

**Ա.Հ. ՀՈՒԼՈՅԱՆ, Ա.Հ. ԲԱՐՍԵՂՅԱՆ, Մ.Զ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Ռ.Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ**

**BaO-ZnO-B₂O₃ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՄԱՆ ՏԻՐՈՒՅԹԻ
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ուսումնասիրվել են BaO-B₂O₃, BaO-ZnO, ZnO-B₂O₃ երկկոմպոնենտ և BaO-ZnO-B₂O₃ եռակոմպոնենտ համակարգերի վիճակի դիագրամները և ապակեգոյացման տիրույթները: Արդյունքում՝ կառուցվել է BaO-ZnO-B₂O₃ համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը:

Առանցքային բառեր. ապակեգոյացում, էվտեկտիկ բաղադրություն, վիճակի դիագրամ:

Ներածություն: Ժամանակակից նյութաբանության խնդիրներից է կառավարելի հատկություններով նոր ֆունկցիոնալ նյութերի ստացումը: Այդ նյութերի շարքում մեծ տեղ են զբաղեցնում էլեկտրոնիկայում կիրառվող դյուրահալ ապակիների հիմքով զոդանյութերը: Դյուրահալ ապակիները թույլ են տալիս իրականացնել վալուումանթափանց զոդում ցածր ջերմաստիճաններում: Զոդման ցածր ջերմաստիճանը կանխում է մետաղների օքսիդացումը, ապակյա իրերի դեֆորմացումը և այլն: Ուսումնասիրման համար ընտրվել է BaO-ZnO-B₂O₃ համակարգը, քանի որ այդ համակարգի ապակիներն ունեն գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցի և դեֆորմացիայի ջերմաստիճանի փոփոխման լայն տիրույթ և բավարար քիմիական կայունություն:

Պահանջվող հատկություններով նոր նյութերի ստացման տեխնոլոգիայի հիմնական մասն են կազմում բազմակոմպոնենտ համակարգերում ֆազային հավասարակշռությունների ուսումնասիրությունը և բաղադրություն – կառուցվածք – հատկություն կորելացիոն կորերի ստացումը: Ելնելով այս սկզբունքից՝ ուսումնասիրվել են BaO-B₂O₃, BaO-ZnO, ZnO-B₂O₃ երկկոմպոնենտ և BaO-ZnO-B₂O₃ եռակոմպոնենտ համակարգերի վիճակի դիագրամները:

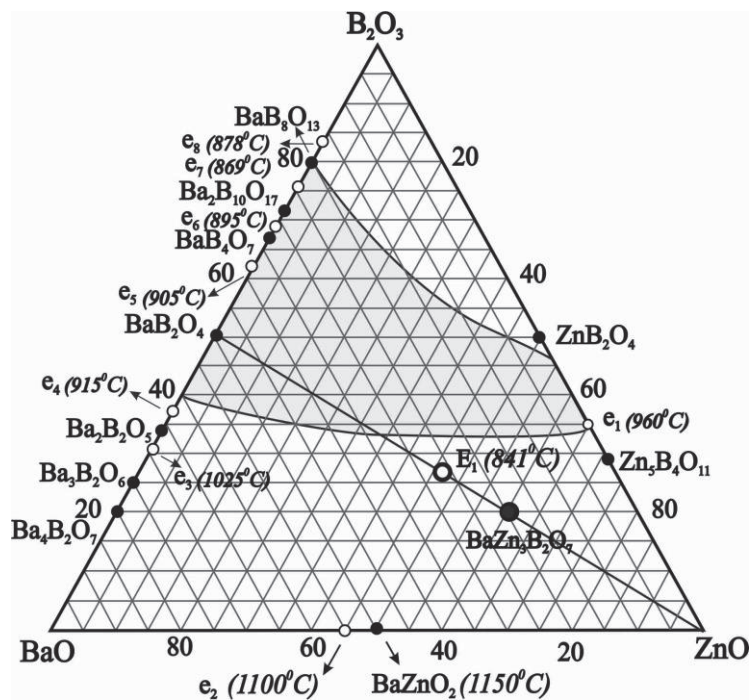
Խնդրի իրականացման ուղիները: Աշխատանքի նպատակն է BaO-B₂O₃, BaO-ZnO, ZnO-B₂O₃ երկկոմպոնենտ համակարգերի վիճակի դիագրամների և BaO-ZnO-B₂O₃ եռակոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամի ուսումնասիրությամբ BaO-ZnO-B₂O₃ համակարգի ապակեգոյացման տիրույթի որոշումը: Կոնցենտրացիոն եռանկյան կառուցման համար հիմք է ընդունվել Ռոուսոնի չափանիշը, այն է՝ ապակիներ առաջանում են էվտեկտիկ բաղադրությունների հարևանությամբ [1]:

Պրոյեկտելով BaO-B₂O₃, BaO-ZnO, ZnO-B₂O₃ երկկոմպոնենտ և BaO-ZnO-B₂O₃ եռակոմպոնենտ համակարգերում առկա էվտեկտիկ բաղադրությունները և միացությունները կոնցենտրացիոն եռանկյան վրա՝ ակնհայտ են դառնում համակարգի ապակեգոյացման տիրույթի մեկնարկային գծերն ու տարածման ուղղությո-

յունները: Ունենալով ապակեգոյացման տիրույթի ուրվագիծը՝ ընտրվել են համապատասխան կտրվածքներն ու ուղղությունները, և եփվել են ապակիներ:

$\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ համակարգի ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ համակարգում հայտնաբերվել է մեկ էվտեկտիկ բաղադրություն 960°C -ում, B_2O_3 -ի բաղադրության 35 կշռային % կետում [2]: Մեկ այլ ուսումնասիրության արդյունքում հաստատվել է այդ էվտեկտիկ բաղադրության (e_1) գոյությունը [3] (նկ.1):

BaZnO_2 միացությունը հնարավոր է եղել սինթեզել ազոտի միջավայրում, իսկ օդում ստանալու փորձերի ժամանակ ստացվել են Ba պարունակող մի շարք հիդրօքսիդներ և ZnO : Պարզվել է, որ սինթեզված BaZnO_2 -ը մթնոլորտային պայմաններում քայքայվում է $\text{BaO}_2 + \text{ZnO}$ -ի 525°C և ավելի ցածր ջերմաստիճաններում: $\text{BaO}_2 + \text{ZnO}$ խառնուրդի ԴԹԱ կորը 825°C -ում ցույց է տվել փոխարկում BaZnO_2 -ի 1 մթնոլորտ թթվածնի պայմաններում, ինչպես նաև BaZnO_2 -ի հալում ZnO -ի և հալույթի 1125°C -ում [4]: Հեղինակները BaZnO_2 -ի բյուրեղների ստացման մեթոդով ստացել են BaZnO_2 -ի մոնոբյուրեղները՝ տաքացնելով BaNO_3 -ի և ZnO -ի խառնուրդը 650°C -ում ազոտի միջավայրում: BaZnO_2 -ի հալման ջերմաստիճանը 1150°C է: BaZnO_2 միացությանը կից գոյություն ունի էվտեկտիկ բաղադրություն (e_2)՝ 1000°C հալման ջերմաստիճանով (նկ.1):



Նկ.1. $\text{BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ եռակոմպոնենտ համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը՝ ըստ գրականության տվյալների

