

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

центробежных полей. Скорость вращения платформы составляет 700 оборотов в минуту, скорость вращения размольных сосудов – 1200 оборотов в минуту.

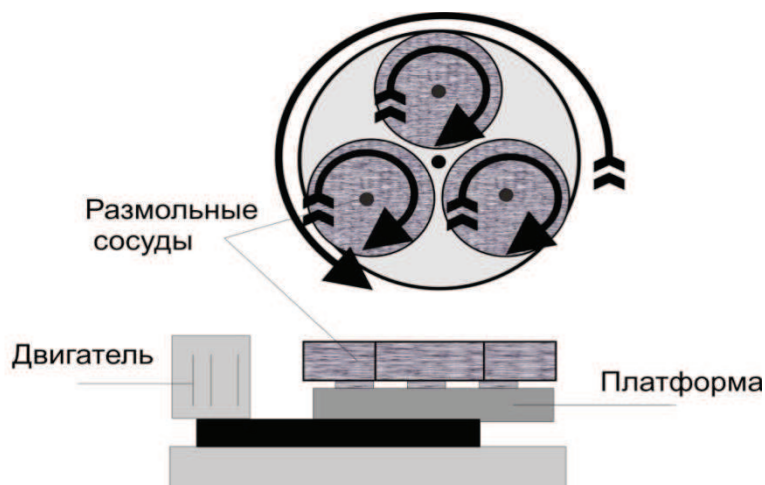


Рисунок 1 – Схема конструкции центробежной планетарной мельницы

В процессе механоактивации угля изменяется концентрация парамагнитных центров (таблица 1). При увеличении времени размола до 5—10 мин наблюдалась тенденция к возрастанию концентрации парамагнитных центров, а при более длительных размолах (от 20 до 60) — к уменьшению. По-видимому, образующиеся долгоживущие радикалы, отражают деструктивные процессы, происходящие в органических веществах угля при их тонком измельчении в мельнице.

Таблица 1 - Характеристика измельченных проб бурого угля Кияктинского месторождения

Время измельчения, мин	Концентрация ПМЦ/г	Средняя влажность, %	Размер частиц, мк
Исходное	9,0*10 ¹⁸	2,0	
5	9,0*10 ¹⁸	1,8	0,169
10	9,0*10 ¹⁸	2,4	0,303
20	9,0*10 ¹⁸	1,9	0,240
30	9,0*10 ¹⁸	2,2	0,337
60	9,0*10 ¹⁸	3,1	0,363

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при тонком измельчении Кияктинского угля изменяются его свойства: влажность концентрация парамагнитных центров, характер термического разложения.

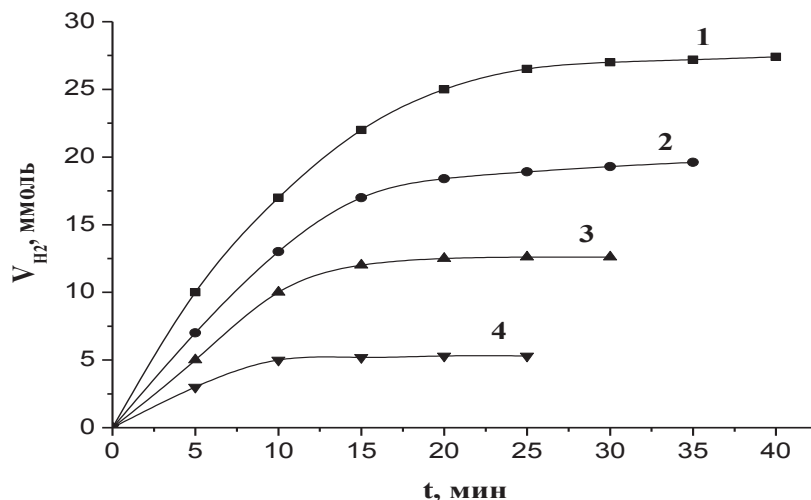
Свойства угля, как указывалось ранее, существенно изменяются при размоле его в присутствии катализатора, причем для размола в течение 5—10 мин на воздухе в мельнице доминирующую роль играет механическая деструкция угольного вещества [3], которая может положительно сказаться на свойствах угольной пасты, приготовленной из измельченных проб, при гидрогенизации.

Гидрогенизация угля Кияктинского месторождения

Для эффективного осуществления процесса гидрогенизации добавляли катализатор 0,2% Mo⁶⁺+1%Fe³⁺ в расчете на органическую массу угля (ОМУ), выбранный на основании ранее проведенных исследования. Гидрогенизацию осуществляли в 0,5-х литровом вращающемся автоклаве. В автоклав помещали навеску пасты 100 г, которая готовилась в соотношении уголь: пастообразователь 50:50. гидрогенизацию пасты проводили под давлением 1-10 МПа, температуре 425⁰, времени опыта 2 часа.

В качестве активной фазы исследовался следующий ряд металлов: Pd, Co, Mo и Fe. Процентное содержание металла во всех катализаторах составляла 0,1-0,5%. Эксперимент проводился при температуре 25°C и давлении 5МПа.

При гидрировании исходного вещества на всех катализаторах наблюдается прямая зависимость поглощения водорода от продолжительности эксперимента. Максимальный результат наблюдался на Pd-содержащем катализаторе и составил $V_{H_2}=27,4$ ммоль (рисунок 2).



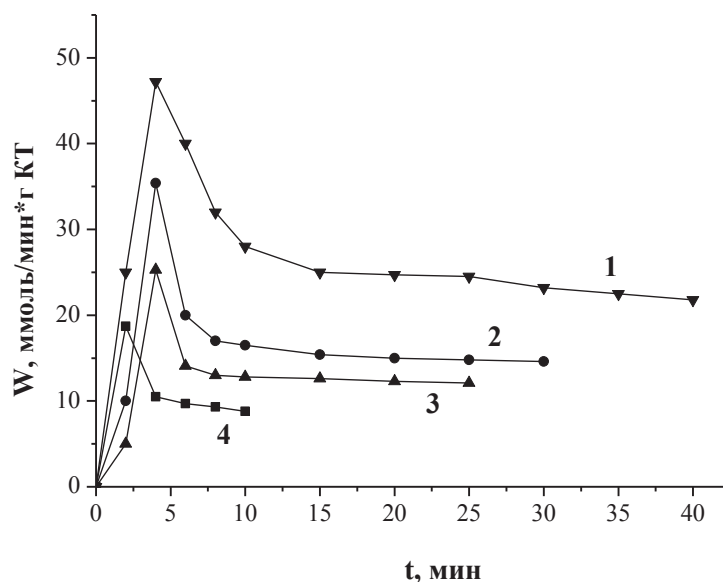
1 – Pd/C; 2 – Co/C; 3 – Mo/C; 4 – Fe/C

Рисунок 2 – Зависимость поглощения водорода от продолжительности эксперимента на разных катализаторах с 0,5% содержанием металла

По объему поглотившего водорода катализаторы располагаются в следующий ряд:

Pd/C(27,4ммоль) > Co/C(19,6ммоль) > Mo/C(12,6ммоль) > Fe/C(5,3ммоль)

В отличие от поглощения водорода максимальная скорость гидрирования наблюдается на Co-содержащем катализаторе и составляет 47,2 ммоль/мин*г катализатора (рисунок 3).



1 - Co/C; 2 - Pd/C; 3 - Mo/C; 4 - Fe/C

Рисунок 3 – Зависимость скорости поглощения водорода от продолжительности эксперимента на разных катализаторах

Из рисунка 3 видно, что максимальные скорости гидрирования первых трех катализаторов наблюдаются на 4 минуте гидрирования, после чего скорости резко падают и в интервале 15-40мин

практически не изменяются. На катализаторе Fe/C гидрирование проходит с наименьшей скоростью, максимум которой наблюдается на 2 минуте гидрирования и составляет 18,7 ммоль/мин*г КТ, что ~ в 2,5 раза ниже максимальной скорости, наблюдаемой на самом активном Со-содержащем катализаторе.

Таким образом, исходя из результатов проведенных экспериментов, в дальнейших исследованиях в качестве катализаторов нами были использованы Pd/C, на котором происходило наибольшее поглощение водорода и Со/C, на котором скорость гидрирования была максимальной.

Результаты гидрогенизации Кияктинского угля в смеси с фракцией с т. кип. 260°C приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты гидрогенизации Кияктинского бурого угля в смеси с фракцией с t кип выше 260°C Условия: $P_{нач} H_2$ — 5 ат; 2 ч; 2% машинного масла (на ОМП), 0,2% Мо+1% Fe3+ (на ОМУ)

Сухое нанесение катализатора	t, °C	Вре- мя раз- мола , мин	Выход продуктов, % от ОМП						Глуби на пре- враще- ния, ОМУ, %	Расх од Н ₂ , % от ОМ У
			жидкие продук- ты, в т. ч.	выкипаю- щие, °C		газ	во- да	непре- враще- нная ОМУ, %		
				до 300	выше 300					
Без помола угля	425	—	60,36	15,32	45,04	19,29	2,29	21,60	62,9	3,69
При механоактива ции	410	5	72,13	34,62	37,51	11,16	2,57	10,86	73,5	1,78
При механоактива ции	425	10	74,21	33,10	44,11	12,87	3,89	6,01	86,47	3,93

Данные, полученные при гидрогенизации, показывают, что увеличивается выход жидких продуктов на ~10% и глубина превращения ОМУ на ~10—20%. Снижение температуры в автоклаве при гидрогенизации приводило к увеличению глубины превращения ОМУ на 10%.

Выделяющиеся при гидрогенизации газы кроме CO_2 , СО содержали также водород, метан и другие углеводороды (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}). Состав выделяющихся газов изменяется в зависимости от измельчаемого угля и среды измельчения. Во всех экспериментах независимо от среды измельчения обнаружены водород и углекислый газ.

Таким образом, при тонком измельчении угля изменяется влажность, концентрация парамагнитных центров. При гидрогенизации углемасляной пасты, приготовленной по методу механоактивации, наблюдается увеличение количества жидких продуктов и глубины превращения органической массы угля.

Литература

1. Касаточкин В.И. Строение и свойства природных углей. — М.: Недра, 1975. — 159 с.
2. Кусумано Дж., Делла-Бетта Р., Леви Р. Каталитические процессы переработки угля. - М.: Химия, 1984.- 180 с.
3. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохимическая деструкция бурых углей. — Киев.: Наукова думка, 1984. — 340 с.

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION COAL MINE OF KIYAKTINSKOYE YIELD OF LIQUID PRODUCTS

A.Zh. Bassarova, Orken, A.S. Kudabayeva, O.Ch. Abdrazzakov, M.I. Tulepov, A.A. Zhumabayeva

Established that the fine grinding of brown coal, lead to changes in its functional group composition, namely the reduction of carboxyl, carbonyl and aliphatic groups. Mechanical influences on coal simultaneously with a change in the total soluble fractions changed their composition and structure compared with the fractions of the original coal. Data obtained by hydrogenation show that the increased yield of liquid products by 10% and the depth of the transformation of the organic mass of coal by about 10-20%. Lowering the temperature of the autoclave hydrogenation led to an increase in the degree of transformation of organic mass of coal at 10%.

КИЯҚТЫ КЕН ОРНЫНЫҢ КӨМІРІНІҢ МЕХАНИКАЛЫҚ АКТИВТЕНУІ СҰЙЫҚ ӨНІМДЕР ШЫҒУЫНА ӘСЕРІ

А.Ж. Басарова, Өркен, А.С. Кудабаяева, О.Ч. Абдразақов, М.И. Тулепов, А. А. Жұмабаева

Қоңыр көмірді ұнтақтау оның функционалды-топтық құрамын өзгертетіндігі, әсіресе карбоксил, карбонил және алифатты топтардың азаюын тудыратындығы анықталды. Көмірге механикалық әсер ету кезінде бастапқы көмірден алынған фракциялармен салыстырғанда, ерігіш фракциялардың жалпы санының өзгеруімен қатар, олардың құрамы мен құрылысы да өзгеріп отырады. Механикалық әсер битумдардың шығымын көбейтумен қатар, газтәрізді компоненттер мен төменмолекулалық сұйық қосылыстардың генерациясын тудырады. Гидрогенизация кезінде алынған нәтижелер сұйық өнімдердің шығымы 10% және көмірдің органикалық массасының айналу тереңдігі 10-20% өсетіндігін көрсетеді. Гидрогенизация кезінде автоклавтағы температураны төмендету көмірдің органикалық массасының айналу тереңдігін 10% пайызға арттыруға мүмкіндік береді.

УДК 541.13

ВАЖНЕЙШИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В РК В ПОСТСОВЕТСКИЙ ПЕРИОД

К. Бекишев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

В постсоветский период система образования Республики Казахстан находится в состоянии непрерывной модернизации и реформирования. Поэтапно были разработаны несколько концепций развития образования и приняты государственные программы на их основе [1-5]. Наиболее подробные сведения об их результатах, а также о состоянии системы образования и их анализ представлены в национальных докладах о состоянии и развитии образования, которые стали систематическими начиная с 2006 года, и обзорах [6-10]. Отметим наиболее важнейшие из них, имеющие отношения к химическому образованию.

Среднее образование

1. Единое национальное тестирование (ЕНТ). С 1999 года в Республике Казахстан для итоговой оценки учебных достижений учащихся применяется Единое Национальное Тестирование (ЕНТ), по результатам которого присуждают образовательные гранты для обучения в вузах [11]. ЕНТ проводится по четырем предметам: трем обязательным – казахский или русский язык (язык обучения), математика, история Казахстана и одному из предметов по выбору.

Сторонники ЕНТ считают, что преимуществом его является объективность, быстрота и устранение коррупции в вузах. Противники ЕНТ находят больше недостатков, чем преимуществ, однако замена до сих пор не найдена. Основным недостатком ЕНТ является то, что с его помощью трудно диагностировать глубину усвоения знаний и практически невозможно диагностировать степень освоения практических умений и навыков, не говоря уже об опыте творческой деятельности и эмоционально-ценностных отношений, которые в совокупности обеспечивают ключевые и предметные компетентности. Эксперты считают, что с помощью комплектов вопросов ЕНТ проверяются только в основном свойства памяти учащегося - уровень «узнавания» и «воспроизводства» знаний?