Изменение звукоизоляционных свойств в зависимости от частоты звуковых колебаний приведены на рисунке.

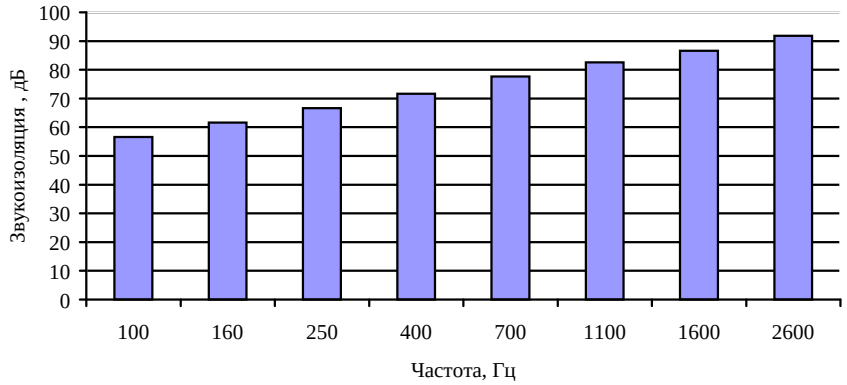

Рисунок – Взаимосвязь звукоизолирующей способности изделия от частоты шума

Полученная зависимость дает возможность оценить эффективность шумозащиты материала при различных частотах звуковой волны. Кроме того, результаты расчета позволяют рекомендовать с целью уменьшения расхода компонентов и сокращения массы ограждающей конструкции с сохранением звукоизоляционных свойств, моделировать структуру, отвечающую определенным величинам плотности материала (максимальное значение плотности составляет около 1300 кг/м^3). Такая структура характерна для легких и ячеистых бетонов, при этом пористость должна быть закрытой с обеих сторон ограждающей конструкции.

Список литературы: 1. Справочник. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов. – 2004. – 485 с. **2.** *Ферронская А.В.* Перспективы производства и применения гипсовых материалов в XXI веке // Материалы семинара «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». – М. - 2002.- С. 22-29. **3.** *Баранов И.М.* Новая конкурентоспособная номенклатура гипсовых изделий // Материалы семинара «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». – М.- 2002.- С. 44-50. **4.** Деклараційний патент України № 2642 Гіпсове в'яжуче підвищеної міцності і водостійкості / *Бабушкін В.І., Кондращенко О.В., Костюк Т.О., Черкасов К.В., Бондаренко Д.О.* Опубл. 15.07.2004; Бюл. № 7. **5.** *Герчин Д.В, Овчинникова В.П.* Природа взаимодействия материала и звуковой волны /Инженерно-химические проблемы пеноматериалов третьего тысячелетия. – Санкт-Петербург, 1999. – С. 51-61.

Поступила в редколлегию 10.04.06

УДК 666.264

Г.В. ЛИСАЧУК, докт. техн. наук, ***О.Я. ПИТАК***, ***Ю.Д.ТРУСОВА***, ***Л.А.БЕЛОСТОЦКАЯ***, канд. техн. наук, ***Я.Н.ПИТАК***, канд. техн. наук**,** ***Л.Н.РАДКЕВИЧ***, НТУ «ХПИ» (г. Харьков)

ФОРМИРОВАНИЕ ХРОМОФОРНЫХ ФАЗ В СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРУКТУРЫ СТЕКЛОМАТРИЦЫ

На основі теоретичних розрахунків та експериментів показана можливість синтезу заданої хромофорної фази для отримання кольорових зносостійких склокристалічних покриттів. Досліджено вплив складу скломатриці на формування заданої фази та експлуатаційні характеристики поливних покриттів. Склади покриттів по кераміці на основі відходів каталізаторів апробовано в промислових умовах.

The basis of theoretical accounts and experiments the opportunity of synthesis given of a chromophoron phase for reception of painted hardware glasscrystal coverings is shown. The influence of structure glassmatrixe on formation of the given phase and operational characteristics of coverings is investigated. The structures of coverings on ceramics on a basis the wastes of catalysts are tested in industrial conditions.

