

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
АЗЕРБАЙДЖАНА ИНСТИТУТ РАДИАЦИОННЫХ ПРОБЛЕМ**

На правах рукописи

ТЕЙМУР НЕМАТУЛЛА оглы АГАЕВ

**РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ И УГЛЕВОДОРОДОВ И
ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ
КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ**

2305.01 – Ядерная химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора наук по химии

БАКУ-2015

**Работа выполнена в Институте Радиационных Проблем НАН
Азербайджана**

Научный консультант:

Академик НАН Азербайджана

А.А.Гарибов

Официальные оппоненты:

член корр. НАН Азербайджана
доктор химических наук, проф.
доктор химических наук, проф.

**И.И.Мустафаев
Э.И.Ахмедов
А.Дж.Эфенди**

Ведущая организация: Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия, кафедра «Физической и аналитической химии»

Защита диссертации состоится «_17_» _04_ 2015 года в ____ часов
на заседании Специализированного Совета Д01.221 при Институте
Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана
по адресу: Az 1143, г. Баку, ул. Б.Вагабзаде 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
Радиационных Проблем НАН Азербайджана

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 года

Ученый секретарь

**Специализированного Совета Д 01.221,
доктор физико-математических наук,
профессор**

О.А.Самедов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время радиационная химия гетерогенных систем установилась как самостоятельное и перспективное направление ядерной химии. Интерес к исследованию радиационно-гетерогенных процессов в контакте различных фаз возник с первого момента развития таких областей науки и техники, как радиационная химия и физика, материаловедение, радиационный катализ, ядерная технология, космическая техника и технология с применением излучения и высокоэнергетических частиц.

В качестве перспективных направлений радиационно-гетерогенных процессов и основных причин возрастающего интереса к исследованиям в этой области можно указать следующее:

- в последнее время, как одному из перспективных направлений использования ядерной энергии, особое внимание уделяется радиационной технологии. Об этом свидетельствует проведение со стороны Международной Организации Государств по Атомной Энергии (МАГАТЭ) различных региональных и национальных проектов. Радиолитные процессы получения энергоносителей с помощью радиационной технологии могут быть одним из вариантов реализации этих проектов;
- в результате различных технологических процессов, добычи, транспортировки, переработки и использования органических энергоносителей, появились экологические проблемы по загрязнению атмосферы, водных бассейнов и почвы различными углеводородами;
- в связи с перспективным использованием ядерной энергии, радиационной технологии и других отраслей с применением радиоизотопов и ускорительной техники, имеет большое значение влияние материалов технологических оборудований на контактирующей с ними среде и решение проблем, связанных с безопасностью и селективностью процессов, протекающих в этих средах;
- при эксплуатации и в случаях аварии в системах по ядерной технологии, энергетике, радиационной технологии и космической технике стойкость конструкционных материалов имеет большое значение. Поэтому разработка новых путей придания стойкости

материалам, которые применяются в этих средах, является актуальной научной и научно-технической проблемой;

- по производительности и эффективности использование энергии источников излучений радиационно-каталитических процессов является более выгодным технологическим вариантом. Несмотря на это, до конца не раскрыты механизмы радиационно-каталитических действий многих катализаторов в различных процессах. Поэтому изучение кинетических закономерностей радиационно-каталитических процессов, выяснение механизма процессов с применением различных физико-химических методов представляет большой научный интерес.

В большинстве случаев содержание углеводородных загрязнений находится на таких уровнях, что обычные технологические пути не позволяют их очистить. Поэтому радиационно-каталитические процессы могут быть рекомендованы, как перспективные пути решения экологических проблем и получения энергоносителя.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «радиационная химия гетерогенных систем» в соответствии с планом НИР Института Радиационных Проблем НАН Азербайджана по научному направлению: «Ядерная физика и химия, радиационное материаловедение и технологии, научные аспекты радиационной безопасности» за 2014-2019гг, №01114158, а также по проблеме: «Радиационно и нано-каталитическое превращение нефтяных углеводородов, полимеризация, решение экологических проблем и исследование процессов получения универсальных энергоносителей» за 2014-2016гг, №01114161.

Вышеперечисленный круг вопросов, направлений и проблем обусловили, в основном, цель и задачи данного исследования.

Целью данной диссертационной работы является выявление кинетических закономерностей и механизмов радиационно-гетерогенных процессов получения водорода из воды, углеводородов и смеси вода+углеводороды в присутствии оксидных соединений, выявление воздействия конструкционных материалов и их окисленных поверхностных состояний на кинетические параметры радиолитических превращений этих систем, а также выявление возможности управления радиационно-каталитическими свойствами поверхности конструкционных материалов путями их радиационно-окислительной обработки.

Для достижения поставленной цели ставятся следующие задачи:

- выявить закономерности влияния содержания алюминиевых акцепторных центров в полиморфных формах оксида алюминия в процессе радиационно-каталитического разложения воды в зависимости от температуры;
- исследовать закономерности радиационно-каталитических процессов получения водорода из метана, смеси метан+вода в присутствии γ - Al_2O_3 ;
- исследовать кинетические закономерности накопления локализованных состояний неравновесных носителей зарядов и переноса энергии с их участием на поверхностные уровни при воздействии гамма-излучения в присутствии катализаторов на основе Al_2O_3 ;
- выявить закономерности жидкофазного радиолиза в системе гексан+вода в зависимости от содержания компонентов и поглощенной дозы облучения;
- влияние температуры на выход молекулярного водорода при радиолизе системы гексан+вода;
- изучить влияние катализатора γ - Al_2O_3 на выход молекулярного водорода при радиолизе системы гексан+вода в зависимости от содержания компонентов и температуры;
- обобщить и систематизировать общие закономерности радиационно-каталитических и радиационно-термокаталитических процессов в системах γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CH}_4(\text{C}_6\text{H}_{14})$, γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4(\text{C}_6\text{H}_{14})$;
- выявить закономерности влияния радиационно-гетерогенных процессов в контакте циркония и нержавеющей стали с водой, гексаном и смеси гексан+вода на процессы накопления водорода и окисление металла;
- изучить влияние предварительной радиационно-окислительной обработки на электрофизические свойства, на их стойкость и накопление водорода при радиационно-гетерогенных процессах в контакте металлов с водой.

Научная новизна. В работе развивалось научное направление радиационно-гетерогенных и радиационно-каталитических превращений веществ в контакте металл- и металл-оксидных систем, представляющих большой интерес в областях преобразования

тепловой и радиационной составляющих ядерной энергии с помощью универсального энергоносителя – водорода, в области радиационного материаловедения в аспектах влияния конструкционных материалов на радиационные и радиационно-термические превращения теплоносителя – вода в контакте с ними, в области водородной безопасности водоохлаждения ядерных реакторов и выявления путей повышения стойкости конструкционных материалов в условиях нормальных и аварийных режимов ядерных реакторов.

Разработаны научные основы получения водорода в радиационно-каталитических процессах разложения воды, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ и углеводородных загрязненной воды в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Выявлены оптимальные режимы радиационно-каталитических и радиационно-термокаталитических процессов получения водорода из воды, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В работе развивалось также другое практически важное направление радиационно-гетерогенных процессов в контактах конструкционных материалов ядерных реакторов и других технологических систем с водой и углеводородами. Установлены закономерности влияния циркония и нержавеющей стали на выход продуктов радиационно-химических превращений воды и n-гексана. Выявлено, что в поле действия излучения и температур на поверхности металлов образуются активные центры, и на реакционную сферу с помощью эмитированных из металла электронов передается дополнительная энергия, которая обуславливает увеличение скорости процессов получения водорода. Полученные результаты исследований являются актуальными в области реализации получения водорода радиационно-гетерогенными способами, а нежелательными - в областях радиационного материаловедения и водородной безопасности водоохлаждаемых ядерных реакторов. С помощью радиационно-окислительной обработки металлических материалов добивалась пассивация их поверхности к процессам радиолитического превращения воды и гексана.

Впервые изучено влияние оксидных катализатора на радиолит смеси гексан+вода. Предложена модель радиационно-гетерогенных процессов разложения в системе гексан+вода, и с помощью математического моделирования определены кинетические параметры процессов. На основе полученных данных предложен механизм

радиационных и радиационно-каталитических процессов. Расчетные результаты в пределах точности определения согласуются с экспериментальными данными. Также впервые изучен высокотемпературный радиолиз вышеуказанной системы с целью изучения влияния температуры на течение процессов.

Выявлен оптимальный режим предварительной радиационно-окислительной обработки металлических материалов для повышения устойчивости к жестким условиям эксплуатации металла.

Практическая значимость. Полученные закономерности радиационно-каталитического и радиационно-термокаталитического превращения воды и смеси вода+углеводороды в присутствии γ - Al_2O_3 могут быть использованы при разработке научных основ подбора катализаторов для радиационной технологии.

Радиационно-термокаталитические превращения воды представляют большой интерес в области преобразования радиационной и тепловой составляющих ядерных превращений, а именно в процессах преобразования энергии IV поколения ядерных реакторов с помощью водорода.

Радиационно-термокаталитические процессы превращения смеси углеводороды+ H_2O могут быть рекомендованы как новые пути получения водорода, так и для очистки загрязненных водных бассейнов.

Полученные результаты по изучению радиационно-гетерогенных процессов в контакте с металлическими материалами могут быть использованы в области радиационного материаловедения при подборе материалов для радиационно-химических процессов в решении проблем водородной безопасности.

