

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
RADIASIYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

ÜLVİYYƏ AYDIN qızı QULİYEVA

**FENOLLARIN SUDA MƏHLULLARINDA RADİASIYA VƏ
FOTOKİMYƏVİ ÇEVRİLMƏ PROSESLƏRİNİN TƏDQIQI**

2305.01 – Nüvə kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2016

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

k.e.d., prof.

M.Ə. Qurbanov

k.e.n., dos.

H.M. Mahmudov

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nın müxbir üzvü, k.e.d., prof.

İ.İ. Mustafayev

k.e.d., b.e.i

M.A.Nəcəfova

Aparıcı təşkilat: AMEA Akademik Murtuza Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun “Ekoloji Kataliz” laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi “___” _____ 2016-cı il saat___da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində D.01.221 İxtisaslaşdırılmış Şurasının iclasında, AZ1143 Bakı şəhəri, B.Vahabzadə küşəsi 9 ünvanında keçiriləcəkdir.

Dissertasiya ilə AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat göndərilmişdir “___” _____ 2016-cı il

D.01.221 İxtisaslaşdırılmış
Şurasının elmi katibi,
kimya elmləri doktoru, dos.

T.N. Ağayev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. İonlaşdırıcı (elektron sürətləndiriciləri, izotop şüa mənbələri, nüvə reaktoru konturları, müxtəlif təzyiqli civə lampaları) və ultrabənövşəyi şüa mənbələri kimya texnologiyasının müxtəlif sahələrində (kimyəvi maddələrin sintezi, materialların modifikasiyası və s.) geniş tətbiq olunur.

Radiasiya-kimyəvi texnologiyanın mühüm tətbiq sahələrindən biri onun ətraf mühitin ekoloji problemlərinin (sənaye müəssisələrinin tullantı qazlarının və çirkab sularının toksiki birləşmələrdən təmizlənməsi) həllinə yönəlmiş tətbiqidir. Müxtəlif sənaye sahələrinin (xüsusilə respublikamız üçün xarakterik olan neft-qaz, kimya, metallurgiya, boyaq, sement və s.) inkişafı su hövzələrinin - içməli su mənbələrinin və Xəzər dənizinin müxtəlif toksiki maddələrlə çirklənməsinə gətirib çıxarır. Hazırda çirklənmiş suların toksiki kimyəvi birləşmələrdən təmizlənməsi üçün Müasir Oksidləşmə Prosesləri (Advanced Oxidation Processes) qrupuna daxil olan müxtəlif metodlar - UB-, ozon, katalitik, membran, biokimyəvi, fotokimyəvi, radiasiya-kimyəvi, plazmakimyəvi, elektrokimyəvi və onların kombinə edilmiş variantları geniş tətbiq olunur.

Çirklənmiş suların təmizlənməsinin radiasiya-kimyəvi və onunla kombinə edilmiş metodlar digər metodlarla müqayisədə bir sıra üstünlüklərə malikdir: bu metodlar eyni zamanda suyun həm mikrobioloji, həm də kimyəvi təmizlənməsini təmin edir, təmizlənmiş suyun keyfiyyətini (iyi, dadı, rəngi) yaxşılaşdırır, texnoloji cəhətdən istifadəyə hazır və yüksək faydalı iş əmsalına malik avadanlıqlara - elektron sürətləndiricilərinə və radiasiya təhlükəsizliyi təmin olunmuş izotop qurğulara malikdir. Hazırda bir sıra ölkələrdə radiasiya - kimyəvi metodlarla suyun toksiki maddələrdən təmizlənməsi üçün pilot və sənaye qurğuları fəaliyyət göstərir. Bu metodların mövcud metodlardan iqtisadi cəhətdən sərfəli olduğu göstərilir. Məsələn, tullantı sularının kombinə edilmiş radiasiya və koaqulyasiya metodu ilə təmizlənməsi ənənəvi metodlardan $2\pm 2,5$ dəfə ucuz başa gəlir və 1m^3 suyun təmizlənməsi üçün 0,25 ABŞ dollar təşkil edir. Prosesin iqtisadi effektivliyi ilkin kapital xərclərindən əlavə çirkləndirici maddələrin növündən, qatılığından, suda həll olan digər maddələrin sinergizm effektindən, suyun pH göstəricisinin qiymətindən, temperaturdan və doza gücündən, habelə sərf olunan elektrik enerjisinin qiymətindən və qurğuların faydalı iş əmsalından asılıdır. Hazırda neft emalı, boya istehsalı, enerji sektoru, kimya sənayesi və digər sənaye sahələrində tullantı sularının toksiki kimyəvi birləşmələrdən təmizlənməsi üçün innovativ metodlardan istifadə aktual problem olaraq qalır.

Çirkləndirici toksiki maddələr sırasında fenollar xüsusi yer tutur. Fenolların suda məhlullarının radiolizi aromatik birləşmələrin, ksenobiotik və təbii toksinlərin suda radiolitik çevrilmə proseslərinin tədqiqi üçün bir model sistem olaraq geniş tədqiq olunmuşdur. Bu proseslərin öyrənilməsi nəzəri əhəmiyyət kəsb etməklə yanaşı, suyun fenollardan təmizlənməsi üçün radiasiya texnologiyasının tətbiqinin elmi əsaslarının işlənilməsi nöqteyi-nəzərindən də əhəmiyyətlidir.

Fenolların suda məhlullarının radiolitik çevrilmə prosesi bir sıra mərhələləri - suyun radioliz prosesində yaranan aktiv zərrəciklərin məhlulda olan üzvi maddə molekulları ilə reaksiyaları nəticəsində xinonların, aromatik və alifatik üzvi turşuların, aldehidlərin, qaz məhsullarının, habelə fenolların kondensləşmə reaksiya məhsullarının yaranmasını əhatə edir. Prosesin ayrı-ayrı mərhələlərinin və aralıq məhsulların tədqiqi sahəsində bir sıra araşdırmalar aparılmasına baxmayaraq, fenolların karbon qazına qədər tam oksidləşmə prosesinin mexanizmi kompleks şəkildə öyrənilməmişdir.

Dissertasiya işində müxtəlif fiziki-kimyəvi metodların birgə tətbiqi ilə fenolun çevrilmə prosesinin aralıq məhsulları tədqiq edilmiş və prosesi tam xarakterizə edən formal kinetik sxem əsasında riyazi modelləşdirilmə aparılmışdır.

Dissertasiya işi Radiasiya Problemləri İnstitutunun elmi tədqiqat planına (№ 0106 Az 00725) uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin məqsədi γ - və UB- şüaların təsiri ilə fenolların suda məhlullarında dərin oksidləşmə proseslərinin kinetik qanunauyğunluqlarının və baş verən fiziki-kimyəvi proseslərin mexanizminin öyrənilməsidir.

Bu məqsədlə aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

1. Fenolların (fenol, rezorsin, hidroxinon) və onların çevrilmə məhsullarının suda məhlullarının radioliz və fotoliz proseslərinin kinetik qanunauyğunluqlarının (fenolun qatılığı, pH-ın, hidrogen peroksidin qatılığının, Oksigenə Kimyəvi Tələbatın və əmələ gələn qaz məhsullarının qatılıqlarının udulan dozadan asılılıqları) öyrənilməsi;
2. Fenolun və onun radiolitik çevrilmə məhsullarının suda məhlullarının UB- və Furiye - İQ spektroskopik tədqiqi;
3. Fenolun suda məhlulunun radiolitik oksidləşmə prosesinə nano - γ - Al_2O_3 -ün təsirinin tədqiqi;
4. Fenolun və ilkin olaraq radioliz olunmuş nümunələrinin suda məhlullarının fotoliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları və spektroskopik tədqiqi;

5. Fenolun və çevrilmə məhsulları olan üzvi turşuların (oksalat və qarışqa turşusu) suda məhlullarının radioliz prosesinin riyazi modelləşdirilməsi.

Tədqiqat obyektı və metodları. Tədqiqat obyektı kimi fenol, hidroxinon, rezorsin, oksalat və qarışqa turşularının 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlulları seçilmişdir. Baxılan toksiki maddələrin seçilmiş qatılıqlı məhlulları real tullantı sularında müşahidə olunduğundan bu qatılıqlı sistemlərdə baş verən fiziki-kimyəvi proseslər tədqiq olunmuşdur. Bu məhlulların γ - və UB- şüalarının təsiri altında radioliz və fotoliz proseslərinin kinetik qanunauyğunluqları müasir fiziki-kimyəvi metod və cihazların - Qaz Xromatoqrafiya - Kütlə Spektrometriya (QX - KS), UB- və İQ- spektroskopiya, derivotoqrafiya, kimyəvi analiz metodlarının tətbiqi ilə öyrənilmiş və riyazi modelləşdirilmişdir.