1.ВВЕДЕНИЕ

Традиционно применяемое в технологии глазурных покрытий пигментное окрашивание имеет ряд недостатков, в том числе: неоднородность полученной окраски из-за неравномерного распределения частиц пигмента, пониженная стойкость к агрессивному действию расплава стекла, а также повышенная стоимость керамических изделий. Наиболее устойчивые керамические пигменты синтезируют в виде шпинелей, которым свойственны высокая твердость, химическая и термическая устойчивость [1].

Для получения окрашенных покрытий при производстве стройматериалов возможно использование промышленных отходов, что является оптимальным способом решения ряда задач технологического, экономического и экологического характера. Известно применение в технологии покрытий по керамике отходов стекольного производства, шлаков, отходов горных пород, а также отходов катализаторов, содержащих оксиды поливалентных металлов. Указанные отходы имеются в Украине в достаточном количестве и могут использоваться в производстве строительных материалов без изменения технологии и применения специального оборудования, при этом качество материалов, синтезированных из отходов, часто превосходит таковые, полученные из природных компонентов [2].

Применяемые в условиях современных технологий составы глазурей с содержанием щелочных оксидов более 10 мас. % приводят к тому, что величина эксплуатационных показателей (хим-, термо-, износостойкость) таких стекол недостаточна; известно также отрицательное влияние щелочных окси-

дов на устойчивость окрашивания силикатных расплавов. Все эти факторы стимулируют поиск составов покрытий с пониженным содержанием щелочей либо бесщелочных композиций, модифицированных оксидами металлов переменной валентности. Были определены системы оксидов вида $RO–R_2O_3–B_2O_3–SiO_2$, в которых формируются соединения, отвечающие задачам создания стеклокристаллических композиций с повышенной скоростью, пониженной температурой синтеза, и комплексом высоких показателей эксплуатационных свойств изделия [3].

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами была рассмотрена роль стекломатрицы в процессе формирования цветонесущих центров и структуры основного кристаллического мотива композиции. В качестве основы для создания хромофорных центров в составе покрытий были выбраны три различные кристаллические структуры:

а) ортосиликата;

б) шпинели (сложного оксида либо шпинелевидного твердого раствора);

в) полевого шпата (алюмосиликата). Исследования проводили на группе составов нефриттованных стеклокристаллических покрытий, синтезированных с использованием отходов катализаторов [4].

С целью соблюдения предварительно рассчитанного стехиометрического соотношения оксидов в составе покрытия в качестве стекломатрицы была выбрана магнийборосиликатная фритта, в число сырьевых материалов входили отходы катализаторов химических производств, содержащие оксид никеля, оксид железа и оксид хрома. Стекломатрица в композициях №№ 15, 20, 25 составляла 35 мас. % шихты и дополнялась боем ампульного стекла. Благодаря этому были максимально интенсифицированы процессы синтеза заданных кристаллических фаз в условиях скоростного обжига при температуре не выше 1060 ^oC. Химический состав экспериментальных композиций, а также расчетные показатели свойств и структурные коэффициенты представлены в таблицах 1и 2.

Таблица 1

Химический состав экспериментальных композиций

Шифр образца	Содержание оксидов, мас.%											
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	MgO	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	K_2O	Na_2O	NiO	TiO_2
№15	51,41	23,75	9,97	4,31	0,48	0	0,41	0	1,85	3,82	3,85	0,15
№20	51,14	12,74	9,88	4,04	1,10	0	9,73	5,09	1,99	4,13	0	0,17
№25	55,46	13,15	10,75	4,65	0,52	1,10	8,09	0	1,99	4,12	0	0,17

Расчетные показатели Ψ_B, f_{Si}, коэффициента кристалличности и структурного вида алюмоксидных групп позволяют утверждать, что проектируемые составы покрытий отличаются высокой склонностью к кристаллизации. А величина lg η при температуре обжига указывает на повышенную вязкость матричной стеклофазы, что создает условия для формирования стеклокристаллической структуры с минимальной величиной кристаллов (до 5 мкм).

