

Конечный результат вычислений – постоянная C . Величина соотношения C/A_0 , где A_0 – удельная работа смачивания субстрата мономером, представляет собой долю поверхности порошка наполнителя, остающуюся вне контакта с полимером после полного отверждения системы. Подтверждением этого может служить корреляция величины отношения C/A_0 с различными физико-механическими свойствами композиции.

Результаты анализа приведены в таблице.

Таблица

Влияние реальной площади межфазного контакта на физико-механические свойства композитов

Доля поверхности вне адгезионного контакта	Предел прочности, МПа		Твердость, усл.ед.
	при сжатии	при изгибе	
Наполнитель – порошок алмаза АСМ 40/28			
0,04	131	13,0	83
0,09	91	12,0	75
0,12	65	11,0	70
0,15	60	10,1	62
0,17	57	9,9	61
Наполнитель – порошок монтмориллонита			
0,06	122	14,3	94
0,08	104	13,0	85
0,13	79	12,0	80
0,17	72	10,9	75
0,21	56	10,1	71

В качестве связующего в обоих случаях использовался метилметакрилат.

Список литературы: 1. Вакула В.Л. Физическая химия и адгезия полимеров / В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин – М.: Химия, 1984 – 222 с.

Поступила в редакцию 20.05.09

УДК 546.185.732'46:543.226.

Н.М. АНТРАПЦЕВА, докт. хим. наук,
Н.В. ТКАЧЕВА,
А.А. КЛЮГВАНТ, НУБиП Украины, г. Киев

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИФОСФАТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$

Встановлено послідовність термічних і структурних перетворень, що відбуваються під час термообробки дифосфатів твердого розчину $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0.69$). Конкретизовано склад, інтервали утворення та термічної стабільності продуктів їх часткового і повного зневоднення, що визначають зміну кольорової гами.

The sequence of thermal and structural transformations occurring during heat treatment of diphosphates of solid solution $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0.69$) is established. Composition, intervals of formation and thermal stability of products of their partial and full dehydration change of color scale are concretized.

Введение. Фосфаты кобальта (II) являются перспективными высококачественными термочувствительными пигментами, служат составной частью разнообразных термофосфатных декоративных покрытий [1]. Способность гидратированных фосфатов кобальта(II) изменять свой цвет при определенных температурах является следствием сложных термических и структурных превращений, сопровождающих термообработку кристаллогидратов [2].

В научной литературе имеются сведения о синтезе пигмента кобальта фиолетового темного обжигом $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ при 900 – 1000 °С.

Термическое поведение твердого раствора $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$, содержание кобальта (II) в кристаллической структуре которого возможно изменять в широких пределах $0 < x \leq 0.69$, не изучено.

Цель данной работы – установить состав, интервалы образования и термической стабильности продуктов обезвоживания $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$, определяющих изменение цветовой гаммы при его термообработке.

Экспериментальная часть. Твердый раствор дифосфатов состава $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0.69$) получали взаимодействием смеси водных растворов сульфатов кобальта(II) и магния с раствором калий дифосфата, аналогично описанному в [3]. В качестве основного объекта исследования

использовали дифосфат с максимальной степенью замещения кобальта (II) магнием – $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Последовательность термических и структурных превращений изучали с использованием динамического (дериватограф Q-1500D) режима нагревания. Продукты его термообработки, полученные при температурах, соответствующих тепловым эффектам на кривых ДТА, анализировали, используя комплекс физико-химических методов анализа и количественную хроматографию на бумаге. Методическая часть работы аналогична изложенной в [4].

Результаты и их обсуждение. Термоаналитическими исследованиями установлено, что процессы, происходящие при нагревании $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ со скоростью 5 град/мин регистрируются на кривой ТГ двумя четкими ступенями потери массы в интервалах 323 – 485 К и 575 – 668 К (рис. 1).