Elmi yenilik: İlk dəfə olaraq γ - şüaların təsiri ilə fenolların dərin oksidləşmə prosesini xarakterizə edən kinetik parametrlər müəyyən edilmiş və radioliz prosesləri riyazi modelləşdirilmişdir. Suyun fenoldan radiolitik metoddla təmizlənməsi zamanı üzvi birləşmələrin kənarlaşdırılması mərhələləri üçün tələb olunan dozanın qiyməti hesablanmışdır. Fenolun suda məhlulunun radioliz prosesinə nano- γ - Al_2O_3 -ün təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, nano- γ - Al_2O_3 -ün baxılan prosesdə rolu onun adsorbsiya xassəsi ilə əlaqədardır. Baxılan sistemin ardıcıl olaraq radioliz və UB- fotoliz proseslərinin kinetik xüsusiyyətləri öyrənilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Fenolun və onun çevrilmə məhsullarının (rezorsin, hidroxinon, pirokatexin, oksalat və qarışqa turşusu) suda məhlullarının radioliz proseslərinin kinetik qanunauyğunluqları və spektroskopik metoddla tədqiqinin nəticələri;
2. Fenolun suda məhlulunun radiolitik oksidləşmə prosesinə nano- γ - Al_2O_3 -ün və ardıcıl fotokimyəvi təsirin tədqiqinin nəticələri;
3. Fenolun və onun çevrilmə məhsullarının (rezorsin, hidroxinon, pirokatexin, oksalat və qarışqa turşusu) suda məhlullarının radioliz proseslərinin kinetik qanunauyğunluqlarının riyazi modelləşdirilməsinin nəticələri.

İşin praktiki əhəmiyyəti: Alınmış nəticələr suyun üzvi çirkəndiricilərdən təmizlənməsi üçün radiasiya - kimyəvi və fotokimyəvi texnologiyaların tətbiqinin elmi əsaslarının işlənməsi istiqamətində bir mərhələ kimi qiymətləndirilə bilər. Alınmış nəzəri və təcrübi nəticələr radioaktiv tullantılarda şüalanmanın təsiri ilə baş verə biləcək kimyəvi proseslər, xüsusi ilə son məhsul kimi qazların və korroziya yarada bilən

birdəşmələrin yaranması ilə əlaqədar risklərin qiymətləndirilməsi üçün əhəmiyyətlidir. Alınmış nəticələr əsasında “Fenol tərkibli suların radiasiya-kimyəvi təmizləmə prosesində turşuluğun və üzvi qarışıqların azaldılma üsulu” adlı a2016 0036 nömrəli, 08.07.2016-cı il tarixli patent Sənaye Mülkiyyəti Obyektlərinin Ekspertizası Mərkəzindən (AzPatent) müsbət rəy almışdır. Alınmış nəticələr sənaye müəssisələrinin (neft - kimya, boya, metallurjiya və s.) tullantı sularının radiasiya texnologiyasının tətbiqi ilə fenollardan təmizlənmə proseslərində istifadə oluna bilər.

İşin aprobeasiyası: Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии (Баку-2012); The V International Conference Perspectives of Peaceful Use of Nuclear Energy, November 21-23, 2012, Baku, Azerbaijan; Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” VIII Respublika Elmi Konfrans (Bakı-2014); 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists, 15-16 October (Baku-2014); “Akademik Elm Həftəliyi - 2015”; Beynəlxalq Multidissiplinar Forum (2-4 Noyabr, Bakı-2015); IV Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», г.Чебоксары, 21-22 ноября 2014г; 10 - я международная конференция “Ядерная и Радиационная Физика”, 8-11 сентября 2015 г., Казахстан, г. Курчатов.

Nəşrlər: Dissertasiya işinin nəticələrinə görə 21 elmi əsər, o cümlədən 12 məqalə və 9 tezis dərc olunmuşdur.

İşin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi giriş, 4 fəsil, nəticələr, 219 istinaddan ibarət ədəbiyyat siyahısından, 169 səhifə, 75 şəkil və 21 cədvəldən ibarətdir.

İŞİN QISA XÜLASƏSİ

Dissertasiyanın **giriş hissəsində** mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqat işinin əsas məqsəd və vəzifələri müəyyənləşdirilmiş, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti şərh edilmiş, dissertasiyanın fəsiləri və çap olunan işlər haqqında qısa məlumat və verilmişdir.

Birinci fəsildə dissertasiya mövzusu üzrə mövcud ədəbiyyat məlumatları və onların təhlili verilmişdir. Fenolların suda məhlullarına müxtəlif fiziki faktorların- radiasiya, plazma, foto-, fotokataliz və bunların kombinə edilmiş təsiri ilə baş verən oksidləşmə və kondensasiya proseslərinin tədqiqi nəticələri göstərir ki, bütün hallarda çevrilmə prosesi

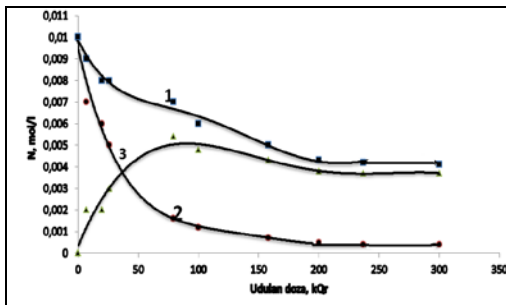
çox mərhələli olub, aralıq üzvi birləşmələrin yaranması və çevrilməsi mərhələlərini əhatə edir. Aparılmış təhlil göstərir ki, bu proseslər həm təcrübi, həm də nəzəri cəhətdən tam öyrənilməmişdir. Belə ki, təcrübi nəticələr bu çoxmərhələli prosesin müəyyən hissəsini, əsasən ikiatomlu fenolların yaranma mərhələsini əhatə edir, fenolun çevrilmə prosesinin mexanizmi tam şəkildə aydınlaşdırılmamışdır. Aparılmış tədqiqat işləri çevrilmə mexanizmini tam əhatə etmədiyindən bu prosesi tam şəkildə texnoloji cəhətdən optimallaşdırmağa imkan vermir.

İkinci fəsildə model məhlulların hazırlanması, fenolların və onların parçalanma məhsullarının suda məhlullarının radiolizi zamanı əmələ gələn məhsullarının analizi metodları verilmişdir. Nümunələr fotometrik, Qaz Xromatoqraf Kütlə Spektrometri, UB- və İQ- spektroskopiyası, derivatoqrafiya, xromatoqrafiya, aktinometriya və kimyəvi analiz metodlarından istifadə etməklə aparılmışdır. Tədqiqat işində γ - şüa mənbəyi kimi Co^{60} izotopundan, UB- şüalanma mənbəyi kimi orta təzyiqli PRK - 4 ($\lambda=253 - 546$ nm) civə lampasından, UB- şüaların intensivliyini ölçmək üçün aseton aktinometriyasından, doza gücünü təyin etmək üçün ferrosulfat dozimetrik metoddan istifadə edilmişdir. Nəzəri tədqiqatlar (kinetik təhlil, riyazi modelləşmə) “KINET” komputer proqramı əsasında həyata keçirilmişdir.

Üçüncü fəsildə fenolun və onun çevrilmə məhsullarının suda məhlullarının radioliz proseslərinin kinetik qanunauyğunluqları verilmişdir. Bu qanunauyğunluqlar aşağıdakıları əhatə edir:

Cevrilmə reaksiyalarının sürətinin, oksigenə olan kimyəvi tələbatın (OKT), məhlulun turşuluğunun (pH), H_2O_2 -nin qatılığının və qaz məhsullarının udulan dozadan asılılığı

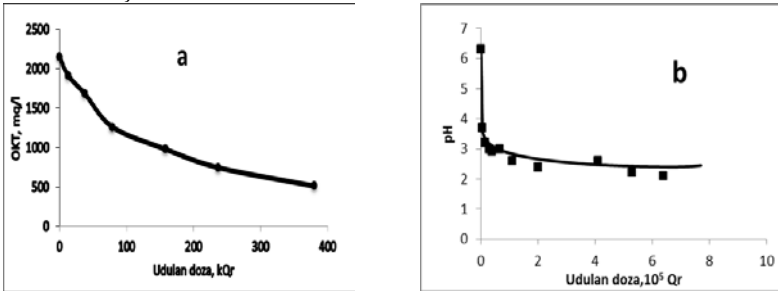
Şəkil 1-də fenolun radiolitik çevrilmə prosesində fenolun və yaranan ikiatomlu fenolların qatılığının 0 - 300 kQr intervalında udulan dozadan asılılığı verilmişdir.



