

Л. И. ЭДЕЛЬМАН, Г. С. ХОДАКОВ

**РОЛЬ СРЕДЫ В АКТИВИЗАЦИИ ДИСПЕРГИРУЕМОГО КВАРЦА
(ПО ПОВЫШЕНИЮ ЕГО РАСТВОРИМОСТИ В ВОДЕ)**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 V 1971)

Физико-химические свойства измельченных материалов изменяются не столько в результате уменьшения частиц, сколько из-за нарушения структуры их поверхностных слоев ⁽¹⁾. Степень и характер нарушений кристаллической структуры твердых тел определяются особенностями механического их разрушения, а также природой и состоянием среды, в которой разрушение осуществляется. Можно было ожидать, что условия измельчения (в частности, состав и концентрация активных жидкостей) оказывают влияние и на физико-химические свойства порошков.

В данной работе экспериментально исследовано влияние среды на химическую активность порошков кварца. В качестве таковой принята его растворимость в воде при комнатной температуре. Применяли колориметрический (по восстановленному кремнемолибдатному комплексу) метод измерения концентрации кремниеслоты в растворе. Результаты выражали в процентах к взятой навеске. Соотношение порошка и воды в суспензиях составляло 1:50. Специально было установлено, что интенсивность перемешивания в наших опытах не оказывает существенного влияния на скорость растворения. Наблюдения велись в течение года, начиная во многих случаях с первых часов и минут после приготовления суспензий. Кристаллический кварцевый песок (98% SiO₂) измельчали в герметичных барабанах вибромельниц стальными шарами. Свободное пространство барабанов заполняли сухими газами или влажным воздухом, а также водой, ацетоном или этиловым спиртом.

В серии опытов с целью исключить влияние дисперсности образцы измельчали до удельной поверхности равной 2,5 м²/г по БЭТ (N₂) (помол до этой дисперсности при влажности материала 0,05% продолжался 4 мин., высушенного до абсолютно сухого состояния 5 мин.; 5 мин. измельчения в воде дают 30 м²/г). Суспензию частиц кварца, измельченного в воде, готовили в одном случае из порошка, полученного высушиванием пасты при 90°С в течение нескольких часов, в другом — непосредственным разбавлением ее после измельчения до принятой концентрации.

Было обнаружено, что кинетика растворения измельченных порошков имеет в ряде случаев максимум: наблюдается сначала рост, затем уменьшение (затем снова рост) концентрации кремнезема в растворе (рис. 1). В проведенных ранее экспериментах ⁽¹⁻³⁾, в которых изучались лишь пробы абсолютно сухого и высушенные пробы мокрого измельчения, эта особенность не была замечена. Кинетические кривые, относящиеся к полученным таким путем порошкам, не имеют экстремальных точек (рис. 1, 1 и 7). Влияние воды при измельчении кварца на кинетику его растворения (равновесную концентрацию, скорость процесса, положение и величину максимума) проявляется очень резко. Для кварца, измельченного в воде, установлено наличие острого максимума в первые 3 суток. В случае же измельчения во влажном воздухе максимум пологий, а его положение на кинетической кривой соответствует примерно 45 суткам.

На основании экспериментальных данных (рис. 1) можно полагать, что в процессе измельчения в присутствии воды на свежееобразованной поверх-

ности частиц возникают очень активные и нестойкие гидратные соединения кремнезема (⁴). Максимумы кинетических кривых обусловлены их растворением и последующим распадом. С данным механизмом согласуются и другие (также впервые здесь обнаруженные) особенности изменения активности кварца. Так, выдерживание на воздухе («старение») образцов, измельченных с малыми дозами воды, приводит к постепенному

