

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazma hüququnda

EKOLOJİ TƏMİZ ALTERNATİV YANACAQ KİMİ HİDROGENİN $\text{BeO}+\text{H}_2\text{O}$ SİSTEMİNDƏ RADİASİYA- KATALİTİK ÜSULLA ALINMASI

İxtisas: 2391.01 – Ekoloji kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nərmin Kəmaləddin qızı Abbasova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2022

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universiteti “Ekologiya və Torpaqşünaslıq” fakültəsinin “Ekoloji Kimya” kafedrasında və Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Radiasiya Problemləri İnstitutunun “Heterogen proseslərin radiasiya kimyası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: kimya elmləri doktoru, professor
Sevinc Rafiq qızı Hacıyeva
kimya elmləri namizədi, dosent
Yadigar Dövlət oğlu Cəfərov

Rəsmi opponətlər: AMEA müxbir üzvi, kimya elmləri
doktoru, professor
İslam İsrafil oğlu Mustafayev
kimya elmləri doktoru, professor
Elşad Ərşad oğlu Məmmədov
kimya üzrə fəlsəfə doktoru
Cəlal Əhədbala oğlu Nağıyev

Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Yusif Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 dissertasiya Şurası

Dissertasiya Şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik
Fərzəliyev Məcid oğlu Vaqif

Dissertasiya Şurasının
Elmi katibi:

kimya elmləri doktoru, dosent
Əfəndiyeva Məhəmməd qızı Lalə

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
Məmmədov Əjdər oğlu Bəxtiyar

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Son zamanlar sənayenin böyük sürətlə inkişafı ilə əlaqədar təbii enerji ehtiyatlarına tələbat, xüsusən də neftə və qaza olan tələbat durmadan artır. Bu da öz növbəsində ətraf mühitin - torpaq, su və havanın intensiv çirklənməsinə səbəb olur. Qeyd olunan vəziyyət ekoloji cəhətdən təmiz enerji mənbələrinin yaradılması zərurətini doğurur. Bu enerji mənbələrinin əsasını klassik nüvə energetikası təşkil edir. Eyni zamanda, həm nüvə enerjisinin özünün istehsalı, həm də dördüncü nəsil reaktorlarından istifadə etməklə ondan hidrogen enerjisinə keçid olduqca perspektivlidir. Bu məqsədlə iqtisadiyyatın bütün sahələrində hidrogenin alternativ yanacağı çevrilməsi istiqamətində dünya ölkələrinin dəstəyi günü gündən artır.¹

Təqdim olunan işdə şüalanmanın təsiri ilə müxtəlif ölçülü BeO hissəcikləri ilə yaradılan BeO/H₂O sistemlərində suyun radiasiya-katalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasının yeni metodikası öyrənilmişdir. Bu metodikaya görə molekulyar hidrogen üç istiqamətdə; 1) hissəcik səthində suyun müxtəlif dolma dərəcində adsorbsiyasından; 2) su daxilində hissəciyin suspenziyasından, 3) T=300-673K temperaturlarda həmin sistemdə suyun termokatalitik və γ -kvantların təsiri ilə radiasiya-termokatalitik parçalanmasından alınması araşdırılmış və hər üç sistem üçün optimal rejim seçilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, elmi nöqtəyi nəzərdən bu istiqamətdə xaricdə və bizim respublikada müəyyən maraqlı işlər aparılmış və hələ də aparılmaqdadır.

Yuxarı temperaturlarda BeO-in su buxarı ilə təmasında yaradılan sistem daxilində suyun termiki və γ - kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından molekulyar formada H₂, O₂ və H₂O₂ məhsulları əmələ gəlir. Həmin məhsullardan olan O₂ və H₂O₂ reaktor daxilində konstruksiya materiallarının korroziyasında, H₂ və

¹ Brandon, N. P. Clean energy and the hydrogen economy/ N. P. Brandon, Z. Kurban, // Philosophical transactions of the royal society a mathematical, physical and engineering sciences A, -2017. -p. 1-17.

O₂ isə yanğın və partlayış üçün çox təhlükəli hesab olunurlar.

Enerji, ən əsası isə ekoloji problemlərlə əlaqədar olaraq, nüvə enerjisinin unikal enerji daşıyıcısından - hidrogendən istifadə etməklə, çevrilməsi böyük maraq doğurur və nüvə-hidrogen enerjisində mühüm sahələrdən biridir. Hidrogendən istifadə etməklə nüvə enerjisinin çevrilməsi proseslərinin seçiciliyini və məhsuldarlığını artırmaq üçün proseslər müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə aparılır.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Dissertasiyanın tədqiqat obyektı $d < 4$, $d = 32-53$ və $75-106$ mkm hissəcik ölçülü BeO-lə yaradılan BeO/H₂O sistemidir. Tədqiqat prosesinin reallaşdırılması zamanı BeO-in kütləsi, hissəcik ölçüsü və sistemin temperaturunun dəyişməsi ilə alınan H₂-nin radiasiya-katalitik çıxımı öyrənilmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Təqdim olunan dissertasiya işinin məqsədi $d < 4$, $d = 32-53$ və $75-106$ mkm hissəcik ölçülü BeO/H₂O sərhəddində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar H₂-nin alınma qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsidir. İşin məqsədinə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər qoyulmuşdur:

✓ Birqat toqquşma, addımlama və Monte-Karlo metodlarından istifadə etməklə, Mathcad proqramı əsasında model qurularaq, kiçik enerjili elektronlarla BeO molekulları arasında prosesinin fiziki mərhələlərində qeyri-elastiki toqquşma məhsulların: - 1) müxtəlif molekulyar orbitalların (MO) birbaşa birqat ionlaşmasından alınan elektron-deşik cütü; 2) müxtəlif elektron-həyacanlanma halları kimi suyun parçalanmasında rol oynayan aktiv aralıq enerji daşıyıcıları və 3) γ -kvantların təsiri ilə hissəcik daxilində əmələ gələn və hissəcik səthindən maye fazaya (su daxilinə) emissiya olunan elektronların radiasiya-kimyəvi çıxımları;

✓ γ -kvantların təsiri ilə BeO daxilində əmələ gələn və quruluş defektləri tərəfindən lokallaşan paramaqnit xassəli elektron və deşik mərkəzlərinin EPR vasitəsilə tədqiqi;

✓ γ -kvantların təsiri ilə BeO/H₂O sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və radiasiya-kimyəvi çıxımına hissəcik səthində suyun dolma dərəcəsinin təsiri;

✓ γ -kvantların təsiri ilə BeO/H_2O suspenziyalı sistemdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarına, əmələgəlmə sürətinə və radiasiya-kimyəvi çıxımına BeO -in kütləsi və hissəcik ölçülərinin təsiri;

✓ BeO/H_2O sistemində suyun termiki və γ -kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və radiasiya-kimyəvi çıxımına temperaturun və reaksiya mühitində su buxarının sıxlığının təsiri.

Tədqiqat metodları: Dissertasiya işinin nəticələri yüksək dəqiqlik və həssaslığa malik “Agilent-7890” və “Цвет-102” qaz xromatoqraflarından, İQ - spektrofotometri, EPR-spektrometri, fiziki-kimyəvi və kimyəvi analiz metodlarından istifadə edilməklə alınmışdır. Nəzəri tədqiqatlar (kinetik təhlil, riyazi modelləşdirmə) müasir tələblərə cavab verən Mathcad kompüter proqramı əsasında həyata keçirilmişdir. Parametrlərin təcrübi və hesablanmış qiymətlərinin uyğunluğu riyazi modelləşmənin adekvat olduğunu göstərmişdir.

Müəfiyyə çıxarılan əsas müddəalar.

1. Kiçik enerjili elektronlarla BeO molekulları arasında qeyri-elastic toqquşmadan alınan, BeO/H_2O sistemlərində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasında rol olan qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcıları (elektronlar, dəşiklər və elektron-həyacanlanma halları) müəyyənləşdirilmişdir;

2. γ -kvantları təsiri ilə BeO/H_2O suspenziyalı sistemlərində hissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunaraq orada solvatlaşan elektronların hidrogenin alınmasında rol müəyyən edilmişdir;

3. γ -kvantların təsiri ilə BeO/H_2O sistemlərində suyun radiolizi zamanı əmələ gələn molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımına kütlə effektinin, ölçü effektinin, katalizator səthində suyun dolma dərəcəsinin, temperaturun və su buxarının sıxlığının təsiri müəyyən edilmişdir;

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

✓ İlk dəfə olaraq model əsasında prosesin fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələlərində kiçik enerjili elektronların təsiri ilə BeO daxilində əmələ gələn və suyun parçalanmasında rol olan qeyri-

tarazlıqlı enerji daşıyıcılarının (elektron-deşik cütü və eksitonlar) radiasiya-kimyəvi çıxımları hesablanmışdır.

