

**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.

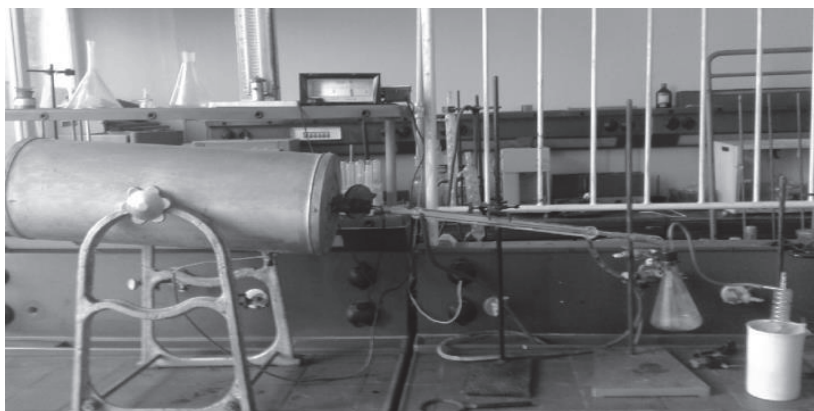


Рис. 1. Электрический реактор пиролиза бурого угля

В результате опыта получено: жидкая смесь – 50%, твердая масса – 30%, газовая смесь – 20%.

Вторым этапом является идентификация полученной жидкой смеси.

Для идентификации содержания углеводородов был проведен газожидкостный хроматографический (ГЖХ) анализ. Согласно данным анализа, содержание ароматических углеводородов в перегоне составляет около 65 мас.%, содержание обычных углеводородов (смесь насыщенных и ненасыщенных) - до 15 мас.%. Полученные результаты подтверждены также высокоэффективным жидкостным хроматографированием (ВЭЖХ). Остальная часть полученной жидкой смеси представляет трудно хроматографируемый в данных условиях твердый остаток.

Высокое содержание ароматических веществ может служить источником для получения индивидуальных ароматических углеводородов.

Была исследована возможность использования вакуумной дистилляции, что позволяло перегонять около половины пиролизата (рис.2). Полученные результаты соответствовали керосиногазойлевой фракции нефти с температурой кипения 60...300°C, где основной частью были ароматические углеводороды.

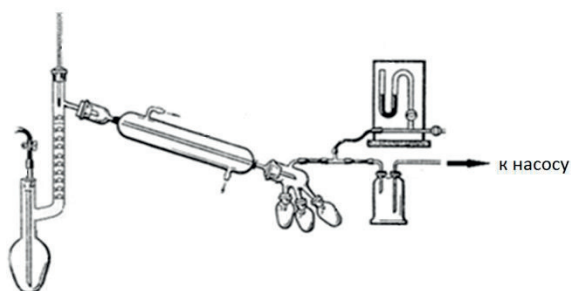


Рис. 2. Дистилляция пиролизата

Определение состава вещества и контроль его чистоты от примесей являются одним из важнейших процессов производства в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. Наряду с химическими методами в настоящее время более широко применяются физические методы анализа и контроля состава вещества [1-3]. Надежными экспресс-методами являются спектральные, обеспечивающие возможность определения структурно-группового состава нефтепродуктов и их общего содержания в различных средах. Самыми перспективными из них являются хроматографические, ультрафиолетовые (УФ) и ИК спектральные, массоспектрометрические [1-3]. Наиболее универсальным и экономичным считается метод ИК спектроскопии, выявляющий алифатические и нафтеновые углеводороды, содержание которых в нефтепродуктах достигает 70...90%.

Следует отметить, что для решения технологических задач необходимо определить не только суммарное количество нефтепродуктов, но и содержание отдельных компонентов в смеси. Для этих целей использование метода ИК спектроскопии также вполне эффективно [3]. Например, этот метод позволяет селективно отмечать алкильные фрагменты.

Известно, что для их качественного и количественного определения функциональных групп, содержащих гетероатомы OH , S—H , C—S , C=O , N—H и т.д., которые могут быть обнаружены в молекулах нефтяных компонентов, ИК спектрометрия является наиболее важным методом.

Изучены ИК спектры продуктов разгонки жидкой фазы продуктов пиролиза при 40...165°C и давлении 35...38 *мм рт.ст.* Широко известно, что наибольшую степень извлечения нефтепродуктов обеспечивает применение практических и универсальных растворителей, как, например, четыреххлористый углерод (ЧХУ) и *n*-гексан. Однако ЧХУ применяется при извлечении нефтепродуктов из водных сред, где необходимо извлечь как растворимые, так и абсорбированные углеводороды. Гексан же очень близок по составу и природе к углеводородам нефти и позволяет полностью извлекать легкие, в данном случае газойлевые углеводороды. Более того, гексан, как предельный углеводород, трудно поддается химическим превращениям и реагирует исключительно за счет разрыва связей C—H или C—C , и то при высоких температурах. Поэтому нами изучены ИК спектры продуктов перегонки в растворе *n*-гексана.