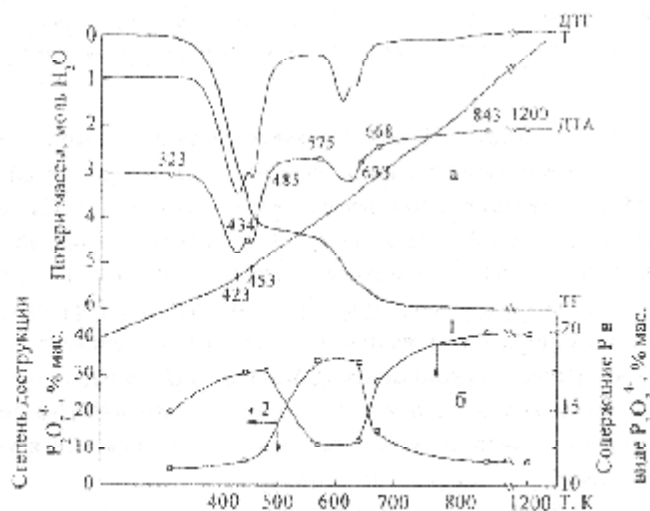


Рис. 1. Результаты комплексного исследования обезвоживания $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: а – кривые термического анализа; б – температурная зависимость содержания дифосфата в продуктах термообработки (1) и степени его разрушения (2); —○— — место отбора проб образца для анализа.

Кристаллическая структура $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нагревании до 434 и 485 К полностью не разрушается. Удаление воды при термообработке

$\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этом температурном интервале приводит к образованию дифосфата меньшей гидратности – $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который четко фиксируется, наряду с исходным гексагидратом, рядом новых интенсивных дифракционных отражений (рис. 2), характерных для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. Неэквивалентность ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, присутствующих в продуктах термообработки, регистрируется в их ИК спектрах появлением дополнительных полос в области диагностических частот P_2O_7 -группы [6].

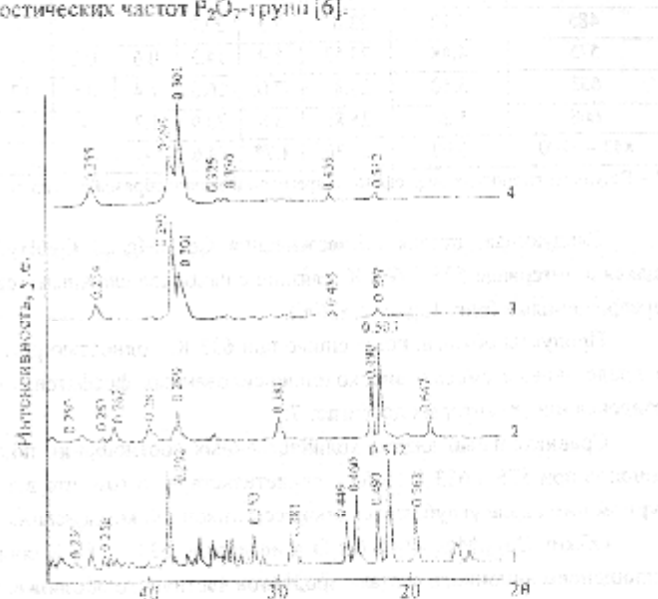


Рис. 2. Рентгенграммы продуктов термообработки $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученных при 323 (1), 434 – 485 (2), 668 (3), 843 – 1200 К (4)

Повышение температуры обжига $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 485 до 575 К приводит к частичной аморфизации твердой фазы, что четко наблюдается на рентгенограммах и ИК спектрах образцов.

Согласно результатам хроматографического анализа, разрушение кристаллической структуры является следствием двух одновременно протекающих твердофазных процессов: один из них – разрушение дифосфатного аниона до монофосфатного. Второй – анионная конденсация, сопровождающаяся образованием полифосфата линейного строения со степенью поликонденсации (*n*) 3 – 4 (таблица).

Таблица

Анионный состав продуктов термобработки $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Температура, К	Потери массы, моль H_2O	$P_{\text{общ}}$, % мас.	Содержание фосфора, % мас., в виде фосфата							
			моно	ди*	три	тетра	пента	гекса	септа	
323	-	18.01	0.8*	17.2	-	-	-	-	-	-
434	3.85	22.56	1.5*	21.1	-	-	-	-	-	-
485	4.18	23.05	2.3	20.7	-	-	-	-	-	-
575	4.48	23.53	8.4	14.3	0.6	0.2	-	-	-	-
633	5.50	25.89	7.0	16.5	1.4	0.6	0.3	<0.1	<0.1	-
668	5.80	25.86	3.8	20.9	1.2	-	-	-	-	-
843 - 1200	6.00	26.30	1.7*	24.6	-	-	-	-	-	-

* - Результат гидролиза дифосфата во время подготовки образца к анализу.

Следующая стадия обезвоживания $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, реализующаяся в интервале 575 - 668 К, связана с наиболее сложными структурными превращениями (рис. 1, рис. 2, табл.).

Продукты обжига, полученные при 633 К, полностью рентгеноаморфны и представлены смесью высококонденсированных фосфатов, степень поликонденсации (n) которых достигает 7.

