

ELABORATION OF GASEOUS, SOLID AND LIQUID EMISSIONS OF INDUSTRIAL ENTERPRISES BY  
ELECTROCHEMICAL UTILIZATION METHODS

A. Baeshov, A.K. Baeshova

*The possibility of solid, gaseous emissions and waste industrial solutions elaboration by electrochemical methods has been shown.*

УДК 535.37:535.34:539.19

РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ  
И СТРОЕНИЕ МЕТАФОСФАТА КАЛИЯ

А.С. Балтабеков, Т.А. Кокетайтеги, Л.М. Ким, Б.С. Тагаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

*Проведены исследования рекомбинационной люминесценции в метафосфате калия. Установлено, что при изменении типа структуры меняется механизм рекомбинации. В кристаллическом метафосфате калия он дырочный, в стеклообразном – электронный. Это подтверждается квантово-химическим моделированием и влиянием примесных ионов марганца.*

Метафосфат калия можно получить при термической обработке кристаллов дигидрофосфата калия (KDP). Известно [1], что при нагревании до 250°C кристаллы KDP теряют половину молекул кристаллической воды, а выше 350°C полностью, трансформируясь в соль Куроля. Особенностью данного соединения является существование двух устойчивых структур в одном и том же температурном диапазоне. В зависимости от режимов термической обработки можно получить стеклообразный образец или кристаллический. Мы нагревали исходные кристаллы KDP до 600°C. При медленном охлаждении полученных порошков (вместе с печью) в течение 4-5 часов был получен кристаллический метафосфат калия. При быстром охлаждении порошков (погружение образцов в жидкий азот) - стеклообразный. Тип образца контролировался рентгенофазовыми методами. Полученные образцы облучались рентгеновскими лучами аппаратом УРС-55а (Мо, I=10 мА, U=35 кВ).

На рисунке 1 приведены типичные кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ). На кривой имеется один пик рекомбинационного свечения с максимумом при 100К и слабое свечение в области 220К.

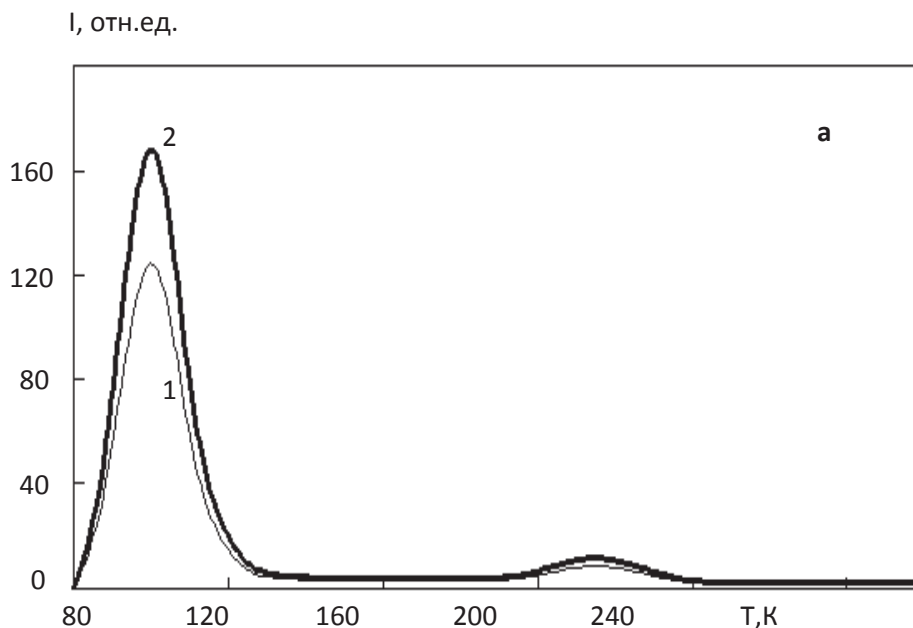


Рисунок 1 - Кривые ТСЛ метафосфата калия в кристаллическом состоянии

1 – доза облучения 100 Гр, 2 – 300 Гр

На рисунке 2 приведена кривая ТСЛ для стеклообразного метафосфата калия. Сравнение кривых на рисунке 1 и 2 показывает, что при изменении типа структуры пик рекомбинационного свечения сместился. В стеклообразном образце он наблюдается при 260К.

Измерения спектрального состава излучений показало, что в обоих типах образцов спектр излучения одников и представляет собой одиночную полосу с максимумом при 3.1 эВ.

В стеклообразном метафосфате калия методом ЭПР установлен дырочный центр типа  $\text{PO}_3^0$  [2, 3]. При облучении рентгеновскими квантами их возникновение, очевидно, связано с ионизацией анионов. Данный радиационно-наведенный центр представляет собой автолокализованную дырку. Сведений об электронных центрах метафосфате калия в литературе не имеются. Однако, образования

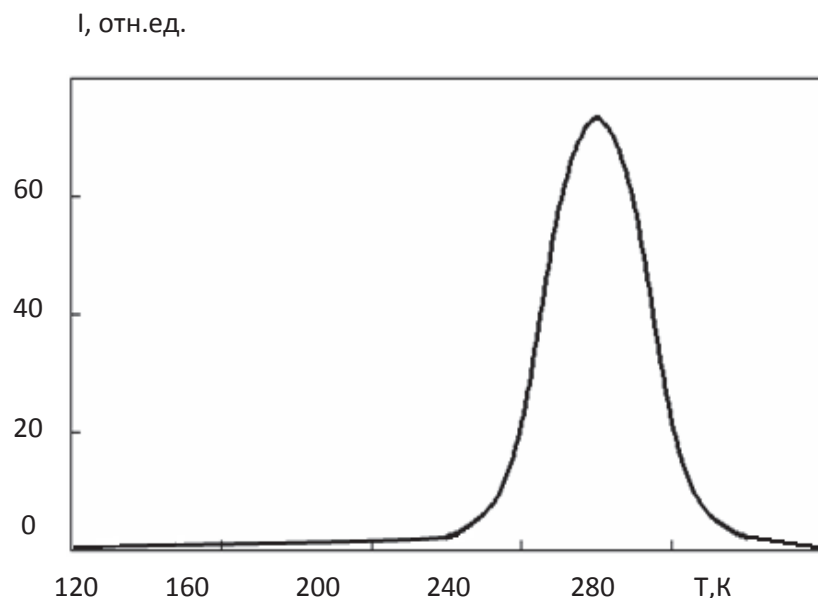


Рисунок 2 - Кривая ТСЛ для стеклообразного  $\text{KPO}_3$ .

Доза облучения 500 Гр.

дырочных центров предполагает наличие в данном соединении ловушек для электронов. В кристаллах KDP по литературным данным установлены дефекты  $\text{PO}_3^{2-}$  [4]. Предполагается, что они возникают в результате захвата в кристалле KDP электронов дорациационными ионами  $\text{PO}_3^-$ . Это позволяет предполагать, что рекомбинационные процессы в метафосфате калия связаны с взаимодействием дырочных центров  $\text{PO}_3^0$  с электронными  $\text{PO}_3^{2-}$ .

В кристаллическом метафосфате калия анионы образуют полимероподобные цепи. При трансформации структуры полимероподобные цепи разрушаются. Таким образом, мы связываем возникновение рекомбинационной люминесценции в метафосфате калия с термической активацией электронов или дырок. Порошкообразные образцы характеризуются высокой степенью дорациационной дефектностью. Обрывы полимероподобных цепей, очевидно, препятствуют миграции по ним электронов и дырок. Следовательно, появление слабого свечения в области 260К в кристаллическом образце можно связать с дорациационной дефектностью, приводящей к частичной разупорядоченности анионной подрешетки.

При образовании электронных и дырочных центров часть из них, близко расположенные, сразу же рекомбинируют. Поскольку миграция радиационно-наведенных центров в стекле затруднена, следует ожидать, что в стекле скорость накопления светосуммы в пиках ТСЛ должна быть выше, чем в кристалле. Экспериментально нами установлено, что накопление светосуммы в пике ТСЛ при 260К в стеклообразном образце больше, чем в кристаллическом в пике свечения при 100К.

Нами было проведено кванто-химическое моделирование радиационно-наведенных центров в метафосфате калия и определены энергии активации миграции электронов и дырок для кристаллического состояния. Расчеты проводились с помощью полуэмпирического метода MNDO, который хорошо апробирован для определения геометрического строения и энергетики образования и распада молекул [5].

Проведенные расчеты показали возможность миграции по цепочке фосфатных анионов электронов и дырок. Однако, пороговая энергия для этого существенно различна. Для дырок она

равна 0.6 эВ, а для электронов 0.9 эВ. Квантово-химические расчеты, проведенные по методу MNDO, могут давать не точные значения энергии для различных процессов. Однако, их качественные значения обычно дают правильную картину имеющихся тенденций. Поэтому, мы можем утверждать, что термическая активация для миграции носителей такова, что для дырок она более облегченная, чем для электронов. Это обусловлено тем, что для дырочного центра доля ковалентной связи с соседним анионом существенно больше, чем для электронного.

Показательным являются результаты изучения рекомбинационного свечения в образцах с примесью ионов марганца. В кристаллическом метафосфате калия наличие ионов марганца не вызывает качественных изменений вида кривых ТСЛ. Оно проявляется только в изменении скорости накопления светосумм от дозы облучения и в спектральном составе излучения. Кроме полосы рекомбинационного свечения с максимумом при 3.1 эВ в области пика ТСЛ наблюдается излучение с максимумом 3.46 эВ.

В стеклообразном образце, активированном ионами марганца появляется новый пик свечения с максимумом при 225К (см. рисунок 3). Однако его спектральный состав аналогичен спектральному

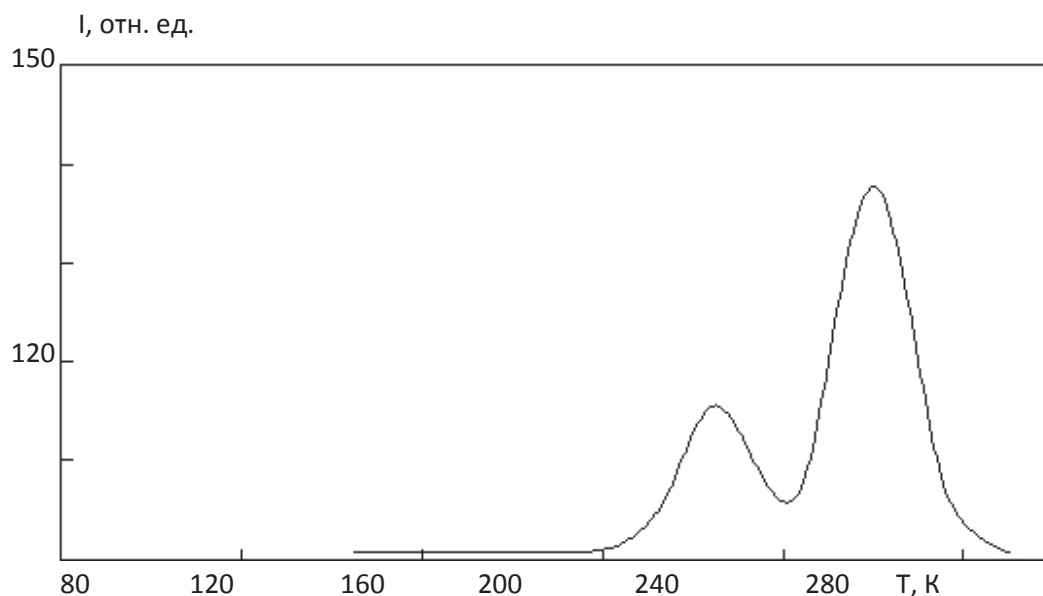


Рисунок 3. - Кривая ТСЛ для стеклообразного  $\text{KPO}_3\text{-Mn}$ . Доза облучения составляла около 100 Гр.

составу пика свечения с максимумом при 260К, т.е. новых полос излучения нет.

Ионы марганца при облучении являются ловушками для электронов. Установлено, что эти примесные ионы марганца повышают скорость накопления радиационных дефектов в кристаллическом образце.

Наблюдаемые явления и проведенные расчеты можно объяснить, если при изменении типа структуры меняется механизм рекомбинации. В кристаллическом образце механизм рекомбинации дырочный, т.е. происходит термическая активация миграции дырок. В стеклообразном – электронный. Это позволяет объяснить все наблюдаемые явления, в том числе и влияние примесных ионов марганца.

### Литература

1. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. – Ленинград: Наука, 1984. – 270 с.
2. Kenzi H., Motohiro N., Naoshi K. ESR studies on gamma-irradiated  $(\text{KPO}_3)_n$  crystals // Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics. - 1970. – Vol.8. - Issue 3. - P. 447 – 453.
3. Yasuo N. Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Phosphate Glasses Irradiated with Gamma-rays // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 1964. - Vol.37, №7. - P.1089-1090.
4. Hughes W.E., Moulton W.G. New paramagnetic centers in irradiated potassium dihydrogen phosphate // Chem. Phys. – 1963. - Vol.35, №5. – P.1358-1361.
5. Кларк Р. Компьютерная химия. – М.: ИЛ, 1989. – 210 с.

## МЕТАФОСФАТ КАЛИЙДІҢ РЕКОМБИНАЦИЯЛЫҚ РАДИАЦИЯЛЫҚ АҚАУЛАРЫ МЕН ҚҰРЫЛЫСЫ

А.С. Балтабеков, Т.А. Кокетайтеги, Л.М. Ким, Б.С. Тагаева

*Калий метафосфатындағы рекомбинациялық люминесценцияға зерттеу жүргізілді. Құрылымның өзгерісі кезінде рекомбинацияның механизмі өзгеретіні тағайындалды. Кристалл түріндегі ол кемтік, ал шыны түріндегіде электрондық. Бұл жайт квант-химиялық модельдеу мен марганецтің қоспалық иондарының әсерін зерттеу арқылы тағайындалды.*

## RECOMBINATION OF RADIATION DEFECTS AND STRUCTURE OF POTASSIUM METAPHOSPHATE

A.S. Baltabekov, T.A. Kuketaev, L.M. Kim, B.S. Tagaeva

*It is conducted researches recombination luminescence in potassium metaphosphate. It is established that at change of structure type the recombination mechanism changes. In crystal metaphosphate of potassium it hole, in glasslike – electronic. It proves to be true quantum chemical modeling and influence by impurity manganese ions.*

УДК 544.46:665.75:662.7

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ УГЛЯ КИЯКТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ВЫХОД ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ

А.Ж. Басарова, Оркен, А.С. Кудабая, О.Ч. Абдразаков, М.И. Тулепов, А.А. Жұмабаева

КазНУ имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
ИОКЭ им. Д.В. Сокольского

*Установлено, что тонкое измельчение бурого угля приводит к изменениям его функционально-группового состава, а именно к уменьшению карбоксильных, карбонильных и алифатических групп. При механических воздействиях на уголь одновременно с изменением общего количества растворимых фракций изменяется их состав и строение по сравнению с фракциями из исходных углей. Данные, полученные при гидрогенизации, показывают, что увеличивается выход жидких продуктов на ~10% и глубина превращения органической массы угля на ~10—20%. Снижение температуры в автоклаве при гидрогенизации приводило к увеличению глубины превращения органической массы угля на 10%.*

Целью большинства процессов химической переработки угля (за исключением получения углеродных материалов) является его преобразование в низкомолекулярные органические продукты, по возможности достаточно однородного состава. К разрабатываемым в настоящее время новым каталитическим процессам химической переработки угля относятся процессы пиролиза, газификации и гидрогенизации угля [1].

Сегодня весь отечественный добытый бурый уголь используется как энергоноситель. В то время, как в странах ЕС его долю, которая все увеличивается, перерабатывают с получением синтетического топлива. Проблема получения жидких и газообразных продуктов из угля стала в последнее время особенно актуальной учитывая высокие и возрастающие цены на нефть и газ [2].

В качестве объекта исследования для получения синтетических жидких продуктов был выбран уголь Кияктинского месторождения Центрального Казахстана. Для проведения экспериментов угли усредняли, измельчали до размера частиц > 200 мкм. Пробы углей тщательно хранились с соблюдением мер предосторожности с целью предохранения от окисления, возможных источников загрязнения, которыми могут быть реактивы, атмосфера, пыль.

### Метод механохимической активации

Для измельчения и механической активации твердых тел используются аппараты, конструкция которых определяется видом механического воздействия на вещество: удар, раскалывание, истирание и т. д. В данной работе применялась центробежно-планетарная мельница (рисунок 1), работающая по принципу гравитационного измельчения, которое реализуется за счет взаимодействия двух