Радиационно-окислительная обработка металлов также может быть использована для подготовки конструкционных материалов ядерных реакторов и космических технологий.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях, семинарах и симпозиумах: Тезисы докладов VI Международной Конференции «Радиационные гетерогенные процессы», Кемерово, 1995; Abstracts of III Baku International Congress on energy, ecology, economy, Baku, 1995; International conference on «Energy and environment», Trabzon, 1998; Abstracts of II Eurasian Conference on «Nuclear Science and its Application», Almaty, 2002; IV Международная конференция «Ядерная и радиационная физика», Алмата, 2003;

Proceedings of the VIII International Congress on “Renewable energy” Denver, 2004; The III Eurasian conference “Nuclear science and its application” Tashkent, 2004; IV Баховская Конференция по «Радиационной химии», Москва, 2005; 5th International Conference “Nuclear and Radiation Physics” Kazakhstan, 2005; The fourth Eurasian Conference on «Nuclear science and its application», Baku, 2006; Материалы 6-ой Международной Конференции «Ядерная и радиационная физика», Алмата, 2007; XVIII Менделеевский Съезд по «Общей и прикладной химии» Москва, 2007; Akademik Nəşən Əliyevin anadan olmasının 100 illiyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı “Abşeron yarımadasının radioekoloji durumuna neft-qaz istehsalının təsiri”, Bakı, 2007; Сборник докладов IX Международного научно-технического конгресса термистов и металловедов, Харьков, 2008; Book of abstracts: The V Eurasian Conference on “Nuclear science and its application”, Turkey, 2008; Akademik Mahmud Kərimovun anadan olmasının 60 illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Konfrans: “Nüvə enerjisinin gələcəyin enerji təminatında rolu”, Bakı, 2008; Тезисы докладов VII Международной Конференции «Ядерная и радиационная физика», Алмата, 2009; The VII International Conference “Modern problems of nuclear physics”, Tashkent, 2009; Radiasiya Problemləri İnstitutunun 40 illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Konfrans: “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri”, Bakı, 2009; Radiasiya Problemləri İnstitutunun direktoru AMEA-nın müxbir üzvü, əməkdar elm xadimi Adil Qəribovun 60 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Konfrans: “Radiasiya və ətraf mühit”, Bakı, 2010; Radiasiya Problemləri İnstitutu IV Beynəlxalq Konfrans: “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri”, Bakı, 2011; Материалы 8-ой Международной Конференции «Ядерная и радиационная физика», Алмата, 2011; Radiasiya Problemləri İnstitutu V Beynəlxalq Konfrans: “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri”, Bakı, 2012; International Conference “Nuclear science and its application”, Samarkand, 2012; Radiasiya Problemləri İnstitutu Akademik M.K.Kərimovun 65 illik yubileyinə həsr olunmuş VIII Beynəlxalq Konfrans: “Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri”, Bakı, 2013; Материалы 9-ой Международной Конференции «Ядерная и радиационная физика», Алмата, 2013; II Российский Конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Самара, 1-5 октября 2014.

Защищаемые положения. В диссертационной работе обобщены экспериментальные результаты по радиационно-

каталитическому получению водорода из воды, смеси метан+вода, гексан+вода и углеводов загрязненной воды в присутствии катализаторов на основе Al_2O_3 и влиянию конструкционных материалов и их поверхностных состояний на радиолитическое и радиационно-термическое разложение воды.

В соответствии с этим к защите выносятся следующие основные положения:

- влияние полиморфных форм на радиационно-каталитическое действие оксида алюминия в процессе разложения воды;
- кинетические закономерности радиолитического разложения воды, метана, гексана и смеси метан+вода в присутствии $\gamma-Al_2O_3$;
- закономерности накопления неравновесных носителей в различных модификациях Al_2O_3 и механизмы переноса энергии в гетерогенно-радиолитических процессах;
- радиационно- и терморadiационно-каталитические процессы получения водорода из гексана и смеси гексан+вода в присутствии Al_2O_3 при различных температурах;
- влияние соотношений компонентов систем метан+вода и гексан+вода на выход молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении в присутствии Al_2O_3 ;
- влияние циркония и нержавеющей стали на радиолитические процессы разложения воды в контакте с их поверхностью;
- влияние радиационно-окислительной обработки циркония и нержавеющей стали на их радиационно-каталитические активности в процессе радиолитического разложения воды;
- механизм радиационно-гетерогенных процессов получения водорода при радиолитическом разложении воды и систем вода+углеводород в присутствии окисных катализаторов на основе Al_2O_3 и влияние металл и Me+MeO систем на радиолитические процессы разложения воды в контакте с ними.

Публикации. Результаты исследований изложены в 55 опубликованных научных трудах, в том числе в 38 статьях, из которых 22 - в иностранных, 16 - в республиканских научных журналах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы из 345-ти наименований. Работа изложена на 329 страницах, содержит 91 рисунок и в 34 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы и ее место в современной науке, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость. Дано краткое содержание глав диссертации и приведен список опубликованных работ.

Краткий аналитический обзор посвящен литературному обзору, где рассматриваются данные об общих закономерностях радиоллиза воды и углеводов. Приведены литературные материалы по закономерности разложения адсорбированных молекул воды и передачи поглощенной энергии от твердого тела к ним. При этом выявлено, что большинство исследователей изучали молекулярные продукты разложения воды и водяного пара в присутствии широкого класса окисных полупроводников и диэлектриков, а также других твердых тел. Изучены действия излучения на металлы и сплавы, влияние ионизирующего излучения и температуры на цирконий, его сплавы и нержавеющие стали, а также состояние водородной безопасности ядерных реакторов.

В первой главе изучено влияние различные полиморфных форм оксида на радиационно-каталитическую активность Al_2O_3 в процессе разложения воды, исследованы радиационно-каталитические, радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из метана и смеси метан+вода в присутствии $\gamma-Al_2O_3$, приведены результаты гетерогенного радиоллиза смеси вода+гексан при различной температуре, а также моделирование радиолитических процессов с целью выявления механизма радиоллиза и сравнение теоретических и экспериментальных данных. Поэтому исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиоллизе смеси гексан+вода при различных соотношениях компонентов. В идентичных условиях проведен радиоллиз чистой воды и гексана. Полученные результаты полностью согласуются с литературными данными по радиоллизу воды и гексана. Радиационно-химические выходы молекулярного водорода при радиоллизе чистой воды и гексана равны, соответственно, 0.45 и 5.30 молекул/100эВ. Предположив, что при радиоллизе смеси гексан+вода процессы радиоллиза компонентов протекают как в индивидуальных системах и продукты радиоллиза не вступают во

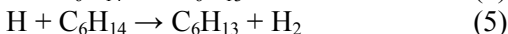
взаимодействие между собой можно написать выражение, для скорости накопления водорода при радиоллизе данной смеси:

$$d[H_2]/dt = (x_1 G_1 + x_2 G_2) \cdot D \cdot 10^{-2} \quad (1)$$

где: x_1 , x_2 , G_1 и G_2 – доля каждого компонента в смеси (масс.%) и значение радиационно-химического выхода (молекул/100эВ) при радиоллизе чистого компонента соответственно. Зависимость радиационно-химического выхода водорода от содержания гексана в смеси гексан+вода приведена на рис.1, кривая 1.

Как видно, радиационно-химический выход водорода растет с увеличением содержания n-гексана в смеси и при большом содержании в пределах точности определения, соответствует выходу молекулярного водорода при радиоллизе чистого n-гексана.

На рис.1 приведена зависимость разности значений экспериментально наблюдаемых и рассчитанных радиационно-химических выходов $\Delta G = G_{\text{экс}}(H_2) - G_{\text{расс}}(H_2)$ от содержания смеси (кривая 2). Из рис.1 следует, что зависимость ΔG от содержания n-гексана носит экстремальный характер. Максимальное значение ΔG наблюдается в области значений концентрации n-гексана $C_{\text{гексан}} = 30-40\%$. Образование молекулярного водорода при радиоллизе чистых воды и гексана при $T = 300\text{K}$, можно представить следующими процессами:



В условиях экспериментов растворимость n-гексана в воде равна 0,0138г на 100г воды. Максимальное количество молекул n-гексана, растворенных в экспериментальных условиях в 0,5г воды, составляет $N_{\text{макс}} = 2,3 \cdot 10^{18}$ молекул. Площадь поверхности раздела фаз в условиях экспериментов определена по значению геометрической площади сечения ампул и составляла $S = 283\text{мм}^2$. По значению элементарной площади, занимаемой молекулой n-гексана $\omega_m = 0.51\text{нм}^2$, определено количество молекул n-гексана в мономолекулярном слое раздела фаз в условиях радиолиза, которое равно $N = 5.5 \cdot 10^{14}$ молекул. Максимальное отклонение в значениях

скорости накопления водорода в условиях экспериментов соответствует значению $\Delta W(H_2) = 1.06 \cdot 10^{14}$ молекула/г·с.

Если принять, что образование молекулярного водорода происходит по реакциям (3) и (5), то для достижения такого значения необходимо разложение молекул исходных веществ $\sim 2\Delta W(H_2)$, т.е. $2.12 \cdot 10^{14}$ молекул/г·с. Ввиду того, что в условиях экспериментов в непосредственном контакте с молекулами воды находились $2.3 \cdot 10^{18}$ молекул n-гексана, наблюдаемые отклонения от аддитивной суммы можно объяснить как передачей энергии от молекул воды к n-гексану, так и взаимодействием промежуточных продуктов радиолитического разложения. Потенциал ионизации и уровень возбуждения молекул воды больше, чем у n-гексана.