Şəkil 1. Fenolun 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlulunun radiolizi zamanı qatılığın udulan dozadan asılılığı: 1-fenollar, 2-fenol, 3-ikiatomlu fenollar ($J=0,22-0,29$ Qr/san)

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, fenolun və fenolların ümumi qatılığının udulan dozadan asılılığı qeyri-xətti olaraq dəyişir. Fenolun qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi daha böyük sürətlə gedir. Hər iki əyrinin uyğun qatılıqlarının fərqi dozadan asılı olaraq dəyişməsi 3-cü əyridə verilmişdir. Bu əyri yaranan ikiatomlu fenolların qatılığının dozadan asılılığını xarakterizə edir. Əyrilərin müqayisəsindən görüldüyü kimi, ikiatomlu fenolların yaranma sürəti başlanğıc dozalarda daha böyükdür. 100 kQr-dən böyük dozalarda fenolun çevrilmə və ikiatomlu fenolların yaranma sürətinin kəskin azalması müşahidə olunur. Kinetik əyridən fenolun parçalanma prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımı hesablanmışdır. Bu 3,5 molekul/100 eV təşkil edir. Fenolların ümumi qatılığının azalma sürəti fenolun qatılığının azalma sürətindən 2 dəfə kiçikdir. İkiatomlu fenolların qatılığının udulan dozadan asılılığı əyrisindən onların yaranma prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımının 1,5 molekul/100 eV olduğu hesablanmışdır. Reaksiya tərtibini və effektiv sürət sabitlərini müəyyən etmək üçün eksponensial xarakterli kinetik əyriləri $c=c_0e^{-kt}$ tənliyinə uyğun olaraq $\ln c_0/c=kt$ koordinatlarında qursa, fenolun və fenolların ümumi parçalanma reaksiyalarının tərtibini və effektiv sürət sabitləri təyin etmiş olarıq. Fenolun parçalanma reaksiyası birinci tərtib reaksiyadır. Reaksiya məhsulu kimi sistemdə yaranan fenolların parçalanma reaksiyaları isə qatılıqdan asılı olaraq daha mürəkkəb xarakter daşıyır və birinci tərtib reaksiya kimi təsvir oluna bilməz.

Şəkil 2-də fenolun 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlulunun radiolizi zamanı OKT-nin (a) və məhlulun pH-nin (b) udulan dozadan asılılığı əyriləri verilmişdir.

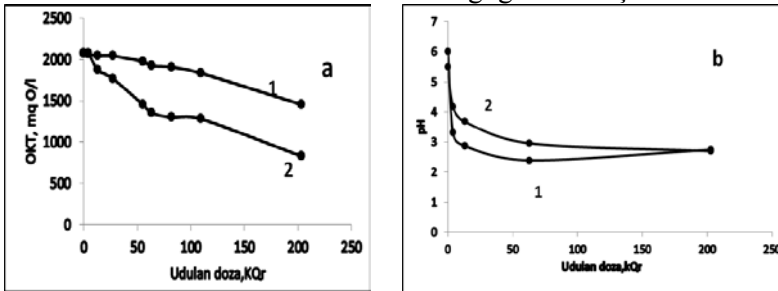


Şəkil 2. Fenolun 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlulunun radiolizi zamanı OKT-nin (a) və məhlulun pH-nin (b) udulan dozadan asılılığı. ($J=0,22-0,29$ Qr/san)

Şəkil 2(a)-dan görüldüyü kimi, baxılan doza intervalında OKT-nin qiyməti 2146 mq (O)/l-dən 513 mq (O)/l -ə qədər azalmışdır. ~400 kQr-ə qədər udulan dozada üzvi maddələrin miqdarı ~4 dəfə (~76 %) azalır.

Udulan doza artdıqca məhlulda olan üzvi maddələrin qatılığı əvvəlcə sürətlə, sonra isə nisbətən kiçik sürətlə azalır. Belə asılılıq kimyəvi proseslərin sürətinin qatılıqdan asılılığı ilə izah edilir. Belə ki, prosesin əvvəlində üzvi maddələrin qatılığı böyük olduqca, oksidləşmə sürəti də böyük olur. Çevrilmə prosesinin son aralıq məhsulları sayılan karbon turşularının yaranması məhlulun pH-nın azalmasına səbəb olur. Dozanın ~ 200 kQr qiymətində pH ~ 2 -ə kimi azalır və stasionar qiymət alır (şəkil 2,b). Fenol suyun radiolizi zamanı yaranan hidrogenin ($G=0,4$ molekul/100 eV) çıxımına təsir etmir, hidrogen peroksidin çıxımını isə $\sim 3-4$ dəfə azaldır. Bu OH radikallarının fenol molekulları tərəfindən udulması ilə əlaqədardır.

Fenolun oksidləşməsinin ilkin məhsulları ikiatomlu fenollar (hidroksinon, rezorsin, pirokatexin) olduğundan onların udulan dozadan asılı olaraq çevrilmələrinin kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi fenolun çoxmərhələli çevrilmə prosesinin öyrənilməsində mühüm rol oynayır. Şəkil 3-də 1×10^{-2} M qatılıqlı rezorsin və hidroksinonun suda məhlullarının radiolizi zamanı məhlulun pH-nın və OKT-nin 203 kQr - ə qədər udulma dozası intervalında udulan dozadan asılılığı göstərilmişdir.

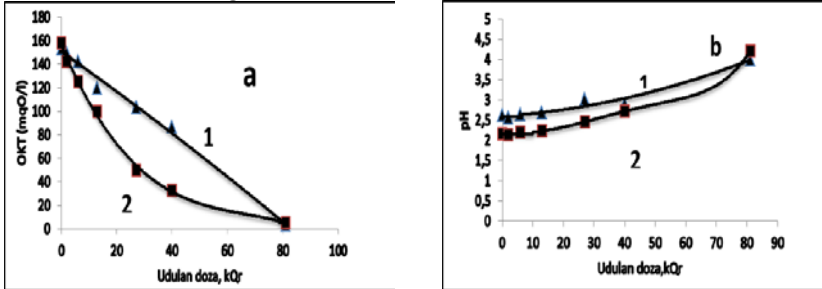


Şəkil 3. Rezorsin və hidroksinonun 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlullarının radiolizi zamanı yaranan üzvi maddələrin ümumi miqdarının (a) və pH-nın (b) udulan dozadan asılılığı, 1-rezorsin, 2-hidroksinon ($J=0,22-0,20$ Qr/san)

Rezorsin və hidroksinonun suda məhlullarında udulma dozasının 203 kQr-ə qədər artması nəticəsində OKT uyğun olaraq 2066 mq(O)/l-dən 1456 mq(O)/l-ə qədər və 2080 mq(O)/l-dən 832 mq(O)/l-ə qədər azalır (şəkil 3,a). Bu, şüalanmış nümunələrdə üzvi hissənin azalmasını və son parçalanma məhsulları sayılan CO_2 və H_2O -ya çevrilməsini göstərir. Şəkil 3(b)-dən görüldüyü kimi, udulan dozanın artması ilə hidroksinon və rezorsinin sulu məhlullarının pH-nın azalması müşahidə olunur. Rezorsin məhlulunda udulma dozası 203 kQr-ə qədər artıqda pH 6-dan 3-ə qədər, hidroksinon məhlulunda 5-dən 3-ə qədər azalır. Bu qanunauyğunluq sistemdə üzvi turşuların əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. İkiatomlu fenollar olan halda H_2 -nin çıxımı 0,3-0,4 molekul/100 eV təşkil edir, H_2O_2 -nin çıxımı isə ~ 2 dəfə azalır.

Bunun səbəbi OH radikallarının ikiatomlu fenollar tərəfindən tutulmasıdır. Son məhsul kimi yaranan karbon qazının qatılığının udulan dozadan asılılığında induksion period müşahidə olunur və onun yaranma sürəti ~ 60 kQr-dən böyük dozalarda sürətlə artır. Əyrinin induksion periodundan hesablanmış radiasiya-kimyəvi çıxımlar $(3 - 4) \times 10^{-3}$ molekul/100 eV təşkil edir.

Fenolun radiolitik oksidləşmə prosesinin son maye məhsulları olan üzvi turşuların - oksalat və qarışqa turşularının 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlullarının radiolizi məhlulun pH-ın, oksigenə kimyəvi tələbatın (OKT) udulan dozadan asılılığı şəkil 4-də verilmişdir.