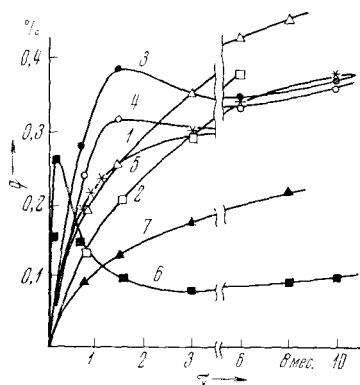


Рис. 1. Кинетика растворения кварца в воде при комнатной температуре. Содержание SiO_2 в растворе при $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/50$. Помолы кварца: 1, 2 — в сухом воздухе, $S = 2,5 \text{ м}^2/\text{г}$; 3–5 — с 0,05% воды, $S = 2,5 \text{ м}^2/\text{г}$; 6, 7 — в воде, $S = 30 \text{ м}^2/\text{г}$. 1–5 — соответственно 1 час, 1 год, 1 час, 1,5 мес., 3 мес. выдержки кварца на воздухе после измельчения; 6 — разбавление пасты, 7 — высушивание пасты при 90°C .

исчезновению максимума кинетической кривой, но не снижает абсолютного содержания кремнезема в растворе при длительной выдержке (кривые 2–5). Для устранения повышенной (в начальной стадии) экстремальной растворимости кварца мокрого измельчения достаточно нагревания до 90° в течение нескольких часов (кривые 6 и 7). Видимо, распад поверхностных гидратных соединений происходит в любой среде — сухой, влажной или в водном растворе. Отметим также, что активность кварца сухого помола уменьшается со временем хранения проб (кривые 1, 2).

Различие в величине и положении максимумов, относящихся к порошкам влажного и мокрого измельчения, позволяет полагать возможным образование существенно разных поверхностных гидратов, состав которых определить не удастся. Не исключено, что более высокая их устойчивость на кварце, измельченном с малыми дозами воды, вызвана хемосорбцией азота и кислорода воздуха, величина которой в данном случае в несколько раз больше, чем при измельчении порошка в воде и в сухом воздухе (⁵).

Для порошков, измельченных и с малыми, и с большими добавками жидкостей, имеет место следующий за максимумом рост концентрации кремнекислоты в растворе (рис. 1). Этот эффект нельзя объяснить иначе, чем увеличением активности кварца с течением времени, прошедшего после измельчения. В противном случае концентрация кремнезема в растворе уменьшалась бы асимптотически до равновесной растворимости.

Активность порошков, измельченных в воде, измеряемая квазиравновесной концентрацией кремнезема (длительные выдержки), возрастает также в результате их высушивания при 90° . Как отмечалось ранее (³), прокалывание (при температуре, не превышающей 600° , в течение нескольких часов) в ряде случаев значительно активизирует порошки кварца. При такой обработке существенно повышается скорость растворения кварца, измельченного в воде, ацетоне, спирте, гептане, а для порошков, измельченных в сухих газах (табл. 1), она не изменяется или уменьшается. Вместе с тем с течением времени хранения в воздушно-сухой среде активность порошков кварца сухого помола и измельченных с 0,05% воды почти линейно уменьшается (примерно в 1,5–2 раза в течение года).

Проведенные опыты дают основание для составления представлений о механизме увеличения активности кварца во времени и обнаруженной ранее термической активизации. Можно полагать, что молекулы жидкостей и газов, сорбированные на свежееобразованных поверхностях (в соответствии с уже обсуждавшимся механизмом (⁶)), диссоциируют, причем продукты диссоциации мигрируют по дефектам, образующимся в процессе

Таблица 1

Влияние прокаливания (2 часа при 500°C) на
активность кварца (содержание SiO_2 в растворе, %)