Таблица 2

Расчетные свойства экспериментальных композиций

Наименование коэффициента	Показатели свойств		
	№15	№20	№25
ТКЛР, $10^{-6} K^{-1}$	4,76	5,51	5,29
Поверхностное натяжение, н/м	0,383	0,351	0,357
Логарифм вязкости, lg η	6,1599	4,5851	5,3112
Константа плавкости	0,306	0,317	0,419
Ψ_B	-0,079	0,036	-0,014
Структурная формула	$[AlO_4][AlO_6]$	$[AlO_4][BO_3]$	$[AlO_4][AlO_6]$
f_{Si}	0,24	0,28	0,288
Коэффициент кристалличности	3,61	3,664	3,61

Состав № 15 отражает возможность синтеза хромофорных центров в виде ортосиликатов, содержащих изолированные группы $[SiO_4]^{4-}$, к которым относятся форстерит, клиноэнстатит и др. В структуру между изолированными группами $[SiO_4]^{4-}$ могут внедряться ионы Mg^{2+} или же близкие к ним по заряду и величине ионных радиусов ионы переходных металлов. На основе форстерита хромофоры образуют октаэдрические комплексы, обусловливая слабое окрашивание. Синтез хромофорной фазы осуществляется по следующим реакциям:

$$FeO+MgO+SiO_2 \rightarrow MgFe\ SiO_4;$$

$$NiO+MgO+SiO_2 \rightarrow MgNiSiO_4$$

В составе № 20 предполагается синтез шпинелевидных фаз на основе оксидов железа. В зависимости от количественного содержания оксидов могут быть синтезированы шпинели типа гематита, или герцинита:

$$FeO+Fe_2O_3 \rightarrow Fe\ Fe_2O_4;$$

$$FeO+Al_2O_3 \rightarrow Fe\ Al_2O_4$$

В составе № 25 прогнозируется синтез алюмосиликатов типа полевого шпата. Использование полевого шпата создает предпосылки получения ок-

рашивающих фаз при более низкой температуре за счет разрушения их исходной кристаллической структуры. Цветонесущая фаза таких пигментов представлена тетраэдрическими и октаэдрическими комплексами переходных металлов:

$$(Ca,Mg)Al_2Si_2O_8 + FeO + Cr_2O_3 \rightarrow (Mg, Fe)(Al,Cr)_2Si_2O_8 + CaO$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Основными присутствующими кристаллическими фазами, установленными с помощью рентгенофазовых исследований, являются: энстатит, форстерит, гематит, полевошпатовые фазы, шпинелид $(Mg, Fe)\cdot(Cr, Al)_2O_4$, кварц, α-A_2O_3. Степень закристаллизованности в различных составах весьма отличается – от значительной области аморфной фазы до практически полностью кристаллического покрытия. Интенсивность пиков шпинелевидных фаз относительно невелика, однако их присутствие фиксируется с уверенностью. Точный состав шпинелевидной фазы установить невозможно вследствие образования твердых растворов с вхождением модифицирующих оксидов в формулу шпинели ($\boldsymbol{AB}_2O_4$) как на позиции ***A***, так и на позиции ***B***, поэтому в составах экспериментальных композиций идентифицируются как ферришпинелиды, так и хромшпинелиды. Количество образующейся кристаллической шпинелидной фазы при термообработке в интервале температур 930 – 1060 ^oC тесно связано с составом стекломатрицы и составляет не менее 5%.

Сравнивая фазовый состав покрытий, полученных с участием стеклофазы различного состава, можно отметить, что в присутствии фритты малоборного состава формируется по большей части полевошпатовая кристаллическая фаза, а в присутствии магнийборосиликатной фритты с большей вероятностью образуются шпинелевидные твердые растворы. Этот факт объясняется тем, что расплав, образуемый первой стекломатрицей, содержит алюмосиликатные группы типа $[AlO_4][SiO_4]$, способствующие формированию пространственных алюмосиликатных соединений, а расплав, образуемый второй стекломатрицей, содержит группы $[AlO_4][BO_3]$, стимулирующие ликвационные процессы, которые создают зародышевые центры для формирования соединений типа шпинелей. Структурные характеристики экспериментальных составов, в частности, наличие алюмных групп типа $[AlO_4][AlO_6]$, при синтезе по ситалльному способу также являются условием развития кристаллизации по шпинельному типу.