BaO-B₂O₃ համակարգում հայտնի են յոթ բյուրեղական միացություններ: Հայտնաբերվել են 3BaO•B₂O₃, BaO•B₂O₃, BaO•2B₂O₃ և BaO•4B₂O₃ չորս կոնգրուենտ հալվող միացություններ, որոնց հալման ջերմատիճանները համապատասխանաբար 1383, 1105, 910 և 889 °C են [5] (նկ.1): Հետագայում, BaO-B₂O₃-Al₂O₃ համակարգը ուսումնասիրելու ժամանակ [6] հայտնաբերվեց 890°C –ում կոնգրուենտ հալվող 2BaO•5B₂O₃ նոր միացությունը: Այնուհետև հաստատվեց 890°C –ում կոնգրուենտ հալվող 2BaO•5B₂O₃-ի միացության գոյությունը, և բացահայտվեցին ևս երկու նոր բյուրեղական միացություններ՝ 4BaO•B₂O₃ և 2BaO•B₂O₃ [7]: Կառուցված BaO-B₂O₃-Al₂O₃ համակարգի ֆազային հավասարակշռության դիագրամի վրա 700°C -ում նշված են բոլոր 7 բյուրեղական միացությունները [7]: Սակայն հեղինակների կողմից կառուցված վիճակի դիագրամի վրա վերջին երեք միացությունները բացակայում էին, չէին հայտնաբերվել և չէին նշվել էվտեկտիկ բաղադրությունները [8]: Այս անհամաձայնությունները պարզելու համար ուսումնասիրել են BaO-B₂O₃ –ի վիճակի դիագրամը, և կառուցել է դիագրամի ուղղված տարբերակը [9]: Հեղինակների կողմից հայտնաբերվել են 2BaO•5B₂O₃ և 2BaO•B₂O₃ միացությունների առաջացման տիրույթը և նոր էվտեկտիկ կետեր [4]: Ուղղումներից հետո դիագրամի վրա առկա են վեց բինար էվտեկտիկաներ, որոնք պարունակում են 31.5, 37.5, 63.5, 68.5, 76.0, 83.4 մոլ.% B₂O₃, համապատասխանաբար 1025, 915, 905, 895, 869 և 878°C հալման ջերմաստիճաններով (նկ. 1): BaO-B₂O₃ համակարգում հաստատվել է երկու հեղուկների անխառնելիության տիրույթ, որը տարածվում է 1.5 -ից մինչև 30 կշռային % BaO, ինչը հետագայում հաստատվել է այլ հեղինակների կողմից: Սակայն, մինչ այժմ էլ վիճելի է լիքվացիայի տիրույթի ջերմաստիճանը, որը, ըստ [9]-ի տվյալների, կազմում է 1150, 1180, 1256 °C և 1539°C՝ ըստ [10]-ի տվյալների:

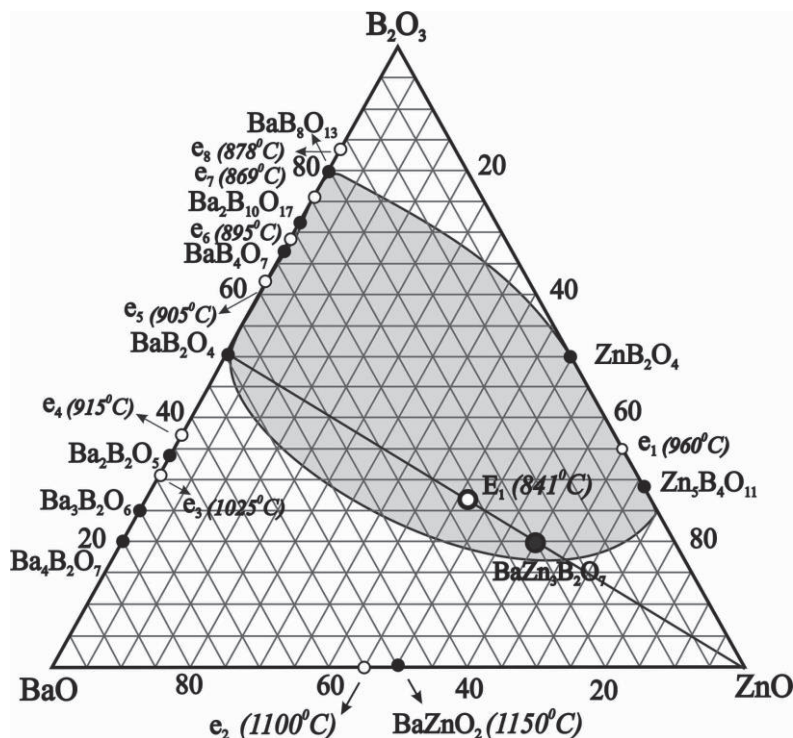
Նկ. 1-ում բերված է BaO-ZnO-B₂O₃ համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը: Հեղինակները ապակիները սինթեզել են պլատինե հալքանոթներում 1200 °C ջերմաստիճանում հալույթների սառեցման 100-1000 Կ/վ արագությամբ [11]: Ապակեգոյացման տիրույթը ZnO-B₂O₃ համակարգից ներառում է B₂O₃ –ի 35-45 մոլ% հատվածը, BaO-B₂O₃ համակարգից՝ B₂O₃ –ի 40-80 մոլ% հատվածը:

Ուսումնասիրվել է BaB₂O₄-ZnO համակարգը պինդ ֆազային ռեակցիայի սինթեզի մեթոդով [12]: BaB₂O₄-ZnO համակարգի 22 բաղադրություններ սինթեզվել են 760°C –ում 20 օր տևողությամբ՝ միջանկյալ խառնումներով: Ֆազային փոխարկումներն ուսումնասիրվել են ԴԹԱ և ՌՖԱ մեթոդներով: ±3°C ճշտությամբ կառուցվել է համակարգի վիճակի դիագրամը: Համակարգում հայտնաբերվել են մեկ էվտեկտիկ բաղադրություն (E) 841 °C-ում և BaZn₃B₂O₇ եռակոմպոնենտ միացությունը (նկ. 1):

Փորձի կատարման մեթոդիկան և արդյունքները: Ապակիների բովախառնուրդները պատրաստվել են քիմիապես մաքուր դասի BaO, ZnO, H₃BO₃ հումքանյութերից: Բովախառնուրդները հաշվարկելիս հաշվի են առնվել եփման ընթացքում

կոմպոնենտների թռչելիությունը, հատկապես H_3BO_3 - ի, որի միջոցով ներմուծվել է B_2O_3 : Ապակիները եփվել են քվարցե հալքանոթներում էլեկտրական տաքացման “Nabertherm HT 04/17” վառարանում: Ապակիների եփման ջերմաստիճանը, բաղադրությունից կախված, փոփոխվել է $900 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ տիրույթում՝ 5-10րոպե եփման տևողությամբ: Բաղադրությունից կախված՝ փոփոխվել է նաև հալույթների սառեցման եղանակը: Էվտեկտիկ բաղադրություններին հարող տիրույթներում հալույթները դատարկվել են ջրում (10^2 Կ/լ) որպես հատիկանյութ և չորացվել չորանոցում $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում: Սահմանային ապակիները սառեցվել են մեծ արագությամբ (10^3 - 10^4 Կ/լ)՝ դատարկելով հալույթները հանդիպակաց պտտվող մետաղական գլանների արանքում: Ապակիների բաղադրությունը կարգավորվել է հայտնի քիմիական անալիզի մեթոդով, որը ցույց է տվել սինթեզի և անալիզի տվյալների համընկնում, իսկ սիլիցիումի անցումը հալքանոթից հալույթ չի գերազանցել $0.5 - 1$ կշռային %-ը:

Փորձնական արդյունքների արդյունքում կառուցվել է BaO - ZnO - B_2O_3 եռակոմպոնենտ համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը: Շնորհիվ հալույթների սառեցման մեծ արագության (10^3 - 10^4 Կ/լ)՝ հաջողվել է ընդլայնել ապակեգոյացման տիրույթը: Նկ. 2-ում ցույց է տրված BaO - ZnO - B_2O_3 համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը:



Նկ. 2. BaO - ZnO - B_2O_3 եռակոմպոնենտ համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը

Եզրակացություն: Ուսումնասիրելով BaO-B₂O₃, BaO-ZnO, ZnO-B₂O₃ երկ-
կոմպոնենտ և BaO-ZnO-B₂O₃ եռակոմպոնենտ համակարգերի վիճակի դիագրամ-
ները և ապակեգոյացման տիրույթները՝ կառուցվել է BaO-ZnO-B₂O₃ համակարգի
ապակեգոյացման տիրույթի մեր տարբերակը, որի սահմանները գերազանցում են
գրականությունում առկա տիրույթը:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Ройсон Г.** Неорганические стеклообразующие системы.-М.: Мир, 1970. -.312 с.
2. **Harrison D. E. and Hummel F. A.** // Electrochem. Soc. -1956. -103 (9). – P. 491-498.
3. **Leonov Yu. S.** //Zh. Neorg. Khim..- 1958.-**3**(5). – P. 1245-1253.
4. Phase Equilibria Diagrams, CD-ROM Database, Version 3.3, A CerS-NITS, USA. 2010.
5. **Levin E.M. & McMurdie H.F.** The System BaO-B₂O₃ // J. Res.Nat.Bur.Standards.- 1949. -V.42, №2. – P.131-138.
6. **Green C.H., Wahler R.L.** Crystallization of Barium Aluminum borate Glasses-Rhodium as a Specific Catalist // Kinetics of Reactions in Ionic Systems: Proc. Intern. Symp., 18-23 IV, 1967.- New York, 1969. – P.545-553.
7. **Hubner K.H.** Neues Jahrb. // Mineral. Monatsch. -1969.- P. 335.
8. **Hubner K.H.** Untersuchungen im Dreistoffsystem BaO-B₂O₃-Al₂O₃ // Neues Jahrb. Mineral., Monatsch.- 1970. - V.112, №2, -P.150-160.
9. **Hovhannisyan R.M.** Binary alkaline-earth borates: phase diagrams correction and low thermal expansion of crystallized stoichiometric glass compositions //Phys.Chem.Glasses: Eur. J.Glass Sci. Technol. B.-August, 2006. -V.47, №4. - P.460-465.
10. **Crichton S.N., Tomozawa M.** Prediction of phase separation in binary borate glasses //J. Non- Crystalline Solids. – 1997. - V.215. -P.244-251.
11. **Masuda H., Kimura R., Sakamoto N. and Morinaga K.** Properties and structure of glasses in the system BaO-B₂O₃-ZnO //J.Jpn Inst.Metals.- 1999.- V. 63, No. 3. - P. 284-288.
12. **Wang G. F. and Tu C. Y.** Wuli Huaxue Xuebao. -1989. - **5** (3). -P. 85-89.

Ա.Գ. ՅՈՒԼՅԱՆ, Մ.Յ. ՍԵՐՈՅԱՆ, Ա.Գ. ԲԱՐՏԵԳՅԱՆ, Բ.Մ. ՕԳԱՆԵՏՅԱՆ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ BaO-ZnO-B₂O₃

Исследованы диаграммы состояния и области стеклообразования бинарных систем BaO-B₂O₃, BaO-ZnO, ZnO-B₂O₃ и тройной системы BaO-ZnO-B₂O₃. В результате построена область стеклообразования системы BaO-ZnO-B₂O₃.

Ключевые слова: стеклообразование, эвтектическое соединение, диаграмма состояния.

**A.H. ZULOYAN, M.Z. PETROSYAN, A.H. BARSEGHYAN,
R.M. HOVHANNISYAN**

**INVESTIGATING THE GLASS FORMATION AREA IN THE
SYSTEM BaO-ZnO-B₂O₃**

Constitution diagrams and the glass formation areas have been studied of the binary systems BaO-B₂O₃, BaO-ZnO, ZnO-B₂O₃ and the ternary system BaO-ZnO-B₂O₃. As a result, the glass formation area of the system BaO-ZnO-B₂O₃ has been constructed.

Keywords: glass formation, eutectic compound, constitution diagram.

УДК 665.738

Ж.С. АКОПЯН

**ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ БУРОГО УГЛЯ ПУТЕМ
ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Описан каталитический пиролиз бурого угля при температуре 300...600 °C и атмосферном давлении. В результате получены фракции, выкипающие при температурах 300...540 °C. Полученная жидкость является сложной смесью углеводородов.

Ключевые слова: бурый уголь, лигнит, клиноптилолит, жидкое топливо, инфракрасная спектрометрия, газожидкостный хроматографический анализ.

Введение. В настоящее время актуальной задачей является поиск новых энергоресурсов, так как запасы нефти и газа сокращаются с каждым годом, плюс к этому растут цены на энергоносители. Решением этой задачи могут стать альтернативные топливные материалы, в частности, бурый уголь. Так как прямое сжигание угля приводит к загрязнению окружающей среды окислами серы, азота и других вредных веществ, разрабатываются новые технологии для переработки бурого угля. В результате производится синтетическое топливо и создается водоугольная суспензия для использования вместо энергоресурсов.

Основное содержание работы. Работа состоит из двух частей. Первым этапом является процесс пиролиза бурого угля (рис.1). Исходными материалами для этого процесса являются: лигнит, который имеет местное происхождение; цеолит, в качестве которого использован клиноптилолит, который также имеет местное происхождение; в качестве источника водорода используется метанол.