✓ İlk dəfə olaraq γ -kvanların təsiri ilə BeO daxilində əmələ gələn enerji daşıyıcılarının hissəcik səthinə miqراسiyası müəyyən edilmiş və elektronların hissəcik səthindən maye fazaya emissiya faizi model əsasında hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki emissiya faizi hissəciyin ölçüsündən və elektronun kinetik enerjisindən asılı olaraq dəyişir.

✓ Müəyyən edilmişdir ki, γ -kvanların təsiri ilə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı BeO hissəciyin səthində suyun dolma dərəcəsilə düz mütənasib olaraq artır və müəyyən qiymətlərdən sonra doyma halı müşahidə olunur.

✓ Müəyyən edilmişdir ki, γ -kvanların təsiri ilə BeO/H₂O adsorbsiyalı sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı BeO-in hissəcik ölçüləri artdıqca azalır.

✓ γ -kvanların təsiri ilə BeO/H₂O suspenziyalı sistemdə suyun radiasiya-katalitik parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı BeO-in kütləsi və hissəcik ölçülərindən asılılığı müəyyən edilmişdir.

✓ Müəyyən edilmişdir ki, γ -kvanların təsiri ilə BeO/H₂O suspenziyalı sistemdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı BeO-in hissəcik ölçüsündən asılı olaraq onun kütləsinin müəyyən qiymətlərinə qədər onunla düz mütənasib olaraq artır və sonradan doyma halı müşahidə olunur.

✓ İlk dəfə olaraq γ -kvanların təsiri ilə BeO/H₂O sistemdə suyun termiki və γ -kvanların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin çıxımının sistemin temperatur və reaksiya mühitində su buxarının sıxlığından asılılığı müəyyən edilmişdir. Termiki və radiasiya-termiki proseslərin aktivləşdirmə enerjiləri təyin edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiya işi üzrə alınmış nəticələr nüvə və termonüvə reaktorlarında, yüksək enerjilər fizikası və kimyasında, nüvə yanacağı tullantılarından istifadə və onun təhlükəsiz saxlanması, radiasiya-heterogen

proseslərdən alınan ekoloji təmiz enerji mənbəyi olan hidrogen energetikasında istifadə oluna bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin əsas nəticələri, aşağıda göstərilən Respublika və Beynəlxalq səviyyəli elmi-texniki konfranslarında və tədbirlərdə məruzə edilmişdir:

✓ The seventh eurasian conference Nuclear science and its application, «XXI əsrdə ekolojiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri», III respublika elmi konfransı

✓ “Koordinasiya birəşmələr kimyası: analitik kimyanın aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq Elmi konfrans,

✓ “Ekolojiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” mövzusunda III Beynəlxalq Elmi konfrans,

✓ “Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya problemləri” mövzusunda Respublika Elmi konfransı,

✓ The XVIII international science conference “Perspective directions for the development of science and practice”,

✓ Milli Aviasiya akademiyasının elmi əsərləri,

✓ Journal of Radiation Resarches,

✓ Kimya problemləri jurnalı,

✓ Global Scientific journals,

✓ International Journal of Scientific and Engineering Research.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki “Ekolojiya və Torpaqşünaslıq” fakültəsinin “Ekoloji Kimya” kafedrasında və Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Radiasiya Problemləri İnstitutunun “Heterogen proseslərin radiasiya kimyası” laboratoriyasında müvafiq tədqiqat işlərinin planına uyğun olaraq həyata keçirilmişdir.

Nəşr olunmuş elmi işlər: Dissertasiya işinin nəticələrinə görə ümumi sayı 20 elmi əsər, o cümlədən, 14 məqalə və 6 tezis dərc olunmuşdur.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi.

Giriş- 9513, I fəsil – 56305, II fəsil – 25305, III fəsil – 42566, IV fəsil – 37960, nəticələr – 2688 işarədən istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısı 16 səifədən ibarətdir, dissertasiya cəmi – 177757

işarədən ibarətdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi: Dissertasiya işi giriş və 4 fəsildən, ədəbiyyat icmalından, təcrübi hissədən, nəticələrin müzakirəsindən (3- və 4-cü fəsillər) ibarətdir. Dissertasiya işi ümumi nəticələrdən, 145 sayda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısından, eləcə də ixtisarlardan və şərti işarələrin siyahısından ibarətdir. Dissertasiya işinin həcmi komputer çapı ilə 149 səhifədən ibarətdir. İşdə 32 şəkil və 17 cədvəl var.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılır və tədqiqat metodları, habelə işin elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti, məqsədi, strukturu, məzmunu, müdafiə və sınaqdan keçirilməli əsas müddəalar haqqında məlumat verilir.

Birinci fəsil dissertasiya işinin ədəbiyyat məlumatlarının təhlilinə həsr olunmuşdur, burada ekoloji cəhətdən təmiz yanacaq növlərindən biri olan hidrogenin alınmasının ənənəvi və qeyri-ənənəvi üsullarından, onun iqtisadi faydalarından bəhs edilir, molekulyar hidrogenin istehsalında yaranan əsas çətinlikləri aradan qaldırmaq yolları axtarılır. Homogen və heterogen sistemlərdə suyun parçalanması zamanı alınan reaksiya məhsullarına aktiv aralıq hissəciklərin təsiri kifayət qədər öyrənilmədiyi üçün bu məsələ ilə bağlı tədqiqatlar aparılmışdır.

İkinci fəsil metodoloji hissəyə həsr edilmişdir. Tədqiqat obyektini kimi, distillə olunmuş su, bu suyun radiasiya-katalitik parçalanması üçün təmizliyi 99,9% və ölçüləri $d < 4$, $d = 32-53$ и $75 \div 106$ mkm olan BeO götürülmüşdür. Tədqiqat işində γ -kvantların mənbəyi kimi Co^{60} izotopundan istifadə edilmişdir. Mənbəyin doza gücünü təyin etmək üçün ferrosulfat dozimetrik metoddan istifadə edilmişdir. Şüalanmadan sonra alınan məhsullar və aralıq məhsullar Qaz Xromatoqrafiya, EPR və İQ - spektroskopiyasından istifadə etməklə aparılmışdır. Nəzəri tədqiqatlar (kinetik təhlil, riyazi modelləşdirmə) Mathcad komputer proqramı əsasında həyata keçirilmişdir.

Üçüncü fəsildə BeO/H₂O reaksiya sistemindən istifadə

etməklə suyun radiolizi zamanı ekoloji təmiz yanacaq kimi hidrogenin alınması prosesinin reallaşdırılması və optimal şəraitin seçilməsi üçün nəzəri hesablamalar və spektroskopik tədqiqatlar təqdim edilmişdir.

BeO atom texnologiyasında neytron göstəricisi və effektiv moderator kimi istifadə olunur. BeO-dan hazırlanmış moderatorlar və göstəricilər, eləcə də ən təmiz berilliumdan hazırlananlar işçi temperaturunu artırmağa, reaktorun ölçülərini azaltmağa və ən əsası nüvə yanacağından daha səmərəli istifadə etməyə imkan verir. Buna görə də, berilliumun qiymətinin yüksək olmasına baxmayaraq, ondan təyyarə və gəmilər üçün kiçik güc reaktorlarında istifadəsi iqtisadi cəhətdən səmərəli və əsaslandırılmış hesab olunur. Uran oksidi ilə qarışdırılmış BeO-da səmərəli nüvə yanacağı kimi istifadə olunur.

Berillium və onun müxtəlif birləşmələrinin (BeO, BeF₂ və s.) nüvə reaktorunda istifadəsi zamanı ionlaşdırıcı şüaların (γ -kvantlar, elektronlar, protonlar, neytronlar, α -zərrəciklər və s.) təsirinə məruz qalırlar. Buna görə də su ilə təmasda suyun radiolizindən əmələ gələn molekulyar hidrogen və oksigen mühitində partlayış təhlükəsi yaratdığından, təhlükəsizlik amili əsas faktor olaraq qalır.

$E_\gamma=1,25$ MeV (⁶⁰Co) enerjili γ -kvantlar BeO/H₂O reaksiya sistemi daxilindən keçərək onu təşkil edən atom və molekullarla qarşılıqlı təsirdən Kompton səpilməsinin effektiv en kəsiyi daha böyük olur. Səpilmədən alınan müxtəlif enerjili Kompton elektronları da öz növbəsində BeO/H₂O reaksiya sistemi daxilində, onları təşkil edən atom və ya molekullarla elastiki və qeyri-elastiki toqquşmada kinetik enerjilərini tədricən itirərək istilik elektronlarına çevrilirlər. Enerjinin radiasiya itkisi mexanizminə görə, prosesin fiziki mərhələsində (10^{-15} – 10^{-12} san) qeyri-elastiki toqquşma zamanı ilkin elektronların və onların yaratdıqları hər bir yeni nəsil δ -elektronların kinetik enerjisinin azalması hesabına: - müxtəlif elektron-həyacanlanma halları və molekulyar orbitalların birbaşa birqat (və ya ikiqat) ionlaşması (elektron-deşik cütü) kimi aktiv aralıq hissəciklər əmələ gəlir. Həmin aktiv aralıq hissəciklər maddə daxilində, onların sərhədində onu əhatə edən mühit daxilində baş verə biləcək dəyişiklikdə mühüm rol oynayırlar.