В ИК спектрах поглощения установлено наличие ароматических соединений. Сопряженные C=C связи ароматических ядер идентифицированы по наличию полос поглощения в областях 1610 и 1510 см^{-1} .

Так, об этом свидетельствует наличие характерных поглощений ароматических, в частности, бензольных колец области спектра 1630...1600 см^{-1} . Об этом говорит также факт наличия четких полос поглощения =C—H в области 3040 см^{-1} . Неинтенсивное поглощение в области 1520 см^{-1} , соответствующее ароматическим C=C связям, подтверждает их присутствие. О замещенных бензольных кольцах

свидетельствуют частоты при $2000\ldots1800\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания в пределах $1450\ldots1440\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о присутствии вторичных, а в областях $1150\ldots1100, 1050\text{ см}^{-1}$ - первичных спиртов. Валентные колебания метильных и метиленовых групп проявляются в области $2950\ldots2900\text{ см}^{-1}$.

В нашем случае наличие гидроксильных групп в перегонной смеси подтверждается небольшими отклонениями регистрационных линий в областях $3400\ldots3266, 2300\text{ см}^{-1}$. При 3100 см^{-1} , по всей вероятности, регистрируются C–H поглощения имевшихся в наличии смеси простых углеводов. Ранее было установлено, что интенсивность полосы поглощения, соответствующая C–H (3100 см^{-1}), снижается в ряду экстрагентов нефтяных фракций n-гексан $\rightarrow$ хлороформ $\rightarrow$ четыреххлористый углерод.

Важным фактором является исследование наличия сернистых соединений в разгоне, так как такие вещества наиболее представлены как в сырой нефти, так и в продуктах переработки полимерных изделий, в данном случае - бурого угля. Например, их содержание в нефти различных месторождений достигает $40\% \text{ мас.}$ и выше. Соединения серы являются нежелательными компонентами нефтепродуктов, и поэтому требования по качеству постоянно ужесточаются.

Для исследования сернистой нефти наряду с эталонными углеводородами необходимы эталонные препараты сернистых органических соединений.

Разработано множество методов определения серы, например, химические – титриметрическим или гравиметрическим анализом после сжигания. Известно также, что сернистые соединения обнаруживаются с помощью солей ртути (азотнокислая ртуть, сернокислая ртуть). Окислы серы детектируют по поглощению ими ИК излучения. Количество серы определяют по предварительно выполненной калибровке с применением калибровочных образцов, близких по матричному составу к анализируемым.

Довольно распространенным методом определения сероорганических соединений является хроматомасс-спектрометрия [2]. Более современным является использование инструментальных методов, например, УФ и рентгеновской флуоресценцией [2]. На основании последнего приняты три зарубежных стандарта для определения серы в нефтепродуктах - ГОСТ РЕН ИСО 20847-2010, ГОСТ Р 53203-2008 (ASTM D 2622-05), ГОСТ ЕР ИСО 14596-2008. В настоящее время для определения содержания серы в автомобильных топливах применяется ГОСТ ENISO 20847-2004 – IP 496/05, где также используется метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

Очевидно, что выбор подходящего метода для решения аналитической задачи зависит от природы и состава анализируемого объекта, требуемого диапазона концентраций, точности, а также бюджетных возможностей лаборатории.

Здесь была поставлена задача определения сероорганических и других сернистых соединений в нефти более простым и экономичным методом. Пока это

удалось осуществить методом грубого анализа, осаждением полученной смеси на цеолитах с целью извлечения сернистых компонентов по исчезновению характерного запаха. Эффективным очистителем в этой связи оказались природные алюмосиликаты. Более того, удалось установить, что поглощаемость сернистых и других гетероатомных соединений из полученной смеси увеличивается при насыщении цеолита четвертичной аммониевой солью. По нашим расчетам, при удалении сернистых и других пахучих соединений из смеси исследуемых углеводородов теряется 3...5% по весу.

Выводы. Показано, что проведение пиролиза на цеолите-клиноптилолите Ноемберянского региона привело к увеличению количества жидкого топлива.

Установлено использование метанола в качестве источника водорода.