Сравнительный анализ количественных соотношений полифосфатных анионов при 575 и 633 К (табл.), свидетельствует о том, что в этом температурном интервале углубляются процессы анионной конденсации.

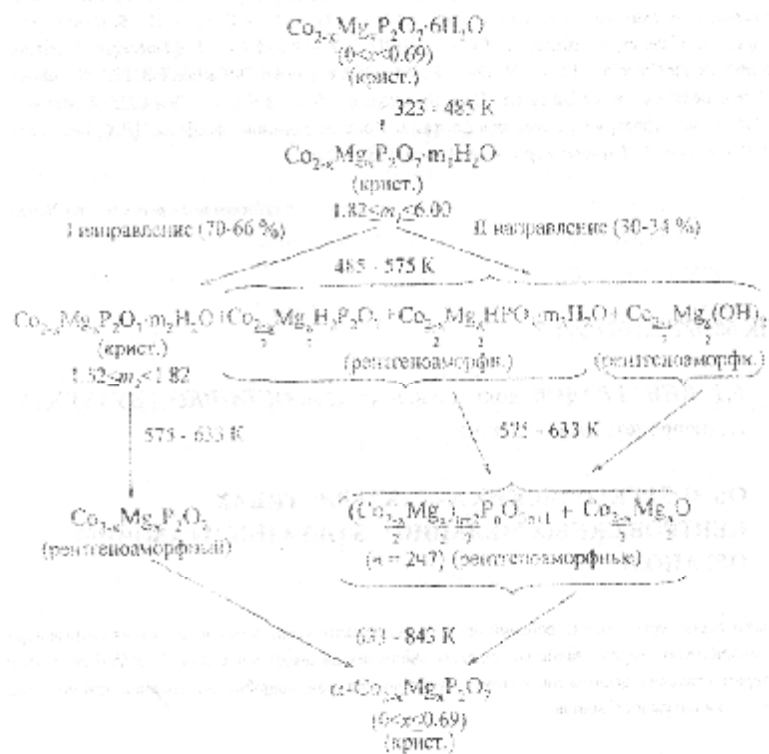
Обжиг $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в интервале 633 - 668 К сопровождается упрочнением анионного состава продуктов частичного обезвоживания (табл.).

Они представлены гетерофазной смесью моно-, ди- и трифосфата, основным компонентом которой является дифосфат (содержание его достигает 20.9 % мас.). Рентгенофазовым анализом в составе продуктов, полученных при 668 К, фиксируется образование кристаллической фазы - безводного дифосфата состава $\alpha\text{-Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7$, дифракционные отражения которого (рис. 2) аналогичны известным для $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [6].

В ИК спектре полученного образца образование $\alpha\text{-Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7$ регистрируется появлением полос поглощения, аналогичных для $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$: $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_3)$ 1176 cm^{-1} , $\nu_{\text{ас}}(\text{POP})$ 982 cm^{-1} , $\nu_{\text{с}}(\text{POP})$ 730 cm^{-1} , $\nu(\text{PO})$ 590, 429 cm^{-1} [7].

Полное обезвоживание $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ завершается при 843 К образованием $\alpha\text{-Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7$. Кристаллизуется $\alpha\text{-Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7$ в моноклинной сингонии (пр. гр. P21/c, Z = 8) с параметрами элементарной ячейки,

где: $a = 0.7020$, $b = 1.8312$, $c = 0.6032$, $\beta = 117.9$, $V = 0.350 \text{ nm}^3$. Общую схему последовательности физико-химических и структурных превращений, сопровождающих обезвоживание $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.69$), можно представить в виде:



Выводы.

Установлены состав, температурные интервалы образования и термической стабильности продуктов обезвоживания $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые определяют изменение его цвета.

По мере удаления воды из $\text{Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поликристаллы розового цвета принимают фиолетовый оттенок при 485 К, который сохраняется до 633 К. Безводный $\alpha\text{-Co}_{1,31}\text{Mg}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7$, образующийся при 668 К, представляет собой мелкодисперсные кристаллы темно-синего цвета, которые стабильны при нагревании до 1200 К.

