

УДК 661.879:541.183

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ РАДИЙ СИЛИКАТА

Т.Н.Агаев, А.А.Гарибов, З.А.Мансимов

Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, ул. Ф.Агаева, 9; agayevteymur@rambler.ru

Исследована кинетика радиолитического разложения воды в контакте с радий силикатом с различным содержанием радия. Установлено, что радий силикат при температуре $T > 573\text{K}$ обладает термокаталитической активностью в процессе разложения воды.

Ключевые слова: γ -излучение, радиолиз, радий силикат, активность.

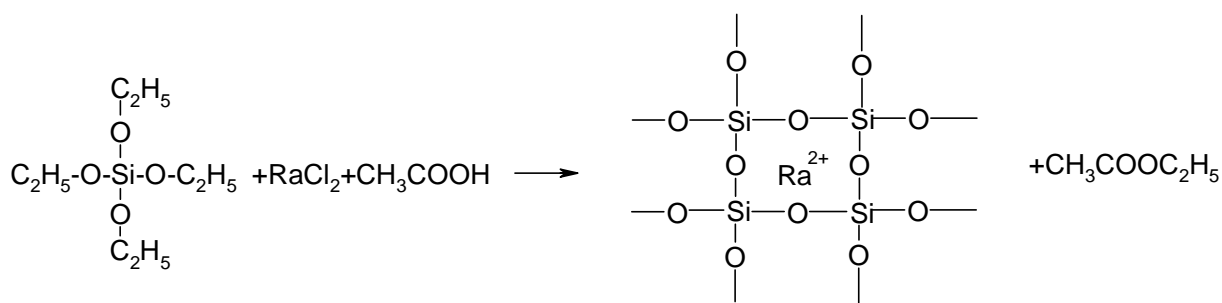
Известно, в радиационно-химических процессах RaSiO_3 является одним из важнейших соединений и изменение содержания радия в нем оказывает большое влияние на поверхностные физико-химические, в том числе адсорбционные и каталитические свойства радий силиката. Однако закономерности влияния содержания радия на радиационно-гетерогенные процессы разложения веществ в контакте с

радий силикатом неизвестны и представляют большое значение при решении проблем радиационного катализа, радиационного материаловедения, а также при решении радиоэкологических проблем [1-7]. Поэтому целью данного исследования явилось исследование кинетики радиолитического разложения воды в контакте с радий силикатом с различным содержанием в нем радия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза силиката радия были использованы растворы RaCl_2 и ТЭОС (тетраэтилортосиликат), для удаления промежуточного продукта реакции - уксусная кислота. Вначале к раствору ТЭОС добавляли раствор RaCl_2 , затем при определенной температуре ($T > 60^\circ\text{C}$) CH_3COOH . Образующийся промежуточный

продукт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ реагирует с CH_3COOH , в результате чего образуется эфир этилацетат. Для получения образцов силикатов с различным содержанием радия исходные растворы были взяты в объемном соотношении ТЭОС: RaCl_2 , равном 1:1; 1:10 и 1:20. Уравнение реакции можно написать следующим образом.



Полученные образцы были высушены в сушильном шкафу под вакуумом при $T = 373\text{K}$. Гамма-спектрометрическим методом определены активности синтезиро-

ванных образцов радий-силиката, которые равны 260 Бк/г, 2500 Бк/г, 6100 Бк/г соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость влияния содержания радия в синтезированных образцах радий силиката на накопление молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении воды при комнатной температуре представлена на рисунке 1.

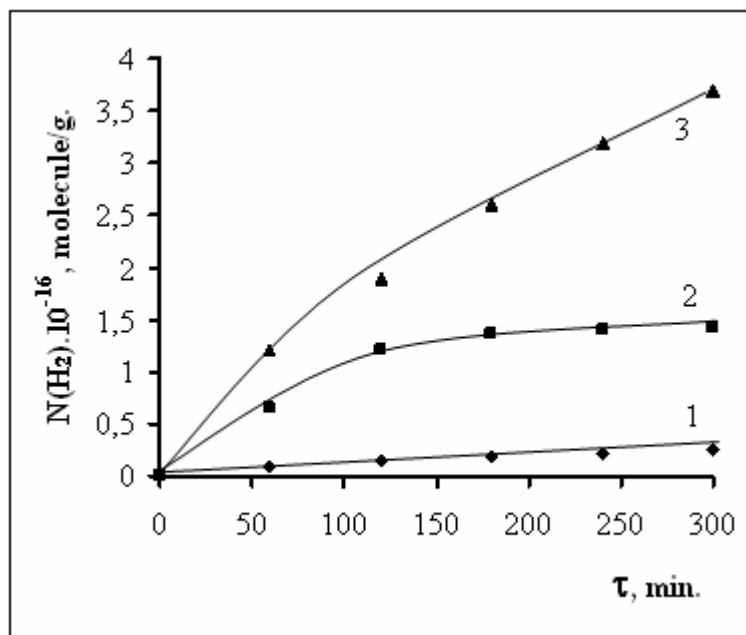


Рис.1. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении воды в присутствии радий силиката с различным содержанием радия при $T = 300\text{K}$, $D=0.5$ Гр/сек, $\rho_{H_2O}=5$ мг/см³.
1.A=260 Бк/г; 2.A=2500 Бк/г; 3.A=6100 Бк/г