Предложена удобная технологическая схема для получения жидкого топлива из бурого угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. – М.: Мир, 1992. – 385с.
2. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК, ЯРМ- и масс-спектропии в органической химии: Учебное пособие для хим. спец. ун-тов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 240 с.
3. Околелова А.А., Рахимова Н.А., Мерзлякова А.С., Авилова В.С., Нгуен Тьен Чунг. Определение содержания нефтепродуктов в почвах инструментальными и ИК-спектральными методами // Фундаментальные исследования. – 2014. – Часть 1, № 5. – С. 89-93.

Ժ.Ս. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

ԳՈՐԾ ԱԾԽԻՑ ՀԵՂՈՒԿ ՎԱՌԵԼԱՆՅՈՒԹԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՋԵՐՄԱԶԱՆԳՎԱԾԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՆԵՐԻ ՃԱՆԱՊԱՐՀՈՎ

Ներկայացված է գորշ ածխի կատալիտիկ պիրոլիզը 300...600°C-ում, մթնոլորտային ճնշման տակ: Արդյունքում՝ ստացվել են ֆրակցիաներ, որոնք եռում են 300...540°C-ում: Ստացված հեղուկը ներկայացնում է ածխաջրածնային միացությունների բարդ խառնուրդ:

Առանցքային բաղեր. գորշ ածուխ, լիզնիտ, կլինոպտիլոլիտ, հեղուկ վառելիք, ինֆրակարմիր սպեկտրոմետրիա, գազ-հեղուկ քրոմատոգրաֆիական անալիզ:

ZH.S. HAKOBYAN

OBTAINING A LIQUID FUEL FROM LIGNITE BY HEAT-MASS-EXCHANGE PROCESSES

The catalytic pyrolysis of lignite at temperature 300...600°C at atmospheric pressure is described. As a result, fractions boiling at 300...540°C are obtained. The resulting fluid is a complex mixture of hydrocarbons.

Keywords: brown coal, lignite, clinoptilolite, liquid fuel, infrared spectrometry, gas-liquid chromatographic analysis.

ՀՏԴ 541.18.04:66.065.2

Ն.Կ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ, Ռ.Գ. ՔԵՍԻՄՅԱՆ

ՀՈՍՔԱԶՐԻՑ Cr^{6+} ԻՈՆՆԵՐԻ ՄԱՔՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Կատարվել է Cr^{6+} պարունակող հոսքաջրի մաքրումը ազդանյութային նստեցման եղանակով: Որպես կոագուլանտ օգտագործվել է երկաթի սուլֆատը (FeSO_4), ֆլոկուլանտներն են ելանյութերի տարբեր հարաբերությամբ սինթեզված մելամին ֆորմալդեհիդային և միզանյութ ֆորմալդեհիդային պոլիմերային խեժերը, դիսպերս նստեցուցիչն է բենտոնիտը:

Առանցքային բաներ. քրոմ պարունակող հոսքեր, պոլիմերային ֆլոկուլանտներ, ազդանյութային նստեցում:

Վերջին տասնամյակներում ամբողջ աշխարհում նկատվում է տեխնաժին աղբյուրներից շրջակա միջավայրի, այդ թվում՝ բնական ջրատարածքների քիմիական աղտոտման ինտենսիվ աճ: Ամենից տարածված և վտանգավոր քիմիական աղտոտիչներից են ծանր մետաղները: Կենսոլորտում, բացի կենդանի և բուսական օրգանիզմների վրա անմիջապես թունավոր ազդեցությունից, մետաղները կուտակվում են սննդային շղթաներում՝ մեծացնելով դրանց վտանգավորությունը մարդու համար: Ջրատարածքներում դրանք երկար ժամանակ կարող են գտնվել առավել վտանգավոր իոնային տեսքով և անգամ անցնելով կապված վիճակի (կոլոիդային վիճակ, հատակային նստվածքներ և այլ վատ լուծվող միացություններ)՝ շարունակում են մնալ որպես վտանգի աղբյուր: Արգելվում է այդպիսի հոսքերի արտանետումը նաև քաղաքային կոյուղի, քանի որ ծանր մետաղների անգամ չնչին քանակները կարող են խոչընդոտել կենսաբանական մաքրմանը, կուտակվել բջիջներում՝ վտանգելով ակտիվ տղմի զարգացումը և կենսագործունեությունը [1]:

Արդյունաբերական տարբեր ոլորտներում (մետալուրգիական, քիմիական, փայտամշակման և այլ) քրոմի միացություններն օգտագործվում են որպես հավելանյութ կամ խթանիչ: Արդյունքում՝ դեպի ջրային տարածներ են արտանետվում մեծածավալ, վերջնականապես չվասազերծված քրոմ պարունակող հոսքաջրեր: