

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ Zn-СОДЕРЖАЩЕГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ СИНТЕЗА ПЛЕНОК

В. Парванян, Ф. Григорян, Г. Мирзоян, Г. Асатрян,
Г. Петросян, В. Габриелян, Э. Аракелова

В настоящее время полупроводниковые пленки ZnO и ZnS находят практическое применение во всевозможных оптоэлектронных и сенсорных устройствах [1-3].

Известно, что при адсорбции паров H_2O_2 на поверхности полупроводников – оксидов и халькогенидов, образуются свободные радикалы [4,5], которые взаимодействуя с твердой поверхностью, приводят к образованию промежуточного летучего комплекса, в состав которого входят структурные элементы исходных оксидов и халькогенидов [6,7]. Промежуточный комплекс переходит в газовую фазу и разлагается на поверхности твердой подложки с выделением исходного соединения.

Химические транспортные реакции нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Они являются эффективными средствами переноса веществ, чем и обусловлена их ведущая роль в процессах получения пленок и покрытий.

Модифицированный способ химического транспорта ZnO парами H_2O_2 активированием мишени был использован для получения монокристаллических и поликристаллических пленок ZnO [8].

Целью настоящей работы является изучение закономерностей разложения Zn-содержащего летучего комплекса на подложке.

Эксперименты проведены в кварцевом реакторе проточного типа. Пары H_2O_2 (98 %) при давлении 25 Па пропускали через реактор с ZnO мишенью. Температура на мишени 373К. Проведены эксперименты с поликристаллической (таблетированный образец ZnO, давление прессования 1500кг/см^2) и монокристаллической (монокристаллическая пленка ZnO) мишенью. В качестве подложечного материала взяты Si (111), SiO_2 , Al_2O_3 . Температура на подложках (Tп): 360К, 406К. Время проведения опыта 4 ч. Опыты проводились при различных временах контакта. Время контакта определяли по расходу H_2O_2 , взвешиванием испарителя до и после реакции. По завершению опыта стенки трубопровода промывали определенным количеством соляной кислоты. Количество Zn-содержащего конденсата, осажденного на подложках, определялось методом атомно-абсорбционного анализа. Результаты исследований показали, что Zn-содержащий конденсат, полученный при взаимодействии H_2O_2 с поликристаллической мишенью, осаждается на подложках в больших количествах, чем с монокристаллической, однако несущественно меняется в зависимости от материала подложки. Эксперименты показали, что Zn-содержащий комплекс стабилен в газовой фазе и гетерогенно разлагается на твердой поверхности. Устойчивость комплекса зависит от скорости гетерогенного разложения. Из литературы известно, что рекомбинация радикалов на твердых поверхностях обычно представляется уравнением первого порядка [9].

Зависимость скорости разложения комплекса (W) от его концентрации в газовой фазе, таким образом, может быть представлена в виде уравнения $W = -dN/dt = kN$, где k – константа разложения комплекса; N – концентрация комплекса в газовой смеси (част./см³), t – время контакта (с). Согласно этому уравнению, комплекс, находящийся в газовом потоке, разлагается на стенках трубопровода, и количество продуктов его разложения зависит от времени контакта. По зависимости количества разложившегося комплекса от времени контакта и температуры стенок трубопровода были определены константа гетерогенного разложения и ее температурная зависимость. Представленная в табл.1 зависимость количества разложившегося комплекса от времени контакта (скорости потока) соответствует зависимости, которая вытекает из уравнения $\ln M = \ln M_0 - kt$, где M – количество разложившегося за 1 час Zn-содержащего комплекса (моль/час); M₀ – количество Zn-содержащего комплекса при t=0.

Таблица 1
Зависимость количества разложившегося Zn-содержащего комплекса (M) от времени контакта (t)

Tn= 360K				Tn= 406K			
N	t 10 ² с	M 10 ³ моль/час	lgM	N	t 10 ² с	M 10 ³ моль/час	lgM
1	1,5	6,55	-8,183	1	0,362	12,05	-7,92
2	2,5	5,30	-8,275	2	0,493	9,71	-8,01
3	3,9	4,05	-8,392	3	1,000	5,80	-8,24
4	5,5	3,0	-8,523	4	1,410	3,48	-8,46
5	6,2	2,5	-8,60				

Из линейной зависимости $\ln M$ от t следует, что разложение комплекса подчиняется уравнению первого порядка. Соответствие предполагаемой и экспериментально установленных зависимостей позволило рассчитать значения константы разложения комплекса (k) и время жизни комплекса (τ), которые составили:

$$(T=360K) k=19,18c^{-1}, \tau=5,2 \cdot 10^{-2}c; (T=406K) k=278,8c^{-1}, \tau=3,58 \cdot 10^{-3}c.$$

Для более точного определения константы разложения комплекса в газовой фазе был использован новый тип реактора, который отличался от ранее используемого тем, что плоские подложки были заменены пятью последовательно расположенными цилиндрическими подложками из кварцевого стекла (d=1,4см, l=1,4см), установленными на расстоянии 1см от мишени и 200см от ловушки с жидким азотом. Эксперименты проведены в кварцевом реакторе проточного типа. Пары H₂O₂ (98 %) при давлении 25 Па пропускать через реактор с полукристаллической (таблетированный образец ZnO, давление прессования 400кг/см²) ZnO мишенью. Температура на мишени 373К. Температура на подложках: 373К, 393К, 423К. Давление в реакторе и время проведения опыта те же, как и в предыдущем эксперименте.

Для исследования закономерностей разложения комплекса на подложках существенную информацию дает зависимость концентрации комплекса (N) в газовой фазе от времени контакта (t), которая, как указывалось ранее, является уравнением первого порядка: $N = N_0 e^{-kt}$. По этому уравнению оп-

ределялась константа разложения комплекса на подложках из кварцевого стекла при температурах 373, 393 и 423К. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2.
Зависимость константы разложения комплекса (k) и времени жизни (τ) от температуры подложки

T, K	1/T 10 ³	k, c ⁻¹	Lgk	k ₀ , c ⁻¹	E _a кДж/моль	τ , c
373	2,681	38,6	1,5865	0,4 10 ¹²	64,33	0,0259
393	2,544	133,1	2,1238			0,0075
423	2,364	444,4	2,6478			0,0022

Экспериментальные данные указывают на то, что при T ≥ 423К на подложках разлагается более 98% Zn-содержащего комплекса. Зависимость константы разложения комплекса от температуры носит аррениусовский

характер активационного процесса: $k = k_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$.

Зависимость логарифма константы разложения комплекса от 1/T носит линейный характер и определяется уравнением $lgk = lgk_0 - \frac{E_a}{RT}$, из которого вычисляется энергия активации (E_a) и предэкспонента (k₀). Основное уравнение теории активного комплекса для мономолекулярной реакции

$$\text{представляется в виде: } k = \chi \frac{\kappa T}{h} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{\kappa T}}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

По теоретическим расчетам предэкспонента $k_0 = \chi \frac{\kappa T}{h} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{\kappa T}}\right)$ порядка 10¹²-10¹³c⁻¹. Экспериментальные значения предэкспоненты разложения Zn-содержащего комплекса составляют 0,4 10¹²c⁻¹, что соответствует теории активного комплекса. Это еще раз указывает на то, что Zn-содержащий комплекс разлагается по реакции первого порядка.

Близкие значения энергии активации разложения Zn-содержащего комплекса: 64,3 кДж/моль и пероксида водорода: 79кДж/моль указывают на то, что комплекс имеет пероксидоподобную структуру [10].

Известно, что при адсорбции H₂O₂ на поверхности ZnO образуются HO₂⁻ ион-радикалы.

В работе [11] было показано, что взаимодействие молекул O₂ с поверхностью ZnO приводит к хемозмиссии положительных ионов ZnO²⁺. Вероятно, подобная хемозмиссия протекает и при взаимодействии H₂O₂ с поверхностью ZnO.

Образование комплекса, по-видимому, можно представить следующим уравнением реакции: 2HO₂⁻ + ZnO²⁺ = HO₂-Zn-O-Zn-HO₂. Обратная реакция – разложение комплекса и образование ZnO.

Из экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- гетерогенное разложение Zn-содержащего комплекса протекает по реакции первого порядка;

- при повышении температуры подложек константа разложения комплекса увеличивается ($T=373\text{ K}$, $k=38,6\text{ c}^{-1}$; $T=393\text{ K}$, $k=133,1\text{ c}^{-1}$; $T=423\text{ K}$, $k=444,4\text{ сек}^{-1}$);

- близкие значения энергии активации разложения комплекса и пероксида водорода указывают на то, что комплекс, по-видимому, имеет пероксидоподобную структуру.

Литература

1. Fischer C.H. et al, Spray-Ion Layer Gas Reaction (ILGAR)s a Novel Low-Cost Process for the Deposition of Chalcopyrite Layers up to the Micrometer Range for Photovoltaic Applications // J. Phys. Chem. -2003. -N107. -P.7516-7521.
2. Roy S. and Basu S. Improved zinc oxide film for gas sensor applications // Bull. Mater. Sci., 2002. -N25. -P. 513-515.
3. Yamada A. et al. Atomic layer deposition of ZnO transparent conducting oxides, // Applied Surface Science 1997. -N112. -P. 216-222.
4. Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ, 1979. -N20. -С. 946.
5. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Доклады АН СССР, 1977. -N236. -С. 148.
6. Abramyan A.N., Grigoryan G.L., Nalbandyan A.B. Emission of molecules of solid substrate on decomposition of hydrogen peroxide on its surface // Dokl. Akad. Nauk SSSR (in Russian). -1986. -V. 289-4. -P. 896-899.
7. Sarkissyan N.Ya., Abramyan A.N., Grigoryan G.L. Complex formation during the heterogeneous decomposition of H_2O_2 vapors on crystalline compounds // Zh. Fiz. Khim. (Eng. Tr), 1990. -V. 64. -P. 1373-1375.
8. Проект МНТЦ А-629. Получение монокристаллических оксидных и халькогенидных пленок способом химического транспорта кристаллических соединений: Годовой отчет N2.- 2005.
9. Азатян В.В., Григорян Ф.А., Филиппов С.Б. Изучение гетерогенной рекомбинации атомов водорода и кислорода методом ЭПР. -1972. -Т.13, N6. -С. 1389-1390.
10. Хаускрофт К., Констебель Э. Современный курс общей химии. -М.: Мир.- 2002. - 514с.
11. Гранкин В.П., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Кинетика и катализ. -1982. -Т.23, -N6. -С. 1480.

ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ МИШЕНИ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ Zn-СОДЕРЖАЩЕГО ЛЕТУЧЕГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ СИНТЕЗА ПЛЕНОК ZnO

В. Парванян, Ф. Григорян, Г. Асатрян, А. Мирзоян,
Г. Мирзоян, Г.Петросян, Э. Аракелова

Известен способ осаждения оксида цинка с использованием паров пероксида водорода, согласно которому H_2O_2 разлагается на поверхности ZnO с образованием Zn-содержащего промежуточного комплекса. При взаимодействии с твердой поверхностью комплекс легко разлагается с выделением исходного ZnO [1].

Согласно исследованиям по химическому транспорту различных солей и оксидов, процесс переноса вещества сопровождается образованием и переходом в газовую фазу радикалов [2,3]. Это указывает на радикало-

рекомбинационный механизм образования промежуточного комплекса. Радикалы принимают непосредственное участие в процессе взаимодействия с твердой поверхностью при образовании комплекса и переноса вещества.

Для повышения эффективности генерации комплекса необходимо увеличить концентрацию этих активных частиц в реакционной среде. С этой целью можно использовать разряд или УФ-облучение.

Целью работы являлось исследование увеличения концентрации Zn-содержащего летучего комплекса для синтеза пленок ZnO при обработке поверхности мишени ультрафиолетовым излучением.

Эксперименты проводились при предварительном облучении поверхности мишени ZnO ультрафиолетовым излучением (время облучения - $t_0=2\text{ч}-7\text{ч}$) от ртутной лампы (ДРШ-250W) и без облучения.

Опыты проводились в кварцевом реакторе проточного типа (рис.). Пары H_2O_2 (98 %) при давлении 25 Па пропускали через реактор с поликристаллической (таблетированный образец ZnO, давление прессования 400кг/см^2) ZnO мишенью. Температура на мишени 373 K .

В качестве подложечного материала взяты пять последовательно расположенных цилиндрических подложек из кварцевого стекла ($d=1,4\text{ см}$, $l=1,4\text{ см}$), установленных на расстоянии 1 см от мишени и 200 см от ловушки с жидким азотом. Температура на подложках 423 K . Время проведения опыта 4 ч.

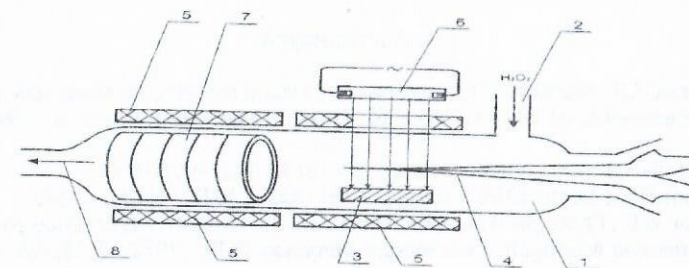


Рис. Схема кварцевого проточного реактора: 1 - кварцевая трубка, 2 - вход паров H_2O_2 , 3 - ZnO мишень, 4 - термопара, 5 - электрические печи, 6 - ртутная лампа, 7 - кварцевые подложки, 8 - выход паров H_2O_2

Результаты исследований показали, что Zn-содержащий конденсат, полученный при взаимодействии H_2O_2 с предварительно облученной мишенью ZnO, осаждается в больших количествах, чем без облучения (Табл.).

Зависимость количества осажденного ZnO от времени УФ-облучения

N	Время облучения t_0 , ч	Время взаимодействия H_2O_2 с ZnO, ч	Количество осажденного ZnO, мкг	Конц. Zn-содерж. комплекса в газовой фазе N_1 , 10^{11} част/см ³
1	0	4	111,7	1,05
2	2	4	538,6	5,19
3	4	4	912,0	9,95
4	7	4	1602,3	18,6

Таблица

Концентрация Zn-содержащего комплекса (N), образовавшегося на мишени, определялась по формуле [4]

$$N = 0,975 \cdot \frac{10^{19}}{T} \cdot P \cdot \frac{\sum V_C}{\sum V_{H_2O_2}},$$

где N - концентрация (част/см³) Zn-содержащего летучего комплекса; T - температура мишени; P - давление в зоне реактора; $\sum V_{H_2O_2}$ - количество (моль) H₂O₂ разложившееся за час; $\sum V_C$ - общее количество (моль) осажденного ZnO-содержащего конденсата за час.

Результаты исследований показали, что концентрация Zn-содержащего летучего комплекса в газовой фазе увеличивается с увеличением времени (t) предварительного облучения ультрафиолетом (без облучения - N=1,05·10¹¹ част/см³; t₀=2ч, N=5,19·10¹¹ част/см³; t₀=4ч, N=9,95·10¹¹ част/см³; t₀=7ч, N=18,6·10¹¹ част/см³).

Из экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:
- по-видимому, облучение поверхности мишени ультрафиолетом приводит к возбуждению локальных центров [5-7], которые служат эффективными центрами адсорбции паров H₂O₂;
- активация поверхностных центров интенсифицирует как разложение H₂O₂, так и эмиссию тяжелых частиц с поверхности (атомов, ионов, кластеров) [8].

Литература

1. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.А. Новый способ осаждения кристаллических соединений на твердых поверхностях // Кинетика и катализ.- 1992. -Т. 33, N69.
2. Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ.- 1979. -N20. -С. 946.
3. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Доклады АН СССР, 1977. -N236. -С. 148.
4. Азатян В.В., Григорян Ф.А., Филиппов С.Б. Изучение гетерогенной рекомбинации атомов водорода и кислорода методом ЭПР. -1972. -Т.13, N6. -С. 1389-1390.
5. Лисаченко А.А., Вилесов Ф.И. Влияние УФ-облучения на адсорбционные и каталитические свойства окиси магния //Кинетика и катализ, 1972. -Т. 13, N3.
6. Linsford I.N., Iane P. // J.Chem.Phys.-1966.- 44.-1487.
7. Huan Liu, Lin Feng, Jin Zhai, Lei Jiang, and Daoben Zhu // Reversible wettability of a Chemical Vapor Deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity Langmuir .-2003.- 19.-1249.
8. Гранкин В.П., Стыров В.В., Тюрин Ю.П. Хемозмиссия положительных ионов при взаимодействии молекулярных и атомарных пучков с окислами //Кинетика и катализ, 1982. -Т.23,N6.

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

К. Налбандян

Введение

Бурное развитие волоконооптической связи требует создания новых материалов и прогрессивных технологических процессов. Преимуществом неорганических стекол, как материалов световодов, является возможность варьирования свойств путем изменения состава. Для реализации волноводного эффекта стекло волновода должно быть более плотным, чем окружающая среда, так как передаваемое излучение оптического диапазона основывается на явления полного внутреннего отражения. В стеклянных волокнах, получивших название "фокусирующие оптические волокна", распространение света по волокну имеет волнообразный характер, обусловленный тем, что показатель преломления стекла непрерывно уменьшается от центра жилы к периферии [1]. Слои стекол с распределенным по глубине показателем преломления создаются путем химического или физическо-механического воздействия. Для обеспечения высокой прозрачности стекол, снижения поглощения световой энергии их варят из "ХЧ" и "ОСЧ" материалов.

Суммарное содержание примесей красящих компонентов, таких как Fe, Cu, Ni, должно быть меньше 10⁻⁴ мас.%, что позволяет снизить показатель поглощения до 10⁻⁵ см⁻¹ [2].

В данной работе приведены исследования некоторых свойств стекол как основы для получения волокон методом высокотемпературного ионного обмена.

Методика эксперимента

Стекла варили в лабораторной электрической печи в платиновом тигле при температуре 1200 ± 10⁰С. Стекломассу отливали в графитовую форму, предварительно подогретую до температуры отжига. Отжиг стекол проводили в интервале 450...500⁰С в зависимости от состава. Измерение плотности проводили методом гидростатического взвешивания образцов в дистиллированной воде. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКАР) измеряли на dilatометре ДКВ-4 (α = ± 3·10⁻⁷, 1/К⁻¹, Δtg = ± 2 К). Показатель преломления стекол измеряли иммерсионным методом на поляризационном микроскопе "Polam" (Δn = ± 3·10⁻³).

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены составы синтезированных и изученных стекол. Как видно из таблицы, при постоянном содержании оксидов стеклообразователей произведена эквимолекулярная замена Na₂O на NaF. Частичная замена в оксидных системах кислорода на фтор, который отличается низкой поляризуемостью и высокой электроотрицательностью, позволяет получать стекла с особым ходом изменения свойств.

Таблица

Компоненты	Состав стекла, моль %				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	40	40	40	40	40
B ₂ O ₃	20	20	20	20	20
ZrO ₂	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Al ₂ O ₃	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Na ₂ O	30	25	20	15	10
NaF	0	5	10	15	20

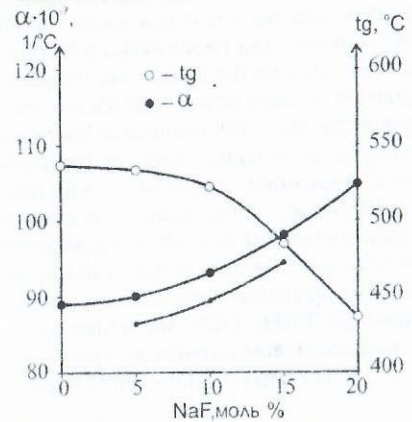


Рис. 1. Изменение ТКЛР и tg исходных и обработанных стекол от состава

На рис. 1 приведены значения ТКЛР и tg исходных и обработанных стекол в литийсодержащем расплаве. Как видно из приведенных зависимостей, введение NaF взамен Na₂O приводит, в целом, к увеличению коэффициента расширения стекол и снижению их температуры стеклования. Некоторое замедленное увеличение ТКЛР при первых добавках фторида связано, по-видимому, координационными переходами BO₃→BO₄ и AlO₆→AlO₄ в структуре стекла. Дальнейшее увеличение NaF (более 10 моль %) уменьшает процесс трехмерного структурирования стеклообразного каркаса за счет увеличения концевых связей фтора, что сопровождается резким снижением tg и увеличением ТКЛР. Стекла, прошедшие высокотемпературную обработку при температуре выше стеклования (вязкость стекол ≈ 10¹²-10^{12,5} Па·с), имеют более низкое значение ТКЛР (7÷9 · 10⁻⁷, 1/K¹), что связано с заменой Na⁺ стекла катионами лития из расплава. При такой замене происходит образование поверхностного слоя стекла с меньшим коэффициентом термического расширения. Следует отметить, что метод высокотемпературного ионного обмена позволяет удваивать прочность натриевосиликатных стекол [3]. Поскольку поверхностный

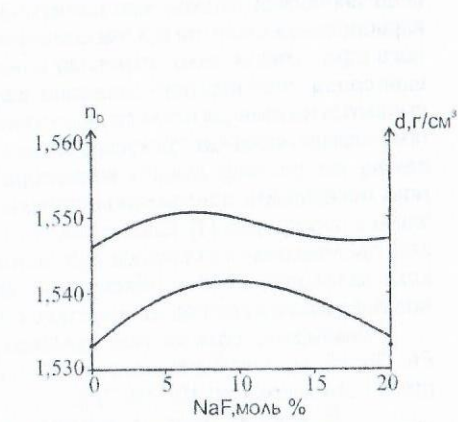
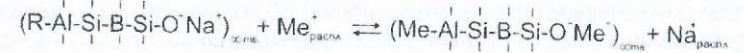


Рис. 2. Зависимость плотности (d) и показателя преломления (n) от состава

слой представляет собой, по существу, литиевосиликатное стекло, то повышаются химическая стойкость и микротвердость.

Получение волноводных структур в алюмоборосиликатном стекле методом ионообменной диффузии из солевых расплавов происходит по общей схеме:



где Me⁺ - ион-диффузант, способный обмениваться с ионами Na⁺ стекла, (R-Al-Si-B-Si-O⁻Na⁺) - структурная единица щелочноалюмоборосиликатного стекла; R - катионы-модификаторы, входящие в состав стекла.

Сложный характер зависимости плотности и показателя преломления от содержания NaF определяется, в основном, соотношением боратных и алюминатных структурных групп, где центральные катионы могут находиться в двух координационных состояниях. Увеличение плотности стекол до 10 мол. % NaF связано как с координационными переходами бора и алюминия, так и образованием мостиков между отдельными ковалентными фрагментами (SiO₄, BO₄, AlO₄), обеспечивающими дополнительную полимеризацию структуры стекла: Плотная упаковка структурных единиц и "встраивание" модифицирующих щелочных катионов в микропустоты структуры стекла приводит к увеличению плотности и показателя преломления стекол. Дальнейшее введение фторида приводит к деполимеризации структурной сетки стекла, в результате которой уменьшается плотность и показатель преломления стекол. Уменьшение показателя преломления связано также с увеличением содержания слабополяризуемого иона фтора в составе стекол. Предварительные испытания показали, что при сравнительно невысоких температурах (550 ± 10⁰С) возможно получить увеличение показателя преломления (Δn~0,008) приповерхностного слоя за 12 час обработки в солевой ванне.

Выводы

Установлено, что при замене Na₂O на NaF в алюмоборосиликатном стекле экстремальный ход зависимостей от состава связан с координационными переходами в боратных и алюминатных группировках.

Показана возможность создания перепада показателя преломления во фторсодержащем алюмоборосиликатном стекле ионообменной обработкой.

Литература

- Петровский Г.Т., Агафонова К.А. Волноводные структуры на основе стеклообразных материалов для задач интегральной оптики // Физ и хим стекла. -1980.- Т. 6, N1.-С. 3.
- Краева В.П. К проблеме получения термообработкой градиентных заготовок средних размеров из оптических стекол //Оптический журнал.- 1997. -Т.64.
- Современные методы упрочнения стекла. -М., 1971.-С. 37.

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$

А. Гаспарян

Как было показано в работах последних лет [1], сочетание боратных систем с некоторыми фторидными солями образует стекла с интересными физико-химическими свойствами, которые могут найти широкое применение в различных отраслях техники. С этой точки зрения большой интерес представляет система $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$, образующая легкоплавкий расплав с довольно большой концентрацией растворенного фторида.

Стекла варилась в платиновом тигле из чистых химикатов при температурах 1050-1200°C в электрической печи. Расплав разливался на железную плиту и затем отжигался в муфельной печи. На рис.1 приведена область

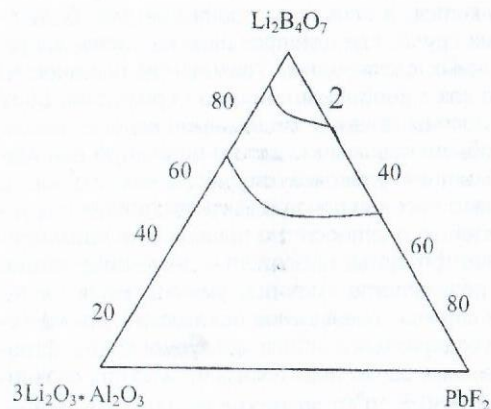


Рис.1. Область стеклообразования

стеклообразования в исследуемой системе. Как видно из рисунка, эту область занимает узкая полоса вблизи вершины $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. На стороне $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{PbF}_2$ образование прозрачных стекол начинается примерно с 25 до 45 моль% PbF_2 , а выше этого предела - примерно до 60 моль % PbF_2 образуются глухие стекла. Плотность определяется взвешиванием стекол в дистиллированной воде. При этом наблюдается решающее влияние на плотность стекол с содержанием PbF_2 . Так, если в стеклах системы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ с повышением содержания $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ с 10 до 20 моль% плотность изменяется незначительно (от 2,29 до 2,28 г/см³), то в стекле $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-70$ моль%, $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-15\%$ и PbF_2-15 моль% она составляет 2,54 г/см³, а в системе $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-PbF}_2$ изменение PbF_2 от 30 до 45 моль% меняет плотность от 3,16 до 3,82 г/см³ (рис.2).

Вязкость стекол определяется в области температур отжига по методу вдавливания индентора. Зависимость вязкости некоторых стекол от обратного значения температуры ($\lg \eta - 1/T$) составляются в виде прямых, что характерно для температурной зависимости стекол в области температур отжига. Для исследованных стекол характерно большое значение энергии активации, которое составляет примерно 500 кДж. В таблице приведены значения энергии активации некоторых стекол в области температур отжига, а также энтропии активации вязкого течения.

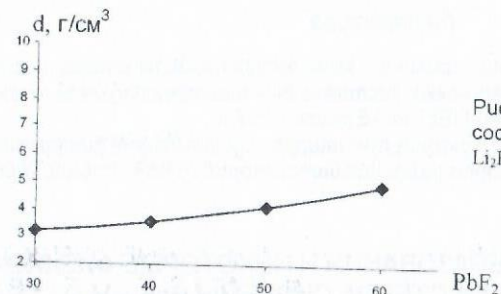


Рис.2. Зависимость плотности от состава стекол системы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{PbF}_2$

Энтропия активации вязкого течения рассчитывалась по уравнению

$$S_\eta = \frac{E'_\eta - E''_\eta}{T' - T''}$$

где E'_η и E''_η - энергии активации вязкости, соответственно, при вязкости η' и η'' , Па с; T' и T'' - температуры, соответствующие этим вязкостям.

Энергия активации вязкости (кДж/моль) и энтропии (Дж/мольК⁻¹) различных по составу стекол

Состав стекла(моль%)	Энергия активации вязкости, кДж/моль	Энтропия активации вязкости, Дж/мольК ⁻¹	Литература
$\text{CdB}_2\text{O}_4 - 70$; $\text{LiF} - 30$	261.0	720	[1]
$\text{Na}_2\text{O} - 10$; $\text{GeO}_2 - 90$	210.0	610	[2]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 70$; $\text{PbF}_2 - 30$	190.0	437	

Как видно из приведенных данных, энергия активации и энтропия вязкости исследованных стекол имеют одинаковый порядок с щелочно-германатным и кадмийборатным (с добавлением фторида лития) стеклами.

По Немилу [2], величина энтропии активации может служить показателем увязанности каркаса стекла. В частности, величина 437 Дж/моль показывает, что исследованные стекла имеют структуру с тригонально увязанными вершинами. С увеличением PbF_2 энтропия активации вязкости имеет тенденцию увеличения, что указывает на переход стекла к цепной структуре.

Величина температурного коэффициента линейного расширения исследованных стекол (α) составляет порядка $\approx 100 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Наблюдается тенденция его увеличения с ростом концентрации PbF_2 .

Глушение стекла значительно влияет на температуру размягчения (T_g), определенную по кривым расширения ($\alpha - T$). Например, у прозрачного стекла $T_g = 360^\circ\text{C}$ происходит ее увеличение до 404°C , связанное с увеличением PbF_2 на 10%.

PbF_2 оказывает наиболее сильное влияние на плотность исследованных стекол, которая в среднем составляет 0,06 г/см³.

Литература

1. Акопян А. Д. Исследование физико-химических свойств стекол системы и разработка на их основе новых составов для электровакуумной техники: Кандидатская диссертация /ЕрПИ. -Ереван.- 1973.
2. Մխիթարյան Գ. Զ. Յրջած և հազվագյուտ տարրեր պարունակող ֆտորըրիտաշին ապակիների ուսումնասիրությունը: Ատենախոսությունը /ՀԳԻԵՀ.- Երևան, 2000:

ОБЛАСТЬ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $BaF_2 - V_2O_5 - B_2O_3$

М. Петросян

Ванадатные стекла представляют определенный интерес благодаря их особым электрическим свойствам, которые связаны с образованием делокализованных электронных состояний в структуре стекла [1]. Ванадатные стекла обычно синтезируются на основе типичных стеклообразующих оксидов P_2O_5 , GeO_2 , B_2O_3 с оксидами модификаторами. Для исключения или подавления роли ионной проводимости эти стекла синтезируются без щелочных оксидов.

В настоящей работе приводятся результаты исследований области стеклообразования и некоторых физико-химических свойств стекол системы $BaF_2 - V_2O_5 - B_2O_3$. Система интересна тем, что в стеклах наряду с электронной проводимостью в области, богатой фтором, частично может проявляться и анионная проводимость по фтору.

Синтез стекол производился на основе "ХЧ" реактивов BaF_2 , V_2O_5 , H_3BO_3 , в корундовых тиглях в электрической печи при температурах, не превышающих $1200^\circ C$. Варка производилась из расчета 25 г расплава стекломассы, который отливался на металлическую плиту. Образцы стекол помещались в нагретую муфельную печь для отжига. Методика определения электрических свойств, плотности и дериватографических исследований стекол описана в работе [2]. На рис. 1 приведена область стеклообразования

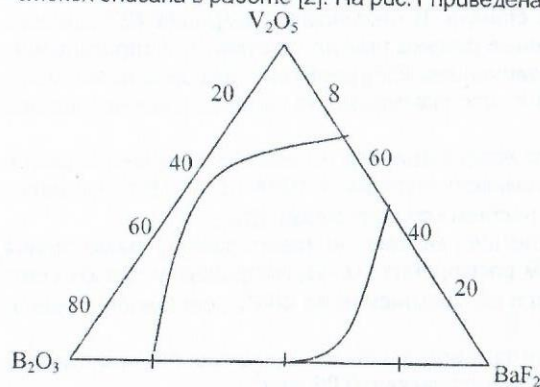


Рис. 1. Область стеклообразования

в системе $BaF_2 - V_2O_5 - B_2O_3$ на основе наших исследований. Как видно из рисунка, в этой системе имеется довольно большая область стеклообразования охватывающая составы, где $V_2O_5 > 50$ мол%. В бинарной системе $BaF_2 - V_2O_5$ стекла образуются в интервале концентраций 32-54 мол% BaF_2 . В бинарной системе $V_2O_5 - B_2O_3$ стекла не образуются, что согласуется с литературными данными [3].

В этой системе, по данным работы [4], имеет место образование субсолидной ликвиции, что свидетельствует о несовместимости боратных и ванадатных структурных группировок. Область стеклообразования в двухкомпонентной системе $BaF_2 - B_2O_3$ имеет место при содержании BaF_2 27...52 мол.%. Для исследования влияния фторида на физико-химические свойства нами была синтезирована серия стекол, в которых концентрация V_2O_5 оставалась постоянной – 50 мол.%, а B_2O_3 и BaF_2 соответственно менялись от 10 до 40 мол.%.
На рис. 2 приведены данные по электропроводности трех из отмеченных выше стекол в виде зависимости $\lg \rho - 1/T$.

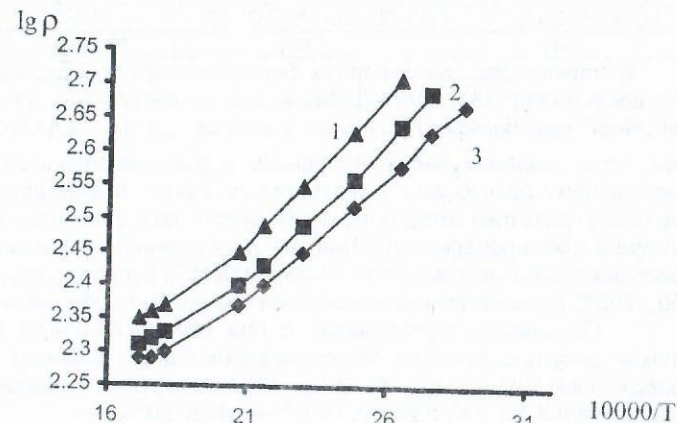


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления стекол от температуры:

1. $V_2O_5 : B_2O_3 = 5:3$, 2. $V_2O_5 : B_2O_3 = 5:2$, 3. $V_2O_5 : B_2O_3 = 5:1$

Известно, что эта зависимость для стекол выражается прямой линией. Для наших стекол эта зависимость сохраняет прямолинейность лишь при низких температурах. Начиная от температур $180...220^\circ C$ кривые отклоняются от прямолинейности с уменьшением температурного коэффициента $\lg \rho$. Это свидетельствует о том, что энергия активации электропроводности с повышением температуры снижается. Показанная на рис. 2 зависимость $\lg \rho - 1/T$ в прямолинейной части характеризуется низким значением энергии активации порядка 0,08 эВ (7,7 кДж/моль). Для сравнения в таблице приведены значения энергии активации различных по составу стекол, в том числе и для стеклообразного фторида бериллия, в котором электрическая проводимость осуществляется ионами фтора. Как видно из таблицы, в стеклах, где проводимость обусловлена щелочными ионами, энергия активации составляет 60...110 кДж/моль.

Таблица
Значения энергии активации электропроводности различных по составу стекол

Стекла системы	Соств. мол.%	Энергия активации E_{χ} , кДж/моль	Литерат.
$Li_2O-MO-SiO_2$	$Li_2O-15 \div 23; MO-0 \div 15$	60-100	[5]
$Na_2O-MO-SiO_2$	$Na_2O-15; MO-0 \div 15$	70-100	[5]
$K_2O-MO-SiO_2$	$K_2O-15; MO-0 \div 30$	85-110	[5]
Na_2O-SiO_2	$Na_2O-20; SiO_2-80$	70	[5]
$K_2O-CaO-SiO_2$	$K_2O-12; CaO-18; SiO_2-70$	113	[6]
$Li_2O-ZnO-B_2O_3$	$Li_2O-12; ZnO-18; B_2O_3-70$	107	[6]
BeF_2	BeF_2	134-209	[5]

В стеклообразном фториде бериллия энергия активации проводимости составляет 134...209 кДж/моль, а в случае стекол на основе систем BeF_2+MeF еще больше [8]. Низкие значения E_{χ} (7,7 кДж/моль) говорят о том, что механизм электропереноса в рассматриваемых стеклах осуществляется поляронами и, по-видимому, связан с деформацией ванадатной части решетки стекла (не исключается возможность и участие ионов фтора в электропереносе). Тангенс угла диэлектрических потерь исследованных стекол при частотах 100...10000 Гц в температурном интервале 250...300°C показывает скачкообразное увеличение с образованием максимума.

Плотность и связанный с ним молярный объем исследованных стекол заметно зависят от содержания BeF_2 . Например, для стекла с содержанием V_2O_5-50 мол.%, B_2O_3-10 мол.%, BeF_2-40 мол.% плотность составляет 3.77 г/см³, а молярный объем 44,52 см³/моль.

Выводы. Введение фторида бария в бинарную систему $B_2O_3 - V_2O_5$ способствует расширению области стеклообразования и уменьшению энергии активации электропроводности стекол.

Литература

- Copley G.S. New Development in Glasses. Material Science und Engineering.- 1981.-V.8.
- Геворгян М.М. Структурные особенности и физико-химические свойства стеклообразных материалов в щелочно-галогенсодержащих цинкалюмоборатных системах: Кандидатская диссертация / Институт химической физики ИАН РА.- 1999.
- Мазурин О.В. и др. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов.- Л.: Наука, 1979.-Т. III, ч.2.-С.192.
- Мальцев В.Т., Чобанян Р.М., В.Л.Волков. ЖХХ, 1974.-19, N6.-С.1617-1620.
- Евстропьев К.К. Стеклообразное состояние.- Ереван: Изв. АН АрмССР, 1970.- Т.V.-Вып. I.-С.46-51.
- Ерзнкян Е.А. Влияние окислов двухвалентных металлов на электропроводность расплавленных щелочно-силикатных и щелочно-боратных стекол: Кандидатская диссертация / ЕрПИ.-Ереван, 1970.

ԱՋՈՏԻ ԵՐԿՕՔՍԻՊԻ ԱՂԱՌՐԵՑԻԱՆ ԱՄԱՍԻԱՅԻ ԹԹՎՈՎ ՄՇԱԿԱԾ ՄՈՐՊԵՆԻՏԻ ՎՐԱ Լ. Ալիխանյան

Արդյունաբերության տարբեր ոլորտներում արտանետվող գազերից ազոտի օքսիդների կլանումով զբաղվում են վաղուց: Հայաստանում այդ պրոբլեմը դարձել է արդիական է կապված Վանաձորի քիմիական կոմբինատի վերագործարկման հետ: Այդ հարցի հետ կապված գրականություն(1) մանրամասն լուսարանված է միայն ազոտի օքսիդների կլանման «թաց» եղանակը: Այս դեպքում կլանումը լրիվ չի կատարվում, քանի որ արտորբցիայի ժամանակ տեղի ունեցող



ռեակցիայի շնորհիվ ազոտի օքսիդի մեկ երրորդը անխուսափելիորեն անջատվում է NO -ի ձևով, անկախ արտորբցիայի ցիկլերի քվից: Այդ պատճառով արտանետվող միտրոզային գազերի կլանումը կրակաթով կամ ծծմբական թթվով չի ապահովում արտանետվող գազերում ազոտի օքսիդների պարունակության սանիտարական նորման՝ 0, 05%:

Կապիտալ ներդրումները «թաց» եղանակի դեպքում մեծ են, իսկ տեխնոլոգիական սխեմաները՝ բարդ և որոշ դեպքերում դժվար իրականացնելի: Օրինակ Վանաձորի քիմիական կոմբինատում այդ պրոբլեմը լուծված չէ:

«Թաց» եղանակի նշված թերությունները մղում են միտրոզային գազերից ազոտի օքսիդների կլանում կատարել ոչ թե ջրով, կամ ջրային լուծույթներով, այլ պինդ ադսորբենտներով:

- Մաքրման ռացիոնալ մեթոդը պետք է բավարարի հետևյալ պահանջներին՝
- մաքրման եղանակը չպետք է զգալի մեծացնի հիմնական վերջանյութերի ինքնարժեքը,
 - հեռացող գազերի մաքրման համար անհրաժեշտ նյութերը չպետք է լինեն քանակ և դեֆիցիտ,
 - ստացված վերջանյութերը պետք է լինեն կիրառության համար պիտանի,
 - գազերի մաքրման սարքերը պետք է հեշտությամբ ավտոմատացվեն,
 - մեթոդը չպետք է պահանջի արտադրական սարքերի մեծ ռեկոնստրուկցիա,
 - սարքից արտանետվող գազերը պետք է պարունակեն մինիմալ քանակով ազոտի օքսիդներ ($c < 0.05\%$):

Այս բոլոր պայմաններին բավարարում են բնական ցեոլիթները՝ որոշ մոդիֆիկացումից հետո: Մոդիֆիկացված բնական ցեոլիթներն ունեն ավելի մեծ ակտիվություն ազոտի օքսիդները կլանելու համար քան NaX սինթետիկ ցեոլիթը (3):

Արտանետվող գազերից ազոտի օքսիդների կլանման համար հաջողությամբ օգտագործում են կլինոպտիլոլիտ պարունակող տուֆեր (Չեզվի) [4]: Ուսումնասիրվել է ազոտի օքսիդների ադսորբցիան H -մորդենիտի վրա [5,6]:

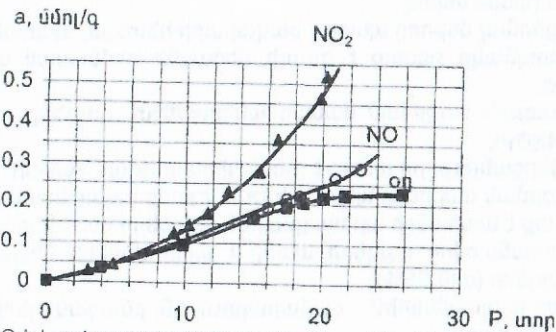
Այս աշխատանքում ուսումնասիրվել է ազոտի երկօքսիդի ադսորբցիան Ամասիայի H -մորդենիտի վրա:

Ամասիայի բնական ցեոլիթը մշակվել է HCl -ով (0.5 M): Փորձից առաջ ցեոլիթը ենթարկվել է ջերմավակուումային մշակման $t = 450^\circ C$ և $P = 10^{-3}$ մմ Hg պայմաններում 4 ժամ: Ազոտի երկօքսիդի աղսորդի չափվել է ծավալա-վակուումային սարքի միջոցով: Աղ. 1-ում բերված են NO_2 -ի աղսորդի տվյալները H -մորդենիտի վրա:

Աղյուսակ 1
 NO_2 -ի հավասարակշռային աղսորդի Ամասիայի H -մորդենիտի վրա ($t = 21^\circ C$)

N	P, մմ Hg	a, մմոլ/գ	lg ab	$T^2 \lg^2 \left(\frac{\tau^2 P_s}{P} \right) \times 10^4$
1	20.5	0.53	1.43	21.26
2	11.6	0.175	2.11	28.87
3	13.5	0.28	0.91	26.48
4	1.26	0.145	2.19	30.21
5	8.6	0.125	2.24	32.74
6	4.8	0.045	2.70	41.8
7	13.1	0.23	1.99	26.88
8	3.0	0.03	2.88	26.88
9	16.3	0.44	1.84	24.06

Աղ. 1-ում բերված է NO_2 -ի աղսորդի իզոթերմները սենյակային պայմաններում ($t = 21^\circ C$)



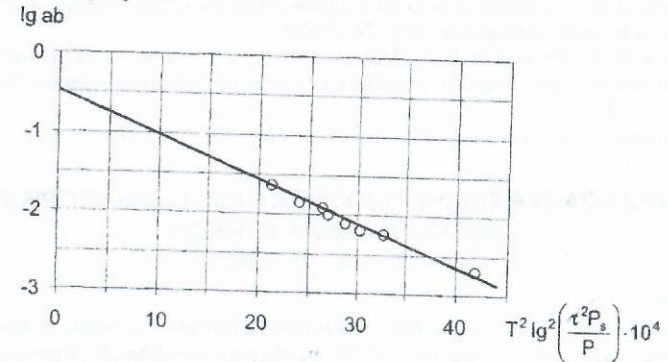
Աղ. 1. NO_2 -ի, NO -ի և O_2 -ի աղսորդի իզոթերմները սենյակային պայմաններում, $t = 21^\circ C$

Աղսորդի տվյալները ուսումնասիրելու նպատակով կիրառել ենք Դուբինին-Ռադուշկևիչի հավասարումը [7].

$$\lg ab = \lg W_0 - 0.434 \frac{\beta}{\beta^2} \left(T \lg \left(\frac{\tau^2 P_s}{P} \right) \right)^2 \quad (1)$$

որտեղ W_0 -ն աղսորդի տարածության սահմանային ծավալն է, ($սմ^3/գ$)

a - G աղսորդի, ($մմոլ/գ$), b - G վաղ-Դեր-Վալսի գործակիցը NO_2 -ի համար, β - G նմանության (աֆինության) գործակիցը, P_s - G NO_2 -ի հագեցած գոլորշիների ճնշումը, ($մմոլ/գ$), T - u բացարձակ ջերմաստիճանը, ($T < T_{կր}$): Աղ. 2-ում բերված է NO_2 -ի աղսորդի իզոթերմը Դուբինին-Ռադուշկևիչի կորդինատներով:



Աղ. 2 NO_2 -ի աղսորդի իզոթերմը H -մորդենիտի վրա Դուբինին-Ռադուշկևիչի կորդինատներով

Աղ. 2-ում բերված են HCl -ով մշակված Ամասիայի մորդենիտի չափված բնութագրերը:

Աղյուսակ 2

Աղսորդատ	$W_0, սմ^3 / գր$	$B * 10^{-6}, ատ. ^{-2}$	$E, կՋ/մոլ$
NO_2	0.36	12.21	5.425

Ազոտի երկօքսիդի աղսորդի 20 տոր ճնշման տակ 3-4 անգամ մեծ է, քան O_2 -ի աղսորդի: Հետևաբար ազոտի օքսիդը կարելի է բաժանել O_2 -ից: Աղսորդի իզոթերմը ունի S -ա նման տեսք, որը պայմանավորված է նրանով, որ NO_2 -ի բևեռային մոլեկուլները հեշտությամբ կոնդենսանում են ցեոլիթի խոռչներում և աղսորդատի մոլեկուլների փոխազդեցությունը աղսորդի հետ շատ անգամ փոքր է աղսորդատ-աղսորդատ փոխազդեցությունից:

Ազոտի երկօքսիդի շարժունակությունը ցեոլիթների խոռչներում խիստ սահմանափակ է:

Այսպիսով, H -մորդենիտի բարձր աղսորդի տարողությունը, ջերմակայունությունը ($650 - 700^\circ C$), թթվակայունությունը հնարավորություն է տալիս Ամասիայի H -մորդենիտը կիրառել ազոտի երկօքսիդի կլանման նպատակով:

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Мир, 1976.
2. Смола В.И., Кельцев Н.В. Защита атмосферы от двуоксида серы // Металлургия, 1976. - N 6. - С.37.
3. Гончаренко В.К., Боев И.Я., Куркин В.П. Промышленная и санитарная очистка газов // Металлургия. - 1976. - N 6. - С.29.
4. Кардзохия Н.М. и др. // Изв. АН СССР, 1978. - С.326.
5. Моисеев М.М. Адсорбционно-каталитическая очистка отходящих газов от оксидов азота: Автореферат. - М., 1999.
6. Моисеев М.М., Ефремов В.А., Моисеев В.Д., Голосман Е.З./ Адсорбционно-каталитическая очистка отходящих газов от оксидов азота// Хим. пром. 1988. - С.31.
7. Синтетические цеолиты //Изв. АН СССР, М. - 1962. - С.17.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВИНЦОВОБОРАТНЫХ ЦИНКФТОРИДНЫХ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ

М. Оганесян, Н. Князян

Введение

Стеклокомпозиции на основе свинцовоборатных стекол с керамическими наполнителями с низким ТКЛР являются наиболее распространенными припоями для низкотемпературного герметичного спаивания различных электронных устройств.

Известная диаграмма состояния системы $PbO-B_2O_3$ была изучена Геллером и Бантигом [1]. Состав низкотемпературной эвтектической области с высоким содержанием оксида свинца (83-91 мас.% PbO или 61-76 мол.% PbO) имеет температуру плавления с минимумом при 493...497°C. В предэвтектической области находятся поля кристаллизации двух инконгруентно плавящихся соединений $5PbO \cdot 2B_2O_3$ и $2PbO \cdot B_2O_3$.

В послеевтектической области находится поле кристаллизации $4PbO \cdot B_2O_3$, которое плавится конгруентно [1]. Основные составы практических стекол были разработаны на основе легкоплавких эвтектических составов, в которые были введены небольшие количества оксидов модификаторов (ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 и др.) [2]. Несмотря на токсичность, свинцовоборатные стекла имеют превосходные технологические и технические характеристики.

Также известно, что введение фторидов, например PbF_2 , уменьшает реологические свойства различных стекол делая их более легкоплавкими. Однако PbF_2 увеличивает ТКЛР синтезированных стекол [3,4]. До настоящего времени практически не исследовано влияние ZnF_2 на физические и химические свойства различных стекол свинцовоборатной основы.

В данной работе исследовано влияние ZnF_2 на стеклообразование и на свойства стекол на основе свинцовоборатной эвтектики (СБЭ). Состав $65PbO \cdot 35B_2O_3$ (мол.%) был выбран исходным для изучения псевдобинарной системы СБЭ - ZnF_2 .

Методика эксперимента

Шихта в количестве 40...50г, приготовленная из "хч" реактивов Pb_3O_4 , H_3BO_3 и $ZnF_2 \cdot 4H_2O$, варилась в платиновом тигле при температурах от 800 до 1000°C в электрической печи выдержкой расплава от 15 до 30 мин.

Стеклообразование определялось визуально отливкой расплава на холодную металлическую плиту или грануляцией в воду. Образцы стекол, получаемые в виде штабиков и дисков, отжигались в муфеле при температурах стеклования стекол 280...300°C. Измерения ДТА стекол проводились на дериватографе марки "Q-1000". Измерения ТКЛР образцов проводились на вертикальном кварцевом dilatометре "ДКВ-4А", отградуированном эталоном сапфира. Образцы в виде таблеток и палочек, отпрессованных из стеклопорошка, кристаллизовывались в течение 6 час при температурах максимумов экзоэффектов, проявленных на кривых ДТА. Рентгеновские исследования закристаллизованных образцов проводились на дифрактометре "ДРОН-3". Исследования растекаемости отпрессованных таблеток ($d=7$ мм, $h=10$ мм) проводились термообработкой в электрических муфелях при разных температурах в течение 15 мин.

Результаты и их обсуждения

Область стеклообразования в изучаемой системе СБЭ - ZnF_2 изменяется от исходного состава СБЭ (0 мол.%) до (40 мол.%) ZnF_2 . Исходная СБЭ образует стабильное некристаллизующееся стекло.

Введение ZnF_2 до 10 мол.% понижает температуру плавления исходного СБЭ стекла от 530°C на 65°C образуя первую низкотемпературную эвтектику при 465°C. Вторая эвтектика с температурой плавления 545°C, наблюдается на кривой ликвидуса при 25 мол.% ZnF_2 . Максимум с температурой плавления 565°C наблюдается в интервале 20...22,5 мол.% ZnF_2 (рис.1).

Наблюдаемая S - образная форма кривой ликвидуса при содержании ZnF_2 от 25 до 35 мол.% свидетельствует о микронеоднородном строении стекол, что проявляется ярко выраженной опалесценцией [5].

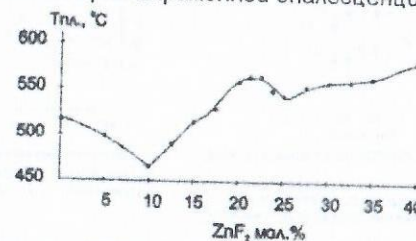


Рис.1. Кривая плавления системы СБЭ-ZnF₂.

На кривых ДТА порошков стекол наблюдаются сильный экзотермический эффект, который соответствует кристаллизации основной фазы, более слабые два экзотермических эффекта и три эндотермических эффекта, соответствующие плавлению кристаллических фаз. По данным РФА, основным продуктом кристаллизации стекол выдержкой при 390°C, 6ч является неидентифицированное соединение с параметрами: $d(\text{Å})/(4.33/50, 3.02/100,$

2.49/30), менее сильно на дифрактограммах проявляются характерные линии α - и β - формы PbF_2 , α - $Pb_2V_2O_5$, $Pb_5V_8O_{17}$ и β - $Pb_2V_2O_5$ [6].

При содержании ZnF_2 35-40 мол.% количество β - PbF_2 в составе продуктов кристаллизации стекол становится практически равным количеству неизвестной фазы. Выявлено, что при прекращении стеклообразования при содержании ZnF_2 40 мол.% в гранулах стекол обнаружено β - PbF_2 .

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы о структуре изучаемых стекол. Структура исходных стекол (0...10 мол.% ZnF_2) обусловлена оксисвинцовоборатными структурными группировками. В послезвтектической области составов (более 10 мол.% ZnF_2) в стеклах происходят структурные перестройки от свинцовоборатных к цинкборатным (цинкооксифторборатным) структурным единицам (появление неизвестной фазы в продуктах кристаллизации стекол). Не исключается также возможность вхождения свинцовофторидных и свинцовооксифторидных структурных единиц (PbF_4 , $Pb(O,F)_4$) в пространственную сетку стекла, о чем свидетельствует присутствие β - PbF_2 в продуктах кристаллизации стекол. Увеличение оксифторидных структурных групп с увеличением в составе ZnF_2 , по-видимому, является причиной образования микронеоднородного строения стекол с выраженной опалесценцией. Дальнейшее введение ZnF_2 (более 35 мол.%) приводит к прекращению стеклообразования.

О микроликвационной структуре этих стекол свидетельствуют также две характерные температуры стеклования (T_g), наблюдаемые на кривых ДТА. При увеличении содержания ZnF_2 в стеклах наблюдается уменьшение (T_g) первой фазы и увеличение температуры размягчения (T_f) второй фазы (рис.2, кривые 4,5).

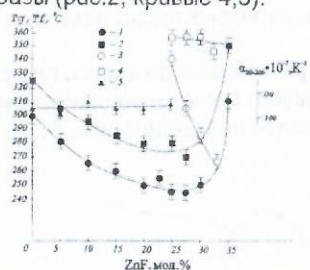


Рис.2 Изменение T_g , T_f и ТКЛР стекол системы CsF_3-ZnF_2 .
 $T_g(1)$ и $T_f(2)$ первой фазы (0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35 мол.% ZnF_2)
 $T_g(3)$ и $T_f(4)$ второй фазы (25; 27.5; 30; 32.5 мол.% ZnF_2)
 5-изменение ТКЛР(0; 5; 10; 15; 20; 25 мол.% ZnF_2)

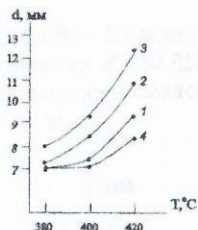


Рис.3 Кривые растекаемости (d мм) стекол системы CsF_3-ZnF_2 .
 1 - 0 мол.% ZnF_2 , 3 - 10 мол.% ZnF_2 ,
 2 - 5 мол.% ZnF_2 , 4 - 15 мол.% ZnF_2 ,
 5 - 20 мол.% ZnF_2

Как видно из рис.2, введение фторида практически не меняет значение ТКЛР, а снижение (T_g) и (T_f) составляет 50...60 $^{\circ}C$, что весьма важно при разработке легкоплавких композиционных материалов. При увеличении растекаемости стекол выявлено, что наиболее перспективным для практических целей является слабокристаллизующееся стекло, на основе звтектического состава содержащего 10 мол.% ZnF_2 (рис.3, кр.3).

С целью разработки композиционных легкоплавких припоечных материалов с низкими значениями ТКЛР и низкой температурой растекания исследовано влияние титаната свинца $PbTiO_3$ (ТС), как керамического наполнителя с низким ТКЛР, на уменьшение ТКЛР и растекаемость. Выявлено, что на снижение коэффициента расширения влияет не только количество $PbTiO_3$, но и его гранулометрический состав. Введение 40 мас.% ТС с размером частиц 4.65 мкм уменьшает ТКЛР исходного стекла на 30 единиц, а при введении 30 мас.% ТС с размером частиц 26 мкм уменьшение ТКЛР составляет 65 единиц, что практически в два раза больше, чем в предыдущем случае.

Заключение

Исследовано влияние ZnF_2 на стеклообразование и свойства (T_g , T_f , ТКЛР, растекаемость) цинкофторидных свинцовоборатных стекол в псевдобинарной системе $CsF_3 - ZnF_2$. Построена диаграмма плавления изученной системы в интервале 0...40 мол.% ZnF_2 . Высказаны предположения об изменении структуры стекол и формировании свинцовофторидных и свинцовооксифторидных структурных единиц (PbF_4 , $Pb(O,F)_4$) при высоком содержании ZnF_2 (22,5...40 мол.%). Выявлено, что несовместимость боратных и оксифторидных структурных единиц ведет к появлению фазового разделения в стекле. Показано положительное влияние ZnF_2 для разработки новых практических стеклокомпозиций: незначительное увеличение ТКЛР стекол с одновременным повышением легкоплавкости.

Литература

1. Geiler R.F. & Bunting E. J. Res. Nat. Bur. Stand. - 1937. - 18 (5). - 585-593.
2. Рабинович Е.М. Неорганические материалы. - 1971. - 4. - С.545-559.
3. Арутюнян Н.М., Халиев В.Д., Оганесян Р.М. Физ. и хим. стекла. - 1986. - 12, 5. - С.579-582.
4. Григорян С.А. Легкоплавкие технические стекла на основе: Автореф.... канд. дис. Л.Т.И. им Ленсовета. - Л., 1988. - С.20.
5. Андреев Н.С. и др.. Явления ликвации в стеклах. - Л.: Наука, Ленингр. отд., 1974.
6. Powder Diffraction Files. JCPDS-ICDD, PDF Data Base, 1997, USA.

$ZnO/SiO_2-Al_2O_3-LiF$ համակարգի պլակեթների և ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՋԵՐՄԱՄՇԱԿՄԱՆ ԳՈՐԾԼՆՁԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ
 Լ.Բոշյան, Ռ.Ավետյան

Ժամանակակից նյութագիտության հիմնական ուղղություններից է պահանջվող հատկություններով նոր ապակենյութերի ստացումը, որոնց պահանջարկը տեխնիկայի զարգացմանը զուգընթաց աճում է:

Ջերմակայուն, բարձր մեխանիկական հատկություններով, ցածր գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցով (ԳԸՋԳ) սիտալներ մշակվում են, հիմնականում, պլուրմասիլիկատային ապակիների հիման վրա: $Li_2O(MgO)-Al_2O_3-SiO_2$ համակարգերի հիման վրա ստացվել են ցածր և բացասական ըն-

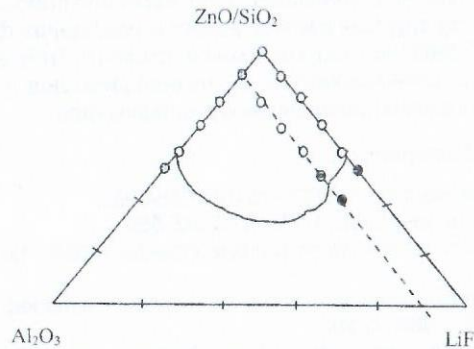
դարձակման գործակցով ջերմակայուն սիտալներ, որոնցում, որպես բյուրեղացման հարուցիչներ, օգտագործվել է 4-12 մոլ% TiO_2 :

Հետաքրքրություն են ներկայացնում նշված համակարգի հիման վրա ստացված ZnO պարունակող սիտալները: Սակայն, նշված համակարգերի ապակիները սինթեզվում և ջերմամշակվում են բարձր ջերմաստիճաններում ($1500-1550^{\circ}C$ և $1250-1300^{\circ}C$ համապատասխանաբար):

Հայտնի է, որ ֆտորիդի ներմուծումը նվազեցնում է համակարգի լիքվիդուսի ջերմաստիճանը և ընդարձակում ապակիների հատկությունների փոփոխման տիրույթը [1]: Այս տեսակետից խիստ հետաքրքրական է նոր տիպի ապակիների և սիտալների ստացումը՝ նախկինում չուսումնասիրված, ֆտոր պարունակող $ZnO/SiO_2-Al_2O_3-LiF$ ապակեգոյացնող համակարգի հիման վրա:

Ապակիների սինթեզման համար, որպես ելանյութեր, կիրառվել են քիմիապես մաքուր ռեակտիվներ: Ապակիները եփվել են էլեկտրական տաքացման վառարաններում ալատինե տիգելում և թրծաթողվել $450-550^{\circ}C$ ջերմաստիճանային տիրույթում՝ մուֆելային վառարանում:

Այ.1-ում բերված է $LiF-Al_2O_3-ZnO/SiO_2$ համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը:

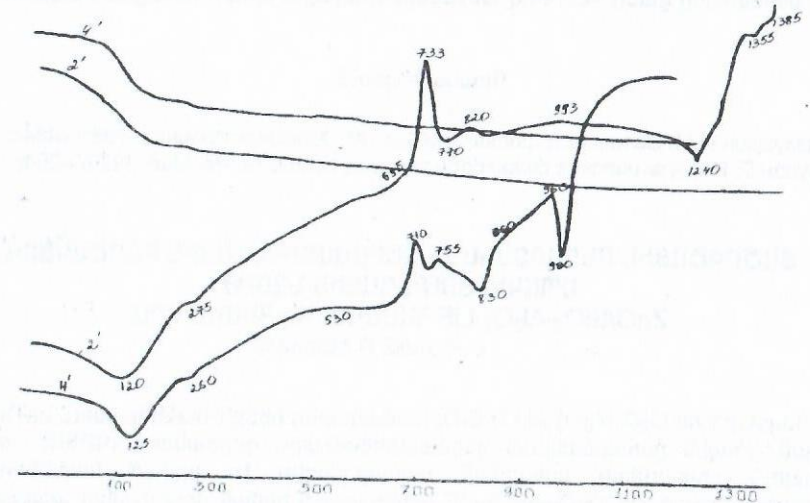


Այ. 1. $Li_2O-Al_2O_3-ZnO/SiO_2$ և $LiF-Al_2O_3-ZnO/SiO_2$ համակարգերի վիճակի դիագրամները, 1 և 2-ապակիացման տիրույթ \circ -ապակի, Φ -ապակի մասնակի բյուրեղացմամբ, \bullet -եռակաված բովախառնուրդ, \bullet -բյուրեղացած հալույթ

Ելակետային $ZnO/SiO_2=1/1$ բաղադրությունը ապակիանում է $1450^{\circ}C$ -ից բարձր ջերմաստիճանում, քանի որ այդ բաղադրության լիքվիդուսի ջերմաստիճանը $1432^{\circ}C$ է: Ֆտորիդի և Al_2O_3 -ի համատեղ ներմուծումը հանգեցնում է լիքվիդուսի ջերմաստիճանի նվազմանը և փորձնականորեն հաստատվել է, որ մինչև 35 մոլ% Al_2O_3 պարունակող բաղադրությունները ապակիանում են նշված պայմաններում: ZnO/SiO_2 էկվիմոլեկուլյար հարաբերության ընտրությունը կապված է $ZnO-SiO_2$ երկկոմպոնենտ համակարգում ZnO -ի 50 մոլ% պարունակության դեպքում էվտեկտիկ բաղադրության առաջացման հետ, որը հալվում է $1432^{\circ}C$ -ում: Այս բաղադրության ընտրությունը կապված է նաև Ռուսոնի չափանիշի հետ, ըստ որի ապակիներ առաջանում են էվտեկտիկ բաղադրություններին մոտ տիրույթներում [2]:

Դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի (ԴԹԱ) մեթոդով հետազոտվել է սինթեզված ապակիների բովախառնուրդում ընթացող պրոցեսները տաքացման ժամանակ (նկ.2): $120-125^{\circ}C$ -ում էնդոթերմ էֆեկտի առկայությունը պայմանավորված է ջրի հեռացման հետ: $530-600^{\circ}C$ ջերմաստիճանային տիրույթում թույլ

արտահայտված էնդոթերմ էֆեկտը պայմանավորված է SiO_2 -ի $\alpha \rightarrow \beta$ մոդիֆիկացիոն ձևափոխությամբ, որի հետևանքով է, հավանաբար, պայմանավորված առավել ցածր ջերմաստիճանում $2ZnOSiO_2$ միացության առաջացումը:



Այ. 2. ZnO/SiO_2-80 մոլ%; Al_2O_3-10 մոլ%; $LiF-10$ մոլ%(2') և ZnO/SiO_2-60 մոլ%; Al_2O_3-10 մոլ%; $LiF-30$ մոլ%(4') բաղադրության բովախառնուրդի ջերմագրերը (ԴԹԱ)

$755-820^{\circ}C$ ջերմաստիճանային տիրույթում թույլ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտը պայմանավորված է $Li_2O-2SiO_2$ միացության առաջացմամբ: Կորեթից երևում է նաև, որ էվտեկտիկ բաղադրությունների առաջացումը և հալումը տեղի է ունենում $1240^{\circ}C$ -ում (նկ.2՝ կոր.2), իսկ ֆտորիդի բարձր պարունակության դեպքում՝ $830^{\circ}C$ -ում: Վերջնական հալույթ վիճակի բովախառնուրդներն անցնում են, համապատասխանաբար, $1385^{\circ}C$ և $980^{\circ}C$ -ում: Միաժամանակ տեղի է ունենում էկզոթերմիկ էֆեկտների տեղաշարժ դեպի ցածր ջերմաստիճանային տիրույթ: Բենտոգենաֆազային հետազոտությունների արդյունքներով պարզված է, որ բովախառնուրդի ջերմային մշակման ժամանակ առաջանում է ցածր ջերմաստիճանային β Zn_2SiO_4 , որը մոդիֆիկացիոն ձևափոխության է ենթարկվում $960^{\circ}C$ -ում: Մոդիֆիկացիոն փոխակերպումները պարզ արտահայտվում են թերմոգրամների վրա $960-990^{\circ}C$ ջերմաստիճանային տիրույթում: Հայտնի է, որ β Zn_2SiO_4 միացությունը հալվում է $1498^{\circ}C$ -ում և LiF -ի 10 մոլ% պարունակության դեպքում վառ արտահայտված էնդոթերմ էֆեկտը $1240^{\circ}C$ -ում պայմանավորված է էվտեկտիկ բաղադրության առաջացմամբ: էկզոթերմիկ ոչ վառ արտահայտված էֆեկտները $1355-1385^{\circ}C$ - միջակայքում, հավանաբար, կապված է մնացորդային SiO_2 -ի լուծմամբ էվտեկտիկ խառնուրդում: Ֆտորիդի բարձր պարունակության դեպքում թերմոգրամի վրա ավելի վառ են արտահայտվում վիլենմի-

տի $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ մոդիֆիկացիոն փոխակերպումները, իսկ համակարգի լիքվիդուսի ջերմաստիճանի կտրուկ նվազումը փաստում է դյուրահալ էվտեկտիկ բաղադրության առաջացումը:

Գրականությունից հայտնի է, որ վիլեմիտը $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ -ը ունի բացասական ԳԸՋԳ, ուստի պետք է ձգտել այս միացության բյուրեղացման դաշտում ապակիների ստացմանը՝ ցածր ԳԸՋԳ-ով ապակեբյուրեղային նյութի ստացման նպատակով:

Գրականություն

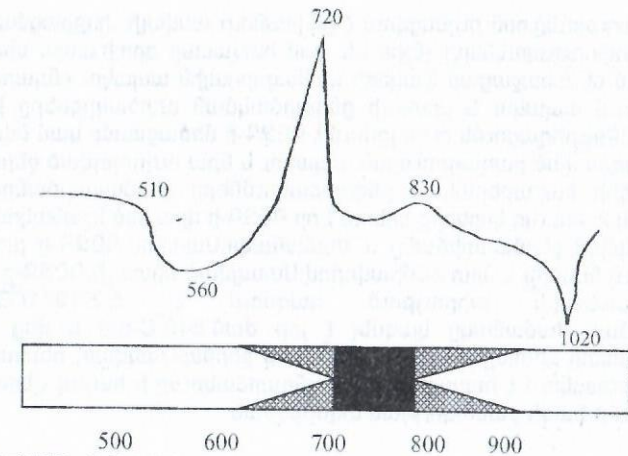
1. Павлушкин Н.М. Ситаллы и фотоситаллы. -М.: Машиностроение, 1981.- 464с.
2. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. -М.: Мир, 1970. - 304с.

ՑԱԾԳԾԱՅԻՆ ԸՆԴԱՐՉԱԿՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍԻԺԱՆԱՅԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑՈՎ ԱՊԱԿԵՔՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹ $\text{ZnO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ *Ն.Բոշյան, Ռ.Ավետյան*

Հայտնի է, որ $\text{Li}_2\text{O(MgO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ համակարգը հիմք է հանդիսանում բացասական գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցով (ԳԸՋԳ) ջերմակայուն սիտալների ստացման համար, խնդիր էր դրված նախկինում չուսումնասիրված $\text{ZnO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ համակարգի հիման վրա մշակել ապակու բաղադրություն և տեխնոլոգիա՝ ցածր ԳԸՋԳ-ով ապակեբյուրեղային նյութի ստացման նպատակով:

Ալկալի պարունակող սիլիկատային ապակիները առանձնահատուկ են ԳԸՋԳ-ի և ապակիացման ջերմաստիճանի փոփոխման լայն տիրույթով: Ամենացածր ԳԸՋԳ ունի քվարցային ապակին՝ $5.9 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$: Մոդիֆիկատոր կատիոնների ներմուծումը և նրանց կոնցենտրացիայի մեծացումը հանգեցնում է ԳԸՋԳ-ի աճի և ապակիացման ջերմաստիճանի նվազման: Տարածական ցանցի կապվածության աստիճանի նվազմամբ և Si-O-Li թույլ կապերի առաջացմամբ է պայմանավորված ջերմության ազդեցությամբ ապակու ընդարձակումը [1]:

Ապակեբյուրեղային նյութերի ստացման համար խիստ կարևոր է ոչ միայն բաղադրության, այլ նաև ապակիների ջերմամշակման ռեժիմի ընտրությունը: Ջերմամշակման ջերմաստիճանի ճիշտ ընտրությունը նպաստում է անհրաժեշտ ֆազերի ստացման, որը հնարավորություն է տալիս կարգավորել սիտալների ֆիզիկաքիմիական պարամետրերը: Ոչ պակաս կարևոր նշանակություն ունի նաև ջերմամշակման ժամանակի ճիշտ ընտրությունը, որն ապահովում է անհրաժեշտ բյուրեղական ֆազի քանակությունը սիտալում [2]:



Սկ. 1. $\text{ZnO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ համակարգի 20մոլ% LiF պարունակությամբ սիտալի բյուրեղացման հատկությունը

- լրիվ բյուրեղացում
- մասնակի բյուրեղացում
- հալույթ

Ջերմային ռեժիմի մշակման համար ուսումնասիրվել է $\text{SiO}_2\text{-35մոլ\%, ZnO-35մոլ\%, Al}_2\text{O}_3\text{-10մոլ\%, Li}_2\text{O-0.5մոլ\%, LiF-15մոլ\%}$ բաղադրության ապակու բյուրեղացումը պոլիթերմիկ (գրադիենտային վառարան) ջերմամշակմամբ՝ $400\text{-}1000^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում և ԴԹԱ-ի միջոցով՝ մինչև 1200°C :

Ինչպես երևում է գրադիենտային վառարանում ապակու բյուրեղացման արդյունքներից, երեք ժամյա մշակումից հետո 520°C -ից բարձր սկսվում է ապակու բյուրեղացումը: Առավել ինտենսիվ բյուրեղացում է նկատվում $640\text{-}750^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում: 920°C -ից բարձր արդեն ունենք ապակու հալույթ: Իսկ մինչև 500°C ապակին թափանցիկ է և չի պարունակում բյուրեղական ներառուկներ:

Ապակու ջերմագրի վրա առկա են երկու էկզոթերմ էֆեկտներ, որոնցից առավել վառ է արտահայտված 720°C մաքսիմումով էֆեկտը: Էնդոթերմիկ էֆեկտները 560°C -ում և 1020°C -ում պայմանավորված են ապակու փափկման և լիքվիդուսի ջերմաստիճանով:

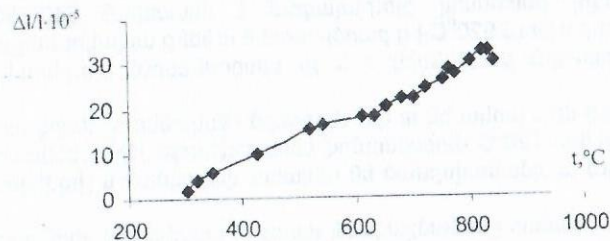
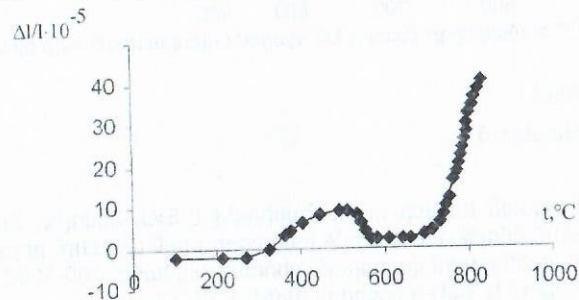
Սիտալի ստացման համար ջերմամշակման առաջին աստիճանի ջերմաստիճանն ընտրվել է ղեֆորմացիայի և փափկման ջերմաստիճանային տիրույթում՝ $540\text{-}560^\circ\text{C}$: Իսկ ժամանակահատվածը գնահատվել է հիմք ընդունելով սիտալի խտությունը և ԳԸՋԳ-ն, քանի որ այս հատկությունները խիստ զգայուն են ֆազային փոփոխությունների նկատմամբ:

Ջերմամշակման երկրորդ աստիճանի ջերմաստիճանն ընտրվել է, ելնելով ԴԹԱ-ի և բյուրեղացման արդյունքներից: Ինտենսիվ բյուրեղացումն ընթանում է մաքսիմում էկզոթերմիկ էֆեկտի տիրույթում՝ 720°C , ընդ որում բյուրեղացումը մանրադիսպերս է և ընթանում է ապակու ամբողջ ծավալով:

Բյուրեղացման ժամանակ ծավալային փոփոխությունները մեծացնում են

սիտալի խտությունը, որն ուղեկցվում է ընդհանուր ծավալի փոքրացմամբ: Եթե ծավալային փոփոխությունները չնչին են կամ հավասար գրոյի ապա սիտալում կոմպենսացվում են առաջացած ֆազերի և մնացորդային ապակու ընդարձակումները: Հիմնականում ապակու և սիտալի ընդարձակման գործակիցները խիստ տարբերվում են: Բյուրեղացումն ուղեկցվում է զԸՋԳ-ի մեծացմամբ կամ նվազմամբ:

Հետազոտված բաղադրության ապակու և նրա ուղղորդված ջերմամշակման արդյունքների հարաբերական ընդարձակումները ջերմաստիճանից կախված բերված է նկ.2.-ում: Այդ կորերից երևում է, որ զԸՋԳ-ի վրա մեծ նշանակություն ունի և ջերմամշակման ջերմաստիճանը և ժամանակը: Ապակու զԸՋԳ-ը բյուրեղացման արդյունքում նվազել է մոտ 40 միավորով: Ստացված սիտալի զԸՋԳ-ը 20°C-300°C ջերմաստիճանային տիրույթում կազմում է $5.2 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$: Ընդհանուր բյուրեղացման ժամանակը կազմել է յոթ ժամ 540°C-ում և վեց ժամ 720°C-ում: Պատրաստի սիտալի (850°C-1000°C-ում ջերմամշակված) հետագա ջերմամշակումը մեծացնում է հարաբերական ընդարձակումը՝ ի հաշիվ վերաբյուրեղացման և ապակեֆազի քանակության ավելացման:



Նկ. 2. ZnO/SiO₂-70 մոլ%, Al₂O₃-10 մոլ%, LiF-20 մոլ% բաղադրության ապակու և նույն բաղադրության սիտալի երկարացման կախվածությունը ջերմաստիճանից

Ունենալով ֆազային հետազոտություններից պարզվել է, որ հիմնական բյուրեղական ֆազ է վիլեմիտը, որի հետ միաժամանակ բյուրեղանում է նաև ոչ մեծ քանակի լիթիումի ցինկսիլիկատ՝ Li₂OZnOSiO₂:

Հիմք ընդունելով կատարված հետազոտությունները՝ մշակվել է ցածր զԸՋԳ-ով ($0-5 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$) սիտալի բաղադրություն և նրա ջերմամշակման տեխնոլոգիան:

Գրականություն

1. Анпен А.А. Химия стекла. -Л.:Химия, 1974. -С 293.
2. West F.P. Glasser. System Li₂O-ZnO-SiO₂, 1996. -V.7.- P.895.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА Ni/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРАХ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЯХ

М. Мелкумов, А. Григорян

В реакции гидрирования бензола широко используют никелевые катализаторы. Кинетика этой реакции изучалась в ряде работ. Ранее нами была изучена ее кинетика на Ni-металлическом катализаторе [1]. Было установлено, что при изменении температуры, меняется механизм реакции, что связывалось с различной адсорбционной способностью участников реакции. Для более достоверного вывода было интересно произвести аналогичное изучение также и на нанесенном на носитель никелевом катализаторе. При этом можно будет выявить и влияние носителя на эту закономерность.

В связи с этим в настоящей работе была изучена кинетика реакции гидрирования бензола на Ni/SiO₂ катализаторе в условиях различной адсорбционной способности участников реакции, предварительно установленную температурную область. На основании определения адсорбционных коэффициентов и теплот адсорбции [2] установлено, что при высоких температурах этого интервала преобладает адсорбция бензола, а при низких – водорода. В связи с этим предлагается установить в этой же области кинетические уравнения и рассчитать константы скорости, что позволит определить энергию активации.

Активность катализаторов определялась по % гидрирования бензола в циклогексане в потоке при варьировании соотношения парциальных давлений (P) водорода к бензолу от 12:1 до 2:1. Подбор кинетических уравнений на основе Ленгмюровской кинетики [3], учитывающих различную степень адсорбции реагентов и хорошо описывающих экспериментальные данные, производился по методу наименьших квадратов. На основании этого были получены уравнения для случаев (1,2,3), приведенные в таблице и учитывающие разную степень адсорбции реагентов.

Таблица

Средние относительные квадратичные отклонения Δ⁻² при расчетах констант скоростей реакции гидрирования бензола на Ni/SiO₂ в катализаторе по соответствующим уравнениям

Уравнение	Δ ⁻² × 100%	
	393 К	473 К
(1) $K = \frac{v n_1}{\gamma^2} + \frac{(v - \gamma) n_1 \ln(1 - x)}{\gamma^2}$	0,097	1,37
(2) $K = \frac{n_1 x}{v} + \frac{(v - \gamma) n_1 \ln \frac{\gamma - v}{\gamma}}{\gamma^2}$	0,179	0,34
(3) $K = \frac{n_1 v x}{(1 + \gamma)^2} + \frac{n_1 (v - \gamma)^2 \ln(1 - x)}{(v - \gamma)(1 + \gamma)^2} + \frac{n_1}{(\gamma - v)(1 + \gamma)^2} \ln \frac{\gamma - v \gamma}{\gamma}$	0,76	0,53

Здесь x -степень превращения бензола; n_1 - число молей бензола, подаваемое в реактор за час, отнесенных к единице поверхности катализатора; ν - стехиометрический коэффициент брутто-уравнения реакции гидрирования бензола; γ - отношение числа молей водорода к числу молей бензола, подаваемых в реактор; K - константа скорости реакции.

Уравнение (1)- соответствует преобладающей адсорбции водорода; (2)- сильной адсорбции бензола; (3)- слабой адсорбции всех реагентов. Как видно из таблицы, при 393 К наиболее приемлемо уравнение (1); при 473 К - уравнение (2). Эти результаты свидетельствуют о преобладающей адсорбции бензола при 473 К и водорода - при 393 К соответственно.

Экспериментальные данные обрабатывались также с помощью уравнения вида

$$W = K \cdot P_{H_2}^n \cdot P_{C_6H_6}^m$$

Порядки по компонентам определены методом отбора. Наиболее приемлемыми были те, при которых полученные значения констант скорости K в меньшей степени зависят от степени превращения, то есть значение Δ^2 наименьшее.

Экспериментальные данные наиболее хорошо описываются уравнением при 393К $n=0,5$ и $m=0,5$, а при 473К - $n=1$ и $m=0,75$. Изменение порядков говорит о возможном изменении механизма реакции, на что указывают также кинетические уравнения и изменение энергии активации [2].

Таким образом, нами установлено, что на Ni/SiO_2 в катализаторе в интервале температур 393...473 К с изменением температуры меняется механизм и кинетика реакции гидрирования бензола. При низких температурах слабоадсорбированный бензол гидрируется адсорбированным водородом. При более высоких температурах сильно адсорбированный бензол гидрируется одновременно как слабоадсорбируемым водородом, так и водородом из газовой фазы ("ударным методом"). Аналогичная закономерность наблюдалась и в случае металлического никеля [1]. Следовательно, носитель практически не влияет на установленную закономерность.

Изменение механизма реакции связывается с различной адсорбционной способностью реагентов, на что указывают полученные кинетические уравнения, адсорбционные коэффициенты, теплоты адсорбции, а также результаты по обработке катализаторов парами бензола и циклогексана.

Предложен вероятный механизм реакции гидрирования бензола на Ni/SiO_2 катализаторе:

-при 393 К:

- 1) $H_2 + K \rightleftharpoons H_2(адс) \cdot K$,
- 2) $H_2(адс) \cdot K \rightleftharpoons 2H(адс) \cdot K$,
- 3) $C_6H_6 + K \rightleftharpoons C_6H_6 \cdot K$,
- 4) $C_6H_6 \cdot K + H(адс) \cdot K \rightleftharpoons C_6H_7 \cdot K$,
- 5) $C_6H_7 \cdot K + n H(адс) \cdot K \rightleftharpoons C_6H_7 + n K$,
- 6) $C_6H_7 + n K + (5-n) H(адс) \cdot K \rightleftharpoons C_6H_{12} \cdot K$,
- 7) $C_6H_{12} \cdot K \rightleftharpoons C_6H_{12} + K$;

(K -поверхность катализатора)

-при 473 К:

- 1) $H_2 + K \rightleftharpoons H_2(адс) \cdot K$,
- 2) $H_2(адс) \cdot K \rightleftharpoons 2H(адс) \cdot K$,
- 3) $C_6H_6 + K \rightleftharpoons C_6H_6 \cdot K$,
- 4) $C_6H_6 \cdot K + nH(адс) \cdot K \rightleftharpoons C_6H_6 + n K$,
- 4') $C_6H_6 \cdot K + \frac{n}{2} H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + n K$,
- 5) $C_6H_6 + n K + (6-n) H(адс) \cdot K \rightleftharpoons C_6H_{12} \cdot K$,
- 5') $C_6H_6 + n K + \frac{6-n}{2} H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12} \cdot K$,
- 5) $C_6H_{12} \cdot K \rightleftharpoons C_6H_{12} + K$.

Литература

1. Мелкумов М.А., Григорян А.Ш., Мелкумян М.М. Определение кинетических уравнений реакции гидрирования бензола на Ni катализаторе при различных температурах // Арм.хим. журнал, 1997. -Т 50, N3-4. -С 202.
2. Мелкумов М.А. Влияние условий получения на генезис и каталитическую активность Ni и Ni/SiO₂ катализаторов. Автореферат дисс. канд. хим. наук. -Алма-Ата, 1986. -С. 10.
3. Колесников Н.М.// Ж.Ф.Х., 1960, -Т. 34, N7. -С. 2528.

ՊԻՐԻՏԻ ՓՈՒՍԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱՐԳՅՈՒՆՔՈՒՄ

Վ.Մարտիրոսյան, Տ.Աղամյան, Ա.Չիտանյան

Աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել պիրիտի փոխարկումները մեխանիկական և ջերմային մշակման արդյունքում: Այդ ուսումնասիրություններն ունեն կարևոր գործնական նշանակություն, քանի որ պիրիտը մտնում համարյա բոլոր պղինձ պարունակող հանքային նյութերի և խտանյութերի բաղադրության մեջ:

Պիրիտի ֆիզիկաքիմիական փոխարկումները կապված մեխանիկական ակտիվացման հետ նկարագրվում են բազմաթիվ աշխատանքներում [1-3]: Սակայն բերված տվյալներում կան անհամապատասխանություններ: Օրինակ, ջրում մշակելիս որոշ հեղինակներ [4] գտնում են, որ պիրիտի մակերեսում երևում է մագնետիտ, մեկ այլ աշխատանքում [7] 20 օր ջրում մանրացնելիս պիրիտը ամբողջովին վերածվում է մագնետիտի, իսկ օդում մանրացնելիս պիրիտը ամբողջովին մինչև պիրոդին (Fe_7S_8): Ըստ երևույթին, տվյալների անհամապատասխանության պատճառը մանրացման ռեժիմի փոփոխությունն է, քանի որ նշված աշխատանքներում մանրացում կատարվել է պլանետար աղացում:

Աշխատանքում պիրիտի մանրացումը տարվել է MTA տիպի վիբրոաղացում -0,1-0,074 մմ սկզբնական մանրացման աստիճան ունեցող փորձանմուշների հետ: Կատարվել է մանրացում 50գ զանգվածով փորձանմուշի հետ օդում, ջրային միջավայրում և համակցված վերականգնում եղանակով, ըստ որում ջրային

միջավայրում պինդ-հեղուկ հարաբերությունը կազմել է պ:h=1:1.5: Համակցված վերականգնման դեպքում չոր մանրացումից հետո ավելացվել է ջուր նույն հարաբերությամբ և, շարունակել մանրացումը: Մանրացումը կատարվել է 15, 30 և 60 րոպե տևողություններով: Ուսումնասիրությունների համար վերցվել է քիմիապես մաքուր պիրիտ:

Աղյուսակում բերված է փորձանմուշի և էտալոնային պիրիտի ռենտգենագրամները:

Ինչպես երևում է, փորձանմուշը մոնոմիներալ է և բավական մաքուր: Նկ.1-ում պատկերված է էլանյութ և ակտիվացված պիրիտների ռենտգենագրամները: Ռենտգենագրամներից երևում է, որ մեխանաքիմիական մշակումից հետո պիրիտը ենթարկվել է զգալի փոփոխությունների: 30 րոպե ջրային միջավայրում մշակելիս դիֆրակտագրամներում երևում են նոր ռեֆլեքսներ $d=4,5$; $5,50$; $4,00$; $5,10$; $3,09$ Å: Ստացված ռեֆլեքսները բնորոշ են $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ -ին և $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5Fe_2O_3 \cdot 27H_2O$ -ին, ըստ որում առաջինը գերակշռում է (նկ. 1 գիծ 2): $3,46$ Å ռեֆլեքսը առաջացումը դիֆրատագրամում հաստատում է $3Fe_2O_3 \cdot 8SO_3 \cdot 2H_2O$ -ի առաջացումը (աղյուսակում), որի լավ բյուրեղացման արդյունք է:

$d=3,12$ և $5,50$ Å գծերի սուր ձևը: Երկաթի հիդրոսուլֆատների և պիրիտի գծերը համընկնում են, օր. $4,83$; $2,53$; $1,567$ Å գծերը: Նման փոխարկումներ է նկատվում 60ր ջրում մշակած (նկ. 1 գիծ 3) և օդում մշակած փորձանմուշների ռենտգենագրամներում: Շնորհիվ օքսիդների և հիդրատացված սուլֆատների առաջացման, ինչպես ջրային միջավայրում, այնպես էլ չոր մշակման դեպքում չբայթայված միներալի բաժինը նվազում է: Բոլոր դեպքերում առաջանում են նոր ֆազեր, որոնց առկայությունը հաստատատագրվում է աղյուսակի տվյալներով:

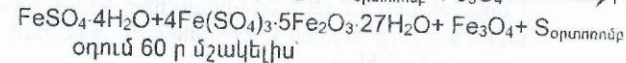
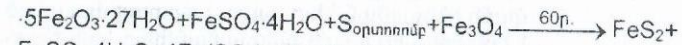
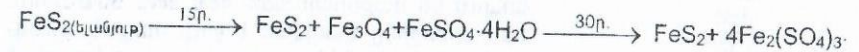
Աղյուսակ

Պիրիտի և նրա մեխանիկական մշակման արգասիքների ռենտգենագրամները

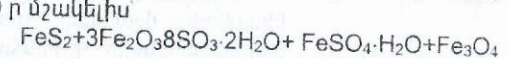
գծեր	Պիրիտ				էտալոնային նմուշներ				Մագնետիտ	
	փորձանմուշ		6-0710 էտալոնային նմուշ		19-632 $FeSO_4 \cdot 4H_2O$		18-515 $4Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5Fe_2O_3 \cdot 27H_2O$		Fe_3O_4	
	d	I	d	I	d	I	d	I	D	L
1	-	-	6,9	10	6,88	25	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	5,68	60	-	-
3	5,49	10	5,5	28	5,50	80	-	-	-	-
4	-	-	4,51	38	5,10	2	5,11	100	-	-
5	4,00	5	4,00	22	4,51	100	4,91	60	4,85	-
6	-	-	-	-	4,00	65	-	-	-	-
7	3,43	15	3,42	20	3,4	40	3,46	90	-	-
8	-	-	3,29	9	3,29	16	-	-	-	-
9	-	-	3,24	12	3,09	30	-	-	-	-
10	3,128	36	3,14	50	-	-	3,13	90	-	-
11	2,709	84	2,71	100	2,73	12	3,09	90	-	-
12	-	-	2,58	10	2,58	25	2,54	40	2,53	-
13	2,42	66	2,43	76	2,43	18	2,28	60	-	-
14	2,21	52	2,21	56	-	-	-	-	-	-
15	1,915	40	1,921	47	1,991	4	1,987	60	1,691	-
16	1,636	100	1,637	83	-	-	1,838	60	1,596	-
17	-	-	1,568	11	-	-	-	-	-	-

Պիրիտի ֆազային փոխարկումները սխեմատիկ կարելի է ներկայացնել հետևյալ ուղղագծով:

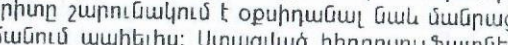
Ջրային միջավայրում



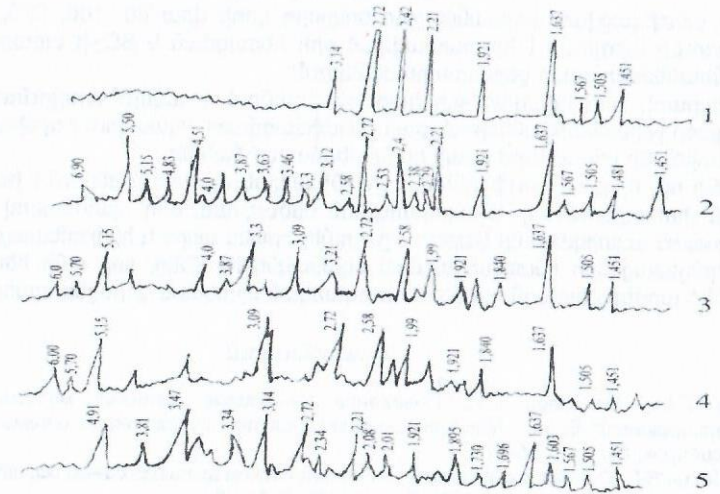
օդում 60 ր մշակելիս



Համակցված 60 ր մշակելիս

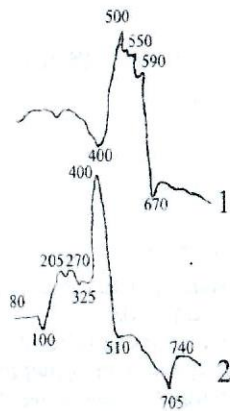


Ինչպես երևում է ուղղագծից, 3 դեպքերում էլ մեխանիկական մշակման արդյունքում ստացվում են հիդրատացված սուլֆատներ և մագնետիտ: Ակտիվացած պիրիտը շարունակում է օքսիդանալ նաև մանրացումից հետո: սենյակի ջերմաստիճանում պահելիս: Ստացված հիդրոսուլֆատները վրացվում են ջրով: Ըստ երևույթին, զուգակցող մետաղների հարստացման ժամանակ դա կարևոր գործնական նշանակություն կունենա երկաթի օքսիդներից ազատվելու գործում: Ստացված մագնետիտից կարելի է ազատվել թաց մագնիսական տարանջատման եղանակով:



Նկ. 1. Պիրիտի և նրա մեխանիկաքիմիական մշակման ռենտգենագրամները
 1. էլանյութ, 2. ջրում 30ր մշակված, 3. ջրում 60ր մշակված, 4. օդում 60ր մշակված, 5. համակցված վերականգնում
 Կատարվել են, նաև, ստացված ակտիվացած պիրիտի ջերմաստիճանային փոփոխության ուսումնասիրություններ: Պիրիտը տաքացնելիս քայքայվում է՝ առաջացնելով ազատ ծծումբ, որը նրա օքսիդիչ թթվումը դարձնում է ավելի արդյունավետ: Ցույց է տրված, որ պիրիտի ջերմային մշակման ժամանակ օքսիդացման արա-

գությունը կախված է հատիկների չափերից: Որքան մանրահատիկ է պիրիտը, այնքան օքսիդացումը կատարվում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում: Իներտ միջավայրում տաքացնելիս $\Delta T A$ կորի վրա երևում են մաքսիմումներ 480, 540, 670°C-ում: Եթե առաջինը կապված է ջուր -հեղուկ զանգվածի հեռացման հետ, ապա երկրորդը կապված է երկաթի սուլֆատի քայքայման հետ, իսկ երրորդը՝ FeS_2 -ի դիսոլուցման և պիրիտի և տրիօլիտի առաջացման հետ:



Նկ. 2. Չակտիվացված (1) և ջրում 60ր ակտիվացված (2) պիրիտի դիֆրակտագրամները ($\Delta T A$)

տած ոչ ակտիվացված փորձանմուշին: Երկրորդ կորի վրա 80, 100, 205, 270°C առաջացումը արդյունք է հիդրատացված ջրի հեռացման և SO_2 -ի առաջացման հետ՝ անհամեմատ ցածր ջերմաստիճաններում:

Այսպիսով, ակտիվացած պիրիտը օքսիդանում է ավելի արդյունավետ և ավելի ցածր ջերմաստիճաններում, քան չակտիվացվածը, նկատվում է օքսիդացման ջերմաստիճանի տեղաշարժ դեպի ցածր ջերմաստիճաններ:

Քանի որ, երկաթի սուլֆիդների մեխանիկական մշակումը բերում է խորը քիմիական փոխարկումների և ակտիվության մեծացման, այդ պատճառով մեխանաքիմիական ակտիվացումը կարելի է ընդունել որպես պիրո և հիդրոմետալուրգիական գործընթացների ինտենսիվացման եղանակներից մեկը, որը ունի հեռանկարային մեծ արժեք մետաղների մետալուրգիական մշակման գործընթացներում:

Գրականություն

1. Гусев Г.М., Молчанов В.И. Поведение сульфидов тяжелых металлов при диспергировании: В. кн.: Механические явления при сверхтонком измельчении – Новосибирск, 1971. - С. 55-61.
2. Кулебакин В.Г. О новообразованиях при механическом активировании пирита // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. наук, 1979. - Вып. 4, N 9. - С. 26-29.
3. Фаворская В.В., Романова А.Д., Шумакова Г.Е. Исследование механохимического окисления пирита и арсенопирита. В кн.: Химия и технология халькогенов и халькогенидов (тез. Докл. Караганда, 1979. - С. 215-216)
4. Абшшев Д.И., Кобжасов А.К. Исследование разложения пиритосодержащего сырья: В. кн.: Всесоюз. совещание по термическому анализу (тез. докл.) 1973. - С. 175.

ԿԱԲԵԼԱՅԻՆ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԹԱՓՈՆ ՂԼՈՑԱՆ ԿԻՉԱԹԵՓՈՒԿԻՑ ԲՐՈՆԶՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆԸ

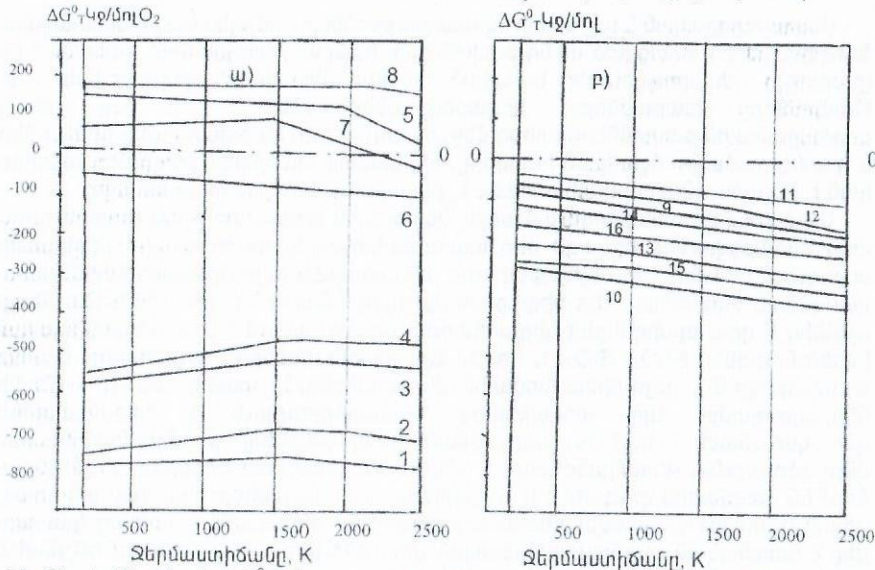
Ս. Շմակոնյան, Ս. Սասունցյան, Ա. Շմակոնյան

Մետալուրգիական և այլ տիպի արտադրությունների, ինչպես նաև հարստացման ֆաբրիկաներից ստացված պինդ թափոնները, համրապետությունում ստեղծում են լրացուցիչ դժվարություններ կապված շրջակա միջավայրի կեղտոտման հետ: Թափոնները խարամները, կիզաթփուկները, պղջերը և այլ տիպի գործարանային թափոնները իրենց մեջ պարունակում են թանկարժեք մետաղներ և դրանց համալիր մշակման հարցերը, հիմնական տարրերի կորզումով արդիական է ինչպես տնտեսական, այնպես էլ բնապահպանական տեսակետից:

Աշխատանքի նպատակն է մշակել կաթելային արտադրության թափոն զլոցման կիզաթփուկից երկաթի մեծ պարունակությամբ այլումինային բրոնզների ստացման տեխնոլոգիա կիզաթփուկի անվառարան այլումինաթերմային վերականգնման եղանակով: Այդ կիզաթփուկը պարունակում է մոտ 86% Cu: Բացի պղնձից և դրա օքսիդներից կիզաթփուկը պարունակում է նաև մեխանիկական խառնուրդներ Al_2O_3 , SiO_2 , և Fe_2O_3 : Այդ խառնուրդներից ազատվելու համար առաջարկվում է այլումինաթերմային վերականգնումը տանել SiO_2 -ի և CaO -ի ներկայությամբ: Այդ տեսակետից հետաքրքրություն է ներկայացնում վերականգնման և սիլիկատագոյացման գործընթացների թերմոդինամիկական վերլուծությունը: Վերականգնման և սիլիկատագոյացման գործընթացում ընթանում են բազմաթիվ զուգահեռ և հաջորդական ռեակցիաներ: Այս կամ այն ռեակցիայի ընթանալու առավել հավանականությունը գնահատելու համար կատարվել է մախնական թերմոդինամիկական վերլուծություն: Հաստատուն ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում ռեակցիաների ինքնաբեր ընթանալու չափանիշ է հանդիսանում Գիբսի էներգիայի փոփոխության ΔG_T^0 -ի նվազումը: ΔG_T^0 -ի

արժեքը որոշվել է $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ բանաձևով: Հաշվումները կատարվել են պղնձի օքսիդների (Cu_2O, CuO) այլումինաթերմային վերականգնման և սիլիկատագոյացման ռեակցիաների համար 298-2500K ջերմաստիճանային տիրույթում: Նման պայմաններում խառնուրդ օքսիդների դերը վերականգնման և սիլիկատագոյացման գործընթացներում պարզելու նպատակով հաշվվել է նաև կիզաթփուկի մեջ եղած խառնուրդ օքսիդների, FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , և SiO_2 վերականգնման ռեակցիաների ΔG_T^0 -ի մեծությունը: Նշված ջերմաստիճանային տիրույթում հաշվի են առնվել ֆազային փոխարկումները էնթալպիայի և էնտրոպիայի արժեքներում: Համեմատություններն ավելի ակնառու դարձնելու համար հաշվարկները կատարվել են 1 մոլ թթվածնի համար: Հաշվարկներում օգտագործվել են թերմոդինամիկական հաստատուններ, որոնք վերջին ժամանակներս հրապարակված են հայրենական և արտասահմանյան գրականությունում [1...4]: Հաշվարկները բաղկացած են 2 մասից: Առաջին մասում հաշվարկները վերաբերում են պղնձի և խառնուրդ օքսիդների այլումինաթերմային վերականգնման ռեակցիաներին (1...8), երկրորդ մասը (նկ.բ) վերաբերում է խառնուրդ օքսիդների սիլիկատագոյացման ռեակցիաներին (9...15): Հաշվարկների արդյունքները ներկայացված են գրաֆիկորեն: Ինչպես երևում է նկարից պղնձի (1, 2 ռեակցիայի) և երկաթի (3, 4 ռեակցիայի) օքսիդների այլումինաթերմային

վերականգնման ռեակցիաները թերմոդինամիկորեն հնարավոր են (ΔG_T^0 -ի արժեքները այդ ռեակցիաների համար բացասական են): Մինչդեռ խառնուրդ օքսիդների այլունինաթերմային վերականգնման ռեակցիաների ընթանալու թերմոդինամիկական հավանականությունը փոքր է (ΔG_T^0 -ի արժեքները դրական են):



Նկ. Գիքսի ենթդիայի (ΔG_T^0) վերաբերյալ կախում ջերմաստիճանը հետևյալ ռեակցիաների համար

- | | |
|--|---|
| 1) $2CuO + 4/3Al = 2Cu + 2/3Al_2O_3$ | 9) $Al_2O_3 + SiO_2 = Al_2SiO_5$ |
| 2) $2Cu_2O + 4/3Al = 4Cu + 2/3Al_2O_3$ | 10) $CaO + Al_2O_3 + SiO_2 = CaAl_2SiO_6$ |
| 3) $2FeO + 4/3Al = 2Fe + 2/3Al_2O_3$ | 11) $FeO + SiO_2 = FeSiO_3$ |
| 4) $2/3Fe_2O_3 + 4/3Al = 4/3Al + 2/3Al_2O_3$ | 12) $2FeO + SiO_2 = Ca_3SiO_5$ |
| 5) $2CaO + 4/3Al = 2Ca + 2/3Al_2O_3$ | 13) $3CaO + SiO_2 = Ca_3SiO_5$ |
| 6) $SiO_2 + 4/3Al = Si + 2/3Al_2O_3$ | 14) $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$ |
| 7) $2MgO + 4/3Al = 2Mg + 2/3Al_2O_3$ | 15) $Na_2O + SiO_2 = Na_2SiO$ |
| 8) $2/3Na_2O + 4/3Al = 4/3Na + 2/3Al_2O_3$ | |

Դրա փոխարեն խառնուրդ օքսիդների սիլիկատագոյացման ռեակցիաները ունեն ΔG_T^0 -ի բավական բացասական արժեքներ: Ընդ որում, ջերմաստիճանի բարձրացումից այդ ռեակցիաների ընթանալու հավանականությունը մեծանում է: Ըստ երևույթին, կիզաթեփուկի այլունինաթերմային վերականգնման գործընթացում երկաթի և պղնձի օքսիդները կմասնակցեն վերականգնման իսկ խառնուրդ օքսիդները՝ սիլիկատագոյացման գործընթացներին: Այսպիսով, նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկները ցույց են տալիս, որ հնարավոր է հարց դնել կիզաթեփուկից CaO -ի և SiO_2 -ի ներկայությամբ այլունինաթերմային վերականգնումով ընտրողաբար վերականգնել պղնձի և երկաթի օքսիդները և ստանալ համաձուլվածք, դրանց և խառնուրդ օքսիդների համատեղ ներկայության պայմաններում: Թերմոդինամիկակն հաշվարկների իրավացիությունը պարզելու նպատակով պետք է կատարվեն փորձարարական հետազոտություններ:

Գրականություն

1. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесий металлургических реакций. -М.: Металлургия, 1985. -528с.
2. Верятин У.Д. Машуров. В.П. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. -М.: Атомиздат, 1965.-457с.
3. Куреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. -М.: Химия, 1975.-535с.
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. -М.: Высшая школа, 1988.-139с.

ՀՀ ԱՐԱՐԱՏԻ ՍԱՐՁԻ ՈՒՐՑԻ ՏԵՂԱՆՔԻ ՀԵՄԱՏԻՏ-ԿԱՈՒՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹՅՑ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՍՈՒՖԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա. Գյուլզադյան, Ռ. Աղաբեկյան

Այլունինումի սուլֆատ ($Al_2(SiO_4)_3 \cdot 18H_2O$) մեծ քանակությամբ օգտագործվում է խմելու և արտադրական ջրերի, ինչպես նաև արտադրական ու կենցաղային կեղտաջրերի մաքրման գործընթացներում՝ որպես կոագուլանտ [1]:

Հանրապետությունում չունենալով այլունինումի սուլֆատի արտադրություն այն ներմուծվում է արտերկրներից: Այլունինումի սուլֆատը ստանում են այլունինումի հիդրօքսիդից, չեզոքացնելով ծծմբական թթվով, բոքսիտներից, կաոլիններից, մեֆելիններից ալունիտներից և այլն [2]:

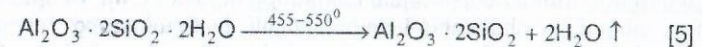
Նպատակ ունենալով այլունինումի սուլֆատի արտադրության, կազմակերպման համար նախադրյալներ ստեղծելու, տեսական քիմիայի ամբիոնում տարվել են ուսումնասիրություններ տեղական հումքից՝ Ուրցի հեմատիտի կաոլինիտային հանքանյութից, որպես կոագուլանտ այլունինումի սուլֆատի ստացման տնտեսապես շահավետ եղանակի մշակումը [3]:

➤ Հայաստանի Հանրապետության երկրաբանական վարչության կենտրոնական լաբորատորիայից մեթոդական խմբի կողմից տրված Ուրցի տեղանքի, երեք նմուշների անալիզի արդյունքները ցույց են տալիս, որ նմուշները, հիմնականում, պարունակում են երկաթի միացություններ հիմնականում հեմատիտ (Fe_2O_3), Al_2O_3 կաոլինիտ միներալի ձևով, TiO_2 և SiO_2 տարբեր քանակական հարաբերությամբ [3-4]:

➤ Ուսումնասիրությունները տարվել են երկու ուղղություններով՝ ա) հանքային թթուներով մշակելով, նախ հեռացնել երկաթի միացությունները և ստացված մաքուր կավը՝ կաոլինիտը օգտագործել որպես հումք, այլունինումի սուլֆատի ստացման համար:

➤ Ինչպես հայտնի է, կավերը գործնականորեն չեն լուծվում ծծմբական թթվի ջրային լուծույթում, սակայն նրանց ջերմային մշակման ենթարկելուց հետո, այն ակտիվանում է և լուծվում H_2SO_4 -ի նոսր լուծույթում [1]:

Կաոլինիտի թրծման գործընթացում տեղի է ունենում մետակաոլինիտի առաջացում, ըստ հետևյալ հավասարման՝



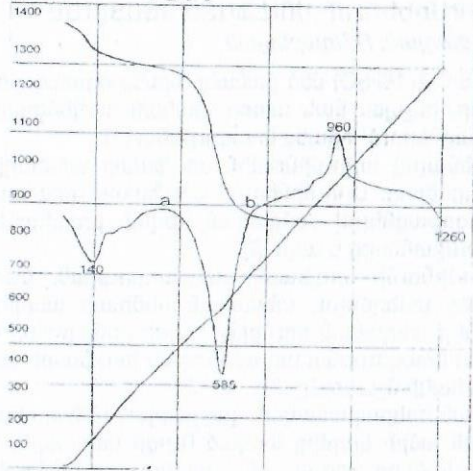
Ստացված բարձր ակտիվության մետակաոլինիտը ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) հեշտությամբ փոխազդում է նոսր ծծմբական թթվի հետ՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.



Ուսումնասիրված մոնոլիթի թրծման ջերմաստիճանը պարզելու համար կատարված է թերմիկ անալիզ, դերիտոգրամման բերված է նկ.1, որտեղ կառլինիտի լրիվ դեհիդրատացումը կատարվում է 575-600°C:

բ) երկրորդ ուղղությունը՝ ստանալ երկաթի միացություններից մաքուր ալյումինիումի սուլֆատ առանց նախապես մաքրելու երկաթի միացություններից:

Հանքանյութը, որի հիմնական բաղադրիչ միներալները հանդիսանում են Fe_2O_3 -հեմատիտը և $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ կառլինիտը, TiO_2 -ռուտիլը, 600°C պայմաններում թրծելիս, ինչպես նշվել է, կառլինիտը ակտիվանում է վերածվելով մետակառլինիտի, իսկ երկաթի օքսիդը հեմատիտը փոխվում է $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [6], վերջինս չի լուծվում նոսր ծծմբական թթվում: Ջրում և նոսր ծծմբական թթվում չի լուծվում նաև TiO_2 -ը [7]:



Այսպիսով, թրծված հանքանյութը 20%-ոց ծծմբական թթվի լուծույթում լուծվում է 80-85°C պայմաններում և ըստ էության լուծույթ է անցնում $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, որտեղ ալյումինիումի կորզման աստիճանը հասնում է 93% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -ի ձևով:

Նույն լուծույթը լավ ենթարկվում է ֆիլտրման: Անլուծելի մնացորդը ներկայացնում է $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3

հետևյալ բաղադրությամբ: Արդյունքները բերված են աղյուսակում

Նկ. Նմոնի ջերմային մշակման կորը

Աղյուսակ

Օքսիդների պարունակությունը, զանգ. %					
Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	կորուստներ	շիկ. կորուստներ + խոնավույթ.
29.55	3.33	56.00	4.5	3.00	3.12

Ստացված լուծույթը բյուրեղացնելիս անջատվում են բյուրեղահիդրատներ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=17 \div 19$: Բյուրեղները անջատելուց հետո մայր լուծույթը վերադարձվում է պրոցես:

Անլուծելի մնացորդում SiO_2 -ը ամորֆ վիճակում է և հեշտությամբ լուծվում է հինգի լուծույթում, գոյացնելով հեղուկ ապակիներ $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$, $x=3 \div 4$ բաղադրությամբ:

Եզրակացություն: Ուսումնասիրության արդյունքը վկայում է, որ ՀՀ Արարատի մարզի Ուրցի տեղանքի հեմատիտ-կառլինիտային հանքանյութից կարելի է ստանալ ալյումինիումի սուլֆատ, առանց նախապես մաքրելու երկաթի միացություններից:

1. Ալյումինիումի սուլֆատի ստացման գոյություն ունեցող եղանակների հետ համեմատած, առաջարկվող եղանակում մշակման պայմանները ավելի մեղմ են, այն տարվում է ջրային լուծույթներում, ցածր ջերմաստիճաններում 80-85°C:
2. Թթվում անլուծելի մնացորդը կարող է հանդիսանալ հումք ցեմենտի կլինկերի ստացման գործընթացներում:

Գրականություն

1. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. -Л.:Химия, 1987.
2. Вассорман Н.М. Производство минеральных солей. -М.:Госхимиздат, 1962.
3. Гюльзаян А.А. Отчет: Лабораторное исследование гематит-каолинитовых руд Урцского месторождения, 1977.
4. Гюльзаян А.А., Крестостурян Е.Т., Ашикян М.А., Алиханян Р.Г. Кислотное разложение высокоглиноземистой породы Урцкого месторождения // X журнал Арм. 1997.N50.
5. Позин М.Е. Технология минеральных солей. - Л. 1974, 4 изд., ч.1-2.
6. Будников П.П., Горшков В.С., Ж.П.Х. 1960.-Т.33.
7. Неницеску К.Н. Общ.химия. - М.:Мир, 1968. -С.635.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ВСПУЩЕННОГО ПЕРЛИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕНТОНИТОМ

Г. Вардересян, Э. Антонян, М. Сиракян, К. Тагмазян

Глубокая очистка нефтесодержащих сточных вод является весьма актуальной проблемой в связи с малыми значениями их ПДК [1]. Современным, многообещающим путем тонкой очистки нефтесодержащих сточных вод является применение сорбентов, особенно природных неорганических сорбентов, модифицированных гидрофобизирующими соединениями [2,3].

Можно ожидать, что модифицирование поверхности вспущенного перлита органомофильным сорбентом приведет к улучшению нефтепоглощительной способности.

Целью настоящей работы является получение модифицированных сорбентов путем взаимодействия доступного вспущенного перлита (ВП) с бентонитом. Оба получены из местного сырья.

Модифицирование осуществлялось известным путем [4] - нанесением бентонита из водной суспензии на поверхность ВП. После выпаривания воды полученные модифицированные образцы ВП подвергались дальнейшей термообработке при 400...600 °С (6...8 часов).

Первоначально исследовалась зависимость зафиксированного бентонита как от фракционного состава 50...180 мкр и концентрации водной суспензии бентонита, так и от фракционного состава ВП 5...15мм. Предварительными исследованиями установлено, что оптимальной фракцией бентонита является 100...125 мкр. Результаты приведены на рис. 1.

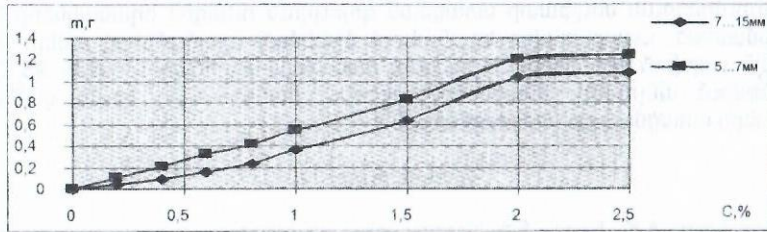


Рис. 1. Зависимость количества зафиксированного бентонита (m,г) на поверхности вспученного перлита фракций 5...7мм и 7...15 мм от различных концентраций водной суспензии бентонита

Из приведенных кривых (рис. 1) видно, что с увеличением концентрации модификатора увеличивается количество зафиксированного бентонита на поверхности ВП. Показано, что осаждение бентонита зависит от фракционного состава ВП, и с увеличением размера частиц ВП оно уменьшается.

Изучение сорбционных свойств полученных модифицированных образцов ВП проводилось на модельной воде с содержанием нефтепродуктов 10г/л весовым способом. Исследовалась зависимость нефтепоглощаемости образцов от фракционного состава и концентрации модификатора, результаты приведены на рис. 2.

Из кривых, представленных на рис 2, видно, что нефтепоглощающие способности модифицированных сорбентов зависят от фракционного состава и что при фракционном составе 5...7 мм статическая нефтеемкость (E,г/г) модифицированных ВП превышает сорбционные свойства образцов ВП 7...15 мм.

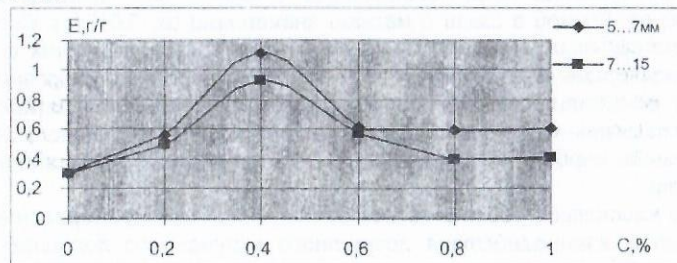


Рис. 2. Зависимость нефтеемкости E (г/г) модифицированных перлитов фракции 5...7 мм и 7...15 мм от концентрации модификатора

Из приведенных на рис.2 кривых также видно, что как при фракционном составе 5...7 мм, так и при 7...15 мм максимальное значение нефтеемкости наблюдается у образцов, модифицированных 0,4% суспензией бентонита, и что дальнейшее увеличение концентрации модификатора приводит к резкому уменьшению нефтеемкости сорбентов. Максимальная нефтеемкость при указанных условиях в 3,5 и 2,5 раза превосходит показатели немодифицированных образцов (соответственно при фракциях 5...7мм и 7...15мм).

Исследована зависимость статической нефтеемкости (E,г/г) модифицированных ВП от температуры термообработки. Результаты приведены на рис. 3.

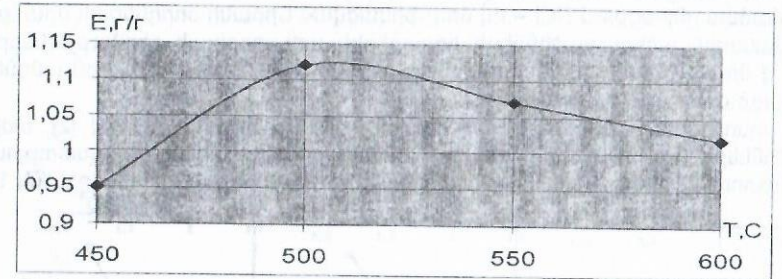


Рис. 3. Зависимость статической нефтеемкости E (г/г) модифицированных вспученных перлитов от температуры обжига

Установлено, что оптимальной температурой обжига является 500⁰С, а продолжительность обжига - 6 час.

Исследована нефтепоглощительная способность вспученного перлита, модифицированного бентонитом. Установлено, что сорбционные свойства полученных сорбентов превосходят немодифицированные аналоги в 2,5-3,5 раза.

Литература

- 1.Тарасевич Ю.И., Крупа А.А., Безорудько О.В. Технология производства олеофильного адсорбента на основе вспученного перлита для очистки воды от нефти // Химия и технология воды. -1981. -Т.3. -N2. -С.23-25.
2. Թահմազյան Կ.Ծ., Վարդերեսյան Գ.Ց., Սինախյան Ա.Շ. Նավթանյութեր պարունակող հոսքաջրերի մաքրման եղանակ // Արտոնագիր N1299 Ը2 ՀՀ ՍԱԴ 7 ՇՕ2F 1/28.
3. Թահմազյան Կ.Ծ., Վարդերեսյան Գ.Ց., Սինախյան Ա.Շ Նավթանյութեր պարունակող հոսքաջրերի մաքրման եղանակ // Արտոնագիր N1308 Ը2 ՀՀ ՍԱԴ 7 ՇՕ2F 1/28.
4. Վարդերեսյան Գ.Ց., Անտոնյան Է.Է., Սինախյան Ա.Շ., Կ.Ծ. Թահմազյան Նավթանյութեր պարունակող հոսքաջրերի մաքրումը բենտոնիտով մոդիֆիկացված փքուն պեռլիտով // Տեղեկատվական տեխնոլոգիաներ և կառավարում: Հոդվածների ժողովածու. - 2005. N1.-էջ109-112:

С₁ ÷ С₄ ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԹԵԹԵՎ ԱԾԽԱՀՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳՆՈՒԹՅԱՆ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇՄԱՆ ԷՖԵԿՏԸ՝ ՇԻՐԱԿԻ ՍՈՐԴԵՆՏԻՑԻ ՎՐԱ ԴՐԱՆՑ ԱՂՍՈՐԲՅՈՒՄՅՈՒ ԺԱՄԱՆԱԿ

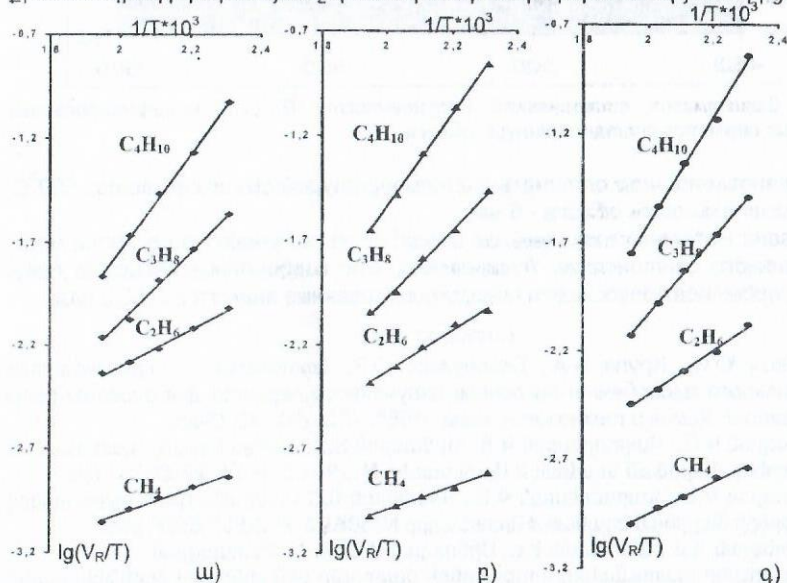
Ա. Կալպակյան, Ա. Հանբարծումյան, Գ.Նաչատրյան, Գ.Սարգսրյան

Գրականությունից հայտնի է, որ գնդային սիմետրիայով էլեկտրոնային ամպեր ունեցող գազերի, ինչպես նաև σ կապերով կապված սահմանային ածխաջրածինների մոլեկուլները սպեցիֆիկ ադսորբենտների վրա ադսորբվում են Վան-Դեր-Վաալսյան և ինդուկցիոն փոխազդեցության ուժերով [1], որը և բարենպաստ պայմաններում հնարավորություն է տալիս նրանց բաժանել զազաքրոմատոգրաֆիկական եղանակով:

Կարևոր նշանակություն ունի նաև աղսորթված մոլեկուլների կողմնորոշումը՝ աղսորթենտի մակերեսի էլեկտրոնազնիսական դաշտում:

Ներկայացված աշխատանքում պարզաբանված է տարբեր ռեժիմներում 2, 3, 6 ժամվա ընթացքում HCl – ու մոդիֆիկացված Շիրակի մորդենիտի վրա թեթև սահմանային ածխաջրածինների իզոստերիկ աղսորթցիայի ջերմությունների և նրանց մոլեկուլների բևեռայնության կախվածություններում CH_4 –ին անցնելիս ուղղագծայնության խաթարումը:

Աղսորթցիայի ջերմությունները որոշվել են Բարերի եղանակով [2], ածխաջրածինների ճշգրտված բռնման ծավալների լոգարիթմական կախվածությունից քրոմատոգրաֆիկական սյան ջերմաստիճանի հակադարձ մեծություններից (նկ 1):



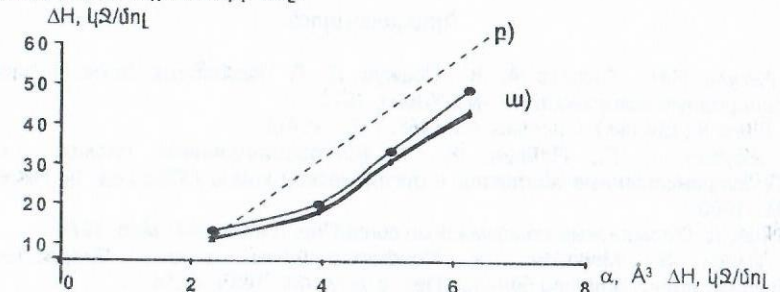
Նկ. 1. 2 (ա), 3 (բ) և 6 (գ) ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա սահմանային թեթև ածխաջրածինների ճշգրտված բռնման ծավալի լոգարիթմական կախվածությունը $1/T$ -ից

Նկ 1-ի վրա բերված են այդ ուղղագծային կախվածությունների գրաֆիկները, որոնց թեքության անկյան տագենսի միջոցով որոշվել են համապատասխան ածխաջրածինների իզոստերիկ աղսորթցիայի ջերմությունները $\Delta H_{աղս}$:

Գազաքրոմատոգրաֆիկական ուսումնասիրությունները կատարվել են մոդիֆիկացված աղսորթենտների 0.33 + 0.63 մմ բաղադրամասով, մեկ և երկու մետր երկարությամբ և 5 մմ տրամագծով քրոմատոգրաֆիկական սյուներում, կատարումներով աշխատող JIXM-8 քրոմատոգրաֆում: Որպես տանող գազ, օդսազործվել է 28 + 32 մլ/րոպե հոսքի արագությամբ հեղիումը:

Քրոմատոգրաֆիկական սյան ջերմաստիճանը փոխվել է 160 + 240 °C սահմաններում, որը թույլ է տվել անտեսել $\Delta H_{աղս}$ – ի կախվածությունը ջերմաստիճանից $d \lg \frac{V_R}{T} = \frac{\Delta H_{աղս} dT}{T^2}$ հավասարման ինտեգրման ժամանակ:

Չետաքրքիր պատկերներ դիտվեցին C_1+C_4 սահմանային ածխաջրածինների աղսորթցիայի ջերմությունների և նրանց մոլեկուլների բևեռայնության կախվածություններից (նկ. 2): Տարբեր ռեժիմներով մշակված աղսորթենտների գրաֆիկների վրա էթանի, պրոպանի և բութանի կետերը հայտնվում էին մեկ ուղիղ գծի վրա, իսկ մեթանի կետերը խտտորվում էին ուղիղ գծերից: Թվում էր, թե դա կարող է կապված լինել մեթանի փոքր հարաբերական բռնման ժամանակի որոշման մեջ թույլ տված սխալի հետ: Սակայն, դա կրկնվում էր ավելի բան ութ տասնյակ քրոմատոգրամների մեջ:



Նկ. 2. Աղսորթցիայի ջերմությունների կախվածությունը սահմանային ածխաջրածինների մոլեկուլի բևեռայնությունից՝

1. 2 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա ■
2. 3 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա ▲
3. 6 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա ●

Սահմանային ածխաջրածինների մոլեկուլների կառույցի մանրագնին ուսումնասիրություններից [3] պարզվեց, որ դրա պատճառը պետք է փնտրել C_1+C_4 սահմանային ածխաջրածինների մոլեկուլների և մորդենիտի փոխազդեցության ժամանակ նրանց տարբեր կողմնորոշումների էներգիաների մեջ:

Ինչպես երևում է նկ. 2-ից, 6 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի համար $\Delta H_{աղս}$ – ի կորը ավելի բարձր է, իսկ 2 և 3 ժամ մշակվածներինը՝ ցածր և իրարից քիչ են տարբերվում: Ամենայն հավանականությամբ, դա բացատրվում է նրանով, որ 6 ժամ մշակելու դեպքում աղսորթցիոն խոռոչները և անցուղիները ավելի են «մաքրվում» և σ կապերով կապված սահմանային ածխաջրածինների մոլեկուլները երկայնակի տեղավորվում են և աղսորթվում մորդենիտի վրա ավելի մեծ փոխազդեցության ուժերով [4, 6, 7]: Սիմետրիկ բառանիստի տեսքով CH_4 –ի մոլեկուլները բոլոր հնարավոր կողմերից աղսորթվում են միատեսակ և հեշտ են դետարթվում: Դրա համար էլ նրանց բռնման ժամանակները և ու ծավալները զգալիորեն փոքր են ստացվում հոմոլոգիական շարքի հաջորդ անդամների նույն մեծություններից: Իսկ էթանի, պրոպանի, բութանի աղսորթցիայի դեպքում, կարևոր նշանակություն ունեն մոլեկուլների կողմնորոշումների էներգիաների տարբերությունը, կախված է պտտման անկյունից [5]:

Եթե 150 + 210 °C–ում էթանի և բութանի պտտման կողմնորոշման էներգիաները (համապատասխանաբար 12.54 կՋ/մոլ և 25.08 կՋ/մոլ) գումարվում են նրանց աղսորթցիայի իզոստերիկ ջերմություններին, ապա CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , հետևաբար, նաև C_3H_8 –ի ΔH – երի կետերը դասավորվում են մեկ ուղիղ գծի վրա (նկ. 2բ): Այստեղից պետք է ենթադրել, որ 6 ժամ HCl-ով մշակված մորդենիտի

լայն բացված խողովակների վրա ադսորբվելիս, բացի CH₄ -ից էթանի, պրոպանի, բութանի ադսորբցիայի ժամանակ, կարևոր նշանակություն ունեն ոչ միայն ասորբցիոն փոխազդեցության, այլ նաև մոլեկուլների կողմնորոշումներով պայմանավորված էներգիաները:

Ադսորբատ-ադսորբենտ նշված փոխազդեցությունները հնարավորություն են տալիս C₁-C₄ սահմանային ածխաջրածինները բաժանել աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա:

Գրականություն

1. Авгуль Н.Н., Кисилев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. -М.: Химия, 1975.
2. Barrer R., Colloid J. // Interface Sci, 1966.-V.21. -P. 415.
3. Доубен У. Г., Пунцер К. С. Конформационный анализ. В кн.: Пространственные эффекты в органической химии / Под ред. М. Ньюмена. - М., 1960.
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита/Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
5. Илиз Э., Морисон Дж. Конформационный анализ. Энергетические рассмотрения этана и бутана /Пер. с англ. -М., 1969. -С.14-19.
6. Հարոյան Յ., Գրիգորյան Ֆ., Համբարձումյան Ա. Հասարակ բնական և մոդիֆիկացված մորդենիտի հիման վրա O₂-ի, N₂-ի, Ar-ի և CH₄-ի ադսորբցիոն հատկությունների ուսումնասիրությունը քրոմատոգրաֆիկական եղանակով // ՀՊԵՅ տարեկան գիտաժողովի նյութերի ժողովածու. - Երևան, 2004, հ.1.-էջ 94-96:
7. Հարոյան Յ., Գրիգորյան Ֆ., Համբարձումյան Ա. CO₂-ի, Xe-ի, H₂-ի ադսորբցիայի ուսումնասիրությունը Շիրակի բնական մորդենիտի վրա քրոմատոգրաֆիկական եղանակով // ՀՊԵՅ տարեկան գիտաժողովի նյութերի ժողովածու. -Երևան, 2004, հ.1.-էջ 96-97:

ԳԱԶԱՔՐՈՄԱՏՈՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԹԵԹՆ ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ C₁-C₄ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ՇԻՐԱԿԻ ՄՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ
Ա. Կալպակյան, Յ.Խաչատրյան, Ն.Գասպարյան, Հ.Սարգսյան

Հայտնի է, որ բնական գազի հիմնական բաղադրիչը՝ մեթանը, միշտ խառնված է լինում ուղեկից գազերի հետ՝ էթան, պրոպան, բութան և այլն: Շատ քիմիական սինթեզների համար պահանջվում է այդ ածխաջրածիններից յուրաքանչյուրը ունենալ մաքուր վիճակում:

Շիրակի մորդենիտը պատկանում է յուրահատուկ ադսորբենտների այն դասին, որոնց մակերեսին կենտրոնացված են դրական լիցքեր՝ Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Al³⁺ և այլն [1, 2]: Ենթադրվում էր, որ որոշակի պայմաններում կատիոնազդեցությունը հետո այն կարելի է օգտագործել որպես ադսորբենտ, գազաքրոմատոգրաֆիկական եղանակով C₁-C₄ սահմանային ածխաջրածինները բաժանելու համար [3]:

Աղաթթվով մոդիֆիկացված Շիրակի մորդենիտի ադսորբցիոն, գազաքրոմատոգրաֆիկական հատկությունները էապես տարբերվում են բնական մորդենիտի մույն հատկություններից [3, 4]: Այդ ժամանակ բնական մորդենիտը, մասամբ կորցնում է Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Al³⁺ կատիոնները և փոխարկվում H⁺ ձևի [5]: Աշխատանքի նպատակն էր գտնել Շիրակի մորդենիտի՝ աղաթթվային մոդիֆիկացման, ար-

դյունավետ պայմանները, նրա վրա C₁-C₄ սահմանային ածխաջրածինների գազաքրոմատոգրաֆիկական բաժանումն իրականացնելու նպատակով:

Դրա համար բնական մորդենիտը հետադարձ սառնարանով և խառնիչով օժտված հատուկ սարքի մեջ մշակվել է 2, 3, 6 ժամ տևողությամբ 2N HCl - ի լուծույթով: Եռման պայմաններում: Լուծույթը ֆիլտրելուց և ասորբենտը բացմաթիվ անգամ թորած ջրով լվանալուց հետո, նախապես չորացվել է 105⁰ -115⁰С, 2-3 ժամվա ընթացքում:

Այնուհետև, մոդիֆիկացված մորդենիտը հատուկ վառարանում մեկ ժամ տաքացվել է 450⁰С-ում և ջրազրկումը շարունակվել է հեղուկ ազոտի որսիչով վակուումային սարքավորման մեջ (P=10⁻³ տոր) :

Գազաքրոմատոգրաֆիկական հետազոտությունները կատարվել են կատարմաներային դետեկտորով LXM-8 քրոմատոգրաֆում: Որպես տանող-գազ օգտագործվել է V=28 ÷ 32 մ/րոպե արագությամբ հոսող հելիումը:

Որոշվել են ածխաջրածինների ճշգրտված բռնման ծավալները, հաշվի առնելով ջերմաստիճանի և ճնշման տարբերությունները քրոմատոգրաֆիկական սյան մեջ և չափիչ գործիքներում [6]:

$$V_R = \Delta t \cdot V_z \frac{P_z \cdot T}{P_0 \cdot T_z} f \cdot \frac{1}{g} \quad (1)$$

որտեղ Δt -ն բացարձակ բռնման ժամանակն է, V_z-ն տանող-գազի արագությունն է, մ/րոպե, P_z-ն և T_z-ն տանող-գազի ճնշումն ու ջերմաստիճանն են չափիչ գործիքներում, P₀-ն և T-ն տանող-գազի ճնշումն ու ջերմաստիճանն են քրոմատոգրաֆիկական սյան ելքում, g-ն ադսորբենտի կշիռն է: f գործակիցը որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$f = \frac{3 \left(\frac{P_z}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_z}{P_0} \right)^3 - 1} \quad (2)$$

Կառուցվել են ճշգրտված բռնման ծավալների լոգարիթմական կախվածությունները $\frac{1}{T}$ -ից [7] 2, 3, 6 ժամ տևողությամբ 2N HCl-ի լուծույթով մշակված մորդենիտի վրա: Նրանց միջոցով հաշվվել են ադսորբցիայի իզոստերիկ ջերմությունները [6], որոնց արժեքները բերված են աղյուսակում:

Աղյուսակ C₁-C₄ սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիայի իզոստերիկ ջերմությունների կախումը մոլեկուլների բևեռայնությունից, տարբեր ռեժիմներում մոդիֆիկացված մորդենիտի վրա

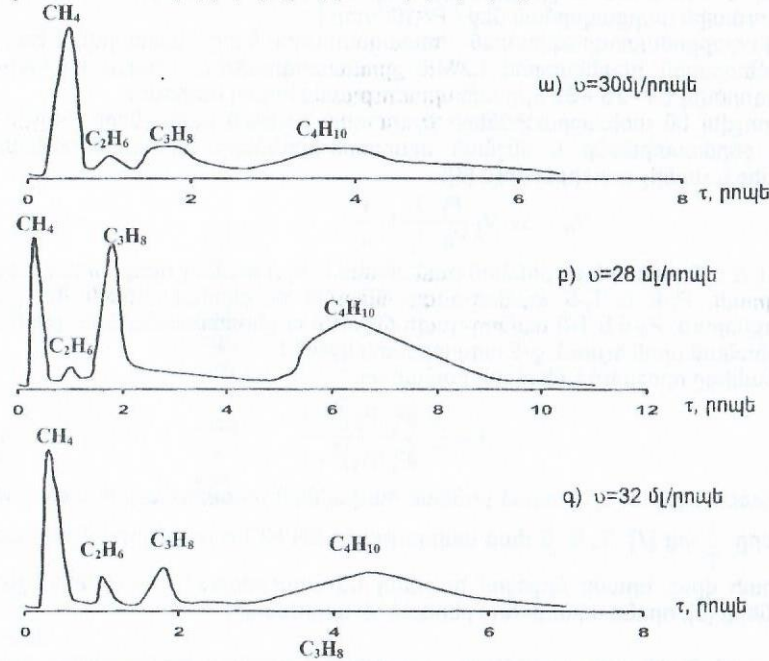
Ադսորբատ	α, Å ³	Ադսորբցիայի ջերմությունը, ΔH _{սորբ} , կՋ/մոլ		
		2 ժամ HCl-ով մշակված մորդենիտ	3 ժամ HCl-ով մշակված մորդենիտ	6 ժամ HCl-ով մշակված մորդենիտ
CH ₄	2.6	11.611	12.197	13.433
C ₂ H ₆	3.9	17.847	18.49	20.174
C ₃ H ₈	5	30.652	31.336	33.644
C ₄ H ₁₀	6.3	42.771	43.587	48.917

Ինչպես երևում է աղյուսակի տվյալներից, ադսորբցիայի ջերմությունները մեծանում են ածխաջրածին մոլեկուլում C-ի ատոմների թվի և դրանց բևեռայնության մեծացմամբ: Դա կարելի է բացատրել մորդենիտի հետ ածխաջրածինների մոլեկուլների փոխազդեցության ուժերի մեծացմամբ: 6 ժամ աղաթթվով մշակված

մորդենիտի վրա ադսորբցիայի ջերմությունները ամենամեծն են: Դա կարելի է բացատրել նրանով, որ ավելի երկարատև դեկատիոնացման հետևանքով ադսորբենտի ավելի լայն բացված խոռոչներում σ կապերով կապված սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիոն փոխազդեցություններն ուժեղանում են:

Ածխաջրածինների դեսորբցիան, հետևաբար և քրոմատոգրաֆիական պիկերի առաջացումը տեղի է ունենում ավելի ուշ:

Ինչպես երևում է նկարից C_1-C_4 ածխաջրածինների լավագույն բաժանումը դիտվում է 6 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա:



Նկ. C_1-C_4 սահմանային ածխաջրածինների խառնուրդի բաժանման քրոմատոգրամները 180°C -ում, քրոմատոգրաֆիական սյան երկարությունը $l=2\text{մ}$, ա) 2 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա, բ) 3 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա, գ) 6 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա

Բնական մորդենիտի վրա նշված ածխաջրածինների խառնուրդը չբաժանվեց:

Ածխաջրածինների հետազոտված նմուշները վերցվել էին բնական գազի ծորակից և Երևան բաղաքի հեղուկ գազի վաճառքի տարբեր կետերից: Հետազոտությունների արդյունքում, աղաթթվով մշակված մորդենիտի նմուշները կարելի է առաջարկել հանրապետության գազի վարչությանը բնական և հեղուկ գազերի էքսպրես անալիզի համար, ինչպես նաև, դրանց քանակական բաղադրությունը որոշելու համար՝

$$\omega(\text{ածխաջրածին}) = \frac{S_{\text{ածխաջրածին}}}{S_{\text{խառնուրդ}}} \cdot 100\% \quad (3)$$

որտեղ S -երը քրոմատոգրաֆիական պիկերի մակերեսներն են:

1. Авгуль Н., Киселев А., Пошкус Д. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. - М.: Химия, 1975.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Пер с англ. - М.: Мир, 1976.
3. Цуцшвили Г., Схиртладзе Н., Чумбуридзе Т., Андроникашвили Т. Газохроматографические свойства морденитсодержащих туфов // ДАН СССР, 1975.-Т.225, N 3.
4. F.Grigoryan, A.Hambarzumyan, A.Naroyan, A.Karapetyan. "Physical Chemical and Adsorptive Properties of Armenia Natural Zeolites". 13th International Zeolite Conference, July, 8-13 Montpelier, France, 2001.
5. Ароян А., Григорян Ф. Влияние условий терморегенерации Шураковского природного морденита на его адсорбционную активность // Կառավարում գիտամատչելի վերլուծական ամսագիր, հատուկ թողարկում. - Երևան, 2001, 111.
6. Герасимов Я. и др. Курс физической химии. - М.: Химия, 2000.-Т.1.
7. Barrer R., Coffoid J. // Interface Sci, 1966. -V.21. -P. 415.

ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ, ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ԱՐԾԱԹ ԵՎ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ ՊՐԻՆՉ ԿԱՏԱԼԻՉԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ և ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ՍԱԿԵՐԵՍԻ ԿԱՒՈՒՄԸ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻՑ

Ա. Գրիգորյան

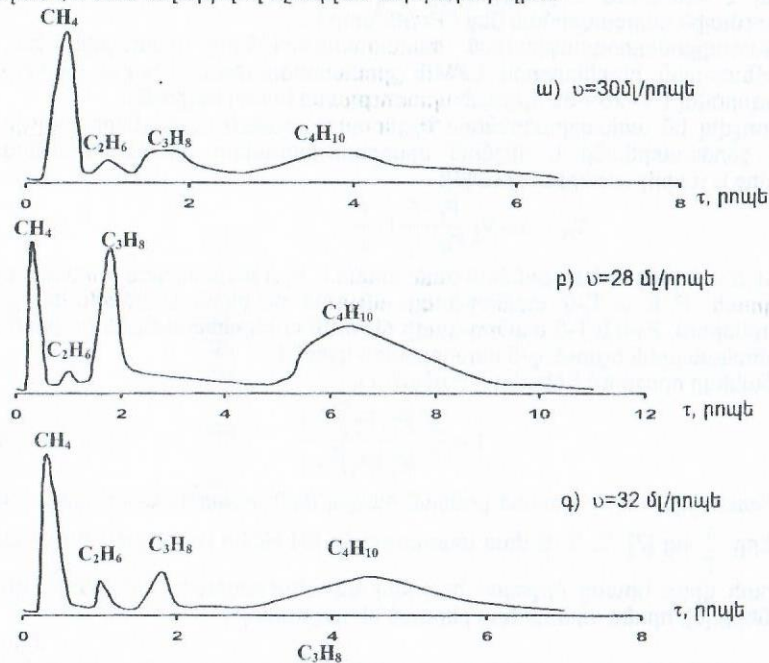
Նախկին աշխատանքներում ցույց է տրված, որ սիլիկագելի [1] և ցեոլիտի [2] վրա նստեցված պալադիումական կատալիզատորների նախնական ջերմային մշակումը դրանց պատրաստման փուլում՝ մինչև ջրածնով վերականգնելը հանգեցնում է ակտիվության կտրուկ մեծացման, համեմատած. ավանդական եղանակով (նստեցում, չորացում, ջրածնով վերականգնում) պատրաստված կատալիզատորների հետ: Առավելագույն ակտիվություն դիտվել է Pd/SiO₂ կատալիզատորների համար 200°C և Pd/ցեոլիտ կատալիզատորների համար 250°C -ում ջերմային մշակման դեպքում նստեցված պալադիումական կատալիզատորների ակտիվության աճ դիտվել է նաև ոչ մեծ քանակով Լը ենթախմբի մետաղներ (Ag, Cu) ավելացնելու դեպքում [3-4] և արվել է ենթադրություն, որ դրա պատճառը պալադիումի տեսակարար մակերեսի մեծացումն է:

Ներկա աշխատանքում ձեռնարկվել է այդ ենթադրության փորձնական ստուգում՝ պալադիումի տեսակարար մակերեսի չափման միջոցով: Մակերեսի չափումը կատարված է CO-ի ադսորբցիայի միջոցով, որը նկարագրված է աշխատանք [5]-ում: Կատալիզատորի նմուշը վակուում մշակման է ենթարկվել 250°C -ում մեկ ժամ, այնուհետև, նրա վրա ադսորբվել է CO 30 րոպեի ընթացքում, սառեցնելով մինչև սենյակի ջերմաստիճան և պահվել է CO-ի մթնոլորտում 1 ժամ: Այնուհետև, վակուում մշակումով պալադիումի մակերեսից հեռացվել է ադսորբված CO-ի գծային տեսակը, որից հետո համակարգի մեջ բաց է թողնվել թթվածին և նմուշը տաքացել է մինչև 250°C 30րոպեի ընթացքում, որից հետո առաջացած CO₂-ը սառեցվել է հեղուկ ազոտով, այնուհետև, թթվածինը վակուում մշակումով հեռացվել է և CO₂-ը տաքացնելով անջատվել է: Ըստ CO₂-ի ճնշման և ծավալի կատարվել է պալադիումի մակերեսի հաշվարկ, ելնելով այն տեսակետից, որ CO₂-ը կապվում է պալադիումի երկու ատոմի հետ «կամրջային» կառուցվածքով: Պալադիումի մասնիկների չափսերը հաշվել են ելնելով այն ենթադրություններից, որ պալադիումի խորանարդը իր վեց միստերից մեկով շփման մեջ է կրիչի մակերեսի հետ, իսկ մյուս հինգ միստերը մատչելի են ադսորբցիայի համար: Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում:

մորդենիտի վրա ադսորբցիայի ջերմությունները ամենամեծն են: Դա կարելի է բացատրել նրանով, որ ավելի երկարատև դեկատիոնացման հետևանքով ադսորբենտի ավելի լայն բացված խոռոչներում σ կապերով կապված սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիոն փոխազդեցություններն ուժեղանում են:

Ածխաջրածինների դեսորբցիան, հետևաբար և քրոմատոգրաֆիական պիկերի առաջացումը տեղի է ունենում ավելի ուշ:

Ինչպես երևում է նկարից C_1-C_4 ածխաջրածինների լավագույն բաժանումը դիտվում է 6 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա:



Նկ. C_1-C_4 սահմանային ածխաջրածինների խառնուրդի բաժանման քրոմատոգրամները 180°C -ում, քրոմատոգրաֆիական սյան երկարությունը $l=2\text{մ}$, ա) 2 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա, բ) 3 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա, գ) 6 ժամ աղաթթվով մշակված մորդենիտի վրա

Բնական մորդենիտի վրա նշված ածխաջրածինների խառնուրդը չբաժանվեց: Ածխաջրածինների հետազոտված նմուշները վերցվել էին բնական գազի ծորակից և Երևան բաղաքի հեղուկ գազի վաճառքի տարբեր կետերից: Գետազոտությունների արդյունքում, աղաթթվով մշակված մորդենիտի նմուշները կարելի է առաջարկել հանրապետության գազի վարչությանը բնական և հեղուկ գազերի էքսպրես անալիզի համար, ինչպես նաև, դրանց քանակական բաղադրությունը որոշելու համար՝

$$\omega(\text{ածխաջրածին}) = \frac{S_{\text{ածխաջրածին}}}{S_{\text{խառնուրդ}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

որտեղ S -երը քրոմատոգրաֆիական պիկերի մակերեսներն են:

1. Авгуль Н., Киселев А., Пошкус Д. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. - М.: Химия, 1975.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Пер с англ. - М.: Мир, 1976.
3. Цуцшвили Г., Схиртладзе Н., Чумбурдзе Т., Андроникашвили Т. Газохроматографические свойства морденитсодержащих туфов // ДАН СССР, 1975. -Т.225, N 3.
4. F.Grigoryan, A.Hambardzumyan, A.Naroyan, A.Karapetyan. "Physical Chemical and Adsorptive Properties of Armenia Natural Zeolites". 13th International Zeolite Conference, July, 8-13 Montpelier, France, 2001.
5. Ароян А., Григорян Ф. Влияние условий терморегенерации Ширакского природного морденита на его адсорбционную активность // Կառավարում գիտամատչելի վերլուծական ամսագիր, հատուկ թողարկում. - Երևան, 2001, 111.
6. Герасимов Я. и др. Курс физической химии. -М.: Химия, 2000.-Т.1.
7. Barrer R., Coffoid J. // Interface Sci, 1966. -V 21. -P. 415.

ՄԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱՆԱԴԻՈՒՄ, ՊԱՆԱԴԻՈՒՄ-ԱՐԾԱԹ ԵՎ ՊԱՆԱԴԻՈՒՄ ՊՐԻՆՉ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ և ՏԵՄԱԿԱՐԱՐ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԿԱՒՈՒՄԸ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻՑ

Ա. Գրիգորյան

Նախկին աշխատանքներում ցույց է տրված, որ սիլիկագելի [1] և ցեոլիտի [2] վրա նստեցված պալադիումական կատալիզատորների նախնական ջերմային մշակումը դրանց պատրաստման փուլում՝ մինչև ջրածնով վերականգնելը հանգեցնում է ակտիվության կտրուկ մեծացման, համեմատած. ավանդական եղանակով (նստեցում, չորացում, ջրածնով վերականգնում) պատրաստված կատալիզատորների հետ: Առավելագույն ակտիվություն դիտվել է Pd/SiO₂ կատալիզատորների համար 200°C և Pd/ցեոլիտ կատալիզատորների համար 250°C -ում ջերմային մշակման դեպքում նստեցված պալադիումական կատալիզատորների ակտիվության ամ դիտվել է նաև ոչ մեծ քանակով Լը ենթախմբի մետաղներ (Ag, Cu) ավելացնելու դեպքում [3-4] և արվել է ենթադրություն, որ դրա պատճառը պալադիումի տեսակարար մակերեսի մեծացումն է:

Ներկա աշխատանքում ձեռնարկվել է այդ ենթադրության փորձնական ստուգում՝ պալադիումի տեսակարար մակերեսի չափման միջոցով: Մակերեսի չափումը կատարված է CO-ի ադսորբցիայի միջոցով, որը նկարագրված է աշխատանք [5]-ում: Կատալիզատորի նմուշը վակուում մշակման է ենթարկվել 250°C -ում մեկ ժամ, այնուհետև, նրա վրա ադսորբվել է CO 30 րոպեի ընթացքում, սառեցնելով մինչև սենյակի ջերմաստիճան և պահվել է CO-ի մթնոլորտում 1 ժամ: Այնուհետև, վակուում մշակումով պալադիումի մակերեսից հեռացվել է ադսորբված CO-ի գծային տեսակը, որից հետո համակարգի մեջ բաց է թողնվել թթվածին և նմուշը տաքացել է մինչև 250°C 30րոպեի ընթացքում, որից հետո առաջացած CO₂-ը սառեցվել է հեղուկ ազոտով, այնուհետև, թթվածինը վակուում մշակումով հեռացվել է և CO₂-ը տաքացնելով անջատվել է: Ըստ CO₂-ի ճնշման և ծավալի կատարվել է պալադիումի մակերեսի հաշվարկ, ելնելով այն տեսակետից, որ CO₂-ը կապվում է պալադիումի երկու ատոմի հետ «կամրջային» կառուցվածքով: Պալադիումի մասնիկների չափսերը հաշվել են ելնելով այն ենթադրություններից, որ պալադիումի խորանարդը իր վեց միստերը մեկով շփման մեջ է կրիչի մակերեսի հետ, իսկ մյուս հինգ միստերը մատչելի են ադսորբցիայի համար: Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Արդյունքների համեմատումը ցույց է տալիս, որ իսկապես օդի միջավայրում նախնական ջերմային մշակումը հանգեցնում է կատալիզատորների տեսակարար մակերեսի կտրուկ մեծացման, որի հետևանքով էլ մեծանում է կատալիզատորների ակտիվությունը: 1% Pd/SiO₂ կատալիզատորների դեպքում հարաբերակցությունը որակական է, իսկ 0.3% Pd/SiO₂ կատալիզատորների դեպքում՝ քանակական: Դա սպասելի էր, որովհետև պալադիումի, համեմատաբար, մեծ քանակների դեպքում առաջանում են ավելի խոշոր մասնիկներ, որոնց ներսի մասը չի մասնակցում կատալիզի պրոցեսին, այսինքն որքան փոքր է պալադիումի պարունակությունը կրիչի մակերեսին, այնքան այդ հարաբերությունը պետք է ունենա ավելի քանակական բնույթ:

Արդյունակ

Pd/SiO₂, Pd-Ag/SiO₂, և Pd-Cu/SiO₂ կատալիզատորների ակտիվությունը և տեսակարար մակերեսը

կատալիզատորների բաղադրությունը	պատրաստման եղանակը	ակտիվությունը մոլ C ₆ H ₆ /ժամ գ Pd	Տեսակարար մակերեսը, սմ ² /գPd	մասնիկների չափսերը, նմ	ակտիվ x 10 ² մոլ C ₆ H ₆ /ժամ մ Pd
1% Pd/SiO ₂	նախկին	0.62	27	21.5	2.3
	նոր	4.07	33.1	17.5	12
0.3 % Pd/SiO ₂	նախկին	0.24	14.2	12	1.7
	նոր	1.97	139.6	4.2	1.4
0.3 % Pd-10 ատ % Ag/SiO ₂	նախկին	1.1	43.7	13.3	2.5
	նոր	0.76	-	-	-
0.3 % Pd-20 ատ % Cu/SiO ₂	նախկին	1.8	76.4	7.8	2.4
	նոր	0.67	-	-	-

10 ատ% պղնձի և 20ատ % արծաթի ավելացումը 0.3% Pd/SiO₂ կատալիզատորի վրա հանգեցրել է կատալիզատորի ակտիվության կտրուկ մեծացման [4,6]: Դա բացատրվել է նրանով, որ նստեցման ժամանակ պալադիումի և Լր մետաղների աղերի միջև առաջանում է մրցակցություն, այդ մետաղների աղերը նստում են ավելի արագ [7], զբաղեցնում են կրիչի մակերեսի առավել ակտիվ կենտրոնները, պալադիումը ստիպված է լինում նստել ավելի քիչ ակտիվ կենտրոնների վրա, ուստի և ստացվում է ավելի դիսպերս, ինչպես երևում է աղյուսակից, մակերեսի չափման տվյալները հաստատում են այդ կարծիքը: Առավել ակտիվ 0.3% 20ատ Cu/SiO₂ կատալիզատորի տեսակարար մակերեսը ավելի քան հինգ անգամ մեծ է պղնձ չպարունակող կատալիզատորի մակերեսից: CO-ի հնարավոր ադսորբցիոն պղնձի կամ արծաթի վրա այստեղ շոշափելի դեր չի կարող ունենալ, քանի որ այդ մետաղների պարունակությունը առավելագույնը կազմում է Pd-ի 20ատ%-ը, որը քիչ է դուրս գալիս մակերեսների չափման հնարավոր փորձնական սխալի սահմաններից: Չետաքրքիր է, որ նոր մեթոդով պատրաստված Pd/SiO₂ կատալիզատորների վրա արծաթի և պղնձի ավելացումը չի հանգեցնում ակտիվության մեծացման: Նրանց ավելացումից ակտիվության աստիճանաբար ընկնում է, ըստ երևույթի օդում քայքայվելիս պալադիումը ստացվում է առավել դիսպերս և պղնձի ու արծաթի ներկայությամբ տեղի է ունենում նրանց փոխազդեցություն Pd-Ag և Pd-Cu համակարգերի առաջացումով, որտեղ S և d էլեկտրոնների փոխազդեցության հետևանքով ակտիվությունը ընկնում է, եթե ընդունենք, որ կատալիտի ակտիվության համար պատասխանատու են պալադիումի կետ d-էլեկտրոնները:

Պալադիումի միավոր մակերեսի վրա տեսակարար ակտիվության հաշվումը ցույց է տալիս, որ ավանդական մեթոդով պատրաստված բոլոր կատալիզատորների տեսակարար ակտիվությունը հաստատում է և կազմում է 0,021 ± 0,004 մոլ C₆H₆/ժամ²Pd: Սակայն օդում նախնական մշակումով պատրաստված կատալիզատորների տեսակարար ակտիվության պալադիումի միավոր մակերեսի վրա հաստատում չէ:

1% Pd պարունակող կատալիզատորի ակտիվությունը՝ մոտ մեկ կարգով, բարձր է 0,3%Pd-ի համեմատությամբ: Ըստ երևույթի, քանի որ օդում նախնական մշակման դեպքում ստացվում է խիստ դիսպերս պալադիում մեծ և տարբեր «գերհագեցվածությամբ», միավոր մակերեսի տեսակարար ակտիվությունը ստացվում է տարբեր: Ավանդական ձևով պատրաստելիս պալադիումը ավելի քիչ դիսպերս է, գտնվում է բյուրեղային վիճակում, ուստի միավոր մակերեսի ընկնող տեսակարար ակտիվությունը հաստատում է:

Գրականություն

1. Григорян А.Ш., Сагателян А.С. // Информационные технологии и управление. Хим. тех. инж. экология. 1998. -Т.4. -С.85.
2. Гюльзаян А.А., Григорян А.Ш., Ауратян Г.С., Аўказян А.М. // Арм.хим. ж., 1989. -Т 42. -С.4402.
3. Алчугжан А. А., Мантукян М.А. // ЖФХ. 1959. -Т.33. -С.780, 1691.
4. Алчугжан А. А., Григорян А.Ш., Мантукян М.А. // Арм.хим.ж., 1967.-Т.20.- С.488.
5. Григорян А.Ш., Аўказян А.М., Исраелян В.Р. // Арм. хим. ж., 1985. -Т.38, N12. -С. 607.
6. Мерценюк-Кухарюк М.Г., Симченко М.П., Фесенко А.В. Сб.: Катализаторы. -Киев: Наукова Думка, 1979. -Вып. 17, -С.102.
7. Григорян А.Ш., Аўказян А.М., Исраелян В.Р. // Арм.хим.ж., 1986. -Т.39, N6. -С.386.
8. Григорян А.Ш. // Арм.хим.ж., 1981. -Т.34, N3. -С.199.

ՄԻՆԵՐԱԼ ՉՏԻՉ ՑԻՆԿ ԷԼԵԿՏՐՈՂՈՎ ԿՈՒՏԱԿԻՉՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Ս.Սարտիրոսյան, Ե.Ավագյան

Բացասական ցինկ էլեկտրոդով ակալիական կուտակիչները, համեմատաբար, էժան և բարձր բնութագրերով (ավելի քան 100 Վտ·ժ·կգ⁻¹) օժտված հոսանքի աղբյուրներ են: Սակայն լիցքավորման ժամանակ գոյացող ցինկի դենդրիտները կուտակիչի ներսում առաջ են բերում ներքին կարճ միացումներ, որի հետևանքով զգալի ընկնում է այդպիսի կուտակիչների ծառայության ժամկետը և այլ բնութագրեր:

Հայտնի են մի քանի մոտեցումներ, որոնք թույլ են տալիս նվազեցնել ցինկի դենդրիտազոյացումը կուտակիչի լիցքավորման ժամանակ, օրինակ՝ հիդրատցելյուլոզային թաղանթային տիպի գոտիների [1], մակերևութաակտիվ նյութերի [2], ոչ-ստացիոնար լիցքավորման ռեժիմների և կուտակիչների հատուկ կառուցվածքային լուծումներով [3]:

Հայտնի է նաև միներալային հիմքով ամորֆ ու նիկելի հիդրօքսիդային մածուկանման գոտի [4], որն ունի բավականին բարդ կառուցվածք. այն բազմաշերտ է, որպես կրիչ օգտագործվել է հիմնականում թուղթ կամ ապակե գործվածքը: Ձտիչը պատրաստելիս լուրջ դժվարություններ են առաջ գալիս նիկելի հիդրօքսիդը չորացումից կանխելու ժամանակ:

Աշխատանքի նպատակն է բարելավել ցինկ էլեկտրոդով ալկալիական կուտակիչների մածուկանման գոտիների պատրաստման տեխնոլոգիական, ինչպես նաև այդ գոտիների տեխնիկական ու էլեկտրական բնութագրերը (ամրություն, պատրաստման մատչելիություն, ներքին ցածր դիմադրություն):

Այս նպատակով օգտագործվում է պոլիմերային միկրոծակուտկեն (օրինակ, պորոլիմիլ տիպի) կրիչ և անօրգանական (օրինակ, մանրադիսպերս նիկելի հիդրօքսիդի հիմքով) գոտի: Փաստորեն, այս տարբերակով համակցվում են միկրոծակուտկենային և միմերալային գոտիների հատկությունները, վերանում է լրացուցիչ գոտիչի անհրաժեշտությունը, փոքրանում է կուտակիչի ներքին դիմադրությունը միջէլեկտրոդային հեռավորության նվազման հետևանքով, հեշտանում անօրգանական գոտիչի պատրաստումը և պահեստավորումը:

Համակցված գոտիչը պատրաստվում է պոլիմերային միկրոծակուտկեն գոտիչի ծակոտիկների ներսում ձևավորելով անօրգանական հիդրօքսիդներ: Այդ նպատակով անօրգանական գոտիչը հաջորդաբար թաթափվում է համապատասխան անօրգանական աղի և հիմքի լուծույթներով, մինչև որոշակի քանակությամբ մետաղի հիդրօքսիդի ստացումը՝ պոլիմերային միկրոծակուտկեն ծակոտիկների ներսում:

Մեր օրինակում պորոլիմիլ տիպի միկրոծակուտկենային գոտիչը երեքական անգամ հաջորդաբար ներծծվել է 50–300 գ·լ⁻¹ Նիկելի սուլֆատի և նատրիումի (կամ կալիումի) 50–300 գ·լ⁻¹ լուծույթներում: Յուրաքանչյուր լուծույթում պահման ժամանակամիջոցը կազմել է 1±0.5 ժամ: Ցինկ էլեկտրոդի տարանջատումը կատարվել է էլեկտրոդի երկու կողմից, հետագայում պոլիմերային միկրոծակուտկեն կողեր են հագցվել էլեկտրոդ-գոտիչ համակարգի եզրերին, որի վերևի մասը թողնվել է բաց՝ անջատվող զազերի ելքի համար: Ջոտիչի երկարությունը շուրջ 15 սոկոսով գերազանցում է ցինկ էլեկտրոդի բարձրությամբ:

Ցինկի (բացասական) էլեկտրոդների մակերեսը կազմել է 4 × 8 սմ², իսկ ցինկի էլեկտրոդի տեսական ունակությունը՝ 3.0 ± 0.2 Ա·ժ: Դրական էլեկտրոդները վերցվել է Ն494-117 տիպի կուտակիչներից (Լուգանսկի կուտակիչների գործարանի արտադրություն), իսկ էլեկտրոլիտը՝ 400 գ·լ⁻¹ KOH է՝ հագեցված ցինկատով: Կուտակիչի առաջին լցումը կատարվում է ցինկատ իոններ չպարունակող էլեկտրոլիտով (300 գ·լ⁻¹ KOH): Առաջին ձևավորման լիցքավորման ավարտից հետո էլեկտրոլիտը փոխարինվում է հիմնականով:

Մշակված գոտիչների արդյունավետությունը ստուգվել է դրանցով պատրաստված ցինկ-նիկելային ակունուլյատորների և հայտնիների տեխնիկական բնութագրերի համադրմամբ: Համեմատվել են երեք տիպի կուտակիչներ. 1-ին տիպի կուտակիչների գոտիչների պատրաստման կարգը բերված է վերևում, 2-րդ տիպի կուտակիչները սեպարացվել են համաձայն [4]-ի, 3-րդ տիպի կուտակիչները սեպարացվել են 5 շերտ հիդրատցեյուլոզային (թաղանթային) տիպի գոտիչով, որոնք, որպես օրենք, օգտագործվում են արդյունաբերական ակունուլյատորներում: Բերված տվյալները միջինացված են երեք կուտակիչների համար:

Ցինկի էլեկտրոդին տրվել է մեկ ձևավորման ցիկլ: Լիցքավորումից հետո էլեկտրոլիտը փոխարինվել է հիմնականով: 0.5 ժամ հետո կատարվել է զազերի վակուումային հեռացում: Որոշվել է ներքին դիմադրությունը, ապա համվել լիցքաթափման բնութագրերը:

Կուտակիչները ցիկլացվում են երկու ռեժիմով.

Լիցքավորում 500 մԱ (7.8 մԱ·սմ⁻²) – մինչև 2.05 Վ (3.5 ժ ոչ ավել)

(ա) լիցքաթափում 1000 մԱ (15.6 մԱ·սմ⁻²) – մինչև 0,14 (սովորական ռեժիմ)

(բ) լիցքաթափում 6400 մԱ (100 մԱ·սմ⁻²) – մինչև 0,05 Վ (ծանր ռեժիմ):

Ինչպես կուտակիչների ձևավորումը, այնպես էլ ցիկլացումը կատարվում է ստենդի վրա: Ակունուլյատորների ներքին դիմադրությունը չափված է փոփոխական հոսանքի կամրջակով (հաճախությունը՝ 300 Հց):

Արյուսակում բերված է երեք տիպի կուտակիչային մակետների փորձարկման համեմատական բնութագրերը:

Արյուսակ

Երեք տիպի կուտակիչային մակետների համեմատական բնութագրեր

Բնութագիրը	Լիցքաթափման հոսանքի փոփոխությունը (մԱ·սմ ⁻²)					
	1-ին տիպի		2-րդ տիպի		3-րդ տիպի	
	15,6	100	15,6	100	15,6	100
Ակտիվ զանգվածի օգտագործման արդյունավետությունը, տոկոս	55	40	55	40	30	15
Տեսակարար ունակությունը, Աժ·կգ ⁻¹	55	40	50	40	31	16
Տեսակարար էներգիան, Վտ·ժ·կգ ⁻¹	90	59	81	56	51	16
Տեսակարար հզորությունը, Վտ·կգ ⁻¹	27	140	22	68	26	30
Միջին լիցքաթափման լարումը, Վ	1,64	1,48	1,62	1,40	1,63	1,0
Ծառայության ժամկետը, ցիկլ	500	250	500	250	80	25
Ներքին դիմադրությունը, Օհմ	0,002		0,007		0,035	

Ինչպես հետևում է արյուսակից, մշակված գոտիչով կուտակիչի տեսակարար բնութագրերը ուժեղացված ռեժիմներում զգալի գերազանցում են հայտնիներին:

Համակցված սեպարատորի պատրաստման համար նիկելի աղերի փոխարեն հնարավոր է օգտագործել նաև այլ անօրգանական աղեր (օրինակ, կոբալտի), մակերևութաակտիվ նյութերի կամ առանց դրանց ներկայությամբ: Պետք է նշել, սակայն, որ, օրինակ, կալցիումի, մագնեզիումի, պղնձի հիդրօքսիդների հիմքով պատրաստված կուտակիչները չեն դիմակայում դեմոլիտների ծավալմանը:

Այսպիսով, առաջարկվող եղանակը հնարավորություն է տալիս բարձրացնելու ցինկ էլեկտրոդով ներառված կուտակիչների ծառայության ժամկետը և միջին լիցքաթափման լարումը կուտակիչի ներքին դիմադրության փոքրացման հետևանքով: Մշակված կուտակիչի բնութագրերը բավարարում են, օրինակ, էլեկտրամոբիլներում օգտագործելու համար:

Գրականություն

1. Andre H. US Patent, 2594709, (1952).
2. Diggle John W., Damjanovic A. The Inhibition of the Dendritic Electrocrystallization of Zinc from Doped Alkaline Zincate Solutions // J.Electrochem.Soc.1972,119. -P.1649.
3. Մարտիրոսյան Ա., Ավագյան Ն. Ալկալիական կուտակիչ և նրա լիցքավորման եղանակ: Արտոնագիր P20030112 (2003):
4. Едигарян А.А., Мартиросян С.А. Щелочной аккумулятор. Авторское свидетельство, № SU 1391401.(1986):

МОНИТОРИНГ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХСЛАБОГО СВЕЧЕНИЯ ЭКСТРАКТОВ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ

А. Сукиасян, А. Киракосян, А. Тадевосян

В последние годы для быстрой и достаточно надежной экологической оценки загрязнения окружающей среды и состояния природных экосистем используются различные методические подходы, в числе которых и фитоиндикация [1,2]. Известно, что в ряде случаев наблюдается достоверная корреляция между содержанием тяжелых металлов в почве и растениях [3,4]. При этом установлен верхний предел критической концентрации ряда тяжелых металлов в растениях.

В Республике Армения действуют различные предприятия химической, энергетической и металлургической промышленности, отходами которых являются сточные воды, содержащие тяжелые металлы. Они, как загрязнители окружающей среды, являются причиной острых токсических отравлений. При этом токсические свойства многих элементов усугубляются их способностью к аккумуляции в живых организмах.

В этой связи актуальным вопросом остается контроль за выбросами, особенно незарегистрированными, которые могут иметь место как по халатности персонала предприятия, так и по причинам технических неисправностей в системах контроля предприятия. При этом экологический мониторинг может осуществляться по физико-химическим и биологическим показателям, связанным со способностью растений накапливать определенные тяжелые металлы.

Очевидно, что изменение содержания тяжелых металлов, попадающих в почву в результате технологических выбросов предприятий, вызывает соответствующие изменения в растениях в силу накопительной способности последних.

Многочисленные данные позволяют сделать вывод, что некоторые виды растений при наличии определенных концентраций загрязнений селективно аккумулируют их в своем организме [6-8]. Ионы d-металлов, поступающих в гидросферу со стоками промышленных предприятий, накапливаются, в частности, в таких травах, как крапива двудомная (*Urtica dioica*), чистотел большой (*Chelidonium majus*), зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum*), полынь горькая (*Artemisia absintium*) и шалфей лекарственный (*Salvia officinalis*). Обладая переменной валентностью, эти ионы участвуют в окислительных процессах липидсодержащих структур растений. Известно, что реакции свободнорадикального окисления липидсодержащих структур протекают без участия ионов переменной валентности, как правило, сопровождаются сверхслабым свечением (СС) [9]. Обнаружение корреляционной связи между интенсивностью свечения и суммарным содержанием ионов переменной валентности позволит осуществлять экспресс-тестирование содержания ионов тяжелых металлов в почвенных водах и/или водоемах по уровню СС экстрактов растений, произрастающих в исследуемых зонах [10,11]. Измерения интенсивности СС диметилформамидных (ДМФА) экстрак-

тов исследованных растений показали, что уровень свечения ($1/\sqrt{I_0}$) линейно коррелирует с суммарным содержанием (C^*) ионов V, Mn, Mo, Ni и Co (см. рис.).

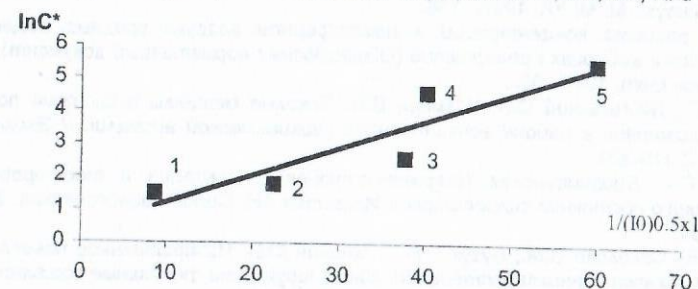


Рис. Зависимость логарифмической суммы содержания ионов V, Mn, Mo, Ni и Co ($\text{Ln } C^*$; мкг/г) от обратной величины корня квадратного интенсивности сверхслабого свечения ($1/\sqrt{I_0}$), где 1 - полынь горькая, 2 - зверобой продырявленный, 3 - чистотел большой, 4 - шалфей лекарственный, 5 - крапива двудомная

Однако статистические параметры корреляции заметно ухудшаются, если в C^* включить также содержание трех других d-металлов: Cu, Cr и Zn (см. табл.).