Təqdim olunan işdə, kiçik ($E=0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5$ və 10.0

keV) enerjili elektronlarla BeO molekulları arasında qeyri-elastici toqquşma məhsullarının:-müxtəlif elektron-həyacanlanma halları ($1^1\Pi(V)$, $2^1\Sigma^+(V)$, $1^1\Delta(V)$, $2^1\Pi(V)$, $3^1\Pi(R)$, $4^1\Pi(R)$, $3^1\Sigma^+(R)$, $2^1\Delta(R)$, $2^1\Sigma^-(V)$, $2^1\Sigma^-(R)$) və molekulyar orbitalların (O (1s), Be (1s), O (2s), Be (2s), O (2p)) birbaşa birqat ionlaşmasından əmələ gələn elektron-ion cütünün radiasiya-kimyəvi çıxımları Qrizinski tənliyindən istifadə edərək riyazi model quraraq hesablanmışdır. Elektron-ion cütünün ($BeO_i^+ - e^-$) radiasiya-kimyəvi çıxımları üçün model əsasında hesablamaqdan alınan nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Kiçik enerjili elektronların təsirlə BeO molekulların müxtəlif orbitallarının (O(1s), Be(1s), O(2s), Be(2s), O(2p)) birbaşa birqat ionlaşmasından əmələ gələn elektron-ion cütünün ($BeO_i^+ - e^-$) radiasiya-kimyəvi çıxımları

Səviyələr	İşarələmə	Elektronların sayı, n_i	İonlaşma enerjisi, U_i , eV	Elektronun kinetik enerjisi, keV				
				0.1	0.5	1	5	10
L-III	L-III	2	11.0	3.431	2.146	1.765	1.589	1.503
M-I	M-I	4	13.6	4.411	3.125	2.489	2.328	1.86
L-II	L-II	2	24.4	1.27	0.694	0.613	0.628	0.734
K	K	2	114.2	0	0.060	0.052	0.092	0.119
K	K	2	532.1	0	0	0.0005	0.008	0.014

Cədvəl 2-də isə kiçik enerjili elektronların təsirlə BeO daxilində yaranan müxtəlif elektron-həyacanlanma hallarının radiasiya-kimyəvi çıxımları üçün model əsasında hesablamaqdan alınan qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 2

Kiçik enerjili elektronların təsiri ilə BeO daxilində yaranan müxtəlif elektron-həyacanlanma hallarının radiasiya-kimyəvi çıxımları

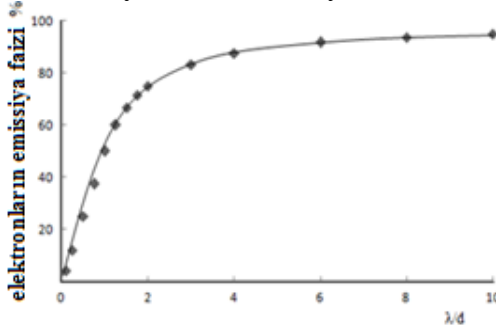
Həyacanlanma səviyyələri	Həyacanlanma Enerjisi- E_i , eV	Elektronun kinetik enerjisi, keV				
		0.1	0.5	1	5	10
1 $^1\Pi$ (V)	2.46	5.51	4.5	3.492	2.748	2.584
2 $^1\Sigma^+$ (V)	4.55	1.71	1.13	0.973	0.794	0.754
1 $^1\Delta$ (V)	5.98	1.67	0.874	0.697	0.58	0.553
2 $^1\Pi$ (V)	7.85	0.221	0.043	0.035	0.029	0.028
3 $^1\Pi$ (R)	7.97	0.21	0.042	0.033	0.029	$1.85 \cdot 10^{-4}$
4 $^1\Pi$ (R)	8.09	0.083	0.026	0.022	0.019	$1.204 \cdot 10^{-4}$
3 $^1\Sigma^+$ (R)	8.17	0.551	0.161	0.138	0.118	0.113
2 $^1\Delta$ (R)	8.73	0.791	0.371	0.302	0.259	$1.684 \cdot 10^{-3}$
1 $^1\Sigma^-$ (V)	10.38	0.079	0.031	0.025	0.022	0.211
2 $^1\Sigma^-$ (R)	10.54	0.28	0.073	0.066	0.058	$3.782 \cdot 10^{-4}$

Model əsasında kiçik enerjili elektronlarla BeO molekulları arasında qeyri-elastiki toqquşma məhsullarının radiasiya-kimyəvi çıxımları elektronun enejisindən asılı olaraq elektron-ion cütü üçün $G(\text{BeO}^+) = G(e^-) = 9,112 - 4.23$ hissəcik/(100 eV) və elektron-həyacanlanma hallarının $G(\text{BeO}^*) = 11.105 - 4.24$ hissəcik/(100 eV) qiymətlərini alır. Bu məhsulların bəziləri suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması proseslərində əsas rol oynayırlar.

İonlaşdırıcı şüaların (γ -kvantların) təsiri ilə BeO hissəciyi daxilində əmələ gələn enerji daşıyıcılarının (elektron-müsbət ion cütü, eksitonlar, müxtəlif tipli radiasiya defektləri və s.) səthə diffuziyası barədə model qurulmuşdur. Hissəci daxilində əmələ gələn elektron və deşiklərin səthə miqrasiyası zamanl bir hissəsi quruluş defektləri tərəfindən tutula, bir hissəsi də hissəcik səthinə qədər miqrasiya oluna bilirlər. BeO səthinə çatan və səthə perpendikulyar

istiqamətdə hərəkət edən elektronların kinetik enerjisi səth potensialından böyük olarsa, hissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunurlar. Bu elektronlar su daxilində qeyri-elastiki toqquşmadan kinetik enerjilərini tədricən itirərək, əvvəlcə istilik, sonradan solvatlaşmış elektronlara çevrilirlər. Emissiya elektronların çıxımı hissəcik ölçüsündən və elektronların kinetik enerjisindən asılı olaraq dəyişir.

Şək. 1-də oksid molekulunun səthindən buraxılan elektronların emissiya faizinin hissəciyin orta sərbəst yolundan asılılığını göstərir



Şəkil 1. BeO səthindən buraxılan elektronların emissiya faizinin hissəciyin orta sərbəst yolundan asılılığı. (absiss λ/d).

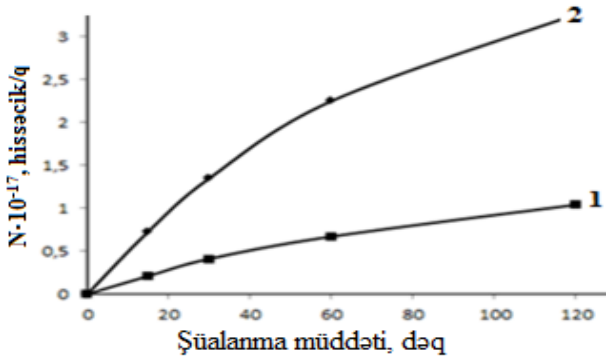
Bu onu göstərir ki, BeO hissəciyinin daxilində γ -kvantların təsirlə, suyun radiasiya-heterogen çevrilməsi zamanı əmələ gələn enerji daşıyıcılarının bir hissəsi rekombinasiya olunur, bir hissəsi isə alternativ təmiz yanacaq olan molekulyar hidrogenin alınması prosesində iştirak etməyən “ölü zona”da qalır.

Su daxilində suspenziya olunan maddənin həm kütləsi, həm də ölçüsü dəyişirsə, suya ötürülən enerji daşıyıcıları və onlara uyğun vacib enerji mənbəyi olan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı da dəyişir. Çünki bu enerji səth vasitəsilə maye fazaya ötürülür. Lakin hər bir ölçülü hissəciklərin mühitdə müəyyən qatılığından sonra enerji daşıyıcıları və aralıq məhsulların əmələ gəlmə prosesləri arasında tarazlıq yaranır.