По наклону кинетических кривых в начальной линейной области определены скорости образования и радиационно-химические выходы молекулярного водорода $G(H_2)$, которые равны 0.012, 0.09 и 0.12 молекул/100 эВ соответственно. Кроме того, определены также значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода, рассчитанные на энергию, поглощенную общей системой катализатор+адс.Н₂О - $G_{\text{общ.}}(H_2)$ и адсорбционной фазой - $G_{\text{адс.}}(H_2)$ (табл.1).

Как видно из таблицы, для всех образцов $G_{\text{адс.}}(H_2) > G_{\text{общ.}}(H_2)$, что свидетель-

ствует о влиянии исследуемых образцов силикатов на процессы образования молекулярного водорода при радиолизе воды в контакте с ними.

Таким образом, полученные результаты по изучению радиационно-каталитической активности различных образцов радий силиката в процессе радиолиза воды ($T=300$ К) показывают, что относительно высокой каталитической активностью обладает радий силикат с $A=6100$ Бк/г.

Влияние содержания радия на радиационно-каталитическую активность радий силиката в процессе радиолиза воды.

Активность образцов радий силиката, Бк/г	$W(H_2) \times 10^{12}$ молекул/г.с	$G_{\text{общ.}}(H_2)$ молекул/100 эВ	$G_{\text{адс.}}(H_2)$ молекул/100 эВ
260	0.33	0.012	2.61
2500	2.25	0.09	17.6
6100	3.06	0.12	23.87

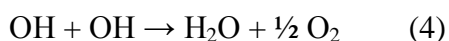
Силикатные системы различной активности могут оказывать влияние на процессы радиолиза следующим образом:

- они оказывают влияние на диффузионные и рекомбинационные процессы промежуточных продуктов радиолиза воды. На поверхности силикатов радикальные продукты разделяются и тем самым препятствуют процессам рекомбинации разноименных радикалов Н и ОН:



$$G(-H_2O) = 4.1 \div 4.5 \text{ молекул/ } 100 \text{ эВ [8], } (2)$$

способствуя при этом процессам рекомбинации одноименных радикалов



При этом максимально ожидаемый выход молекулярного водорода с учетом выхода неакцептируемого H_2 при радиолизе воды [9] не может превышать $G_{\text{адс.}}(H_2) = 2.5 \div 3.0$ молекул/ 100 эВ;

- радиационные процессы в оксидных катализаторах влияют на первичные физические стадии радиолиза воды на поверхности оксидов. Основным путем влияния катализатора на этой стадии гетерогенного радиолиза воды является передача энергии от твердого тела к

адсорбционным молекулам. В этом случае значение выхода разложения воды и выходов молекулярных продуктов будут сильно отличаться от выходов при гомогенном радиолизе воды и $G_{\text{адс.}}(H_2) > 3.0$ молекул /100 эВ. Ввиду сложности механизма гетерогенного радиолиза воды по экспериментально наблюдаемым выходам молекулярного водорода нельзя однозначно судить о наличии первого канала влияния оксидного катализатора на процесс радиолиза воды.

С целью выявления вклада термокаталитических процессов в радиационно-термокаталитическое разложение воды исследована кинетика накопления молекулярного водорода при термокаталитическом и радиационно-термокаталитическом разложении воды в присутствии радий силиката в зависимости от содержания радия в интервале температур $T = 300 \div 673 \text{ К}$ (рис.2-4). Установлено, что радий силикат при $T > 573 \text{ К}$ обладает термокаталитической активностью в процессе разложения воды. Выход молекулярного водорода при этом зависит, в основном только от температуры. На основе этих результатов можно сделать предположение, что на поверхности радий силиката имеются термокаталитически активные центры, которые активизируются при различных температурах.

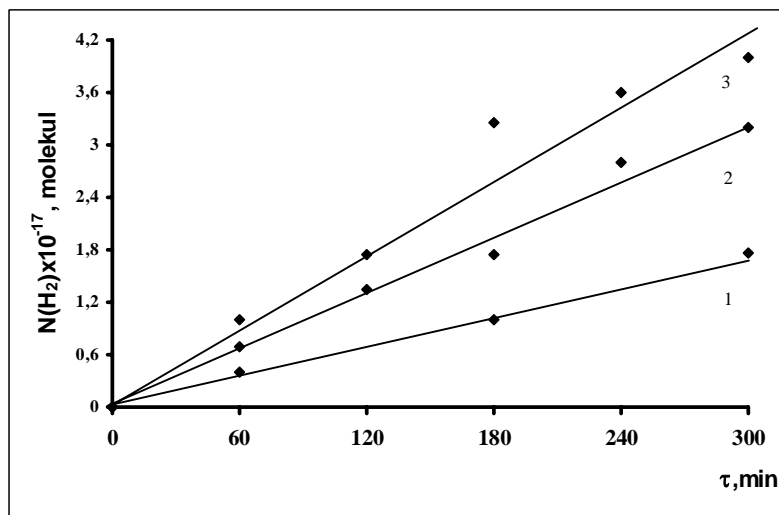


Рис.2. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении воды в присутствии радий силиката с различным содержанием радия при $T = 573\text{K}$, $D=0.5$ Гр/сек, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5$ мг/см³.
1. $A=260$ Бк/г; 2. $A=2500$ Бк/г; 3. $A=6100$ Бк/г