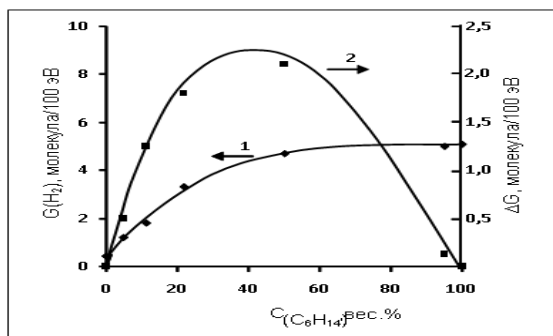
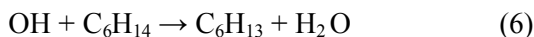


Рис. 1. Зависимости радиационно-химического выхода (1) и разности значений аддитивной суммы радиационно-химических выходов молекулярного водорода, определенных экспериментальным и расчетным методами (2), при радиолитическом разложении системы вода+n-гексан при $T = 300K$ от содержания n-гексана в смеси.

На наш взгляд перенос энергии между компонентами может быть осуществлен как посредством ионизированных, так и возбужденных состояний. Радикалы Н и ОН, образовавшиеся при радиолитическом разложении по реакциям (2) и (4), могут реагировать с молекулами n-гексана по реакции (5):



В результате процесса (5) происходит увеличение количества образовавшегося при радиолитическом разложении смеси водорода. В пользу

предполагаемого механизма говорит смещение максимума в зависимости $\Delta G(H_2) = f(C_{\text{гексан}})$ в область больших содержаний воды в смеси.

В интервале температур $T=300\div 673\text{K}$ в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучено влияние температуры на скорость накопления и значения радиационно-химических выходов продуктов при радиационно-каталитическом разложении воды и системы вода+n-гексан. На рис.2. приведена зависимость $G_{\text{общ}}(H_2)$ от массового содержания n- C_6H_{14} при различных температурах. Как видно, увеличение температуры от 300K до 673K по-разному влияет на выход молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе различных систем. Эффект температуры растет с увеличением содержания n- C_6H_{14} в смеси. Видно, что, начиная с $C_{\text{гекс}} = 0$, что соответствует выходу водорода при радиолизе чистой воды, равному 0,45молекул/100эВ, зависимость носит линейный характер.

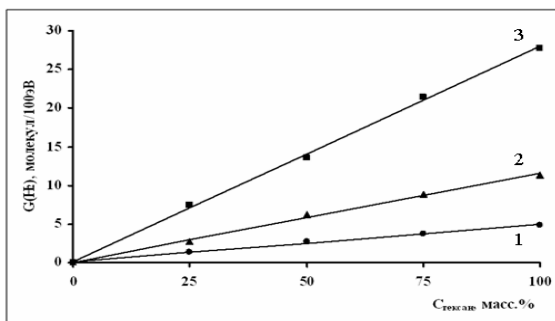


Рис.2. Зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении систем n- $C_6H_{14} + H_2O$ в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от содержания n- C_6H_{14} в смеси (в масс.%) при различных температурах: 1 – $T = 300\text{K}$, 2 – $T = 473\text{K}$, 3 – $T = 673\text{K}$; $\dot{D} = 1.01\text{Гр/с}$

В частности, кривая (3) может быть описана функцией $G(H_2) = 0.28C_{\text{гекс}} + 0.45$. При гетерогенном радиолизе чистой воды обратные рекомбинационные процессы первичных продуктов радиолиза преобладают над процессами образования H_2 по реакции:



Наблюдаемые выходы молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении смеси $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ при большом содержании C_6H_{14} превышают эти значения. Это свидетельствует о том, что в углеводородсодержащих смесях происходят вторичные процессы трансформации первичных продуктов радиолитического разложения в молекулярный водород по реакциям (5), (6) и (8):



Процессы (5), (6), (8) требуют определенной энергии активации ($E_{\text{акт}}$), причем $E_{\text{акт}}$ процесса (5) меньше, чем в (8).

Поэтому с увеличением содержания $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и температуры процесса в смеси выход водорода растет. Наблюдаемый выход молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении $\text{H}_2\text{O} + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ при $T=673\text{K}$ и содержаниях $C_{\text{гексан}} \geq 50\text{масс.}\%$ составляет $G(\text{H}_2) \geq 15\text{молекул}/100\text{эВ}$, а в случае чистого $n\text{-C}_6\text{H}_{14} - G(\text{H}_2) = 28\text{молекул}/100\text{эВ}$. Такие значения свидетельствуют о том, что в этих условиях имеет место цепной режим трансформации первичных продуктов разложения $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $\text{H}_2\text{O} + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ в молекулярный водород. Установлено, что радиационно-каталитическая активность полиморфных форм растет в ряду α -, δ - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и она коррелирует с содержанием алюминиевых акцепторных центров в составе полиморфных форм Al_2O_3 . При радиационно-каталитическом разложении метана и смеси метан+вода в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале $T \geq 773\text{K}$ в цепном режиме происходит трансформация промежуточных активных частиц разложения CH_4 и H_2O в молекулярные продукты H_2 , CO и $G(\text{H}_2)$ при $T=973\text{K}$ достигает значения 75-80 молекул/100эВ. Установлено, что увеличение температуры процесса от 300K до 673K вызывает увеличение выхода продуктов радиационно-каталитического разложения гексана и смеси гексан-вода. При 673K происходит цепной режим трансформации первичных продуктов радиолитического разложения компонентов смеси в молекулярные продукты.

Во второй главе приведены результаты влияния металлических материалов на скорость радиационно-химических процессов получения водорода из воды, морской воды, гексана и смеси гексан+вода.

С целью выявления вклада радиационно-гетерогенных процессов в контакте нержавеющей стали с морской водой на

радиолитическое разложение морской воды был проведен радиолиз в присутствии нержавеющей стали. Радиационно-гетерогенные процессы исследованы в интервале температур 300–873К. Мощность поглощенной дозы облучения рассчитана на общую систему н.с. + морская вода (МВ) с учетом электронной плотности составляющих компонентов. Количество полученных молекул водорода переведено на единицу массы общей системы $N_i(H_2) = N_{H_2}/(m_{H_2O}+m_{н.с.})$ и построены кинетические кривые накопления $N_i(H_2) = f(\tau_{обл.})$. Выявлено, что с повышением температуры процесса, начиная с 573К в контакте н.с. + м.в. происходят термические процессы разложения воды. Поэтому, начиная с этой температуры, в идентичных условиях проведены термические и радиационно-термические процессы получения водорода в системе НС+МВ. Изучены также кинетика накопления молекулярного водорода при термических и радиационно-термических процессах в системе НС+МВ. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-гетерогенных и термических процессах разложения воды в системе н.с. + м.в. приведены на рис.3(а, б), соответственно.

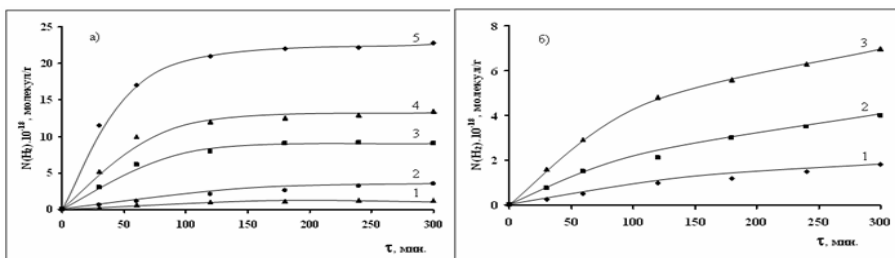
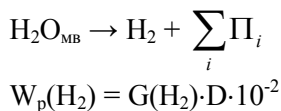


Рис.3. Кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом (а) и термическом (б) разложении морской воды на поверхности нержавеющей стали при различных температурах: а) 1 – 300К; 2 – 473К; 3 – 673К; 4 – 773К; 5 – 873К.
 б) 1 – 473К; 2 – 573К; 3 – 673К.

При температурах $T \leq 473\text{К}$ преобладают радиационно-гетерогенные процессы разложения воды. Схематически

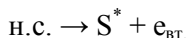
радиолитические процессы разложения воды в этом интервале температур можно представить следующим образом:

- радиолиз морской воды под действием гамма-излучения:



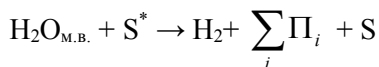
где: $\text{H}_2\text{O}_{\text{М.В}}$ – морская вода, $\sum_i \Pi_i$ – другие продукты радиолиза морской воды, $G(\text{H}_2)$ – радиационно-химический выход водорода, D – мощность поглощенной дозы γ -облучения.

- образование поверхностно-активных состояний и вторичных электронных излучений под действием гамма-излучения:

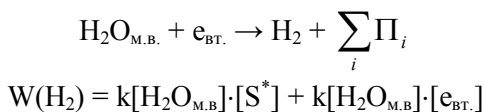


где: S^* – поверхностно-активное состояние, $e_{\text{вт.}}$ – вторичные электронные излучения, эмитированные из металлической фазы под действием излучения.