Список литературы: 1. *Богачевский Е.Ф.* Химия и технология цементов / *Е.Ф. Богачевский, И.В. Рыжков*. – М.: Химия, 1974. – 656 с. 2. *Павлов О.В.* Фосфатное связующее и его применение в изобразительном искусстве / *О.В. Павлов* // Изв. АН СССР. – 1979. – Сер. Неорг. материалы. – Т. 15, № 6. – С. 985 – 988. 3. *Антрапашева Н.М.* Об условиях синтеза твердого раствора $Zn_2Co_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ // *Н.М. Антрапашева, Н.В. Ткачова* // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007, № 6. – С. 7 – 12. 4. *Антрапашева Н.М.* Твeрдoфазнoе термичeскoе пoрoдoтвoрeниe $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ // *Н.М. Антрапашева, Н.В. Ткачова* // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 10. – С. 104 – 111. 5. *Effenberg F., Perdik H.* Comparison of the crystal structures of $Co_2(X_2O_7) \cdot 2H_2O$, X = P and As // *H. Effenberg, F. Perdik* // Monatshefte für Chemie. – 1993. – V. 124. – P. 381 – 389. 6. Powder Diffraction File JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, USA. – 1986. – k. 79. 0825. 7. *Мельникова Р.Я.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / *Р.Я. Мельникова, В.В. Печковской, Б.Д. Дябова и др.*. – М.: Наука, 1985. – 240 с.

Поступила в редакцию 20.05.09

УДК 66.022.32:621.926.3

Б.В. ВИНОГРАДОВ, докт. техн. наук, **И.А. ОСТАШКО**, ГВУЗ УГХТУ
г. Днепродзержинск, Украина

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ МЕЛЬНИЦ С S-ОБРАЗНЫМ РАБОЧИМ ОРГАНОМ

В статье пропонується новий робочий орган відцентрового млина, з метою зменшення енерговитрат при подрібненні твердих залишків пролізу літених автомобільних шин. Наведені результати експериментальних досліджень витоків енерговитрат при подрібненні, запропоновану метод обчислення потужності млина.

New structural solution of centrifugal mills of shock action is offered in the article, with the purpose of increase of efficiency of their using for grinding down of hard tailings of procluz of treadbare pneumatic tires. Conclusions are done on the basis of theoretical and experimental researches about efficiency of S-similar working organ and directions of subsequent researches are indicated.

Актуальность работы. Процессы измельчения широко используются во многих отраслях промышленности. В частности, химической промышленности при производстве минеральных удобрений, наполнителей красок, сырья при производстве вяжущих материалов и многих других видов продукции. Процессы измельчения являются весьма энергоскими. В ряде работ отмечается, что в настоящее время на измельчение затрачивается 5 – 10 %

производимой в мире энергии [1]. Особо энергоскими являются процессы тонкого и сверхтонкого измельчения, поэтому вопросы снижения удельных энергозатрат на измельчение того или другого материала являются наиболее актуальными.

Постановка цели и задачи исследования. Высокие энергозатраты процесса измельчения, прежде всего, связаны с тем, что используемые для измельчения машины имеют низкий КПД, который составляет несколько процентов [2]. Для тонкого измельчения материалов все более широкое применение находят среднеходные и центробежные мельницы, у которых удельный расход электроэнергии на измельчение материала почти в два раза ниже по сравнению с барабанными мельницами [2]. Удельные энергозатраты центробежно-ударных мельниц в значительной степени определяются конструкцией рабочего органа. В настоящее время наиболее широкое распространение и центробежных мельницах ударного действия получили рабочие органы, содержащие дисковый ротор с бильными элементами в виде лопаток на периферии. При работе мельницы с таким рабочим органом энергия в основном расходуется на лобовое сопротивление среды и преодоление сил трения. Доля энергии, расходуемая непосредственно на разрушение шевелка, поэтому определенный интерес представляет исследование процесса измельчения материалов в мельницах, оборудованных рабочим органом с сравнительно небольшим лобовым сопротивлением и поверхностью трения.

В данной работе оценивается эффективность измельчения в центробежной мельнице оборудованной рабочим органом S-образной формы, одна из двух симметричных частей которого представлена на рис. 1.

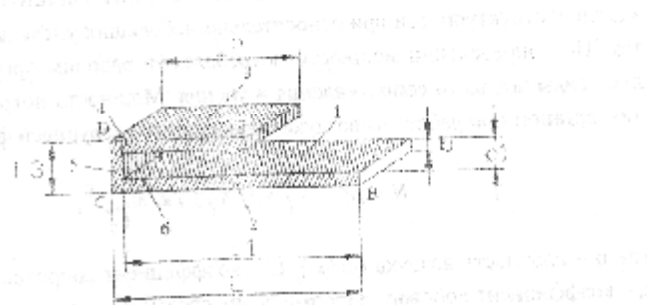


Рис. 1. Исследуемый S-образный рабочий орган

Предлагаемый рабочий орган обладает минимальным лобовым сопротивлением.