_{613}^\ddagger = 140.10 \pm 7.02 \text{ kJ mole}^{-1}$ and $T\Delta S_{673}^\ddagger = 382.34 \pm 21.33 \text{ kJ mole}^{-1}$. The accuracy of $\Delta S^\ddagger$ determination amounts to $\pm 5.01 \%$. However, both specific surface and crystalline phase content change only minutely when the free energy has been completely eliminated.

The relationships and findings obtained are discussed and used for the formulation of theoretical conclusions concerning the mechanism of grinding, the effect of grinding aids, and that the activity imparted to the material by grinding is of limited duration, that free energy is gradually lost even at room temperature, and that the loss increases with both temperature and time of heating.

Fig. 1. The loss in free energy of quartz in terms of the time of heating. The numbers correspond to the temperatures of isotherms.

Fig. 2. The loss in free energy of quartz vs. temperature for a specimen ground for 320 minutes with 1% of grinding aid; $\circ$ — 1 heating for 20 minutes, $\times$ — 2 heating for 40 minutes, $\triangle$ — 3 heating for 80 minutes, $\square$ — 4 heating for 160 minutes, $\bullet$ — 5 heating for 320 minutes, $\square$ — 6 heating for 640 minutes.

Fig. 3. Dependence of $\log 1/(1 - \alpha)$ on the time of heating. 1st order reaction. The numbers correspond to the temperature of isotherms.

Fig. 4. Dependence of $\alpha/(1 - \alpha)$ on the time of heating. 2nd order reaction. The numbers correspond to the temperatures of isotherms.

Fig. 5. Determination of the reaction order by the differential method. The numbers correspond to the temperature of isotherms.

Fig. 6. Assessment of the healing of the quartz structure as a consequential reaction. Dependence of $\log (1 - \alpha)$ on the time of heating. The numbers correspond to the temperature of isotherms.

Fig. 7. Dependence of logarithm of the rate of free energy loss of quartz on reciprocal temperature. The numbers designate the time of heating.

Fig. 8. Dependence of the loss in free energy of quartz on the time at room temperature (25°C) for a specimen ground for 320 minutes with 0.5% of grinding aids.

Fig. 9. DTA curve of quartz with grain size up to $5 \mu\text{m}$, measurement b. Δt — DTA curve, t — heating rate curve.