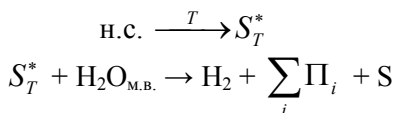
- распад молекул воды в результате взаимодействия с активными состояниями и $e_{\text{вт.}}$, образовавшихся в результате непосредственного действия излучения:



где: S – релаксированное состояние поверхностно-активных центров:



- при температурах $T \geq 573\text{K}$ на поверхности металлических фаз (н.с.) также накапливаются активные центры под действием температуры:



$$W_T = k_T [S_T^*] \cdot [H_2O_{\text{м.в.}}]$$

где: S_T^* – термически активированное состояние поверхности нержавеющей стали, S – релаксированное состояние термически активированных состояний. Термические процессы генерации поверхности активных центров обычно обладают энергией активации, и ускоряются с увеличением температуры. С учетом вышеуказанных этапов радиационно- и термических составляющих процессов уравнение для скорости накопления молекулярного водорода можно выразить следующим образом:

$$W_p(H_2) = G(H_2) \cdot D \cdot 10^{-2} + [H_2O] \{k_3[S_p^*] + k_4[e_{BT}]\}$$

$$W_T(H_2) = k_T [S_T^*] [H_2O]$$

Соотношение скоростей радиационно- и термических составляющих:

$$\frac{W_p(H_2)}{W_T(H_2)} = \frac{G(H_2) \cdot J \cdot 10^{-2}}{k_T [S_T^*] [H_2O]} + \frac{k_3 [S_p^*]}{k_T [S_T^*]} + \frac{k_4 [e_{BT}]}{k_T [S_T^*]}$$

С увеличением температуры стимулируются диффузионные этапы радиационных процессов. По-видимому, влияние температуры на радиационно - составляющие процессы реализуется в области температур миграции дефектных состояний в кристаллической решетке при $T \geq 673\text{K}$. Однако скорость накопления термически активных центров растет с увеличением температур и, как видно из полученных результатов, при $T = 873\text{K}$ термические процессы преобладают над радиационным $W_T \gg W_{pT}$ и поэтому невозможно определить скорости радиационно- составляющих процессов и радиационно-химического выхода водорода при $T \geq 873\text{K}$. Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие заключения:

- наличие растворенных солей в морской воде вызывает увеличение радиационно-химического выхода молекулярного водорода по сравнению с чистой водой,
- радиационно-гетерогенные процессы в контакте нержавеющей стали с морской водой увеличивают значение радиационно-химического выхода водорода и коррозию металла,
- с увеличением температуры радиационно-гетерогенных процессов, помимо радиационных, при $T \geq 523\text{K}$ происходят также термические процессы генерации поверхностных активных

состояний, с участием которых происходит разложение воды и окисление металла,

- определен вклад радиационных и термических процессов разложения воды в контакте н.с. + морская вода. С увеличением температуры при гамма-облучении систем н.с. + морская вода вклад термических процессов растет и при $T \geq 873\text{K}$ преобладает под радиационным.

Исследование радиационно-гетерогенных процессов, протекающих в контакте нержавеющей стали и Zr с углеводородами, представляет большой научный и практический интерес в области радиационного материаловедения, радиационной технологии, атомно-водородной энергетики и экологии. Поэтому представляет большой научный и практический интерес выявить влияние материала реакторов на кинетические параметры в радиационно-технологическом варианте получения водорода из углеводородного сырья.

Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при радиолизе n-гексана и систем n-гексан+вода в присутствии циркония при $T = 300 \div 673\text{K}$. На основе кинетических кривых определены значения $W_p(\text{H}_2)$, $W_T(\text{H}_2)$ и $G(\text{H}_2)$, которые приведены в таблицах 1 и 2.

Как видно из таблицы, под воздействием γ -излучения присутствие Zr вызывает увеличение выхода водорода при термических и радиационно-термических процессах превращения гексана и смеси гексан+вода.

Таблица 1.

Кинетические параметры процесса получения водорода при радиационно-гетерогенном разложении n-гексана в присутствии циркония

T, K	W_T	W_p	$G(\text{H}_2)$,
	10^{14} молекул/Г·с.		молекул/100эВ
300	-	4.44	6.2
473	9.4	17.2	10.5
673	16.1	30.6	20.4

Таблица 2.

Кинетические параметры процесса получения водорода при радиационно-гетерогенном разложении смеси n-гексан + вода в присутствии циркония

Т, К	W_T	W_p	$G(H_2)$ молекул/100эВ
	10^{14} молекул/г·с		
300	-	4.11	5.88
473	6.67	13.1	9.1
673	11	19.7	13.9

Значения радиационно-химического выхода водорода при гетерогенном радиолизе n-гексана и смеси гексан+вода в присутствии циркония в зависимости от температуры увеличиваются : $G(H_2) = 6.2 \div 20.4$ и $5.88 \div 13.9$ молекул/100эВ соответственно.

Таким образом, по результатам радиационно-химического разложения гексана и смеси гексан+вода в присутствии нержавеющей стали и циркония видно, что при воздействии излучения и температуры из металлических фаз эмитируются вторичные электронные излучения в реакционную среду, и на поверхности металлов создаются активные состояния, которые приводят к приросту выходов водорода и углеводородных продуктов по сравнению с гомогенным радиолизом воды и системы углеводород+вода.

В третьей главе изложены результаты исследования влияния предварительной радиационно-окислительной обработки металлов на их поверхностные состояния. Повышения стойкости циркония и нержавеющей стали к воздействию температуры, ионизирующих излучений и активных продуктов радиолитических разложений теплоносителей и веществ при радиационно-термокаталитических процессах, добиваются путем понижения температуры предварительной обработки, созданием окислительных продуктов в приповерхностном слое, путем радиолиза перекиси водорода.

На рис.4 приведена зависимость $G(H_2) = f(D_{\text{окис.обр.}})$ радиационно-химического выхода молекулярного водорода от дозы облучения при предварительной окислительной обработке циркония.

Как видно из рисунка, зависимость $G(H_2) = f(D_{\text{окис.обр.}})$ и $W_T(H_2) = f(D_{\text{окис.обр.}})$ проходит через максимум в начальных областях значений поглощенной дозы облучения при предварительной окислительной обработке циркония в контакте с H_2O_2 . Это свидетельствует о том, что при предварительной радиационно-окислительной обработке циркония в начальных значениях дозы облучения ($\dot{D} \leq 50 \text{ кГр}$) на поверхности образуются радиационно-каталитические активные состояния оксидной фазы. По-видимому, в этой области дозы облучения на поверхности создается стехиометрически ненасыщенная оксидная фаза.

Координационно-ненасыщенные атомы металла служат центрами, как адсорбции воды, так и центрами ее разложения.

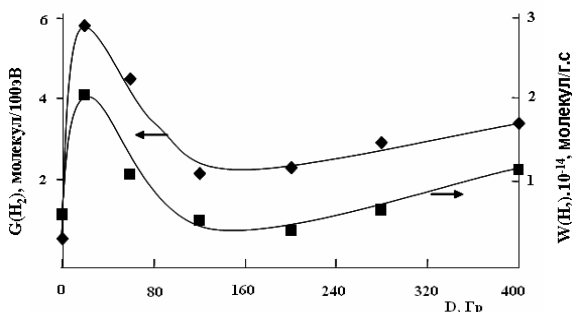


Рис.4. Зависимости радиационно-химического выхода и скорости накопления молекулярного водорода при радиационно-термических ($T = 673\text{К}$, $\dot{D} = 1.14 \text{ Гр/с}$, $\rho_{H_2O} = 5 \text{ мг/см}^3$) и термических процессах разложения воды от поглощенной дозы в контакте с H_2O_2 при $T = 300\text{К}$.

При дальнейшем повышении поглощенной дозы облучения при предварительной радиационно-окислительной обработке циркония поверхность покрывается оксидной пленкой, и поверхностные атомы металла связываются кислородными мостиками $-Me-O-Me$, при этом химическая активность поверхности уменьшается. В тоже время в процессе радиолитического и термического разложения воды участвует также поверхностная оксидная фаза.

Наблюдаемая разница в значениях выхода водорода при терморрадиолизе воды в присутствии чистого ZrO_2 и системы $Zr-ZrO_2$ $G(H_2)_{ZrO_2} \geq G(H_2)_{Zr-ZrO_2}$ свидетельствует о том, что радиационно-каталитическая активность ZrO_2 больше поверхностного состояния ZrO_2 .

При предварительной радиационно-окислительной обработки циркония количество поверхностной оксидной пленки увеличивается с повышением поглощенной дозы облучения. И поэтому на в кинетических кривых накопления H_2 при радиационно-гетерогенном радиолизе $Zr-ZrO_2 + H_2O$ при относительно высоких дозах ($\dot{D} \geq 250 \text{кГр}$) и временах ($\tau \geq 60$ часов) наблюдается прирост выхода водорода. Известно, что в этой области происходит катастрофическое окисление циркония. Катастрофическое окисление металла сопровождается полным разрушением защитной оксидной фазы и окислением по всему объему металла.

Таким образом, радиационно-окислительные процессы в контакте цирконий – H_2O_2 приводят к образованию поверхностной оксидной пленки. Образовавшаяся оксидная пленка защищает металл от дальнейшего окисления и обладает радиационно-каталитической активностью в процессе разложения воды. В результате радиационно-каталитических процессов разложения воды накапливается в дополнительных количествах молекулярный водород, который представляет опасность для среды реальных контактов циркониевых материалов с теплоносителем - водой в водоохлаждаемых ядерных реакторах.