Hissəcik daxilində əmələ və quruluş defektləri tərəfindən lokallaşan elektron və deşik mərkəzlərini tədqiq etmək üçün EPR-spektrometrindən istifadə edilmişdir. EPR spektri otaq

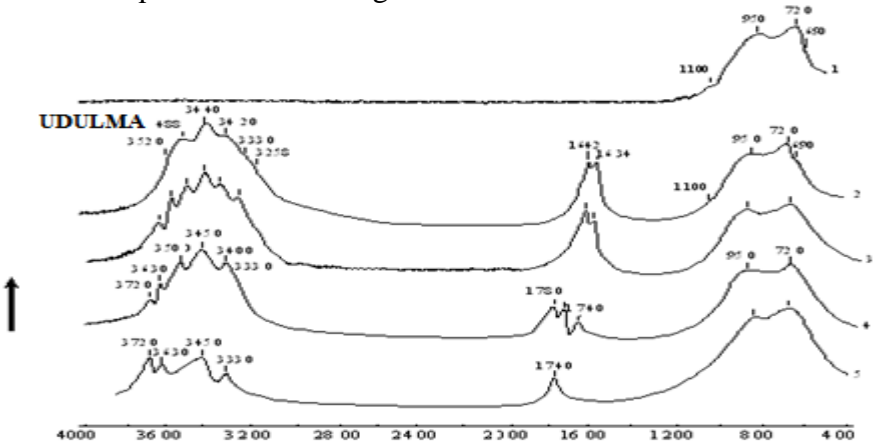
temperaturunda və maye azot temperaturunda çəkilmişdir. Maye azot temperaturunda (77K) fərdi piklərin super pozisiyasından ibarət spektr müşahidə olunur. Böyük maqnit sahəsində sinqlet pikinin eni $\Delta B = 15.42 \text{ G}$, $g = 2.00148$ və kiçik sahəli sinqlet xəttinin eni $\Delta B = 5.36 \text{ G}$, $g = 2.0036$. Otaq temperaturunda çəkilmiş EPR spektrində bir xəttin superpozisiyasından ibarətdir. Bu halda fərdi xəttlər bir-birindən daha aralı yerləşirlər. Yuxarı sinqlet xəttin eni: $\Delta B = 12.18\text{G}$, $g = 2.00128$, aşağı sinqlet xəttin eni: $\Delta B = 5.47\text{G}$, $g = 2.0032$. 77K BeO-də γ -şüalananan nümunələrin EPR spektrləri iki komponentdən ibarətdir: g faktoru $g = 2,00148 \pm 0,0005$ olan aşağı sahəli xətt və $g=2,0036 \pm 0,0005$ yüksək sahəli dar xətt.

Şüalanmanın təsiri ilə ($P=18.17 \text{ rad/san}$, $T=77\text{K}$) BeO daxilində əmələ gələn EPR vasitəsilə tədqiq edilən spektr əsasında paramaqnit mərkəzlərin (electron və dəşik mərkəzləri) miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı müşahidə edilmişdir (şəkil 2). Paramaqnit formada tədqiq edilən elektron və dəşik mərkəzlərin radiasiya-kimyəvi çıxımları uyğun olaraq 0,6 və 6,9 hissəcik/(100 eV) alınmışdır. Göründüyü kimi əmələ gələn paramaqnit mərkəzlərin hamısı paramaqnit formada lokallaşmayıbdir.



Şəkil 2. γ -kvantarın təsiri ilə berillium oksidin daxilində əmələ gələn paramaqnit mərkəzlərin miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı ($P=18.17 \text{ rad/san}$, $T=77\text{K}$): 1-elektron mərkəzi, 2-dəşik mərkəzi.

İQ-spektroskopiya metodu ilə müəyyən edilmişdir ki, BeO/H₂O sistemində suyun radiasiya-termik və termik parçalanması zamanı H-rabitə qrupların səthdən qopma sürəti və səthdə təcrid olunmuş OH-qruplarının əmələ gəlməsi radiasiya-termiki prosesində daha yüksəkdir. Bu, radiasiyanın stimullaşdırıcı rolunu göstərir (şəkil 3). Eyni zamanda BeO/H₂O heterosistemində γ -kvantların təsiri altında suyun T=300-673K temperatur intervalında parçalanması zamanı aktiv aralıq məhsullar əmələ gəlir.



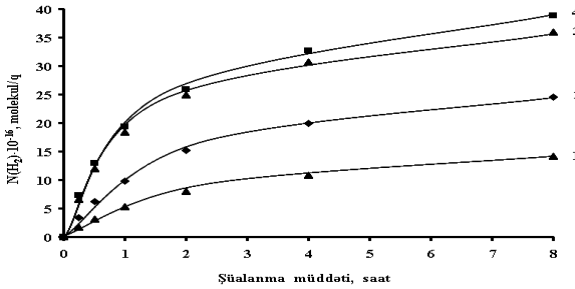
Şəkil 3. BeO + H₂O sistemdə γ -radiasiyaya məruz qalmadan əvvəl (2) və sonra (1) BeO-nun 673K temperaturunda və $\tau = 30$ (3), 150 (4) və 450 dəqiqədə (5) işlənmiş İQ spektrləri

Dördüncü fəsildə kütlə, ölçü və temperatur effektlərinin molekulyar hidrogenin əmələ gəlmə sürətinə və radiasiya-kimyəvi çıxımına təsiri öyrənilmiş və şüalanmanın rolu nəzərdən keçirilmişdir.

Qamma-kvantların təsirlə mikro ölçülü BeO/adsorbsiya olunmuş su sistemində suyun radiasiya-heterogen çevrilməsindən molekulyar hidrogenin alınması.

Şəkil 4-də hissəcik ölçüləri $d < 4$ mkm olan BeO səthində suyun müxtəlif $\theta = 1; 2; 4; 10$ dolma dərəcəsində adsorbsiyası ilə

yaradılan sistemlərdə γ -kvantların təsiri ilə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı verilmişdir.



Şəkil 4. γ -kvantların təsiri ilə hissəcik ölçüsü $d < 4$ mkm olan BeO/H_2O sistemində suyun radiasiya-katalitik (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300K$) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının suyun dolma dərəcəsiindən asılılığı

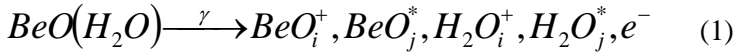
Alınan əyriyənin (şək. 4) kinetik hissəsindən molekulyar H_2 - in əmələgəlmə sürətləri $w(H_2)$ və radiasiya-kimyəvi çıxımları $G(H_2)$ təyin edilmiş və alınan nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3
 γ -kvantların təsiri ilə (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300K$) $d < 4$ mkm hissəcik ölçülü BeO/H_2O yaradılan adsorbsiyalı sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti $w(H_2)$ və radiasiya-kimyəvi çıxımının $G(H_2)$ səthin dolma dərəcəsiindən asılılığı

	Səthin suyun örtmə dərəcəsi, θ					
	0.5	1	1.5	2	4	10
$w(H_2) \cdot 10^{-14}$, molekul/(g·san)	0.1	0.19	0.28	0.37	0.73	0.81
$G(H_2)$, molekul/(100 eV)	0.8	1.52	2.28	2.97	5.85	6.4

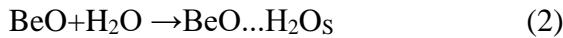
Digər tərəfdən $d=32-53$, $75-106$ mkm hissəcik ölçülü BeO səthin dolma dərəcəsinin $\theta=4$ qiymətində həmin proseslər aparılmışdır.

İonlaşdırıcı süaların sistemə təsiri zamanı əmələ gələn qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcılarını simvolik olaraq aşağıdakı şəkildə təsvir etmək iolar:

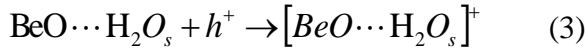


haradaki $BeO_i^+ (H_2O_i^*)$ – i-orbitalının ionlaşma vəziyyəti və $BeO_j^* (H_2O_j^*)$ – j-ci elektron həyəcanlanmış vəziyyəti.

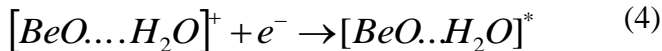
BeO hissəciklərinin səthində adsorbsiya olunan su molekulları kompleks əmələ gətirir:



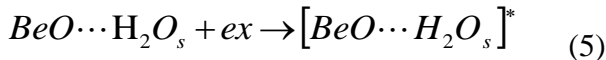
Səthə qədər miqrasiya olunan deşiklər (h^+) kompleks tərəfindən tutularaq ion-kompleksi yaradırlar:



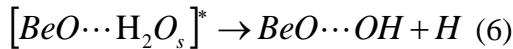
müsbət yüklənmiş kompleks $[BeO \dots H_2O]^+$, tunel və istilik elektronları ilə həyəcanlanmış kompleks əmələ gətirir:



Enerjilərini adsorbsiya edilmiş mərkəzlərə köçürən eksitonlar da həyəcanlı kompleks əmələ gətirirlər:

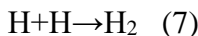


Sonradan kompleksdəki həyəcanlanma enerjisi suya keçərək suyun çevrilməsində iştirak edir:



Bu zaman suya ötürülən eksitonun enerjisi (E_{exc}) suyun parçalanması ($H_2O \rightarrow OH + H$) üçün lazım olan ($E_{rab} = 5,1$ eV) rabitə enerjisindən böyük və ya ona bərabər ($E_{exc} \geq E_{rab}$) olmalıdır.