Şəkil 4. Oksalat və qarışqa turşusunun 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlullarının radiolizi zamanı üzvi maddələrin ümumi miqdarının (a) və pH-ın (b) udulan dozadan asılılığı. 1-qarışqa turşusu, 2-oksalat turşusu ($J=0,22-0,20$ Qr/san)

Şəkil 4(a)-dan göründüyü kimi, oksalat və qarışqa turşularının suda məhlullarında udulan doza artdıqca OKT-nin azalması baş verir. Baxılan doza intervalında qarışqa turşusunun suda məhlulunun radiolizi zamanı yaranan üzvi maddələrin qatılığı xətti, oksalat turşusunun suda məhlulunun radiolizi zamanı isə eksponensial olaraq azalır və udulan dozanın ~ 80 kQr qiymətində hər iki turşunun suda məhlullarının radiolizi zamanı üzvi maddələrin tam oksidləşməsi baş verir.

Udulan dozadan asılı olaraq oksalat və qarışqa turşularının suda məhlullarında pH-ın dəyişməsi öyrənilmişdir. Şəkil 4(b)-dən göründüyü kimi, hər iki turşunun suda məhlulunun radiolizi zamanı məhlulun turşuluğu azalır. Qarışqa turşusunun suda məhlulunun radiolizi zamanı pH 2,6-dan 4-ə qədər, oksalat turşusunun suda məhlulunun radiolizi zamanı 2,1-dən 4,2-yə qədər artır. pH-ın belə dəyişməsi sistemdə karbonat turşusunun toplanması ilə izah edilir.

Hidrogenin ilkin radiasiya-kimyəvi çıxımı oksalat və qarışqa turşusunun suda məhlulunun radiolizi zamanı uyğun olaraq $(5-7) \times 10^{-2}$ molekul/100eV təşkil edir ki, bu da suyun radiolizi zamanı alınan hidrogenin çıxımından xeyli kiçikdir. Bu turşu mühitdə hidratlaşmış elektronların çıxımının kiçik olması ($\text{pH}=0,5$ olan halda $G_e \sim 0$) və

$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2HO^-$ reaksiyasının sürətinin kəskin azalması ilə əlaqədardır.

Hər iki turşunun suda məhlulunun radiolizi zamanı əmələ gələn karbon qazının qatılığı udulan dozadan asılı olaraq induksiya periodu ilə dəyişir. Udulma dozasının ~45-50 kQr qiymətində karbon qazının qatılığı stasionar hala keçir. Kinetik əyrilərin induksiya periodu olan hissəsindən radiasiya-kimyəvi çıxımların ilkin qiymətləri hesablanmış və uyğun olaraq qarışqa turşusu üçün 0,1 molekul/100 eV, oksalat turşusu üçün 0,04 molekul/100 eV təşkil edir.

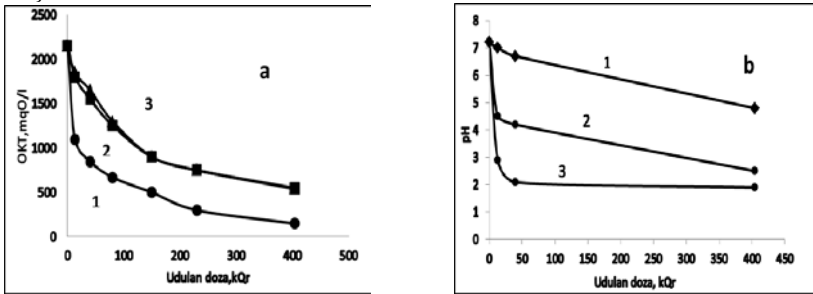
Oksalat və qarışqa turşularının 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlullarının radiolizi zamanı əmələ gələn hidrogen peroksidin radiasiya-kimyəvi çıxımının qiyməti suyun radioliz prosesində əmələ gələn hidrogen peroksidin radiasiya-kimyəvi çıxımının qiymətindən 4-5 dəfə çox olub, ~3 molekul/100 eV təşkil edir.

Fenolun suda məhlullarında radiolitik çevrilmə prosesinə nano zərrəciklərin təsiri

Nano- γ - Al_2O_3 iştirakında fenolun suda 1×10^{-2} M qatılıqlı məhlullarının 0-400 kQr udulan doza intervalında radioliz prosesi öyrənilmişdir. Burada 3 hala baxılmışdır:

1. Homogen (fenol-su) sistemin radiolizi zamanı pH və OKT-nin udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi;
2. Heterogen (fenol-su-nano- γ - Al_2O_3) sistemin radiolizi zamanı pH və OKT-nin udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi;
3. Heterogen (fenol-su-nano- γ - Al_2O_3) sistemin sentrafuqada ayrıldıqdan sonra alınmış maye faza üçün pH və OKT-nin udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi.

Şəkil 5a-da nano hissəcik olan halda fenolun suda məhlullarının udulan dozadan asılı olaraq məhlulun pH və OKT-nin dəyişmə kinetikası verilmişdir.



Şəkil 5. Müxtəlif dozalarla şüalandırılmış fenol-su- nano- γ - Al_2O_3 nümunələrinin radiolizi zamanı üzvi maddələrin ümumi miqdarının (a) və pH-in (b) udulan dozadan asılılığı. 1-sentrafuqada ayrıldıqdan sonra, 2- sentrafuqada ayrılmaya qədər, 3-homogen sistem ($J=0,22-0,29$ Qr/san, $l=20$ nm, $m=0,2q$ Al_2O_3)

Sistemdə nano- γ - Al_2O_3 iştirak etdikdə udulan dozadan asılı olaraq OKT-nin dəyişməsi homogen sistemin radioliz nəticəsindən fərqlənir. Nümunənin sentrafuqada ayrılması zamanı alınan nümunədə udulan dozanın artması ilə OKT-nin kəskin azalması müşahidə olunur. Bu qanunauyğunluğu turşu xarakterli maye məhsulların adsorbsiyası da təsdiq edir. Şəkil 5b-də müxtəlif dozalarla şüalandırılmış nümunələrin udulan dozadan asılı olaraq pH göstəricisinin dəyişmə kinetikasi verilmişdir. Göründüyü kimi, homogen sistemdə doza artıqca pH kəskin azalır. Sistemdə nano- γ - Al_2O_3 olan halda dozadan asılı olaraq pH-ın azalma meyli zəifləyir. Bu onunla izah olunur ki, turşu xassəli məhsulların bir hissəsi katalizatorun səthində adsorbsiya olunur. pH-ın gözlənilməz dəyişikliyi nümunənin sentrafuqada ayrılması zamanı müşahidə olunur. Bu halda pH-ın dəyişməsi yuxarıdakı iki haldakına nisbətən azdır. Alınan nəticələrə əsasən demək olar ki, sentrafuqada fırlanma zamanı katalizator səthində əlavə adsorbsiya prosesi gedir.

Heterogen (Fenol-su-nano- γ - Al_2O_3) sistemin radiolizi zamanı yaranan karbon qazının çıxımı fenol-su sisteminin yaranan karbon qazının çıxımından azdır.

γ - şüalanmanın təsiri altında nano- γ - Al_2O_3 iştirakında 1×10^{-2} M qatılıqlı fenolun suda məhlulunun radiolizi zamanı ekzotermik effektlərin əmələ gəlmə kinetikasi da öyrənilmişdir. Sentrafuqada ayrılmış bərk halda olan məhsullar derivatoqraf vasitəsi ilə tədqiq edilmişdir. Udulan dozanın artması ilə əmələgəlmə istiliyi (ΔH) və ekzotermik effektin sahəsi (S) kəskin azalır. Bu da böyük dozalarda fenolun və onun çevrilmə məhsullarının çevrilməsi ilə izah olunur. Nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Ekzotermik effektin xarakteristikası

D, kQr	S, mC	$\Delta H, \text{C/q}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	α, mC
0	2101,153	69,600	271,06	2101
13	256,442	7,447	265,33	293
38	1,729	0,1409	251,63	0,703
380	~0	~0	0	0

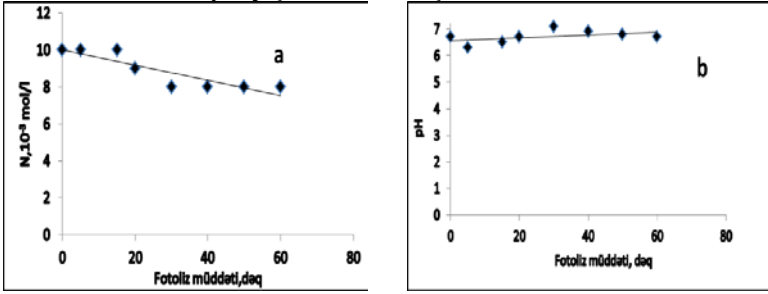
Böyük dozalarda temperaturun maksimum qiymətinin (T_{max}) aşağı temperaturlara doğru sürüşməsi müşahidə olunur. Udulan doza artdıqca müşahidə edilən ekzotermik piklərin sahəsi azalır, bu da böyük dozalarda radioliz prosesində üzvi maddələrin miqdarının azalmasını göstərir.