Петрографические определения фазового состава покрытий проводили на сколах стеклокристаллических покрытий в иммерсионных препаратах в проходящем и отраженном свете при увеличении от х80 до х180. Исследования проводили на образцах покрытий, термообработанных при 1060 ^oC. Основную массу всех образцов составляет бесцветное в проходящем свете прозрачное стекловидное вещество, содержащее различное количество включений размером от кристаллитов (< 2 мкм) до микролитов и имеющее различный показатель светопреломления.

Колориметрические определения показателей цвета экспериментальных покрытий проводили на образцах, прошедших термообработку по промышленному режиму обжига (максимальная температура обжига 1060 ^oC, длительность – 45 мин.). Изделия с покрытиями отличались ровной матовой тонкокристаллической поверхностью. Цвет покрытий сохранялся стабильным в пределах одной испытуемой партии в широком температурном интервале (930 – 1060 ^oC).

Оксид никеля (состав № 15), модифицирующий фазы форстерита и корунда, придает покрытию бежевый цвет.

С увеличением концентрации оксидов железа до 15% (состав № 20) цвет покрытия меняется до шоколадно-коричневого, вследствие формирования интенсивно окрашенных шпинелевидных фаз, ввиду того, что равновесие $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ смещается в сторону увеличения доли трехвалентных ионов.

Окрашивание покрытия состава № 25 в горчичный оттенок обеспечивается присутствием оксидов железа в концентрации до 10%.

Таблица 3

Оптико-цветовые характеристики цветных стеклокристаллических покрытий, содержащих оксиды поливалентных металлов

Свойства	Показатели свойств		
	№15	№20	№25
Температура обжига, $^{\circ}C$	1060	1060	1060
Визуальная оценка цвета	Бежевый	Темно-коричневый	Горчичный
Доминирующая длина волны, нм	580	514	583
Насыщенность цвета, %	12	10	20
Яркость цвета (светлота), L	30,136	13,519	29,745
Показатель светопреломления стекломатрицы	1,502±0,003	1,510±0,003	1,497±0,003
Основная кристаллическая фаза	Форстерит, корунд	Гематит	Полевой шпат

Анализ проведенных исследований свидетельствует о том, что определяющую роль в повышении износостойкости играет соотношение стекловидной и кристаллической составляющей, которое в соответствии с требованиями ГОСТ к износостойким покрытиям не должно превышать 0,5. Для состава № 20 она является наивысшей за счет сформировавшейся в структуре покры-

тия высокотвердой шпинелидной фазы. При этом значения работы адгезии для исследуемой группы составов находятся в пределах 228-350·10^{-3} Нм.

Таблица 4

Физико-химические характеристики стеклокристаллических покрытий

Свойства	Показатели свойств		
	№15	№20	№25
Износостойкость, г/см^2	0,021	0,02	0,025
Микротвердость, МПа	7400	7500	7000
Термостойкость, ˚С	200	200	175
ТКЛР,$10^{-6}K^{-1}$	4,95	4,88	5,37

ВЫВОДЫ.

Таким образом, показано, что для композиционно-ситалльного покрытия состав стекломатрицы является определяющим фактором в формировании структурного вида хромофорных центров в условиях скоростного обжига при температуре не выше 1060 ^oC с одновременным синтезом окрашивающей и упрочняющей шпинелевидной фазы в процессе обжига. Подтверждено формирование заданной хромофорной фазы, прогнозируемой по результатам термодинамических расчетов.

Установлена возможность экономии материальных и энергоресурсов за счет использования промышленных отходов для получения окрашенных износостойких стеклокристаллических покрытий по керамике [5]. Разработанные составы беспигментно окрашенных глазурных покрытий прошли испытания в промышленных условиях ОАО “Харьковская керамика” и рекомендованы для внедрения.