Установлено, что при предварительной радиационно-окислительной обработке металлического циркония в присутствии H_2O_2 в интервале значений поглощенной дозы $D = 123 - 205 \text{кГр}$ образуется поверхностная оксидная пленка, которая приводит к пассивации поверхности при термических и радиационно-термических процессах разложения воды. При дальнейшем увеличении толщины поверхностной оксидной пленки увеличивается их дефектность, что приводит к ускорению окисления металлической фазы.

В четвертой главе приводятся результаты исследования по выявлению влияния нержавеющей стали на выход молекулярного водорода при радиолитических процессах превращения гексана и смеси $C_6H_{14} + H_2O$. В настоящее время основная часть

промышленного водорода получается термической и термокаталитической конверсией углеводов.

Поэтому представляет большой научный и практический интерес выявить влияние материала реакторов на кинетические параметры в радиационно-технологическом варианте получения водорода из углеводородного сырья. Исследовано влияние радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали на кинетические параметры получения водорода из C_6H_{14} и смеси $C_6H_{14}+H_2O$ при $T=300\div 673K$, $\dot{D} = 1,0Гр/с$.

Установлено, что, начиная с $T \geq 473K$, в присутствии радиационно-окислительно обработанных образцов происходят термические процессы разложения n-гексана. По разнице скоростей радиационно-термических и термических процессов получения из гексана определены значения скоростей и радиационно-химических выходов водорода при различных температурах. На рис.5. приведены зависимости радиационно-химического выхода водорода при радиационно-химическом разложении гексана в присутствии радиационно-окислительно обработанных образцов нержавеющей стали от времени обработки.

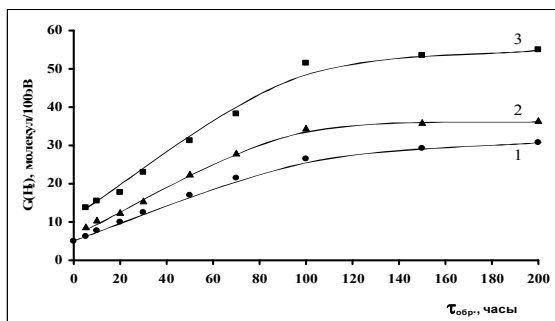
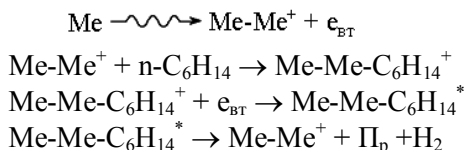


Рис.5. Зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода в процессе разложения n-гексана в контакте с предварительно радиационно-окислительной обработанной нержавеющей сталью при различных временах обработки от температуры. 1 – 300К, 2 – 473К, 3 – 673К, $D = 0,85Гр/сек$.

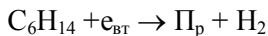
Как видно из полученных результатов, характеры зависимостей радиационно-химического выхода при радиолитических и радиационно-термических процессах от времени радиационно-

окислительной обработки нержавеющей стали, являются одинаковыми. Если учесть то, что с увеличением времени радиационно-окислительной обработки количество поверхностной оксидной фазы растёт, можно сделать заключение, что с увеличением поверхностной оксидной фазы радиационно-каталитическое действие нержавеющей стали растёт. В зависимости радиационно-химического выхода водорода от времени радиационно-окислительной обработки после времени $\tau_{обр} = 100$ часов ($D = 306 \text{ кГр}$) наблюдается стационарная область. Это показывает, что радиационно-каталитическая активация является только определенной толщиной оксидной фазы $\text{Me-(MeO)}_{ак}$. Как видно из зависимости, в начальной области разница в значениях радиационно-химических выходов по сравнению со стационарной областью довольно мала.

На основе полученных результатов предложен механизм радиационно-гетерогенных процессов в системе $\text{n.c.} + \text{n-C}_6\text{H}_{14}$. При воздействии гамма-излучения в $\text{Me-C}_6\text{H}_{14}$ системах происходит образование вторичных электронных излучений из металла и образование поверхностно положительно заряженных состояний:



где: Me-Me^+ – поверхностное состояние металла после эмиссии вторичных электронных излучений, P_p – углеводородные продукты разложения гексана. С другой стороны может происходить радиолиз гексана под действием вторичных электронных излучений:



При радиационно-окислительной обработке на поверхности нержавеющей стали образуется оксидная фаза Me-(MeO)_a . В системе Me-MeO вторичные электронные излучения из металла первоначально вступают во взаимодействие с оксидной фазой, и их энергия преобразуется в энергию неравновесных носителей зарядов и возбужденных состояний в оксиде:



где - н.н. – неравновесные носители зарядов, ex – экситоны, $e_{вт}$ – вторичные электронные излучения.

С увеличением концентрации поверхностной оксидной фазы доля энергии гамма-излучения, переданной от металлической фазы к оксидной, растёт, и уменьшается выход вторичных излучений. При определенной концентрации оксидной фазы $Me-(MeO)_a$ почти вся энергия гамма-излучения, действующая на системы $Me-(MeO)_a$, преобразуется в виде энергии неравновесных носителей и экситонов. Под непосредственным действием гамма-излучения и вторичных электронных излучений в *n*-гексане выход молекулярного водорода в исследуемых температурах меняется - $G(H_2)=5,3 \div 13$ молекул/100эВ, что согласуется с результатами по радиолитизу *n*-гексана. При оптимальных концентрациях оксидной фазы на поверхности $Me-(MeO)_a$ радиационно-химические выходы водорода в исследуемых температурах меняются - $G(H_2) = 16 \div 55,1$ молекул/100эВ.

На основе зависимостей скорости от температуры в Аррениусовых координатах определена энергия активации радиационно-термических и термических процессов разложения гексана в присутствии радиационно-окислительно обработанных при $\tau_{обр} = 100$ часов, $D = 306$ кГр образцов нержавеющей стали, которые равны 18.3 кДж/моль и 45.2 кДж/моль, соответственно.

С целью выявления влияния радиационно-окислительной обработки на процессы получения водорода при радиационно-термической паровой конверсии углеводородов исследованы кинетики накопления молекулярного водорода при радиолитизе и терморрадиолитизе систем $n-C_6H_{14}+H_2O$ при соотношении компонентов 1:1. При радиолитизе и терморрадиолитизе систем $n-C_6H_{14}+H_2O$ в присутствии нержавеющей стали кроме водорода и углеводородов, наблюдается также CO.

Пятая глава посвящена изучению механизма процессов дефектообразования в системе $\gamma-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3+C_6H_{14}$, $\gamma-Al_2O_3+C_6H_{14}+H_2O$ методом ЭПР и влияния предварительной радиационно-окислительной обработки металлического Zr в контакте с H_2O_2 на их оптические плотности. Спектры ЭПР γ -облученных при 77К образцов Al_2O_3 состоят из широкой линии с $\Delta H=4,2$ мТл и $g=2,012$, причем искажение линии спектров ЭПР с повышением температуры уменьшается. Наблюдаемая линия спектра ЭПР

исследованных образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ относится к дырочным центрам. Радиационно-химические выходы дырочных центров для γ - и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пределах точности определения одинаковые и $G(\text{ДЦ})=5,0$, а для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $G(\text{ДЦ})=1,8$ частиц/100эВ. Отсутствие в спектре ЭПР линии от электронных центров показывает, что электроны, образовавшиеся под действием γ -излучения в Al_2O_3 при 77К, локализируются в непарамагнитной форме. При наличии адсорбированных молекул на поверхности Al_2O_3 в конкуренцию с процессами рекомбинации и локализации неравновесных носителей зарядов вступают процессы взаимодействия с адсорбированными молекулами, и при $T=673\text{K}$, в основном, все неравновесные носители зарядов участвуют в процессе переноса энергии γ -излучения, поглощенной оксидной фазой, к поверхностно-адсорбированным молекулам воды.

При облучении системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{H}_2\text{O}$ происходят некоторые изменения процессов образования продуктов радиолиза по сравнению с системой $\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{H}_2\text{O}$, т.е. происходит образование молекул C_6H_{14} и H_2O на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что в этих условиях превращения адсорбированных молекул происходят не под прямым влиянием излучения, а в результате передачи адсорбированным веществам энергии, поглощенной твердым телом, в данном случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Все вышеуказанные поверхностные дефекты играют большую роль при радиолизе адсорбированных веществ. Процесс передачи энергии от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к адсорбированным молекулам C_6H_{14} и H_2O можно представить следующим образом. При облучении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ появляются дырки и электроны, которые взаимодействуют с адсорбированными молекулами. Последние приобретают при этом положительный и отрицательный заряд. Для выявления природы радикалов, образующихся при радиолизе систем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{C}_6\text{H}_{14}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{H}_2\text{O}$, исследованы ЭПР-спектры (рис.6 (а, б)).

В ЭПР спектре γ -облученных систем при 77К наблюдается уменьшение интенсивности центральной линии, относящейся к дырочным центрам O_{st} и появляется дублет от атомарного водорода (H), показанный на рис.6, (б) на краях спектра после пунктирной линии, с константой сверхтонкой структуры (СТС) = 51мТл и $g = 2,018$, который накладывается на центральную многокомпонентную линию.