Müşahidə edilən qanunauyğunluqlar fenol-su-nano- γ - Al_2O_3 sisteminin radiolizi zamanı fenolun və onun üzvi çevrilmə məhsullarının parçalanması zamanı nano- γ - Al_2O_3 -ün səthində əmələ gələn aktiv

hissəciklərin iştirakı ilə izah oluna bilər.

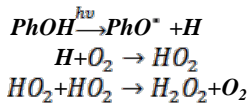
Fenolun və ilkin olaraq müxtəlif dozalarda şüalandırılmış fenolun suda məhlullarının fotolizi

Şəkil 6-da fenolun 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlulunun UB-şüalarının təsiri altında fotolizi zamanı onun qatılığının və məhlulun pH-nın fotoliz müddətindən asılı olaraq dəyişməsi verilmişdir.



Şəkil 6. Fenolun suda 1×10^{-2} M qatılıqlı məhlullarının fotolizi zamanı fenolun qatılığının (1) və məhlulun pH-nın (2) fotoliz müddətindən asılılığı ($t_{\text{fot}}=0-60$ dəq, PRK-4, $\lambda=253-546$ nm, $\Phi=5 \times 10^{15}$ kvant/san)

Göründüyü kimi, fenolun qatılığı 60 dəq şüalanma müddətində 20% azalır və stasionar qiymət alır, pH isə demək olar ki, dəyişmir. Bu onu göstərir ki, baxılan şəraitdə fenolun oksidləşmə məhsulları əmələ gəlmir və fenol kondensləşməyə uğrayır. Ədəbiyyatda göstərilirdiyi kimi bu zaman dimerlər əmələ gəlir. Alınan nəticələr göstərir ki, fenolun ilkin fotokimyəvi parçalanması zamanı yaranan H atomları həll olmuş oksigen molekulları ilə reaksiyaya girərək H_2O_2 -nin yaranmasına səbəb olur.



H_2O_2 -nin qatılığının fotoliz müddətindən asılılığı öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, fotoliz müddətindən asılı olaraq H_2O_2 -nin qatılığı qeyri-xətti olaraq artır. 15 dəq şüalanma müddətinə kimi asılılıq xətti xarakter daşıyır. Şüalanma müddətinin ≥ 15 dəq qiymətində asılılıq monoton xarakter daşıyır, zamanın sonrakı müddətində artım müşahidə edilir.

Yuxarıda göstərilirdiyi kimi, fenolun suda məhlulunun radiolizi zamanı məhlulda H_2O_2 yaranır. Yaranmış H_2O_2 -nin fenolun oksidləşmə prosesini sürətləndirmək üçün istifadə imkanlarını aydınlaşdırmaq üçün ilkin olaraq müxtəlif dozalarda radioliz edilmiş nümunələrin fotoliz prosesi aparılmışdır.

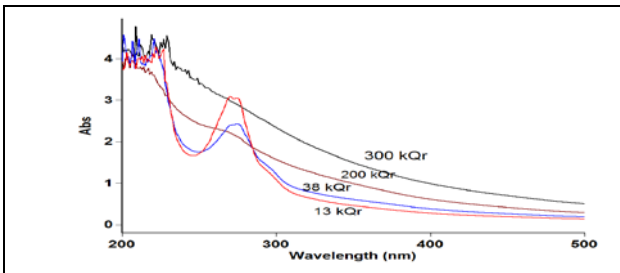
Müxtəlif dozalarla (100-300 kQr) fenolun suda 1×10^{-2} M qatılıqlı məhlullarının UB-fotolizi zamanı fenolların qatılığının və məhlulun turşuluğunun fotoliz müddətindən asılı olaraq dəyişmə kinetikasi öyrənilmişdir.

100-300 kQr udulan doza ilə şüalandırılmış nümunələrdə fenolun qatılığı fotoliz müddətindən asılı olaraq azalır. Fotoliz müddətinin artması ilə məhlulun turşuluğu və məhlulda olan H_2O_2 -nin qatılığı azalır.

Hər iki halda aparılan fotoliz proseslərinin müqayisəsi göstərir ki, ilkin olaraq qamma şüaları ilə şüalandırılmış nümunələrdə fotokimyəvi çevrilmələr məhlulda olan H_2O_2 -nin fotolizi və yaranmış hidrosil radikallarının fenolun və onun oksidləşmə məhsulları ilə reaksiyası ilə əlaqədardır. Fenol və H_2O_2 üçün molyar ekstinksiya əmsalları uyğun olaraq $\epsilon_{Ph} = 1,45 \times 10^3$ l/mol*sm (270nm), $\epsilon_{H_2O_2} = 18,6$ l/mol*sm ($\lambda = 253,7$ nm)-dir. Baxılan şəraitdə fenol və H_2O_2 molekulları tərəfindən udulan şüalanma enerjilərinin Lambert-Ber qanununa əsasən hesablanması göstərir ki, şüalanma enerjisinin təxminən yarısı H_2O_2 molekulları tərəfindən udulur.

Fenolların radiolitik oksidləşmə və kondensasiya proseslərinin spektroskopik tədqiqi

Fenolun suda 1×10^{-2} M qatılıqlı məhlullarının radiolizini xarakterizə edən bir sıra parametrlərin (pH, OKT, fenolların, H_2O_2 , əmələ gələn qazların qatılığının udulan dozadan asılılığı və s.) təyin olunması ilə yanaşı, çevrilmə mərhələrinə aid olan məhsulların tədqiqi üçün UB- və Furye-İQ-spektroskopiya metodları tətbiq olunmuşdur. 13,38,200,300 kQr udulma dozası ilə şüalandırılmış fenolların (fenol, hidroxinon, rezorsin) və çevrilmə məhsulları olan turşuların (oksalat və qarışqa turşusu) 1×10^{-2} M qatılıqlı suda məhlullarının 200-500 nm oblastda udma spektrləri tədqiq olunmuşdur. Şəkil 7-də müxtəlif dozalarda şüalandırılmış 1×10^{-2} M qatılıqlı fenol-su nümunələrinin UB- udma spektrləri verilmişdir.



Şəkil 7. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış fenolun suda 1×10^{-2} M qatılıqlı məhlullarının UB-udma zolaqlarının intensivliklərinin dəyişmə kinetikasi ($\lambda = 200-500$ nm, $l = 1$ sm, $\lambda_{max} = 510$ nm)

Şəkil 7-dən görüldüyü kimi, 240-290 nm oblastda fenollara uyğun piklər, 240 nm-də kiçik oblastda isə digər məhsullara (turşu və aldehidlər) aid piklər müşahidə edilir. Görüldüyü kimi, fenollara uyğun udma zolaqlarının intensivlikləri 13 kQr-ə kimi artır, böyük dozalarda isə fenolların parçalanması ilə əlaqədar 240-290 nm oblastda yalnız zəif piklər müşahidə olunur. 200-220 nm-ə uyğun piklər uyğun olaraq üzvi turşu və aldehidlərə (215 nm və 216 nm- α və β -hidroksimukondialdehid, 210-220 nm α, β -doymamış karbon turşuları, 209 nm malein turşusu, 206 nm qarışqa turşusu, 190-200 nm oksalat turşusu) aiddir.

İkiatomlu fenolların müxtəlif dozalarla şüalandırılmış suda məhlullarının radioliz məhsullarının udma spektrləri öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, çevrilmə məhsullarına uyğun intensivliklər hidroxinon olan halda doza artdıqca artır, rezorsin olan halda isə ilkin dozalarda artmasına baxmayaraq müəyyən dozadan (55 kQr) sonra intensivliyin azalması müşahidə olunur.

Fenolun radiolitik oksidləşməsinin son maye məhsulları olan qarışqa və oksalat turşularının suda məhlullarının 200-300 nm oblastda udma spektrləri öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, hər iki turşu məhlulunun udma spektrində udulma zolaqları 250 nm-dən kiçik dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. Qarışqa turşusunun suda məhlulunun radiolizi zamanı udulma dozasının 0 kQr-dən 27 kQr-ə qədər artması ilə udulma (Abs) artır, yüksək dozalarda isə azalır. Bu qarışqa turşusu ilə müqayisədə yüksək ekstinksiya əmsalına malik reaksiya məhsulu olan oksalat turşusunun sistemdə toplanması və dozanın böyük qiymətlərində onun parçalanma prosesi ilə əlaqədardır. Oksalat turşusunun suda məhlulunun radiolizi zamanı udulma dozasının artması ilə udulma (Abs) azalır.