Reaksiya (7) nəticəsində molekulyar hidrogen əmələ gəlir:



γ -kvantların təsiri ilə əmələ gələn qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcılarının hamısı molekulyar hidrogenin alınmasında iştirak edirlərsə, onda (1-7) reaksiyalarına görə BeO səthində adsorbsiya olunmuş suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyavi çıxımı (8) münasibətinə tabe olmalıdır:

$$G_n(H_2) = \frac{1}{2} [G_n(h^+ - e^-) + G_n(L_{1v})] \quad (8)$$

Yəni təcrübələrdən alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyavi çıxımı nəzəri hesablamadan alınan elektron-deşik cütü ilə işlək eksitonun (L_{1v}) radiasiya-kimyavi çıxımları cəminin yarısına bərabər olmalıdır. Cədvəl 4-də $d < 4$, $d = 32-53$, $75 \div 106$ mkm hissəcik ölçülü BeO səthində suyun adsorbsiyası ($\theta = 4$) ilə yaradılan sistemlərdə gedən radioliz prosesindən alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyavi çıxımları model əsasında hesablamadan alınan qiymətlərlə müqayisəli şəkildə verilmişdir.

Cədvəl 4.

BeO hissəcik səthində suyun adsorbsiyası ($\theta = 4$) ilə yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyavi çıxımlarının təcrübə və model əsasında hesablamadan alınan qiymətlərin müqayisəsi

$d < 4$ mkm	32-53 mkm	75-106 mkm	$G_n(h^+ - e^-)$	$G_n(L_{1v})$	$G_n(H_2)$
H ₂ -nin energetik çıxımı, $G_t(H_2)$ molekul/(100eV)			Model əsasında təyin edilən qiymətlər		
6,4	3,81	2,8	9,1-4,23	3,89- 0,9	6,5- 2,57

Göründüyü kimi hissəcik ölçüsü artdıqca molekulyar hidrogenin energetik çıxımı azalır. Bu onu sübut edir ki, enerji daşıyıcıların bir hissəsi rekombinasiya olunur, bir hissəsi də səthə qədər çatmayıır.

BeO/H₂O suspenziyalı sistemində gedən suyun radiolizi prosesinə kütlə və ölçü effektlərinin təsiri.

$d < 4$, $d = 32-53$ və $75-106$ mkm ölçülü berillium oksidin suspenziyalı sistemini γ -kvantlarla şüalandıqda (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) həcmi 5 ml suyun radiolizi baş verir. Cədvəl 5-də kinetik ayrılardan əldə edilən, molekulyar hidrogenin əmələ gəlmə sürətlərinin $w(\text{H}_2)$ və enerji çıxımının $G(\text{H}_2)$ onun kütləsindən- $(m\text{BeO})$ asılılığı qiymətləri verilmişdir.

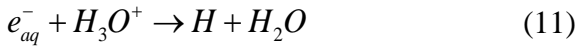
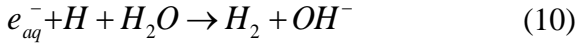
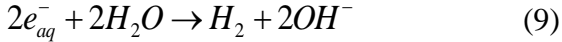
Cədvəl 5

5 ml təmiz su və həmin miqdar su daxilində şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya olunan $d < 4$, $d = 32-53$, və $75-106$ mkm ölçüsü olan hissəciklərinin BeO-in əlavəsilə yaradılan sistemdə suyun radiolitik çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti- $w(\text{H}_2)$ və radiasiya-kimyəvi çıxımının- $G(\text{H}_2)$ BeO-in kütləsindən- $m(\text{BeO})$ asılılığı

m(BeO), q	4 mkm <		32-53 mkm		75-106 mkm	
	$w(\text{H}_2) \cdot 10^{-13}$, moleku l/q·san	$G(\text{H}_2)$, moleku l/ 100 eV	$w(\text{H}_2) \cdot 10^{-13}$, molekul/ q·san	$G(\text{H}_2)$, molekul/ 100eV	$w(\text{H}_2) \cdot 10^{-13}$, moleku l/q·san	$G(\text{H}_2)$, moleku l/ 100eV
0	0.61	0.436	0.61	0.436	0.61	0.436
0.01	1.13	0.95	0.69	0.58	0.62	0.52
0.02	1.93	1.63	0.82	0.69	0.77	0.65
0.04	2.66	2.24	1.24	1.05	0.91	0.77
0.08	3.35	2.82	1.84	1.55	1.04	0.88
0.2	3.66	3.1	2.18	1.83	1.08	0.92

γ -kvantların təsiri ilə BeO/H₂O yaradılan suspenziyalı sistemlərdə hissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunan elektronlara görə hissəcik ətrafı fazada müəyyən qalınlıqda elektronların konsentrasiyası təmiz suya nisbətən daha böyük olur. Hissəcik ölçüləri artdıqca, emissiya olunan elektronların emissiya

faizi azalır. Su daxilinə emissiya olunan elektronlar dipol relaksasiyası, elastiki və qeyri-elastiki toqquşma nəticəsində kinetik enerjilərini tədricən itirərək əvvəlcə istilik, sonradan solvatlaşmış elektronlarına çevirilir. Solvatlaşmış (e_{aq}^-) elektronlarla su molekulları və protonlaşmış su molekulları (H_3O^+) arasında gedən reaksiyalardan alınan molekulyar və atomar hidrogeni aşağıdakı (9-11) şəkildə təsvir etmək olar:



Cədvəl 6-da, γ -kvantların təsiri, $d < 4$, $d = 32-53$ və $75-106$ mkm, hissəcik ölçülü BeO/H_2O yaradılan suspenziyalı sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımlarının təcrübələrdən və model əsasında hesablamadan alınan qiymətləri müqayisəli şəkildə verilmişdir. Model əsasında molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı (12) ifadəsi əsasında hesablanmışdır.

$$G_n(H_2) = \frac{1}{2} [G_n(h^+ - e^-) + G_n(L_{1v}) + G(e_{aq}^-)] \quad (12)$$

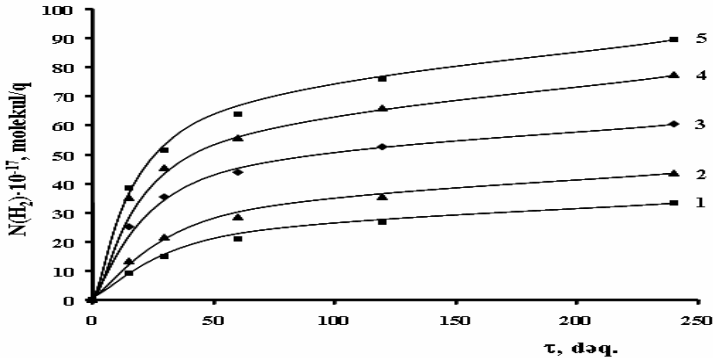
Cədvəl 6.
 γ -kvantların təsiri, BeO/H_2O yaradılan suspenziyalı sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımlarının təcrübə və model əsasında hesablamadan alınan qiymətlərin müqayisəsi

Molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı	Təcrübədən alınan nəticələr			Nəzəri nəticələr
	<4 mkm	32-53 mkm	75-106 mkm	
$G(H_2)$, molekul/10eV	3,1	1,83	0,92	4,5-2,1

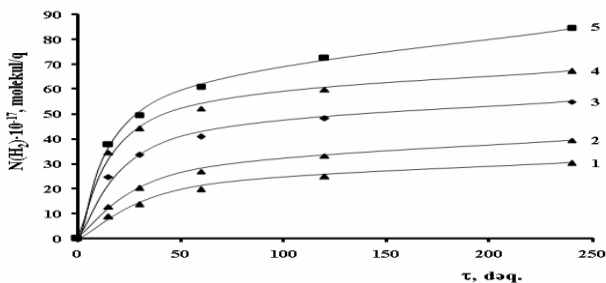
BeO+H₂O sistemində suyun termokatalitik və radiasiya-termokatalitik parçalanmasından ekoloji təmiz alternativ yanacaq olan molekulyar hidrogenin alınması.

Təqdim olunan işdə hissəcik ölçüsü $d < 4$ mkm olan BeO-la təmasda olan $\rho = 10$ mq/sm³ sıxlıqda su buxarının termokatalitik və γ -kvantların (⁶⁰Co, P=20,1 rad/san) təsiri ilə radiasiya-termokatalitik parçalanmasından alınan, ekoloji təmiz alternativ yanacaq olan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və radiasiya-kimyəvi çıxımına sistemin temperaturunun (T=300, 373, 473, 573, 623 və 673K) təsiri öyrənilmişdir. Digər tərəfdən, T=673K temperaturda həmin ölçüdə BeO-lə təmasda olan su buxarının termokatalitik və radiasiya-termokatalitik çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və radiasiya-kimyəvi çıxımının, reaksiya mühütündə su buxarının sıxlığından ($\rho = 0,5; 1; 2,5; 5$ və 10 mq/sm³) asılılığı da tədqiq edilmişdir.

Şəkil 5-də T=673K temperaturda reaksiya mühütündə müxtəlif sıxlıqda suyun radiasiya-termokatalitik, şəkil 6-da isə termokatalitik parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin çıxımının şüalanma müddətindən asılılığına baxılmışdır.



Şəkil 5. γ -kvantların təsiri ilə, T=673K temperaturda BeO-in $\rho = 0,5$ (1); 1 (2); 2,5 (3); 5 (4) və 10 mq/sm³(5) sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun radiasiya-termokatalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınma kinetikasi



Şəkil 6. $T=673K$ temperaturda, BeO -in, $\rho=0,5$ (1); 1 (2); 2,5 (3); 5 (4) və 10 mq/sm^3 (5) sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun termokatalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınma kinetikası

Hər bir sıxlığa uyğun suyun termokatalitik- $w_T(H_2)$ və radiasiya-termokatalitik- $w_{RT}(H_2)$ parçalanmasından alınan ekoloji təmiz yanacaq olan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və sürətlər fərqindən radiasiyanın payı təyin edilmişdir (13):

$$w_R(H_2) = w_{RT}(H_2) - w_T(H_2) \quad (13)$$

Molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı radiasiyanın payı $w_R(H_2)$ əsasında hesablanmış və alınan nəticələr cədvəl 7-də verilmişdir.

Cədvəl 7.

$T=673K$ temperaturda BeO -lə təmasda $\rho=0,5; 1; 2,5; 5$ və 10 mq/sm^3 sıxlıqda su buxarının termokatalitik- $w_T(H_2)$ və radiasiya-termokatalitik- $w_{RT}(H_2)$ parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və radiasiya-kimyəvi çıxımı- $G(H_2)$

	Suyun sıxlığı, mq/sm^3				
	0.5	1	2.5	5	10
$w_T(H_2) \cdot 10^{-15}$, molekul/q·san	0.97	1.41	2.73	3.825	4.18
$w_{RT}(H_2) \cdot 10^{-15}$, molekul/q·san	0.99	1.45	2.81	3.91	4.27
$w_R(H_2) \cdot 10^{-14}$, molekul/q·san	0.2	0.4	0.8	0.85	0.9
$G_R(H_2)$, molekul/100eV	1.6	3.2	6.38	6.7	6.97

$T=673K$ temperaturda BeO -in reaksiya mühütündə $\rho_{H_2O} = 0,5; 1,0; 2,5; 5,0$ və 10 mq/sm³ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun termokatalitik və radiasiya-termokatalitik parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və radiasiya-kimyəvi çıxımının (cədvəl 7) reaksiya mühitində su buxarının sıxlığından asılılığı $G(H_2) = f(\rho_{H_2O})$ müşahidə edilmişdir. Reaksiya mühitində su buxarının sıxlığının $\rho < 2,5$ mq/sm³ qiymətlərində molekulyar H_2 radiasiya-kimyəvi çıxımı su buxarının sıxlığı ilə düz mütənəşib olaraq artır, $\rho \geq 2,5$ mq/sm³ qiymətlərində isə doyma halı müşahidə edilmişdir. Həmin sistemdə suyun termokatalitik və radiasiya-termokatalitik çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətinin su buxarının sıxlığından asılılığını Lenqmyür tənliyi vasitəsilə ifadə (14) etmək olar ki,

$$w_{T(RT)}(H_2) = \frac{k_{T(RT)} b \rho_{H_2O}}{1 + b \rho_{H_2O}} \quad (14)$$

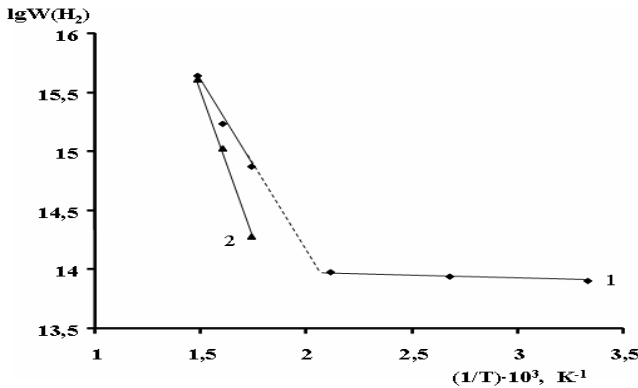
burada $k_{T(RT)}$ -termokatalitik (radiasiya-termokatalitik) proseslərin sürət sabitləri, b -adsorbsiya prosesində tarazlıq sabiti, ρ_{H_2O} – reaksiya mühütündə su buxarının sıxlığıdır. Lenqmyür tənliyində (2) su buxarının sıxlığının kiçik qiymətlərində $b \rho_{H_2O} \ll 1$ olduğunu nəzərə alsaq, termokatalitik (radiasiya-termokatalitik) proseslərdən suyun çevrilməsindən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətlərinin $w_{T(RT)}(H_2) = k_{T(RT)} b \rho_{H_2O}$ su buxarının sıxlığı ilə düz mütənəşib olması, su buxarının sıxlığının böyük qiymətlərində isə $b \rho_{H_2O} \gg 1$ olduğunu nəzərə alsaq, həmin proseslərin sürətlərinin $w_{T(RT)}(H_2) = k_{T(RT)}$ sabit qalması anlamına gətirir. Aldığımız nəticələr də bunu sübut edir. Alınan tədqiqat nəticələri cədvəl 8-də təqdim edilmişdir.

Arrenius koordinatları üzrə suyun termokatalitik və radiasiya-termokatalitik çevrilməsi zamanı alınan molekulyar hidrogendən asılılıq proseslərinin aktivləşmə enerjiləri müəyyən edilmişdir ($\lg w(H_2), 1/T$) (şəkl. 7).

Cədvəl 8

BeO-in reaksiya mühitində $\rho=10 \text{ mq/sm}^3$ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun termokatalitik - $w_T(H_2)$ və radiasiya-termokatalitik - $w_{RT}(H_2)$ parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətlərinə və radiasiya-kimyəvi çıxımına temperaturun təsiri

T, K	$w_T(H_2)$, molekul/q·san	$w_{RT}(H_2)$, molekul/q·san	$w_R(H_2)$, molekul/q·san	$G_R(H_2)$, molekul/100·eV
300	-	$0.81 \cdot 10^{14}$	$0.81 \cdot 10^{14}$	6.40
373	-	$0.83 \cdot 10^{14}$	$0.83 \cdot 10^{14}$	6.54
473	-	$0.85 \cdot 10^{14}$	$0.85 \cdot 10^{14}$	6.80
573	$0.88 \cdot 10^{14}$	$1.78 \cdot 10^{14}$	$0.90 \cdot 10^{14}$	6.93
623	$10.3 \cdot 10^{14}$	$11.23 \cdot 10^{14}$	$0.93 \cdot 10^{14}$	6.95
673	$41.8 \cdot 10^{14}$	$42.75 \cdot 10^{14}$	$0.95 \cdot 10^{14}$	6.97



Şəkil 7. BeO ilə reaksiya mühitində təmasda olan su buxarının sıxlığı $\rho=10 \text{ mq/sm}^3$ olan suyun termokatalitik (2) və radiasiya-termokatalitik (1) çevrilməsi zamanı alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətinin temperaturdan asılılığı.

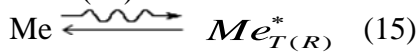
Oksid səthində adsorbsiya, səthdə doymamış-koordinasiyalı metal atomları və qeyri körpü rolu oynayan oksigen atomları vasitəsilə mümkündür. Elektrodonor xassəli su molekullarının səthdə güclü adsorbsiyası, lokal akseptor mərkəzlərinin iştirakı ilə

mümkündür ki, BeO səthində belə akseptor mərkəzləri doymamış-koordinasiyalı Be atomlarıdır. Həm təcrübi, həm də nəzəri olaraq sübut olunmuşdur ki, Me^+ və Me^{2+} ionlarının su molekulları ilə əmələ gətirdiyi kompleksin rabitə enerjisi, $Be^{2+}-H_2O$ -da (400-500 kC/mol) digərlərilə müqayisədə daha böyükdür.

İonlaşdırıcı şüaların (γ -kvantlar, elektronlar və s.) təsiri ilə BeO, H_2O , $BeO+H_2O$ sistemləri daxilində əsasən prosesin fiziki mərhələsində-molekulların ionlaşmasından alınan elektron (e^-) –ion (BeO^+ , H_2O^+) cütləri və elektron-həyacanlanma (BeO^* , H_2O^*) halları (eksitonlar) kimi enerji daşıyıcıları əmələ gəlir.

Əmələ gələn elektronların bir hissəsi Onzager effektinə görə öz ionu ilə rekombinasiya olunaraq elektron-həyacanlanma (eksiton) yarada bilirlər. Xarici səthin temperaturundan və intensivliyindən asılı olaraq enerji daşıyıcılarının qalan hissəsi müxtəlif məsafələrə miqrasiya edərək, bəziləri struktur defektlərinə, digər hissəsi isə səthə miqrasiya edərək səthin mərkəzlərində lokallaşılırlar. Səthə miqrasiya edən elektronların bir hissəsi isə səthdən emissiya olunaraq adsorbsiya edilmiş sudan və ya su buxarından keçirlər.

Temperaturun və γ -kvantların təsirlərindən əmələ gələn, suyun termokatalitik (Me_T^*) və radiasiya-termokatalitik (Me_R^*) çevrilməsindən molekulyar hidrogenin alınması prosesində bilavasitə iştirak edən, aktiv aralıq hissəcikləri simvolik olaraq aşağıdakı şəkildə ifadə etmək olar (15):

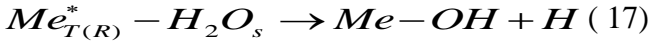


Aktiv aralıq hissəciklərlə buxar halında olan su molekullarını adsorbsiya edərək aktiv aralıq (16) kompleksini yaradırlar:



BeO səthində katalitik aktiv mərkəz olan Be^{2+} ionu ilə su molekulları arasında yaranan aktiv aralıq kompleksləri suyun termokatalitik və radiasiya-termokatalitik çevrilməsindən molekulyar hidrogenin alınması proseslərində böyük rol oynayırlar. Aktiv aralıq kompleksi həyacanlanma enerjisini su molekuluna ötürərək, nəticədə suyun çevrilməsindən yüksək reaksiya qabiliyyətli H və OH aralıq

məhsullarını (17) əmələ gətirirlər



Nəhayət, suyun həm termokatalitik, həm də radiasiya-termokatalitik çevrilməsi proseslərindən molekulyar hidrogen (18) əmələ gəlir.



Hissəciklərinin ölçüləri $d < 4 \mu\text{m}$ olan BeO –in su və su buxarı ilə təmasda suyun termokatalitik və γ -kvantların (^{60}Co , $P=20,1$ rad/san) təsirlə radiasiya–termokatalitik çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin çıxımının:1) su buxarının sıxlığının sabit $\rho=10$ mq/sm³ qiymətində ümumi sistemin temperaturundan ($T=300, 373, 473, 573, 623$ və 673K) və 2) temperaturun sabit $T=673\text{K}$ qiymətində reaksiya mühitində su buxarının sıxlığından ($\rho=0,5; 1; 2,5; 5$ və 10 mq/sm³) asılılığı öyrənilmişdir. Həmin sistemdə reaksiya mühütündə $\rho=10$ mq/sm³ sıxlıqlı suyun heterogen çevrilməsindən molekulyar hidrogen, $300\text{K} \leq T \leq 473\text{K}$ temperatur dəyişməsində yalnız radiasiya-termokatalitik (prosesin aktivləşmə enerjisi $1,1$ kC/mol), $573\text{K} \leq T \leq 673\text{K}$ temperatur dəyişməsində isə həm termokatalitik (prosesin aktivləşmə enerjisi $97,5$ kC/mol), həm də radiasiya-termokatalitik (prosesin aktivləşmə enerjisi 56 kC/mol) proseslərdən alınır. BeO+H₂O sistemində sabit $T=673\text{K}$ temperaturda reaksiya mühitində su buxarının sıxlığının $\rho=0,5; 1; 2,5; 5$ və 10 mq/sm³ qiymətlərində suyun termokatalitik və radiasiya-termokatalitik çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri, reaksiya mühitində suyun sıxlığının $\rho < 2,5$ mq/san³ qiymətlərində onunla düz mütənasib olaraq artır, $\rho \geq 2,5$ mq/san³ qiymətlərində isə meyl bucağının kəskin azalması müşahidə olunur.

γ -kvantların təsirlə NaOH-ın sulu məhlulunda suyun çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımına qatılığın təsiri

Təqdim olunan işdə böyük təmizlikli NaOH-ın müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarından ($C_M=0,025 \div 8$ mol/l) istifadə edilmişdir.

Məhlul γ -kvantlarla (^{60}Co , $P=26,1$ rad/san, $T=300\text{K}$) şüalandırılmış və suyun çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının qatılıqdan asılılığı tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 9-da verilmişdir.

Cədvəl 9.

γ -kvantların təsiri ilə, NaOH-ın sulu ($C_M=0,025\div 8$ mol/l) məhlulu daxilində suyun radiolizi ($P=26,1$ rad/san, $T=300\text{K}$) zamanı əmələ gələn molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti- $w(\text{H}_2)$ və radiasiya-kimyəvi çıxımının- $G(\text{H}_2)$ onun qatılıqlarından asılılığı

	NaOH-ın molyar qatılığı, mol/l								
	0	0.025	0.05	0.1	0.5	1	2	5	8
$w(\text{H}_2)\cdot 10^{-13}$, molekul/q·san	0.724	0.791	0.746	0.71	0.694	0.6	0.473	0.322	0.222
$G(\text{H}_2)$, molekul/100eV	0.443	0.464	0.457	0.435	0.42	0.368	0.29	0.198	0.136

Cədvəl 9-dan göründüyü kimi, təmiz suda molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı $G(\text{H}_2)=0,443$ molekul/(100 eV) qiymətini alır. Müxtəlif qatılıqlı məhlulları şüalandırıqda isə, molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı, qatılığı $C_M=0\div 0,5$ mol/l aralığında demək olar ki, dəyişmir, $C_M>0,5$ mol/l qiymətlərində isə qatılıqdan asılı olaraq azalması müşahidə olunur.

NƏTİCƏLƏR

1. Model əsasında hesablamalardan kiçik enerjili elektronlarla ($E = 0.1, 0.5, 1.0; 2.5; 5.0 ; 7,5$ və $10,0$ keV) BeO molekullar arasında qeyri-elastik toqquşmadan əmələ qələn qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcıları olan elektron deşik cütü və elektron-həyacanlanma hallarının reaksiya-kimyəvi çıxımları üçün uyğun olaraq $G(\text{h}^+)=G(\text{e})=9,112-4.23$ və $G(\text{BeO}^*)=11.105-4.24$ hissəcik/(100 eV) qiymətləri alınmışdır. γ -kvantların təsiri ilə BeO daxilində əmələ gələn və orada kristal defektlərində lokallaşan elektron və deşik mərkəzləri EPR vasitəsilə tədqiq edilmiş və onların radiasiya-kimyəvi çıxımları uyğun olaraq $0,6$ və $6,9$ hissəcik/(100 eV) kimi təyin edilib [2, 11, 14, 15, 16, 20].

2. İlk dəfə olaraq müəyyən edilmişdir ki, γ -kvanların təsiri ilə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı BeO hissəciyi səthində suyun dolma dərəcəsilə düz mütənasib olaraq artır ($\theta < 4$) və müəyyən qiymətlərdən sonra ($\theta > 4$) doyma halı müşahidə olunur [12, 18].
3. γ -kvanların təsiri ilə hissəcik ölçüləri $d < 4$, $d = 32-53$ və $75-106$ mkm BeO/H₂O yaradılan sistemlərdə ($\theta = 4$) suyun radiasiya-katalitik parçalanmasından təcrübədən alınan molekulyar hidrogenin maksimum radiasiya-kimyəvi çıxımları uyğun olaraq $G(\text{H}_2) = 6.4$; 3.81 və 1.83 molekul/100 eV alınmışdır. Molekulyar hidrogenin alınması rekombinasiya və eksiton mexanizminə əsasən izah olunur ki, bu da nəzəri qiymətlərə ($G_n = 6.5-2.57$) uyğundur [12].
4. İlk dəfə olaraq γ -kvanların təsiri ilə BeO/H₂O suspenziyalı sistemdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin çıxımına BeO-in kütləsi və onu təşkil edən hissəciklərin ölçülərindən asılılığı müəyyən edilmişdir. Hissəciklərin ölçüləri $d < 4$, $d = 32-53$ və $d = 75-106$ mkm olan BeO/H₂O suspenziyızlı sistemində hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımları uyğun olaraq: 3.1 , 1.83 və 0.92 molekul/100 eV alınmışdır. Bu isə təmiz su ($G(\text{H}_2) = 0.45$ molekul/(100 eV)) ilə müqayisədə müvafiq olaraq $7.1-2.2$ dəfə çoxdur. Təcrübədən alınan nəticələr nəzəriyyədən alınan nəticələrlə uyğundur. [5, 7, 8, 9, 11].
5. Müəyyən edilmişdir ki, $T = 673$ K temperaturda, reaksiya mühitində su buxarının sıxlığınının $\rho = 0.5$; 1.0 ; 2.5 ; 5.0 və 10 mq / sm^3 qiymətlərində suyun termiki və γ -kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı $\rho < 2.5$ mq/sm³, olduqda onunla düz mütənasib olaraq artdığı, $\rho \geq 2.5$ mq/sm³ olduqda isə artım sürətinin azalması müşahidə olunur [10].
6. Göstərilən sistemdə molekulyar hidrogen: $- 300\text{K} \leq T \leq 473\text{K}$ temperatur dəyişmələrində, yalnız radiasiya-termokatalitik, $573\text{K} \leq T \leq 673\text{K}$ temperatur dəyişmələrində isə həm radiasiya-termokatalitik, həm də termokatalitik proseslərdə alınır. Bu proseslərin aktivləşmə enerjiləri təyin edilmişdir ki, bunlar birinci interval üçün $E_R = 1.1$ kC/mol və ikinci interval üçün isə müvafiq

olaraq 56 kC/mol və 97,5 kC/mol təyin edilmişdir [10, 13].

7. Müəyyən edilmişdir ki, təmiz suda molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı $G(H_2) = 0,443$ molekul/100eV qiymətini alır. Müxtəlif qatılıqlı məhlulları şüalandırdıqda, qatılığı $C_M = 0 \div 0,5$ mol/l aralığında molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı, demək olar ki, dəyişmir, $C_M > 0,5$ mol/l qiymətlərində isə qatılıqdan asılı olaraq azalır [3, 7, 19].

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı tezis və məqalələrdə çap edilmişdir.

1. Ramazanova, N.K., Hacıyeva, S.R., Cəfərov, Y.D. Qamma kvantların təsiri ilə BeO daxilində əmələ gələn elektronların energetik spektri // - Bakı: Kimya problemləri jurnalı, - 2014. №2, - s. 206-209.
2. Jafarov, Y.D., Hacıyeva, S.R., Ramazanova, N.K. Calculation of primary products of radiation-chemical yield forming inside BeO under gamma quanta// The seventh eurasian conference Nuclear science and its application, - Baku: - 21-24 october, - 2014, - p.111-112.
3. Jafarov, Y.D., Hacıyeva, S.R., Ramazanova, N.K., Aliyev S.M., Alasgarov, A.M. Influence of density on radiation-chemical yield of molecular hydrogen formed at radiolysis of aqueous solution of NaOH // The seventh eurasian conference Nuclear science and its application, - Baku: - 21-24 october, - 2014, - p.148-149.
4. Ramazanova, N.K., Hacıyeva, S.R., Cəfərov, Y.D. Sonsuz bircins mühütdə qamma-kvantların deqradasiya spektrinin hesablanması // XXI əsrdə ekologiya və torpaqsünaslıq elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda III respublika elmi konfransı”,- Bakı: - 2014, - s.117-120.
5. Ramazanova, N.K. Suyun radiasiya-katalitik parçalanma prosesində ekoloji təmiz alternativ yanacaq olan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımına BeO matrisinin ölçülərinin təsiri/ N.K. Ramazanova, S.R. Hacıyeva, Y.D. Cəfərov [və b.] // - Milli Aviasiya Akademiyasının Elmi Əsərləri, - Bakı: - 2015, №1,-s.171-178.

6. Jafarov, Y.D. Impact of mass and size effects of beryllium oxide on water radiolysis process occurring in BeO+H₂O system under the influence of gamma-quanta/ Y.D. Jafarov, S.R. Hacıyeva, N.K. Ramazanova, [et al.] // Journal of Radiation Resarches, - Bakı: - 2016. V3, №2,- p. 5-11.
7. Hacıyeva, S.R., Ramazanova, N.K., Cəfərov, Y.D. NaOH-ın sulu məhlulunun radiolizi zamanı əmələ gələn molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımına məhlulun qatılığının təsiri// - Bakı: Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, -2016. C.8, №1, -s.97-101.
8. Cəfərov, Y.D., Hacıyeva, S.R., Ramazanova, N.K. BeO+H₂O sistemində gedən suyun radiolizi prosesinə kütlə və ölçü effektlərinin təsiri// - Bakı: Azərbaycan Milli Aerokosmik Agentliyinin xəbərləri, –2016. №2(19), –s. 633-638.
9. Рамазанова, Н.К., Гаджиева, С.Р., Джафаров, Я.Д., Алиев,С.М. Влияние массовых и размерных эффектов на процесс радиолитического разложения воды, протекающего в системе BeO+H₂O// “Koordinasiya birəşmələr kimyası: Analitik kimyanın aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq Elmi konfransın materialları, Bakı: –16-17 noyabr, - 2017, – s. 154-155.
10. Рамазанова, Н.К., Гаджиева, С.Р., Джафаров Я.Д. Исследование молекулярного водорода, полученного термокаталитическим и радиационно-термокаталитическим превращением воды в системе BeO+H₂O // “Ekologiya: təbiət və səmiiyyət problemləri” mövzusunda III Beynəlxalq Elmi konfrans, - Bakı: -26-27 dekabr , - 2017, - s. 116-118.
11. Гаджиева, С.Р. Радиационное разложение воды на поверхности BeO и получение молекулярного водорода / С.Р. Гаджиева, Я.Д. Джафаров, Н.К., Рамазанова // Научный журнал “Scientific pages”, -Киев: - 2018, №8, - с. 74-77.
12. Джафаров, Я.Д. Получение молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном превращении воды под воздействием гамма-квантов на систему микроразмерный оксид бериллия+адсорбированная вода / Я.Д. Джафаров, Н.К. Рамазанова, С.Р. Гаджиева [и др.] // - Азербайджанский химический журнал, - Баку: -2018. №2, -с.74-79.

13. Jafarov, Y.D. Molecular hydrogen production at thermocatalytic and thermocatalytic-radiation transformation of water in the BeO+H₂O system / Y.D. Jafarov, S.R. Hajiyeva, N.K.Ramazanova [et al.] // Problems of atomic science and technology, - Kharkiv: - 2018. №5(117), - p.136-140.
14. Jafarov, Y.D., Ramazanova, N.K. Calculation of degradation spectrum of low energy electrons within infinite homogeneous beryllium oxide on the basis of mathematical modeling// Azerbaijan National Academy of Sciences Institute of Radiation Problems, Journal of Radiation Researches, –2018, Volume 5, №1, – p. 5-11.
15. Hajiyeva, S.R., Radiation-induced decomposition of water on the BeO surface / S.R. Hajiyeva, E.M. Gadirova, N.K. Ramazanova [et al.] // Radiochemistry, - 2019, V. 61, №4, - p.491-494.
16. Abbasova N.K. Calculation percentage of electrons emission from beryllium oxide surface into water, in BeO/H₂O system under the effect of ionizing radiation // Azerbaijan journal of chemical news, –2021. V. 3, №3, –p. 93-100.
17. Гаджиева, С.Р., Аббасова, Н.К. Получение молекулярного водорода – экологически чистого вида топлива, в результате взаимодействия гамма-лучей с системой BeO/H₂O // The XVIII International Science Conference « Perspective directions for the development of science and practice», - Athens, Greece: June 14-16, -2021, - p. 26-27.
18. Abbasova, N.K. Evaluation of hydrogen, as ecological clean alternative fuels, generated from radiolysis of water // - Bakı: XəbərLər məcmuası, –2021, №3 (82), - p. 86-91.
19. Abbasova, N.K. Analysis of the radiation-chemical yield of molecular hydrogen formed during the radiolysis of pure water and an aqueous solution of NaOH// Global Scientific journals, - 2021, V. 9, - p. 77-80.
20. Аббасова, Н.К. Эпр-исследование парамагнитных центров, образующихся в оксиде бериллия под действием γ -квантов // - Москва: Нефтепереработка и нефтехимия, - 2022, №1, - с. 46-47.

Dissertasiyanın müdafiəsi 27 oktyabr 2022-ci il tarixində, saat 10:⁰⁰-da AMEA-nın akad. Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan:AZ1025, Bakı şəhəri, Xocalı prospekti, 30.

Dissertasiya ilə AMEA akad. Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları www.nkpi.az rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 22 sentyabr 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 21.09.2022
Kağızın formatı:A5
Həcm: 36002
Tiraj: 30