Таблица
Статистические параметры (коэффициент корреляции, нулевой и первый полиномиальные коэффициенты) линейной связи $\text{Ln } C = a_0/\sqrt{I_0} + a_1$, где C - суммарная концентрация ионов d-металлов мкг/г; I_0 - интенсивность свечения ДМФА-экстрактов в начальный момент времени (при $P=0.01$; $f=3$), использованная нумерация по рисунку.

$\text{Ln } C$	1	2	3	4	5	a_0	a_1	R^2
C^*	1.5	1.8	2.6	4.6	5.5	0.0837	0.3722	0.8403
C^*+C_{Cr}	1.53	1.82	2.63	5.11	5.52	0.0819	0.2734	0.5742
C^*+C_{Cu}	1.63	1.88	2.70	4.77	5.52	0.0822	0.5211	0.8251
C^*+C_{Zn}	1.65	1.94	2.70	5.30	5.52	0.0837	0.5928	0.7602
$C^*+C_{Cr}+C_{Cu}$	1.63	1.89	2.72	5.31	5.52	0.0845	0.5574	0.7623
$C^*+C_{Cr}+C_{Zn}$	1.67	1.94	2.72	5.31	5.52	0.0835	0.6109	0.7593
$C^*+C_{Cu}+C_{Zn}$	1.74	1.99	2.79	5.38	5.52	0.0824	0.6990	0.7525
$C^*+C_{Cu}+C_{Zn}+C_{Cr}$	1.74	1.99	2.81	5.39	5.52	0.0825	0.7018	0.7537

По-видимому, наличие неспаренного 4s-электрона у Cu и Cr ограничивает их участие в прототировании перекисного окисления липидов (ПОЛ). Что касается участия Zn в процессах ПОЛ, то, обладая завершённой структурой ($3d^{10}4s^2$), данный ион не способен к реакции прототирования распада перекиси.

Таким образом, с увеличением концентрации ионов d-металлов в изучаемых растениях интенсивность СС их экстрактов линейно уменьшается. Обнаруженная зависимость позволяет определять суммарную концентрацию ионов тяжелых металлов в растениях-биоиндикаторах, что упрощает проведение мониторинга степени загрязнения водоемов и грунтовых вод.

Լուրեր

1. Баканов А.В. Экологическая оценка состояния лесных насаждений с помощью методов фитоиндикации на примере Сергеево-Пасадского района: Дис. ...канд биол.наук. -М: МГУА, 1997. -198с.
2. Методика расчета концентрации в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий (Общесоюзный нормативный документ). -Л.: Гидрометеоиздат, 1987. -93с.
3. Михева Е.В., Жигальский О.А., Мамина В.П. Тяжелые металлы в системе почва-растение-животное в районе естественной геохимической аномалии // Экология, 2003, N 4. -С.318-320.
4. Корнеева Г.А. Биохимическая (ферментативная) индексація и тестирование экологического состояния гидросферы // Известия АН. Серия биологическая, 2002, N1. -С. 51-54.
5. Ловков М.Я., Соколова С.М., Бузук Г.Н., Тютекин Ю.В. Избирательное накопление элементов лекарственными растениями, синтезирующими фенольные соединения // Доклады Академии наук, 1999. -Т. 369, N 1.- С.141-144.
6. Неверова О.А. Биоэкологическая оценка загрязнения атмосферного воздуха по состоянию древесных растений. -Новосибирск: Наука, 2001. -119с.
7. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. -М.: Недра, 1996.-248с.
8. Химический анализ лекарственных растений / Под ред. Гринкевича Н.И., Сафронича Л.М. М.: Высшая школа, 1983, 176с.
9. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах.- М.: Наука, 1972. -252с.
10. Сукиасян А.Р., Амбарцумян А.Ф., Киракосян А.А., Закарян А.Е. Экспресс-метод определения суммарного содержания ионов D-элементов в растениях // Материалы IV Респуб. молодеж. науч. конф. "XXI век: экологическая наука в Армении. Проблемы экологии городов".- Ереван, Армения, 2003, дек. 15-17.- С. 220-221.
11. Амбарцумян А.Ф., Григорян Ф.А., Киракосян А.А., Сукиасян А.Р. Сверхслабое свечение экстрактов растений-индикаторов загрязнения вод ионами тяжелых металлов // Материалы VI межд. конгресса "Вода:экология и технология. ЭКВАТЭК - 2004". -Москва, Россия, июнь 1-4, часть I. -С. 229-300.

ՀՐԱՅԵՆԵՆՏԱՅԻՆ ՀԱՐԱԲԵՐՈՒԹՅԱՆ ԳՈՐԾՈՒԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՈՒՖԱՔԵՏՈՆԻ ԱՄՐՈՒԹՅԱՆ ԿՐԱ

Հ.Գյուրջինյան, Ա. Գյուրջինյան
/Վանաձոր/

Ընդունված է բետոնի ամրությունը և մյուս ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները կապել ջրացեմենտային հարաբերության հետ [1]: Ծանր բետոնի համար կասկած չի հարուցում, սակայն թեթև բետոնների դեպքում այդ հարցին պետք է մոտենալ վերապահումներով [2, 4]:

Ծանր բետոնի պատրաստման համար պահանջվող ջրի քանակությունը թեթև բետոնի համեմատ՝ բավական ցածր է, որը պայմանավորված է ծակոտկեն լցիչների կողմից կլանված ջրի քանակությամբ: Հետևաբար, թեթև բետոնների ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները չի կարելի գնահատել ըստ ջրացեմենտային հարաբերության արժեքի: Ըստ թեթև բետոնի բաղադրության հաշվման Ն.Ա.Պոպովի [3] սկզբունքի, թեթև բետոնների համար գոյություն ունի օգտագործվող ջրի ծախսի միայն մեկ անհրաժեշտ և բավարար քանակ, որին համապատասխանում է բետոնախառնուրդի նվազագույն ելքը, առավելագույն խտութե-

յունը և բարձր ամրությունը:

Փորձերի վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ, եթե տուֆե լցիչներն ունեն ըստ կշռի 12-18% ջրակլանում, ապա 1 մ³ տուֆաբետոնի համար լցիչի կողմից կլանված ջրի քանակությունը կազմում է 134-207 լիտր, իսկ ցեմենտախմորում մնացորդային ջուրը՝ 98-174 լիտր, հետևաբար, երբ ցեմենտախմորի նորմալ քանակությունը 0.27 է, մնացորդային ջրացեմենտային հարաբերությունը կազմում է 0.22-0.52:

Այսպիսով, թեթև բետոնի ստացման համար պահանջվող ջրի քանակությունը կախված է լցիչների ծակոտիների բնույթից և ջրակլանման աստիճանից: Եթե խիտ լցիչներով պատրաստված ծանր բետոնի համար պահանջվող ջրի քանակությունը որոշում են ջրացեմենտային հարաբերությամբ, ապա ծակոտկեն լցիչների առկայության դեպքում հնարավոր չէ կապ ստեղծել ջրի քանակի և ջրացեմենտային հարաբերության միջև: Տարբեր ջրակլանում ունեցող տուֆի լցիչներով պատրաստված բետոնների համար «ջրացեմենտային հարաբերություն» հասկացությունը կորցնում է իր իմաստը: Հետագոյված տուֆաբետոնների համար այն տատանվում է 0,59-1,28 սահմաններում:

Ջրացեմենտային հարաբերության գործոնի ազդեցությունը հետազոտված տուֆաբետոնների ամրության վրա, կախված հանրավայրերից ներկայացված է աղյուսակում:

Աղյուսակ
Տուֆաբետոնի որոշ տեխնոլոգիական բնութագրեր կախված ջրացեմենտային հարաբերության գործոնից

ՍՆՎԱՆՈՒՄՆԵՐԸ	ՎԱՆԱԶՈՐ			ԼԵՈՆԱՊԱՏ			ԴԱՐՊԱՍ			ՍԱՐԱՀԱՐՔ		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ցեմենտախմորի նորմալ քանակությունը, K_0 ք. %	27			27			27			27		
Ցեմենտի մակնիշը, R_d	Ս400			Ս400			Ս400			Ս400		
Ցեմենտի քանակը 1մ ³ բետոնում, կգ	331	410	480	319	391	462	313	395	455	318	398	495
Իրականումը ըստ կշռի, %	14.72			14.9			12.49			18.2		
Ջրի ընդհանուր քանակը 1մ ³ բետոնում, $Q_{\text{ընդ.}}$ լ	289	281	281	318	314	313	320	319	308	334	345	327
Լցիչների կողմից կլանված ջրի քանակը, $Q_{\text{կլ.}}$ լ	191	183	177	181	173	167	157	145	134	207	202	180
Արդյունաբար ջրի քանակը, $Q_{\text{ա.}}$ լ	98	98	104	137	141	146	163	174	174	127	143	147
$Q_{\text{ընդ.}}/S$	0.87	0.69	0.59	0.99	0.8	0.68	1.02	0.81	0.68	1.05	0.87	0.66
$Q_{\text{ա.}}/S$	0.3	0.24	0.22	0.43	0.36	0.32	0.52	0.44	0.38	0.4	0.36	0.3
Բետոնի փորձն. ամրութ. ըստ սեղմման, R_c , ՄՊայ	16.6	28.3	35.5	16.7	19.4	19.6	14.9	16.4	19.8	15.8	17.3	19.2
Բետոնի սեղմման ամրութ. ըստ $R=2.2+6.3/S_{\text{արդ.}}/S$, ՄՊայ	23.2	28.4	30.8	16.85	19.7	21.9	14.3	16.5	18.8	17.9	19.7	23.2

Աղյուսակի տվյալներից երևում է, որ Լեռնապատի, Դարպասի և Սարահարթի տուֆային լցիչներով նույն շարժունության բետոնախառնուրդ ստանալու համար, պահանջվում է ջրի ավելի մեծ քանակություն, քան Վանաձորի տուֆի լցիչներով պատրաստվածի համար: Ջրի պահանջի այս տարբերությունը պայմանավորված է այդ չորս հանքավայրերի տուֆի լցիչների տարբեր ջրակլանման աստիճանով: Այստեղ կարևոր է նշել, թե խոսքը որ ջրացեմենտային հարաբերության մասին է: Թեթև բետոններում, ըստ մեզ, այն երկուսն են՝ ընդհանուր ($Q_{\text{ընդ.}}/S$) և արդյունաբար ($Q_{\text{ա.}}/S$):

եթե «ջրացեմենտային հարաբերություն» ասելով հասկանանք արդյունաբար ջրի (Q_w) և ցեմենտի քանակի (S) հարաբերությունը (Q_w/S), ապա մեր փորձերով հաստատվում է բետոնի ամրության օրինաչափ կապը ջրացեմենտային հարաբերության գործոնից:

Կապը ավելի ճշգրիտ ներկայացնելու նպատակով, ստացված փորձնական արդյունքները մշակելով, առաջարկում ենք հիպերբոլային տեսքի հետևյալ բանաձևը՝

$$R = 2.2 + \frac{6.3}{(Q_{արդ}/S)} U^{\text{Պա}}$$

որտեղ R - ն տուֆաբետոնի սեղմման ամրությունն է, $U^{\text{Պա}}$, $Q_{արդ}/S$ - ն արդյունաբար ջրի և ցեմենտի հարաբերությունը:

Այս էմպիրիկ բանաձևը վերաբերվում է 10-40 $U^{\text{Պա}}$ ամրության կոնստրուկցիոն թեթև բետոններին, անկախ հետազոտվող լցիչների տեսակից:

Փորձնական և տեսական արդյունքների տարբերությունը աննշան է (տես աղյուսակ):

Սակայն օգտագործվող ընդհանուր ջրի ($Q_{ընդ}$) և ցեմենտի հարաբերությունը չի ենթարկվում ջրացեմենտային հարաբերության փոփոխման ընդհանուր օրինաչափությանը: Այսպես, Վանաձորի հանքավայրի լցիչներով բետոնի դեպքում ամրությունը բարձրանում է բավական արագ, իսկ մյուս երեք հանքավայրերի դեպքում շատ դանադաղ: Նույն $Q_{ընդ}/S$ հարաբերության դեպքում տարբեր հանքավայրերի լցիչներով բետոնների մոտ ստացվում են ամրության տարբեր արժեքներ: Օրինակ, Վանաձորի հանքավայրի լցիչով բետոնի ամրությունը, երբ $Q_{ընդ}/S=0.69$, համապատասխանում է 28,3 $U^{\text{Պա}}$ -ի, իսկ Սարահարթի մոտ, որի $Q_{ընդ}/S=0.66$ (Վանաձորից ավելի ցածր), համապատասխանում է 19,2 $U^{\text{Պա}}$ ամրության, կամ նույն հանքավայրի (Լեռնապատի) լցիչով բետոնների դեպքում, երբ Q_w/S հարաբերությունը 0,8 և 0,68 է, համապատասխանաբար ունեն 19,4 և 19,6, մոտավորապես, նույն ամրություններ և այլն:

Բետոնի տեխնոլոգիայում ընդունված է բետոնի և ցեմենտաբարի ամրությունները կապել ջրի այն քանակության հետ, որը ծախսվում է ցեմենտախմորի պատրաստման և լցիչների թրջման վրա: Ակնհայտ է, որ Q_w/S հարաբերության այդպիսի ձևակերպումը թեթև բետոնների համար ճիշտ չէ, քանի որ ընդհանուր ջրի զգալի մասը ծախսվում է ծակոտկեն լցիչների կողմից ջրակլանման համար և չի մասնակցում ցեմենտաբարի կառուցվածքի ձևավորմանը: Կախված տարբեր հանքավայրերի լցիչների տեսակներից, ջրակլանումը տատանվում է. Վանաձորի դեպքում 177-191 լիտր, Լեռնապատի 167-181 լիտր, Դարպասի 134-157 լիտր և Սարահարթի 180-207 լիտր սահմաններում: Բերված փորձնական արդյունքները ցույց են տալիս, որ թեթև բետոնի ամրությունը չպետք է կապել ընդհանուր Q_w/S հարաբերության հետ:

Փորձնական արդյունքները վերլուծելով գալիս ենք եզրահանգման, որ ծակոտկեն լցիչների ջրակլանման աստիճանից կախված ընդհանուր ջրացեմենտային (Q_w/S) հարաբերությունը տատանվում է լայն սահմաններում, որի ազդեցությունը բետոնի ամրության վրա օրինաչափության չի ենթարկվում: Առանձնացնելով լցիչներում կլանված ջրի քանակությունը և դիտարկելով միայն արդյունաբար ջրացեմենտային ($Q_{արդ}/S$) հարաբերության ազդեցությունը բետոնի ամրության վրա, տեսնում ենք, որ անկախ օգտագործված ծակոտկեն լցիչի տեսակից, այն ակնհայտ է և որքան $Q_{արդ}/S$ -ը փոքր է, բետոնի ամրությունը բարձր է և ընդհակառակը:

Գրականություն

1. Горчаков Г.И., Баженов Ю.М. Строительные материалы. -М.: Стройиздат, 1986. - 686с.
2. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. -М.: Стройиздат, 1981. -466с.
3. Попов Н.А., Элинзон М.П., Штейн Я.Ш. Подпор состава бетонов на искусственных пористых заполнителях. -М.: Госстройиздат, 1962.
4. Спивак Н.Я. и др. Шлакопемзобетон в индустриальном строительстве. -Воронеж: Центр-чернозем. КН изд., 1979. -140с.

ՄԻԿՐՈԼԻԹՎԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՈՎ ՖՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԼՅՈՒՍԱԲՈՐՈՍԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀՍՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա.Սաթևոյան

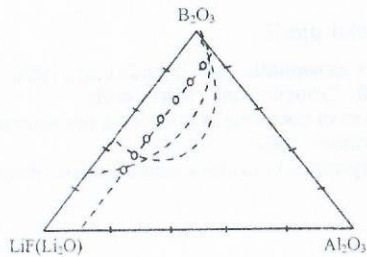
B_2O_3 և Al_2O_3 -ի հիման վրա նոր ապակեման նյութերի մշակման ժամանակ մեծ նշանակություն է տրվում ստացված ապակիների կառուցվածքի ուսումնասիրությանը, քանի որ հիմնական խնդիրներից մեկն է ապակու կառուցում $BO_3 \leftrightarrow BO_4$, $AlO_3 \leftrightarrow AlO_6$ կոորդինացիոն ձևափոխությունները, որոնց միջոցով կառավարվում է ապակիների հատկությունները:

$B_2O_3-Al_2O_3-LiF(Li_2O)$ համակարգը ուսումնասիրվել է առաջին անգամ, նպատակ ունենալով ուսումնասիրել բորայլումինատային հալույթների սառեցման արագությունից կախված միկրոշերտավորման երևույթները:

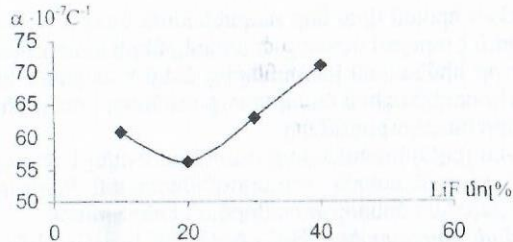
Դետալոգուման եղանակները՝ $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ և $B_2O_3-Al_2O_3-Li_2O$ համակարգերի ապակիները եփվել են 900-1100° C ջերմաստիճանում, պլատինե տիգելում: Ապակիների խտությունը չափվել է հիդրոստատիկ կշռման եղանակով կրկնակի թորած ջրում: ԳԸՋԳ-ը չափվել է ΔKB տիպի քվարցային դիլատոմետրի օգնությամբ: Տաքացման արագությունը կազմել է 5-6 աստ/վրկ: Մածուցիկությունը փոխակերպման տիրույթում (10^8-10^{11}) Պա վրկ հետազոտվել է գլանաձև ինդենտորի միջոցով:

Արդյունքների քննարկում՝ Համադրելով օքսիդային և ֆտորիդային համակարգերը կարող ենք նշել, որ առավել ընդարձակ ապակեգոյացման տիրույթ ստացվում է ֆտոր պարունակող համակարգում, որտեղ ապակիներ են առաջանում մինչև 70 մոլ% LiF -ի պարունակության դեպքում (նկ.1): Հատկանշական է նաև, որ LiF -ի ավել պարունակության դեպքում ստացվում են «խլացված» ապակիներ: Օքսիդային համակարգում ապակեգոյացման տիրույթը ավելի սեղմ է (մինչև 50 մոլ % Li_2O պարունակությունը):

Ապակիների խտության հետազոտություններից պարզված է, որ և օքսիդային և ֆտորիդային համակարգերի ապակիներում, լիթիումի ներմուծումը հանգեցնում է խտության աճի, որը պայմանավորված է $BO_3 \leftrightarrow BO_4$ կոորդինացիոն ձևափոխումներով և միաժամանակ կառուցվածային խմբավորումների ավելի խիտ ծրարմամբ: Նկ.2-ում բերված է հետազոտված ապակիների խտության կախվածությունը բաղադրությունից: Ինչպես երևում է բերված նկարից ֆտորիդային ապակիներում խտության ավելի կտրուկ աճը 30 մոլ% և ավել LiF -ի պարունակության դեպքում, վկայում է լուրջ կառուցվածքային փոփոխությունների մասին, որի պատճառը հավանաբար BO_3F և LiO_3F խմբերի առաջացումն է կառուցվածքային ցանցում: Կառուցվածքային էլեմենտների ավելի խիտ ծրարմամբ մասին է վկայում նաև մոլայր ծավալի կտրուկ նվազումը վերը նշված տիրույթում:

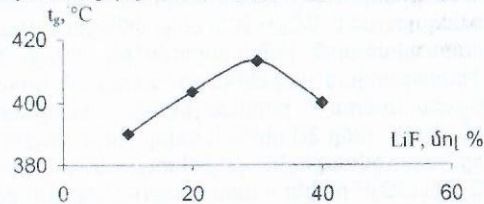


Նկ.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ և $\text{LiF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ համակարգերի հետազոտված ապակիները և ապակեգոյացման տիրույթները

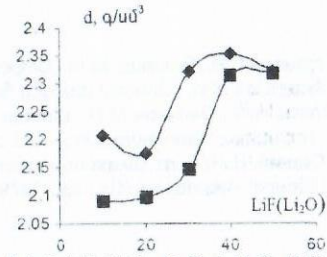


Նկ.3. $\text{LiF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ համակարգի ապակիների գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի կախվածությունը բաղադրությունից

Հետազոտված ապակիները առանձնանում են գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցի փոփոխության լայն տիրույթով ($56 \cdot 10^{-7}-120 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$): Ընդ որում 20 մոլ % LiF պարունակության դեպքում այն անցնում է մինիմումով: Ընդհանուր առմամբ կարելի է ասել, որ լիթիումի և ֆտորիդի և օքսիդի ներմուծումը և նրանց քանակի հետագա ավելացումը ապակու բաղադրությունում, հանգեցնում է ապակու կառույցում իոնների միջև կապի թուլացման, տարածական ցանցի կապվածության նվազմանը, որի հետևանքով էլ աճում է ապակիների ՊԸՋԳ-ը և նվազում է ապակեացման ջերմաստիճանը (նկ. 3): Այստեղ, նա, հատկանշական է այն փաստը, որ մինչև 20 մոլ % ալյուրիական մետաղների ֆտորիդի և օքսիդի ներմուծումը բերում է ՊԸՋԳ-ի նվազման: Սա մեկ անգամ ևս փաստում է այն մասին, որ խտության և ՊԸՋԳ-ի կախվածության գրաֆիկներում էքստրեմումի առկայությունը 20 մոլ % Li_2O (LiF)-ի պարունակության դեպքում պայմանավորված է կոորդինացիոն ձևափոխումներով [1]:



Նկ.4. $\text{LiF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ համակարգի ապակիների ապակեացման ջերմաստիճանի կախվածությունը բաղադրությունից



Նկ.2. $\text{LiF}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ և $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ համակարգի ապակիների խտության կախվածությունը բաղադրությունից

Ջերմային ընդարձակման գործակցի կտրուկ աճը մոդիֆիկատորի հետագա ավելացման դեպքում (20 մոլ % -ից ավել) բացատրվում է տարածական ցանցի կապվածության աստիճանի նվազմամբ B-F, Al-F, Li-F վերջավոր կապերի առաջացմամբ, որի հետևանքով էլ ջերմային ազդեցության դեպքում ավելի հեշտությամբ են ընթանում կառուցվածքային էլեմենտների վերաբաշխումը:

Պարզված է, որ առավելագույն բյուրեղական կենտրոններ կարելի է ստանալ հալույթի սառեցման միջին արագությունների դեպքում [2]: Այստեղ նույնպես առկա է բորային անոմալիայի երևույթը, որն արտահայտվում է t_g -ի մաքսիմումով՝ LiF 20 մոլ % պարունակության դեպքում:

Ապակիների մածուցիկությունը ուսումնասիրվել է վերափոխման ջերմաստիճանի տիրույթում: Ինչպես ցույց տվեցին հետազոտությունները, ապակիները «կարծ» են: Ինչպես երևում է բերված կորերից և ֆտորի և օքսիդի ներմուծումը բերում է մածուցիկության նվազման: Առավել կտրուկ մածուցիկության փոփոխությունը նկատվում է 40-50 մոլ % մոդիֆիկատորների պարունակության դեպքում: Յուրահատուկ է նաև, որ հենց այդ տիրույթում նաև կտրուկ փոփոխվում է ապակիների մոլյար ծավալը:

Այսպիսով պարզված է, որ ֆտորի ներմուծումը նպաստում է $\text{LiF}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ համակարգում ապակեգոյացման տիրույթի ընդարձակման և դյուրահալ ապակիների ստացմանը: Պարզված է, որ հատկություն-բաղադրություն կախվածության կորերում 20 մոլ % LiF (Li_2O) էքստրեմումները պայմանավորված են կոորդինացիոն $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$ և $\text{AlO}_3 \rightarrow \text{AlO}_4$ ձևափոխումներով: Էքստրեմումի տեղաշարժը ֆտոր պարունակող ապակիներում կապված է BO_3F և AlO_3F կառուցվածքային խմբերի առաջացմամբ: Ցույց է տրված, որ միկրոանհամասեռ կառույց առաջանում է հալույթների դանդաղ սառեցման դեպքում:

Գրականություն

1. Геворкян М.М., Чанян Г.Г., Князян Н.Б., Костанян К.А. Влияние оксида алюминия на стеклообразование в алюмоборатных стеклах // Хим. жур. Арм. -1999. -Т 52, N1-2. - С 11.
2. Мазурин О.В., Стрельцина М. В. И др. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник.- Ленинград, 1981.-Т. IV.