200 kQr radioliz edilmiş fenolun suda $1 \times 10^{-2} M$ qatılıqlı məhlulunun ekstraksiya edilmiş nümunəsinin müxtəlif udulma dozalarında Fure-İQ spektrlərində aşağıdakı udulma oblastları müşahidə olunur: Dimer və polimerlərdə molekul daxili və molekullararası hidrogen rabitəsi (3600-3100 nm); karbon turşularında C-H valent rəqsləri ilə örtülmüş əlaqəli OH qrupları (2600-1800 nm); 1,4-xinonun əmələ gəlməsi, aldehid və ketonlarda C=O qruplarının valent rəqsləri, CH₂-COOH qruplu (malon və sirkə turşusu) doymuş alifatik turşular, C=C-COOH qruplu α, β -doymamış turşular (mukon, malein, fumar turşuları) (1800-1600 nm); CH₂-COOH qrupu olan doymuş alifatik turşular (malon və sirkə turşusu), α, β -C=C-COOH qrupu olan doymamış turşular (mukon, malein, fumar turşuları) (1600-1400 nm); 1400-1200 sm⁻¹ və 800-600 sm⁻¹ dixlormetan; arenlərdə C-H qruplarının müstəvidən kənar deformasiya rəqsləri, karbon turşularında OH qruplarının və C-O rabitəsinin rəqsləri (1200-800 nm).

Furye-İQ- spektroskopik metodu ilə fenolun və ikiatomlu fenolların radioliz prosesindən alınan bərk qalıqlar da analiz edilmişdir. Bərk qalıq nizamsız quruluşa malik olduğundan benzol həlqəsində əvəzedicinin tipini və yerləşmə vəziyyətini dəqiq təyin etmək çətinlik törədir. Əmələ gələn bərk qalığın Furye - İQ- spektrində də analoji qruplar müşahidə olunur.

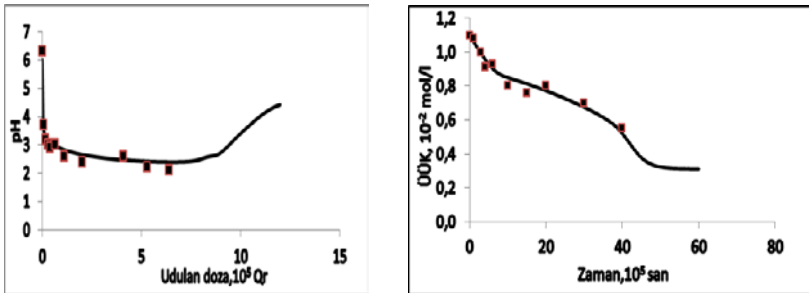
Müxtəlif dozalarda şüalanmış nümunələrin İQ- spektrlərinin təhlili göstərir ki, udulan doza artdıqca 3600-3100 nm oblastda əmələ gələn kondensasiya məhsullarının miqdarı artır, oksidləşmə məhsullarının miqdarı isə azalır. Bundan əlavə 200 kQr şüalandırılmış nümunədə piklərin intensivliyi və parçalanma zamanı əmələ gələn məhsulların sayı daha çoxdur, 300 kQr şüalanmış nümunədə bu oblastda daha geniş udulma oblastı müşahidə edilir. İQ- spektroskopik metodla əldə edilən nəticələr UB- spektroskopik metodla əldə edilən nəticələrlə uyğunluq təşkil edir.

Dördüncü fəsilə suyun radioliz prosesinin sxematik təsviri, spektroskopik xarakteristikası, fenolların və aralıq məhsulların çevrilmə prosesini əks etdirən 112 elementar reaksiyadan ibarət kinetik sxem verilmiş və kinetik proqram əsasında hesablamalar aparılmışdır. Kinetik sxem aşağıdakıları əhatə edir:

1. Modeldə suyun birbaşa radioliz prosesi və yaranan OH radikallarının, H atomlarının və hidratlaşmış elektronların fenolla, onun parçalanma məhsulları və suyun molekulyar məhsulları olan H_2O_2 və O_2 ilə reaksiyalarını; Hidratlaşmış elektronlar, H atomları, OH radikalları, H_2O_2 , H_2 və hidratlaşmış proton üçün radiasiya-kimyəvi çıxımın qiyməti neytral məhlul üçün uyğun olaraq 2,7; 0,6; 2,8; 0,7; 0,45 və 3,45 molekul/100 eV götürülmüşdür.
 2. Xironun suyun radiolizinin aktiv zərrəcikləri ilə reaksiyası nəticəsində benzol həlqəsinin qırılmasını və doymuş və doymamış turşuların, aldehidlərin (malein və mukon turşuları, dihidroksimukondialdehid və s.) əmələ gəlmə prosesini;
 3. Yaranan turşuların radiolitik çevrilməsi nəticəsində kiçik molekullu kütləli karbon turşuları və aldehidlərin (qarışqa, oksalat, hidroksitartaron, hidroksimalon, hidroksiçaxır turşuları, formaldehid, asetaldehid və s.) yaranmasını;
 4. Karbon turşuları və aldehidlərin oksidləşməsi fenolun suda məhlulunun radiolizinin son məhsulu olan karbon qazının əmələ gəlməsini;
 5. OH radikallarının fenol molekulu ilə əmələ gətirdiyi adduktların onun ümumi sərfində xüsusi payının 1,2 (2x25 %) və 1,4- (34%), 1,3 (2x4%) və 1,1 vəziyyətdə (8%) qiymətlərini;
- Yaranan məhsullara uyğun kinetik əyrilərdən qatılıqların maksimum

qiyməti, onlara uyğun doza qiymətləri hesablanmış və radiasiya-kimyəvi çıxımlar hesablanmışdır. Kinetik model əsasında fenolların və turşuların suda məhlullarının radioliz prosesində sistemdə əmələ gələn qazların, H₂O₂-nin qatılığının, məhlulun turşuluğunun (pH), ümumi üzvi karbonun (ÜÜK) şüalanma müddətindən asılı olaraq dəyişmə kinetikaları öyrənilmişdir.

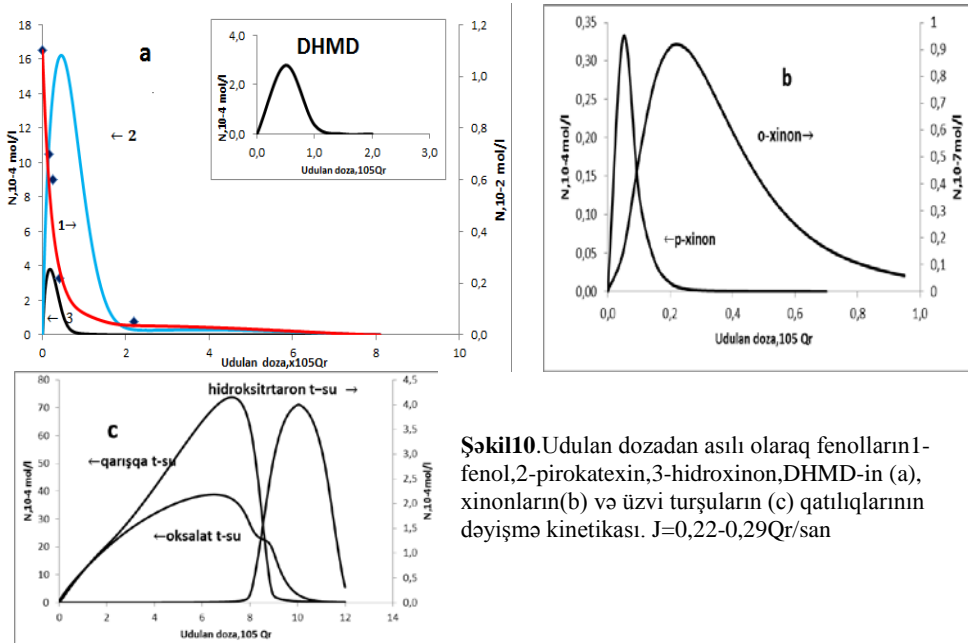
Şəkil 9-da fenolun suda 1×10^{-2} M qatılıqlı məhlulunun radiolizi zamanı məhlulun turşuluğunun və yaranan üzvi maddələrin qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir. Məhlulun ümumi üzvi karbonunun (ÜÜK) və pH-ın müxtəlif dozalarda təcrübi və hesablanmış qiymətləri uyğunluq təşkil edir. Bu təhlil olunan kinetik sxemin prosesin mexanizminə adekvat olduğunu göstərir.