Список литературы: 1. *Лисачук Г.В.* Беспигментное окрашивание глазурных покрытий техногенным сырьем // Вестник ХГПУ. – Харьков: ХГПУ, 1999. - **2.** *Сытник Р.Д.* Энергосберегающая технология производства термически полированного стекла с улучшенными эксплуатационными свойствами // Інтегральні технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2001. - № 3. – С. 30-35. **3**. *Бек Ю.М.* Железосодержащие глушеные глазури на основе отходов производства: Автореф. дисс…канд. техн. наук: 05.17.11 / Львов. гос. политехн. ун-т. – Львов, 1997. – 20 с. **4**. *Лисачук Г.В., Трусова Ю.Д., Трусов Н.В., Набоков А.П., Белостоцкая Л.А.* Применение термодинамического анализа для оптимизации составов глазурных стекол // Вестник НТУ "ХПИ". - Харьков. - 2001. - Вып. 19. - С. 14-18. **5.** *Питак О.Я., Лисачук Г.В., Вепро И.И.* Об использовании отходов производства катализаторов для глушення глазури // Тез. доп. Всеукр. наук.-техн. конф. студ. і аспир. ”Хімія і хімічна технологія - 2002”.–Дніпропетровськ, 2002.–С. 30.

Поступила в редколлегию 07.04.06

УДК 542.973:661.9:66.093

И.А. СЛАБУН, канд. техн. наук, ***Н.Н. НОЗДРАЧЕВ***, канд. техн. наук**,**
В.А. ЛОБОЙКО, ***Д.Н. АСКРЕТКОВ***, ***Н.В. ГУНЧЕНКО***,
В.В. РЕЗНИЧЕНКО, НТУ “ХПИ”, (г.Харьков)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕРЕГРУЗОК И ЦИКЛОВ НАГРЕВА-ОХЛАЖДЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗОХРОМОВОГО, ПРОМОТИРОВАННОГО МЕДЬЮ КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА МАРКИ СТК-СМФ

Показано, що активність каталізатора вітчизняного виробництва СТК-СМФ (склад в окисленій формі по основним компонентам, % мас.: Fe_2O_3 = 85,4; Cr_2O_3 = 8,6; CuO = 2,1; S ≤ 0,01) залишається незмінною після його стабілізації (450 ^0C) та трьох циклів нагріву-охолодження (відлік циклів після відновлення каталізатора), перевантаженні по сухому газу у 3,3 рази при зрівнянні з промисловим та загальному терміну роботи 85 годин, у тому числі 56 годин у режимі конверсії. Як додатковий висновок: дослідження кінетики на цьому каталізаторі буде коректним і за періодичних режимів роботи лабораторних установок.

There is shown that the activity of domestically produced СТК-СМФ catalyst (structure is in an oxidized form by general components, % mass: Fe_2O_3 = 85,4; Cr_2O_3 = 8,6; CuO = 2,1; S ≤ 0,01) remains permanent after its stabilization (450 ^0C) and 3 cycles of heating-cooling (count of cycles is after catalyst’s renovation) attached to overwork with dry gas 3,3 times more than in industry. General term of work is 85 hours, including 56 hours in conversion conditions. As an extra conclusion: investigations of kinetics by this catalyst will be correct during periodical mode of labware’s work.

Необходимым условием изучения кинетики гетерогенно-каталитических реакций является постоянство активности катализатора в течении всего цикла исследований, а при проведении экспериментов на разных загрузках одной и той же марки катализатора – их активность не должна отличаться друг от друга в пределах ошибки эксперимента. Одна из проблем изучения кинетики реакции (особенно на высокоактивных катализаторах, например, низкотемпературных конверсии оксида углерода, синтеза метанола) на установках с периодическим режимом работы – это снижение активности катализатора при циклах “нагрева-охлаждения”.

Общая цель работы – изучение кинетики реакции конверсии оксида углерода на железохромовом, промотированном медью, катализаторе марки СТК-СМФ, который производит ООО НПК “Алвиго-КС”*.

Цель данной работы – определение стабильности катализатора СТК-СМФ после контроли-руемых термических и кинетических перегрузок и циклов “нагрева-охлаждения”. Последнее, в общем, имеет и частное значение, так как авторы не имеют возможности непрерывной работы на одной и той

* – авторы работы выражают благодарность руководству НПК “Алвиго-КС” за предоставленный для исследования катализатор.