В центральной части спектра γ -облученных систем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ наблюдается шесть линий сверхтонкой структуры с константой СТС=2,72 мТл, с $g = 2,0033$ в середине. Нечеткое разрешение в середине этого секстета линий СТС, по-видимому, связано с наложением на него синглета от дырок O_{st} , локализованных вблизи ионов Al^{3+} . Увеличение температуры до 300К приводит к тому, что дублет от Н и центральный секстет исчезают, остается многократно уменьшенный синглет с $g = 2,012$ и $\Delta H = 4,2$ мТл, наблюдаемый в γ -облученном чистом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Параметры линий в ЭПР –спектре при влиянии температуры позволяют наблюдаемую шестикомпонентную линию отнести к алкильным радикалам типа $\text{Al}-(\text{CH}_2)_n$ с $n=1\div 5$. Наблюдаемая сверхтонкая структура в спектре ЭПР может быть объяснена взаимодействием неспаренного электрона алкильного радикала с ядром Al, имеющим спин $I=5/2$.

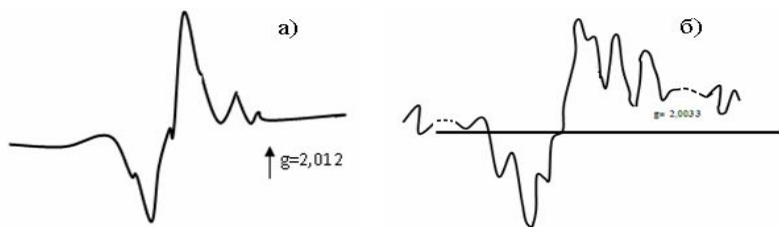


Рис.6. ЭПР-спектры: а) γ -облученной системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ при $\dot{D}=1,01$ Гр/с; б) γ -облученной системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ при $\dot{D}=1,01$ Гр/с

Таким образом, выявлено, что радиационно-каталитическое действие заключается в преобразовании энергии ионизирующего излучения в энергию неравновесных носителей зарядов и возбужденных состояний в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и дальнейшей передаче этой энергии к адсорбированным молекулам воды и гексана с образованием конечных продуктов.

С целью выявления закономерностей радиационного окисления поверхности циркония в гетеросистеме $\text{Zr-H}_2\text{O}_2$ при

комнатной температуре изучены кинетические кривые окисления необработанных и радиационно-окислительно обработанных образцов

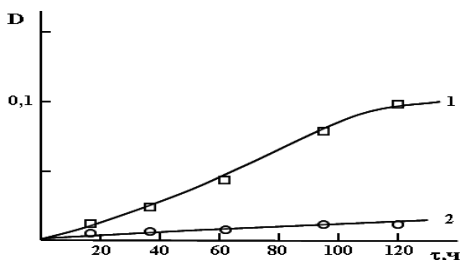


Рис.7. Зависимость оптической плотности полосы поглощения колебания Zr-O оксидного слоя исходного образца от радиационно-окислительной обработки циркония в среде H_2O_2 (1) при $T=300K$; $\dot{D} = 1.03 Гр/с$ и предварительно радиационно-окислительно обработанного циркония, испытанного с водой (2) при $T=300K$, $\rho_{H_2O} = 5 мГ/см^3$, $\tau_{исп} = 55$ часов при его радиационном окислении

Zr, т.е. изменение оптической плотности полосы валентного колебания Zr-O с максимумом при $\nu=670см^{-1}$ в зависимости от времени контакта с предварительно радиационно-окислительно обработанным металлическим цирконием, испытанным с водой при воздействии γ -облучения (рис.7) (кривая 2.).

Сравнение кинетических зависимостей показывает, что механизмы радиационного окисления Zr в зависимости от его поверхностного состояния различны. В первом случае, для радиационно-обработанных образцов Zr, кинетика окисления подчиняется закону, близкому к линейному (кривая 2), согласно которому происходит кинетическая диффузия нейтральных частиц сквозь пассивирующий оксидный слой. Во втором случае, для необработанных образцов Zr кинетика окисления подчиняется более сложному закону (кривая 1).

Таким образом, выявлено, что образовавшийся защитный оксидный слой затрудняет как и внедрение атомов кислорода в объем так и выход новых атомов металла к поверхности, в результате чего граница металл-оксид полностью экранируется и причем толщина

этого слоя изменяется незначительно. ИК-спектроскопическим методом идентифицированы состав и толщина поверхностной оксидной пленки. Установлена закономерность изменения поверхностной оксидной фазы радиационно-окислительно обработанных образцов циркония при радиационно-термическом и термическом испытаниях в контакте с водой и зарегистрированы промежуточные продукты (O^- , OH) и поверхностные состояния (OH , O^-) циркония при радиационно-окислительной обработке и при его испытании.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованы радиационно-каталитические процессы получения универсального энергоносителя – водорода из воды и систем углеводород+вода в присутствии различных полиморфных форм окиси алюминия. Установлено, что, благодаря высокому содержанию радиационно-каталитически активных центров и радиационно-термической стойкости γ - Al_2O_3 , это представляет большой научный интерес для радиационной технологии водорода. На примере γ - Al_2O_3 исследованы кинетика и механизм радиационно-каталитического разложения воды, углеводорода и смеси углеводород+вода при различных соотношениях компонентов и температуры. Выявлено, что радиационно-каталитическое действие Al_2O_3 в процессах получения водорода заключается в преобразовании энергии ионизирующих излучений в энергоносители, такие как неравновесные носители зарядов и возбужденных состояний в оксидных фазах, и передаче этой энергии радиолизуемым веществам. Определены оптимально возможные вклады этих энергий при радиолизе воды и в системах, где возможны цепные преобразования первичных продуктов разложения веществ в конечные продукты.
2. С целью выявления возможностей применения радиационной технологии в области решения экологических проблем по очистке нефтезагрязненных водных бассейнов и получения водорода исследованы кинетики накопления водорода и углеводородсодержащих продуктов при жидкофазном радиолизе смеси n-гексан+вода при различных соотношениях компонентов и температуры. Выявлено, что при жидкофазном радиолизе смеси

н-гексан-вода, происходит передача энергии ионизирующего излучения, поглощенной молекулами воды, к углеводородам и взаимодействию промежуточных активных продуктов радиолитического процесса и исходных молекул. Определены оптимальные соотношения компонентов в режиме радиолитических процессов эффективного преобразования промежуточных активных частиц к молекулярным продуктам.

3. На основе полученных результатов по жидкофазному радиолитическому процессу в системе углеводород+вода и литературных материалов по механизму радиолитического процесса воды и углеводородов, предложены механизмы и модель радиационно-химических и термических процессов как в отдельных компонентах, так и в системе вода-гексан. Методом Гира проведено решение кинетических уравнений и определены значения кинетических параметров. Получены удовлетворительные совпадения расчетных и экспериментальных результатов, что свидетельствует о правомерности предложенного механизма процессов.
4. С целью выявления вклада влияния стенки радиационно-технологических реакторов на выход водорода и других продуктов радиационно-химических превращений воды и систем углеводород+вода исследована кинетика радиолитического процесса воды и смеси углеводород+вода в контакте с реакторным цирконием и нержавеющей сталью в широком интервале температур. Выявлено также, что при воздействии излучения и температуры из металлических фаз эмитируются вторичные электронные излучения в реакционную среду, и на поверхности металлов создаются активные состояния, которые приводят к приросту выходов водорода и углеводородных продуктов по сравнению с гомогенным радиолитическим процессом воды и системы углеводород+вода. Определены вклады влияния радиационно-гетерогенных процессов в контакте с металлическими материалами реакторов на выход молекулярного водорода и углеводородных продуктов при радиолитических процессах в воде и системе гексан+вода.
5. Выявлено, что радиационно-окислительная обработка циркония в среде с перекисью водорода при $T = 300\text{K}$ и различных дозах облучения приводит к образованию поверхностной оксидной пленки, которая при определенной толщине может защищать металл от дальнейшего окисления и придать поверхности

радиационно-каталитической активности в процессах получения водорода из воды и систем гексан+вода. Установлено, что радиационно-каталитическое действие систем $Zr-ZrO_x$ в процессе радиационно-термического разложения воды проходит через максимум в начальной области дозы предварительной радиационно-окислительной обработки циркония. Выявлено, что после определенного значения толщины λ_n поверхностной оксидной пленки происходит пассивация радиационно-каталитической активности систем $Zr-ZrO_x$ в радиолитических процессах разложения воды. При дальнейшем повышении дозы предварительной радиационно-окислительной обработки, происходит образование дефектных структур в поверхностной оксидной фазе, которые приводят в дальнейшем к катастрофическому окислению циркония.

6. С целью создания на поверхности нержавеющей стали защитной оксидной пленки от коррозии в условиях радиационных технологических процессов проведена радиационно-окислительная обработка в среде с перекисью водорода при различных временах контакта. Выявлено, что поверхностная оксидная пленка, образовавшаяся в результате радиационно-окислительной обработки, защищает металл от дальнейшей окислительной коррозии и придает поверхности радиационно-каталитическую активность в процессах радиолитического разложения воды и систем углеводород+вода. Выявлено, что радиационно-каталитически активной является только начально определенная толщина оксидной пленки, и при дальнейшем продолжении радиационно-окислительной обработки она не влияет на радиационно-каталитическую активность системы нержавеющей стали-оксидная фаза. Установлено, что предварительная радиационно-окислительная обработка нержавеющей стали в среде перекиси водорода позволяет с одной стороны увеличить срок работы материалов в условиях радиационной технологии, с другой стороны - повысить скорость радиационно-химических процессов получения энергоносителей из воды и систем углеводород+вода.
7. С помощью современных методов ЭПР, ИК и электрофизических измерений исследованы механизмы процессов радиационно-окислительной обработки металлических конструкционных материалов, а также радиационно-каталитического действия систем $Me-MeO$ в радиолитических процессах разложения воды.

Изучены радикальные продукты радиационно-гетерогенного разложения углеводов и систем углеводороды +вода. Идентифицированы и изучены кинетики накопления промежуточных и конечных продуктов радиационно-гетерогенных процессов. Выявлены закономерности образования поверхностной оксидной фазы при радиационно-окислительной обработке циркония с помощью ИК-спектроскопии отражения. На основе результатов исследованы электрофизические свойства радиационно-окислительно обработанных образцов циркония, и выявлено, что радиационно-каталитические активные состояния $Zr-ZrO_x$ систем характеризуются относительно высоким содержанием носителей зарядов. Полученные результаты прямо свидетельствуют о применимости электрофизической модели радиационно-каталитических процессов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Гарибов А.А., Бакиров М.Я., Велибекова Г.З., Джафаров Я.Д., Агаев Т.Н. Радиационно-каталитические процессы разложения воды // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1985, вып. 3., с.57-59
2. Гарибов А.А., Ходулев Л.Б., Агаев Т.Н., Велибекова Г.З., Джафаров Я.Д. Эффект радиации в гетерогенных процессах в контакте циркониевых материалов с водой // Вопросы атомной науки и техники. Сер.Ядерная техника и технология, 1991, вып. 1, с.13-15
3. Гарибов А.А., Велибекова Г.З., Агаев Т.Н., Джафаров Я.Д., Гаджиева Н.Н. Радиационно-гетерогенные процессы в контакте алюминия с водой // Химия высоких энергий, 1992, т.26, №2, с.235-238
4. Garibov A.A., Velibekova G.Z., Agayev T.N. Ruffullayev R.M. Radiation-thermocatalytic process of hydrogen production from methane and methane+H₂O mixture / Abstracts of the third, Baku International Congress on energy, ecology, economy 1995, p.204
5. Garibov A.A., Velibekova G.Z., Agayev T.N. Effect of degree of order of silicon dioxide on localization processes of non-equilibrium

- charge carries under the influence of gamma-radiation // J.Radiation Physics and Chemistry 1999, 54, p.131-134
6. Garibov A.A., Velibekova G.Z. Agayev T.N., Aliev A.G. Influence of preliminary radiation-chemical treatment of zirconium on its stability to the radiation-thermaloxidation in the contact with water / Abstr. of II Eurasian Conference on Nuclear Science and its Application, September,16-19, 2002, Almaty, Republic of Kazakhstan, p.235-236
 7. Garibov A.A., Agayev T.N., Velibekova G.Z., Ismailov Sh.S., Aliev A.G. Radiation-heterogeneous processes on the surface of stainless steel in contact with water / 4-я международная конференция ядерная и радиационная физика. 15-17 сентября, 2003, Алмата, Казахстан, с.209-210
 8. Garibov A.A., Agayev T.N., Eyyubov K.T. The hydrogen generation during water-hexane system radiolysis // Journal of Turkish atomic energy authority 2003, N2, p 48-50
 9. Агаев Т.Н. Радиационно-каталитические процессы получения водорода путем разложения гексана и смеси $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Доклады Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» Кемерово, 22-25 сентября 2004, т.1. с.463-467
 10. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Эюбов К.Т., Алиев С.М., Касумов Р.Д., Велибекова Г.З. Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из смеси $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии окиси алюминия // Азербайджанский химический журнал, 2004, №4, с.35-41
 11. Гарибов А.А., Эюбов.К.Т., Агаев Т.Н. Жидкофазный радиолиз систем вода- n -гексан // Химия высоких энергий, 2004, т.38, №5, с.334-336
 12. Garibov A.A., Velibekova G.Z., Agayev T.N., Aliev A.G. Influence of preliminary radiation oxidizing treatment on the corrosion resistance of zirconium in condition of action of ionizing radiation // Journal of Turkish Atomic Energy Authority, 2004, N3, p.45-50
 13. Гарибов А.А., Агаев Т.Н. Исследование радиационно-каталитической активности γ - Al_2O_3 в процессе разложения метана и смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ / IV Баховская конференция по радиационной химии, Москва, 1-3 июня 2005, с.8
 14. Гарибов А.А., Алиев А.Г., Агаев Т.Н. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки циркония на его

радиационно-каталитическую активность в процессах радиолиза воды // Азербайджанский химический журнал, 2005, №4, с.174-177

15. Agayev T.N., Garibov A.A., Velibekova G.Z., Gasimova U.M. The influence of radiation on stainless steel X16H6MГЮ / The fourth Eurasian conference on nuclear science and its application, 2006, Baku, p.30-31
16. Garibov A.A., Agayev T.N., Ismailov Sh.S., Aliev A.G. Surface effects in irradiated γ -quanta metal zirconium / The fourth Eurasian conference on nuclear science and its application, 2006, Baku, p.31-32
17. Agayev T.N., Garibov A.A., Velibekova G.Z., Gasimova U.M. The influence of radiation on stainless steel X16H6MГЮ / The fourth Eurasian conference nuclear science and its application. Materials, 31 October-03 November, 2006, Baku, Azerbaijan, p.80-83.
18. Агаев Т.Н. Атомно-водородная энергетика и проблемы экологии // Ж. Химические Проблемы, 2007, №2, с.336-339
19. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Касумова У.М., Велибекова Г.З. Влияние излучения на кинетику коррозии нержавеющей стали в морской воде / Материалы 6-я международная конференция, Ядерная и Радиационная физика, 4-7 июня, 2007, Алматы, Казахстан, с.213-214
20. Агаев Т.Н., Касумова У.М. Влияние гамма-излучения коррозию нержавеющей стали в воде / XVIII Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии, 23-28 сентябрь, 2007, Москва, с 379
21. Гарибов А.А., Алиев А.Г., Агаев Т.Н., Исмаилов Ш.С., Велибекова Г.З. Особенности механизма изменения электропроводности радиационно обработанных пластинок циркония // Ж. Вопросы Атомной Науки и Техники, Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» 2007, №6, с.55-58
22. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Алиев А.Г., Исмаилов Ш.С., Велибекова Г.З. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки на электрофизические свойства циркония // Ж. Металловедение и термическая обработка металлов, 2007, №9, с.30-33
23. Agayev T.N., Gasimova U.M., Velibekova G.Z. Radiation-induced changes in stainless steel at long irradiation // J. High Temperature Corrosion 2007, №2, p.311-314

24. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Алиев А.Г., Гаджиева Н.Н., Велибекова Г.З. Исследование влияние предварительной радиационно-окислительной обработки циркония на радиационно-гетерогенные процессы в системе $Zr+H_2O$ // Ж. Электронная обработка материалов, 2007, №6, с.57-60
25. Агаев Т.Н. Радиационно-термические гетерогенные процессы и водородная безопасность ядерных реакторов. // Азербайджанский химический журнал, 2008, №1. с.112-116
26. Агаев Т.Н. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки на электрофизические и коррозионные свойства циркония // Сборник докладов IX Международного научно-технического конгресса термистов и металловедов, т. 1, 21-25 апреля 2008, Харьков, Украина, с.338-343
27. Агаев Т.Н. Образование молекулярного водорода в терморadiационных процессах при авариях на АЭС // Журнал: Химические проблемы, 2008, №3, с.539-542
28. Агаев Т.Н., Алиев А.Г., Велибекова Г.З. Радиационно-термические процессы в контакте металлического циркония с водой // Журнал: Химические проблемы, 2008, №4, с.646-650
29. Агаев Т.Н. Эффект воздействия радиации на предварительно радиационно-окислительно обработанную нержавеющую сталь. // Ж. Металловедение и термическая обработка металлов, Москва, 2009, № 1, с.49-52
30. Агаев Т.Н., Исмаилов Ш.С., Мусаева Ш.З., Джафаров С.Ф., Алиев А.Г. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки на поверхностное сопротивление нержавеющей стали / 7-ая Международная конференция: Ядерная и радиационная физика, Алматы, 2009, с.76-77
31. Agayev T.N., Asgarova V.R., Musayeva Sh.Z., Gurbanov S.T. Radiation-Catalytic Processes on the surface of stainless steel+ C_6H_{14} // Uzbek Journal of physics, 2010, vol.12, №4-6, p.348-351
32. Агаев Т.Н. Вклад радиационно-гетерогенных процессов в водородную безопасность водоохлаждаемых ядерных реакторов // Ж. Вопросы Атомной Науки и Техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение», 2009 №4. с.202-205
33. Garibov A.A., Agayev T.N., Hashemi M.Y. Effect of gamma radiation on corrosion behavior of electroless Ni-P coated and uncoated stainless steel 304 / Radiasiya Problemləri İnstitutunun 40

illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Konfrans. “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri”, Noyabr 3-5, 2009, Bakı, Azərbaycan, s.45-47

34. Garibov A.A., Hashemi M.Y., Agayev T.N. Effect of gamma radiation on surface structure electroless Ni-P layer under H₂O₂ environment / 8-я международная конференция, Ядерная и радиационная физика 20-23 сентября 2011, Алматы, Казахстан, с.21
35. Агаев Т.Н., Исмаилов Ш.С., Мусаева Ш.З., Курбанов Дж.Т. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки на поверхностное сопротивление нержавеющей стали / Доклады 7-я международная конференция, Ядерная и радиационная физика 8 - 11 сентября 2010, Алматы, Казахстан, с.157-159
36. Агаев Т.Н., Гарибов А.А., Мансимов З.А. Кинетические закономерности радиационно-гетерогенного разложения молекул воды в присутствии радий силиката // Журнал Химической проблемы, 2011, №3, с.452-458
37. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мансимов З.А. Гетерогенный гамма радиолиз радий силиката. Синтез и свойства // Азербайджанский химический журнал, № 1, 2011, с. 177-180
38. Агаев Т.Н., Мансимов З.А. Сорбиционные материалы для извлечения радионуклидов из водных система на основе природных цеолитов // Химические Проблемы, № 1, 2011, с.111-116
39. Агаев Т.Н., Гарибов А.А., Касумова У.М. Влияние мощности дозы излучения на процессы радиолиза воды в контакте с нержавеющей сталью // Естественные и технические науки, 2012, №4, с.317-323
40. Агаев Т.Н. Механизм радиационно-каталитических процессов в системе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ // Химические Проблемы, 2012, №2, с.237-242
41. Agayev T.N., Garibov A.A., Hasemi M.Y., Gahramani M.R. Temperature influence on the kinetics of radiation-catalytic decomposition of water with the presence of phosphorus stainless steel / International Conference Nuclear Science and Its Application, Samarkand, Uzbekistan, September 25-28, 2012, p.373-374

42. Agayev T.N., Imanova G.T., Alesgerov A.M., Rzayev A.A. Radiation heterogeneous processes in the system nano-ZrO₂+H₂O / The V International Conference «PERSPECTIVES OF PEACEFUL USE OF NUCLEAR ENERGY », November 21-23, 2012, p.136
43. Garibov A.A., Agayev T.N., Hashemi M.Y., Gasumova U.M. Effect of radiation - thermal and thermal treatment on morphology of electrolysis Ni-P layer / The V International Conference «PERSPECTIVES OF PEACEFUL USE OF NUCLEAR ENERGY », November 21-23, 2012, p.121
44. Агаев Т.Н., Гарибов А.А., Хашеми М.Ю., Иманова Г.Т. Радиационно-гетерогенные процессы в контакте фосфорсодержащей нержавеющей стали марки 08Н18Х10 с водой // Химические проблемы, 2012, №4, с.472-477
45. Агаев Т.Н., Мамедьярова И.А. Радиационно-гетерогенные процессы в смеси вода-гексан // Известия НАН Азерб., сер.физ.-мат. и техн., №5, т.32, 2012, с.107-113
46. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Радиационно-гетерогенные процессы в системе нано-ZrO₂+H₂O / V Всероссийская конференция «Актуальные проблемы химии высоких энергий», 23-24 октября, 2013, Москва. с.182-183
47. Hashemi M.Y., Garibov A.A., Agayev T.N. Microhardness and corrosion behavior electroless Ni-P coated on stainless steel 304 in gamma radiation environment // Chemical Problems, 2013, №1, p.64-70
48. Agayev T.N. Mathematical modeling of processes radiolysis of water, hexane and water-hexane mixture // J. Problems of atomic science and technology, Series: Physics of radiation damage and radiation material science, 2013, №5, p.43-47
49. Hashemi M.Y., Garibov A.A., Agayev T.N., Imanova G.T., Mamedyarova I.A. Effect of high temperature water oxidation with and without gamma-radiation environment on surface microstructure of electroless Ni-P coating // Transactions of ANAS, physics and astronomy, 2013, v.33, №2, p.150-153
50. Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Иманова Г.Т. Влияние температуры и плотности паров воды на выход молекулярного водорода в присутствии радий-силиката // Известия НАН Азерб., физика и астрономия, 2013, №2, т.33, с.168-175

51. Гарибов А.А., Агаев Т.Н. Радиационно-гетерогенные процессы в контакте нержавеющей стали с морской водой // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2014, т.50, №4, с.362-367
52. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т., Меликова С.З., Гаджиева Н.Н. Изучение радиационно-термического разложения воды на нано-ZrO₂ методом ИК-спектроскопии // Химия высоких энергий, 2014, т.48, №3, с.281-285
53. Hashemi M.Y., Garibov A.A., Agayev T.N. Effect of gamma radiation on oxidation of electroless Ni-P deposited on stainless steel st.304 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, v.54, №1, p.35-38
54. Garibov A.A., Agayev T.N., Mansimov Z.A., Melikova S.Z., Eyubov K.T. Investigation of radium orthosilicates by methods of FT-IR spectroscopy and derivatography // Austrian Journal of Thechnical and Natural Sciences, 2014, №3, p.72-76
55. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Кинетика радиационно-каталитического разложения воды в присутствии нано-ZrO₂ // II Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Россия, Самара, 2-5 октября 2014, с.178

AĞAYEV TEYMUR NƏMƏTULLA oğlu

Su və karbohidrogen sistemlərindən hidrogenin radiasiya-katalitik alınması prosesləri və konstruksion materialların onların kinetik parametrlərinə təsiri

X Ü L A S Ə

Dissertasiya işi Me, Me-oksüd birləşmələrinin təmasında su, heksan və heksan-su sistemlərindən hidrogen alınmasının radiasiya-heterogen prosesləri mexanizminin və kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinə həsr olunub. Bundan əlavə nüvə konstruksion materialların və onların oksidləşmiş səthi hallarının qeyd olunan sistemlərin radiolitik çevrilmələrinin kinetik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Habelə nüvə konstruksion materialların səthlərinin radiasiya-oksidləşdirici işlənməsi vasitəsilə onların radiasiya-katalitik xassələrinin idarə olunması yolları aşkar olunmuşdur.

Alınan nəticələr əsasında ilk dəfə olaraq su-heksan sisteminin riyazi modelləşdirilməsi aparılmış, təcrübi və hesablanmış nəticələrin bir-birinə uyğun olması aşkar edilmişdir.

Müəyyən olunub ki, sirkonium və paslanmayan poladın müxtəlif dozalarda H_2O_2 mühitində ($T=300K$) radiasiya-oksidləşdirici işlənməsi nəticəsində qoruyucu səthi təbəqənin əmələ gəlməsinə səbəb olur ki, o da müəyyən qalınlığa çatdıqda metalı sonrakı oksidləşmədən qoruyur və hidrogenin su, karbohidrogen-su sistemindən alınması nəticəsində səth radiasiya-katalitik aktivliyə malik olur.

Nüvə reaktorlarının divarlarının molekulyar hidrogenin çıxımına təsirini öyrənmək məqsədilə geniş temperatur intervalında karbohidrogen, karbohidrogen-su sistemlərinin sirkonium və paslanmayan poladla təmasında gedən radioliz və termoradioliz proseslərinin kinetikasi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, şüalanmanın və temperaturun təsiri ilə metallardan ikinci elektron şüalanması emitasiya olunur və metalların səthində aktiv hallar əmələ gəlir ki, bu da homogen radiolizlə müqayisədə hidrogenin və karbohidrogenlərin çıxımlarının artmasına səbəb olur.

AGAYEV TEYMUR NEMATULLA

Radiation and catalytic processes of receiving hydrogen of water and hydrocarbons and influence of constructional materials on their kinetic parameters

ABSTRACT

Dissertation work is devoted to studying of kinetic regularities and the mechanism of radiation heterogeneous processes of formation hydrogen from water, hydrocarbons and water-hydrocarbons mixtures in the presence of oxides. Also, besides, influence of constructional materials and their oxidized superficial states on kinetic parameters of radiolytic transformations of these systems, and also identification of opportunities of management of radiation and catalytic properties of surfaces of constructional materials by their radiation and oxidizing processing are studied.

On the basis of the obtained data a mathematical modeling of a radiolysis of the water-hexane system by means of modern computer programs for the first time is carried out and coincidence within errors of the experimental and calculated values is revealed.

It is revealed that radiation and oxidizing processing of zirconium and stainless steel in the environment of H_2O_2 at $T=300K$ and various doses of radiation leads to formation of a superficial oxide film which at a certain thickness can protect metal from further oxidation and give surfaces radiation and catalytic activity in processes of receiving hydrogen from water and water-hexane systems.

The kinetics of a radiolysis and thermo-radiolysis in water-hydrocarbons system in contact with zirconium and stainless steel in a wide interval of temperatures is studied for the purpose of identification of a contribution of walls of nuclear reactors on a yield of molecular hydrogen. It is revealed that under the influence of temperature and radiation from metals secondary electronic radiation is emitted and on a surface of metals active states are formed that leads to increase in yields of hydrogen and hydrocarbons in comparison with a homogeneous radiolysis.



**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
RADİASİYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

TEYMUR NƏMƏTULLA OĞLU AĞAYEV

**SU VƏ KARBOHİDROGEN SİSTEMLƏRİNDƏN HİDROGENİN
RADİASİYA-KATALİTİK ALINMASI PROSESLƏRİ VƏ
KONSTRUKSİON MATERİALLARIN ONLARIN KİNETİK
PARAMETRLƏRİNƏ TƏSİRİ**

2305.01 – Nüvə kimyası

kimya üzrə elmlər doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ–2015