Şəkil9. Fenolun suda 1×10^{-2} M qatılıqlı məhlulunun radiolizi zamanı məhlulun turşuluğunun və yaranan üzvi maddələrin qatılığının udulan dozadan asılılığı. Nöqtələr - təcrübə, xətt - hesablama ($J=0,22$ Qr/san)

Udulan doza artıqca (600 kQr-ə kimi) məhlulun turşuluğunun artması müşahidə olunur. Bu dozadan yüksək qiymətlərdə məhlulda üzvi maddələrin qatılığı azaldığından, pH artır, bu da sistemdə karbonat turşusunun toplanması ilə izah edilir. Udulan doza artıqca, məhlulda üzvi maddələrin qatılığı azalır. Belə asılılıq kimyəvi proseslərin sürətinin qatılıqdan asılılığı ilə izah edilir. Belə ki, prosesin əvvəlində üzvi maddələrin qatılığı çox olduqca, oksidləşmə sürəti də böyük olur. Digər səbəb fenolun ikiatomlu fenollara kimi oksidləşmə reaksiyasının sürətinin ikiatomlu fenolların oksidləşmə sürətlərindən böyük olması ola bilər.

Fenolların (fenol, hidroxinon, pirokatexin), o- və p- xiononların, dihidroksimukondialdehid (DHMD), turşuların (oksalat, qarışqa, hidroksitartaron) qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi şəkil10-da verilmişdir. Göründüyü kimi, fenolun maye çevrilmə məhsullarının kinetik əyriləri maksimumla xarakterizə olunur.



Şəkil10. Udulan dozadan asılı olaraq fenolların 1-fenol, 2-pirokatexin, 3-hidroxinon, DHMD-in (a), xinonların (b) və üzvi turşuların (c) qatılıqlarının dəyişmə kinetikasi. $J=0,22-0,29\text{Qr/san}$

Kinetik əyrlərdən məhsulların radiasiya - kimyəvi çıxımları hesablanmış və cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Fenolun suda 1×10^{-2} M qatılıqlı məhlullarının radiolizi zamanı yaranan aralıq məhsulların xarakterik parametrləri

Məhsulun adı	Qatılığın maksimum qiyməti, mol/l	Qatılığın maksimum qiymətinə uyğun udulan doza, kQr	Radiasiya-kimyəvi çıxım, (molekul/100eV)	Yol verilən hədd qatılığına kimi azaldılma üçün zəruri olan dozanın qiyməti, kQr
Pirokatexin	$1,6 \times 10^{-3}$	44	0,8	800
Hidroxinon	$3,8 \times 10^{-4}$	16,5	0,4	800
p-xinon	$0,3 \times 10^{-4}$	5,5	0,06	50
o-xinon	9×10^{-8}	26,4	$0,4 \times 10^{-5}$	80
Qarışqa turşusu	$7,3 \times 10^{-3}$	710	0,12	1080
Oksalat turşusu	$32,75 \times 10^{-4}$	853	0,21	1020
dihidroksimukondialdehid (DHMD)	$2,8 \times 10^{-4}$	66	0,05	
Dihidroksi malon turşusu (HA)	4×10^{-4}	1100	<0,01	
Qlioksal turşusu (GA)	$8,9 \times 10^{-12}$	99		
Dihidroksitartaron turşusu (DA)	$6,6 \times 10^{-10}$	99		
H ₂ O ₂	$6,5 \times 10^{-5}$	165	0,01	

Cədvəldən görüldüyü kimi, xionlar istisna olmaqla digər məhsulların qatılıqlarının YVQH qiymətinə kimi azaldılması üçün 800-1000 kQr doza tələb olunur. Bu fenolun özünün qatılığının 98% azaldılması üçün tələb olunan dozaya yaxındır.

NƏTİCƏLƏR

1. γ - şüalarının təsiri altında fenolun və onun çevrilmə məhsullarının suda məhlullarında baş verən radiasiya-kimyəvi proseslərin kinetik qanunauyğunluqları müxtəlif fiziki-kimyəvi metodlarla öyrənilmiş, prosesi xarakterizə edən parametrlər (radiasiya-kimyəvi çıxım, OKT, pH, stasionar qatılıq, zəruri doza qiymətləri) hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, fenolun radiolitik çevrilmə prosesi mərhələlərinin paralel olaraq baş verir və baxılan sistemdə ($[Ph]=1 \times 10^{-2}$ mol/l, $J=0,22-0,29$ Qr/san) fenolun 40%-i oksidləşmə prosesinə, 60 % isə kondensləşməyə sərf olunur.
2. Fenolların suda məhlullarının radiolizi zamanı yaranan kondensasiya məhsulları UB-, Furye-İQ-spektroskopik metodlarla öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, dioksibenzollarda OH qrupunun yerləşmə vəziyyətindən asılı olaraq kondensasiya məhsullarının qatılığının udulan dozadan asılılığı müxtəlif xarakterə malikdir. Udulan dozadan asılı olaraq sistemdə hidroxinon olduqda dimer və telomer xarakterli kondensasiya məhsullarına uyğun udma zolaqlarının intensivlikləri 0-109 kQr doza intervalında artır. Sistemdə rezorsin olduqda isə doza artdıqca kondensasiya məhsullarına uyğun udma zolaqlarının intensivliyi 55 kQr-ə qədər artır, dozanın sonrakı artımı intensivliklərin azalmasına gətirir. Fenolların suda məhlullarının radiolizi zamanı alınan bərk qalıqlar Furye-İQ-spektroskopik metodla analiz edilmiş, göstərilmişdir ki, müşahidə olunan udma zolaqlarının intensivliyi udulan doza artdıqca artır.
3. Fenolun suda məhlulunun və ilkin olaraq radioliz olunmuş nümunələrin suda məhlullarının fotoliz prosesləri müqayisəli şəkildə tədqiq olunmuşdur. Hər iki halda aparılan fotoliz proseslərinin müqayisəsi göstərir ki, ilkin olaraq qamma şüaları ilə şüalandırılmış nümunələrdə fotokimyəvi çevrilmələr məhlulda olan H_2O_2 - nin fotolizi və yaranmış hidrosil radikallarının fenolun və onun oksidləşmə məhsulları ilə reaksiyası ilə əlaqədardır.

4. Nano zərrəciklərin fenolların radiasiya-kimyəvi oksidləşmə proseslərinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, nano- γ - Al_2O_3 -ün iştirakında 0-400 kQr doza intervalında fenolun suda məhlulunun radiolizi zaman turşu xassəli məhsulların bir hissəsi katalizatorun səthində adsorbsiya olunduğu üçün nano- γ - Al_2O_3 olan halda dozadan asılı olaraq pH-in azalma meyli homogen sistemlə müqayisədə zəifləyir.
5. Fenolun və onun çevrilmə prosesinin aralıq məhsullarının suda məhlullarının radioliz prosesinin riyazi modelləşdirilməsi aparılmışdır. Model əsasında fenolun sərf olunmasının, ikiatomlu fenolların, xinonların, di- və mono-karbon turşularının əmələ gəlmə kinetikaları, radiasiya-kimyəvi çıxımların və qatılıqların stasionar qiymətləri hesablanmışdır. Hesablama və təcrübi nəticələrin uyğunluğu baxılan kinetik modelin reaksiya mexanizminə adekvat olduğunu göstərir.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə dərc edilmişdir:

1. Quliyeva Ü.A., Abdullayev E.T. Foto- və radiasiyanın təsiri ilə suyun fenollardan təmizlənməsi. Материалы VIII бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по нефтехимии, 3-6 октября 2012, с.323.
2. Qurbanov M.Ə., Quliyeva Ü.A., Süleymanova A.K. Su-Fenol Sisteminin Radioliz Prosesinin Tədqiqi. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” VII Respublika Elmi Konfransının materialları, 2013,2-3 may, s.67-68.
3. Gulieva U.A., Gurbanov M.A., Mahmudov H.M. Formation of H_2O_2 at UV-photolysis of water solutions of phenol. “Radiasiya Tədqiqatları və onların Praktiki Aspektləri”, Bakı, 2014, 20-21 noyabr, s.146.
4. Кулиева У.А., Курбанов М.А., Махмудов О.М., Гаджиева Н.Н. Влияние растворенного кислорода на радиолитическое разложение фенола в водных растворах при больших поглощенных дозах. Химические Проблемы, 2013, №2, с.259-263.
5. Gulieva U.A., Gurbanov M.A., Mahmudov H.M. Study of radiation degradation of phenol in aqueous solution by UV- spectroscopy. Journal of Radiation Researches, 2014, vol.1, №1, p.75-78.
6. Gulieva U.A., Abdullayev E.T. UV-photolysis of preliminary γ -irradiated aqueous phenol solutions. Ümummilli lider Heydər Əliyevin

- anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” VIII Respublika Elmi Konfransının materialları, 2014, s.132-133.
7. Gulieva U.A., Gurbanov M.A., Abdullayev E.T. Kinetics of phenol degradation in water solutions under γ -irradiation. VII Eurasian Conference “Nuclear Science and its Application” Baku, october 21-24, 2014, p.158-159.
 8. Кулиева У.А., Курбанов М.А., Абдуллаев Е.Т. Превращение гидрохинона в водном растворе под действием ионизирующего излучения. IV Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», г.Чебоксары, 21-22 ноября 2014г., с. 40-41.
 9. Quliyeva Ü.A., Qurbanov M.Ə., Abdullayev E.T. Rezorsinin suda məhlulunun radiolizinin UB- spektroskopiya üsulu ilə tədqiqi/ Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92 illiyinə həsr olunmuş XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri” IV Respublika Elmi konfransı, 7-8 May, 2015, s.56-57.
 10. Курбанов, М.А. Мамедов С.Г., Кулиева У.А., Искендерова З.И. Газообразования в жидких радиоактивных отходах.10-я международная конференция Ядерная и Радиационная Физика, 8-11 сентября 2015г., г. Курчатов, Республика Казахстан, с.47-48.
 11. Isgenderova Z.I., Guliyeva U.A., Mammadov S.G., Gurbanov M.A., Abdullayev E.T. Radiolysis of aerated formic acid solution. European Journal of Analytical and Applied Chemistry, 2015, №1, p.44-50.
 12. Кулиева У.А., Курбанов М.А., Мамедов С.Г., Искендерова З.И. Радиолитическое разложение щавелевой кислоты в водных растворах. European Journal of Analytical and Applied Chemistry 2015, №2, p.54-58.
 13. Gurbanov M.A., Guliyeva U.A., Mammadov S.G., Mahmudov H.M. Radiation-Chemical Degradation of Oxalic Acid in Water solutions. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2015, №9, p. 353-356.
 14. Gurbanov M.A., Guliyeva U.A., Abdullayev E.T., Mahmudov O.H. Derivatography study of adsorbed phase at radiolysis of phenol in water solutions in the presence of nano- γ -Al₂O₃. Journal of Radiation Researches, 2015, Vol 2, №1, p.67-70.
 15. Кулиева У.А., Курбанов М.А., Гаджиева Н.Н., Меликова С.З. Фурье ИК-спектроскопическое исследование твердого осадка радиационно-химического превращения фенолов в водных растворах. Международный Журнал Прикладных и

- Фундаментальных Исследований, 2015, №12, часть 2, с.247-252.
16. Guliyeva Ü.A., Qurbanov M.Ə. Fenolların radiolitik oksidləşmə məhsullarının tədqiqi. Akademik Elm Həftəliyi-2015, Beynəlxalq Multidissiplinar Forum, 2-4 Noyabr, 2015, Bakı, Azərbaycan, s.385-386.
 17. Isgenderova Z.I., Guliyeva U.A., Mamedov S.Q., Gurbanov M.A. Changes of acidity and Chemical Oxygen Demand at the radiolysis of the water solutions of formic acid. Journal of Radiation Researches, 2015, Vol 2, №1, p.78-81.
 18. Guliyeva U.A., Gurbanov M.A., Isgenderova Z.I., Mammadov S.G., Abdullayev E.T. Influence of nano- γ - Al_2O_3 on radiolytic decomposition of phenol in water solutions. Journal of Radiation Researches, 2015, Vol 2, №2, p.47-50.
 19. Кулиева У.А., Курбанов М.А., Мамедов С.Г., Абдуллаев Э.Т., Мамедъярова И.А. Математическое Моделирование Разложения Общего Органического Углерода и Изменение Кислотности Водных Растворов Фенола. Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Xəbərləri, Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya, 2016, №2, с.121-127.
 20. Кулиева У.А., Курбанов М.А., Мамедов С.Г., Абдуллаев Э.Т.. Кинетическое Моделирование Глубокого Окисления Фенола в Водных Растворах под Действием Ионизирующего Излучения, Jurnal Gənc Tədqiqatçı 2016, II cild, №1, s.24-31.
 21. Курбанов М.А., Кулиева У.А., Абдуллаев Э.Т., Махмудов О.М., З.И.Искендерова. Радиолит водного раствора фенола в присутствии нано- γ - Al_2O_3 . Международный Журнал Прикладных и Фундаментальных Исследований, 2016, №5, часть 1, с.21-24.

КУЛИЕВА УЛЬВИЯ АЙДЫН КЫЗЫ

Исследование радиолитических и фотохимических процессов превращений фенолов в водных растворах

РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящена исследованиям радиолитических и фотохимических превращений процессов, происходящих в водных растворах фенолов под действием γ -облучения и УФ-воздействия. В результате проведенных исследований установлены кинетические закономерности глубокого окисления фенолов в водных растворах и изучены механизмы радиолитических и фотохимических процессов. Показано что, радиолитические превращения фенолов и продуктов радиолиза протекают параллельно. Установлено, что около 40% фенола расходуется на окисление, 60% на конденсацию в условиях $[Ph]=1 \times 10^{-2}$ моль/л, $J=0,22-0,29$ Гр/с. В работе исследованы продукты конденсации, полученные при радиолизе водных растворов фенола и его двухатомных производных. Предполагается, что в этих системах протекает реакции поликонденсации с образованием твердых осадков фенол - альдегидной смолы, резорцин - формальдегидной смолы, олигомеры гидрохинона. Исследован УФ- фотолиз водных растворов фенола и предварительно γ - облученных образцов. В обоих случаях протекают реакции фенола и продуктов его окисления с ОН радикалами, образующихся при фотолизе H_2O_2 . Для увеличения эффективности окислительных превращений в водных растворах фенолов, изучено влияние нано частиц (γ - Al_2O_3) на их радиолитическое разложение. Проведено математическое моделирование процессов радиолиза фенола и продуктов его превращения в водных растворах. На основе кинетической модели рассчитана кинетики процессов превращения фенолов, хинонов, ди- и моно- карбоновых кислот, альдегидов, перекиси водорода и газовых продуктов - CO_2, H_2 , радиационно-химические выходы и стационарные концентрации соответствующих продуктов, которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

GULIEVA ULVIYE AYDIN GIZI

Investigation of radiolytic and photochemical processes of conversion of phenols in water solutions

RESUME

The dissertation work is devoted to the investigation of radiolytic and photochemical conversion processes take in aqueous phenol solutions under the influence of γ -radiation and UB- influence. As a result investigations kinetic regularities of deep phenol oxidation in aqueous solution established and mechanism of radiolytic and photochemical processes are studied. It is shown that, the radiolytic conversion of phenols and radiolysis products runs parallel. It was established that, approximately 40% phenol consumed for the oxidation, 60% for the condensation in condition $[Ph]= 1 \times 10^{-2}$ mol/l, $J=0,22-0,29$ Gy/s. The condensation products obtained by the radiolysis of aqueous phenol solutions and its dihydric derivatives also investigated. It was assumed that in the system occur a polycondensation reaction by the forming solid precipitation phenol - aldehyde resins, resorcinol-formaldehyde resins, oligomers of hydroquinone. The photolysis of aqueous phenol solutions and photolysis of pre γ - irradiated samples investigated. In both cases occur reaction of phenol and its oxidation products with OH radicals formed in the photolysis of H_2O_2 . To increase the efficiency of oxidative transformations of phenols in aqueous solutions the influence of nano - particles (γ - Al_2O_3) to their radiolytic decomposition was studied. Mathematical modeling of the γ - radiolysis of phenol and its conversion products in water solutions carried out. On the bases of kinetic modeling the kinetics of phenol consumption, formation of dihydric phenols, quinones, di- and mono-carboxylic acids, aldehydes, hydrogen peroxide, gaseous products - CO_2 , H_2 , and kinetic parameters have been calculated. The radiation - chemical yields and stationary concentration of the corresponding products also have been calculated and are in consistent with the experimental data.

Avtoreferat AMEA-nın mətbəəsində nəp olunmuşdur
Fiziki çap vərəqi 3
Tiraj 100

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
Институт Радиационных Проблем

На правах рукописи

УЛЬВИЯ АЙДЫН кызы КУЛИЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОЛИТИЧЕСКИХ И
ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

2305.01 – Ядерная химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени доктора
философии по химии**

Баку-2016