Среда при из- мельчении	S^* , мг/г	21 день		1,5 мес.		3 мес.		6 мес.	
		непро- кален.	про- кален.	непро- кален.	про- кален.	непро- кален.	про- кален.	непро- кален.	про- кален.
Сухой воздух	2,1	0,16	0,49	0,21	0,23	0,24	0,24	—	—
	2,4	0,18	0,21	0,23	0,25	0,29	0,27	—	—
	2,5	0,17	0,26	—	—	0,35	0,36	—	—
Сухой азот	5,0	0,17	0,14	0,26	0,17	—	—	0,45	0,37
Сухой аргон	9,0	0,33	0,36	0,28	0,31	—	—	0,51	0,49
	11,0	0,37	0,20	0,39	0,24	—	—	0,50	0,49
Вода, 0,05% к кварцу	0,5	0,03	0,06	—	—	0,08	0,10	—	—
	1,1	0,04	0,13	—	—	0,11	0,17	—	—
	7,2	0,40	0,47	—	—	0,58	0,89	—	—
Вода	45,5	0,06	0,14	0,10	0,22	0,12	0,26	0,14	0,28
	—	0,19	0,40	—	—	0,20	0,46	—	—
Ацетон	9,7	0,04	0,10	0,05	0,11	0,09	0,12	0,11	0,13
Этиловый спирт	6,4	0,07	0,21	0,07	0,32	0,09	0,32	0,16	0,35
	9,0	0,09	0,16	0,11	0,18	0,14	0,21	0,18	0,22

* Удельная поверхность незаагрегированных порошков по БЭТ (N_2).

пластической деформации, в решетку твердого тела (в рассматриваемых случаях наиболее вероятна миграция атомарного водорода). Очевидно, что непосредственно после разрушения плотность дислоцированных примесных атомов в тонком приповерхностном слое частиц наибольшая. Будучи растворены в решетке, они образуют связи, уменьшающие вероятность выхода молекул кремнезема в раствор. Однако вследствие диффузии (особенно при нагревании), примесные атомы перемещаются в более глуболежащие, но также весьма дефектные слои твердого тела. Такая диффузия, вообще говоря, может происходить за счет энтропийного фактора без изменения внутренней энергии всего слоя. Выход примесных атомов на фазовую границу происходит также за счет энтропийного фактора, но с увеличением внутренней энергии слоя. В результате этих процессов свободная энергия и активность (в данном случае — растворимость) поверхностного слоя частиц растет. Поскольку с ростом температуры скорость миграции примесей и десорбции с поверхности увеличивается, нагревание повышает скорость активизации кварца. Эффект прокаливания особенно проявляется при температуре порядка 500° (табл. 1).

Необходимо отметить, что диффузионный рост активности заметен лишь тогда, когда он не маскируется эффектом распада гидратных соединений. Как отмечалось выше, такой распад приводит к снижению растворимости кварца. Причем величина снижения в определенные промежутки времени значительно превосходит возможный диффузионный рост активности.

Естественно, что наряду с диффузией происходит и релаксация дефектов твердого тела и вследствие этого обычное «старение» — уменьшение активности из-за упорядочения структуры. Спад активности при комнатной температуре в результате старения хорошо заметен в пробах сухого измельчения. Этот эффект наблюдается иногда при прокаливании при температуре не более 500° (табл. 1) и всегда при 700° и выше в течение более 2 час. (3).

Высокая концентрация примесных атомов в поверхностных слоях частиц порошков мокрого помола объясняет их меньшую, чем для сухого, растворимость, несмотря на большую (в 10 раз) дисперсность. К этому следует добавить, что и толщина аморфизованных деструктурированных слоев на частицах, полученных мокрым измельчением, в 10—20 раз ниже,

чем при сухом, и составляет около 15—20 Å, т. е. примерно 4—5 молекулярных диаметров (^{2, 5}). Допустимо предположить, что такой тонкий слой насыщен примесями и их диффузия в нем незначительна. Растворимость частиц, измельченных в воде, растет преимущественно в результате выхода примесных атомов на границу фаз и их десорбции, которая существенно облегчается нагреванием порошков в сухом состоянии.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт новых строительных материалов
Москва

Поступило
12 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Ходаков, Э. Р. Плущис, ДАН, 123, № 4, 725 (1958). ² P. A. Rehbin-
der, G. S. Hodakov, Silikattechnik, 13, № 6, 200 (1962). ³ Г. С. Ходаков,
Л. И. Эдельман, Колл. журн., 29, № 5, 728 (1967). ⁴ Г. С. Стрельцын, Колл.
журн., 30, № 4, 592 (1968). ⁵ Г. С. Ходаков, Докторская диссертация, М., 1968.
⁶ Г. С. Ходаков, ДАН, 156, № 6, 1416 (1964).