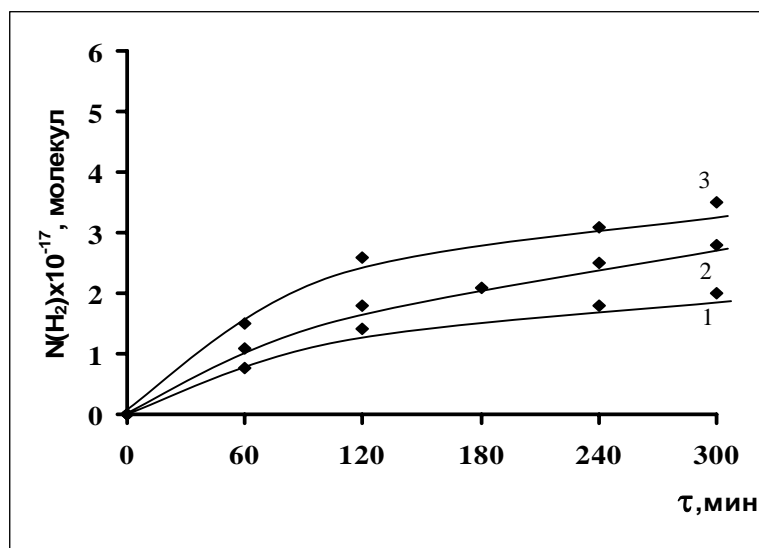


Рис.3. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при термокatalитическом разложении воды в присутствии образцов радий силиката различной активности при $T = 673\text{K}$, $D=0.5$ Гр/сек, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5$ мг/см³.
1. $A=260$ Бк/г; 2. $A=2500$ Бк/г; 3. $A=6100$ Бк/г

По начальному линейному участку этих кривых определены значения скоростей радиационно-термокatalитических $W_{\text{PT}}(\text{H}_2)$ и термокatalитических $W_{\text{T}}(\text{H}_2)$ процессов получения молекулярного водорода. Скорость радиационной

составляющей радиационно-термокatalитических гетерогенных процессов определялась по разнице

$$W_{\text{P}}(\text{H}_2) = W_{\text{PT}}(\text{H}_2) - W_{\text{T}}(\text{H}_2) \quad (5)$$

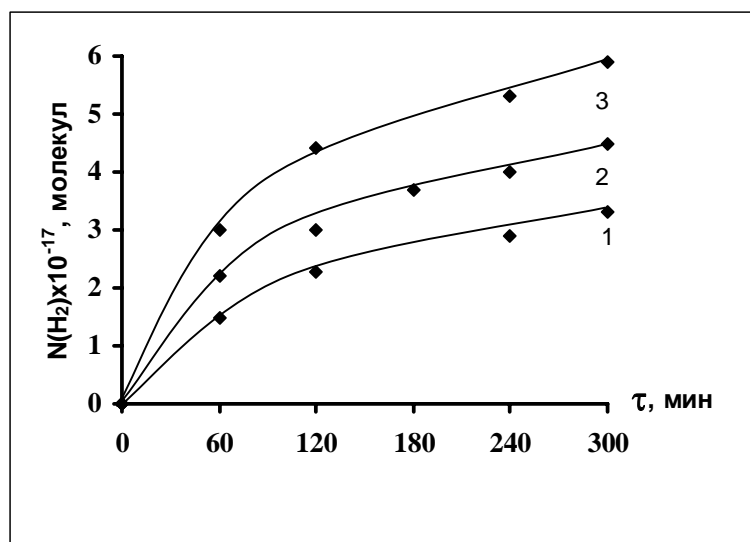


Рис.4. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-термокаталитическом разложении воды в присутствии образцов радий силиката различной активности при $T = 673\text{K}$, $D=0.5$ Гр/сек, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5$ мг/см³. 1. $A=260$ Бк/г; 2. $A=2500$ Бк/г; 3. $A=6100$ Бк/г

На основе значений скоростей радиационной составляющей радиационно-термокаталитических процессов определены значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода. Они свидетельствуют о том, что только определенная часть радия, введенная в состав радий силиката, играет роль

радиационно-каталитически активных центров в процессе радиолиза воды. Энергия активации радиационно-термокаталитического процесса разложения воды определена на основе температурной зависимости скорости накопления молекулярного водорода, где $E_a=13.65$ кДж/моль (рис.5).

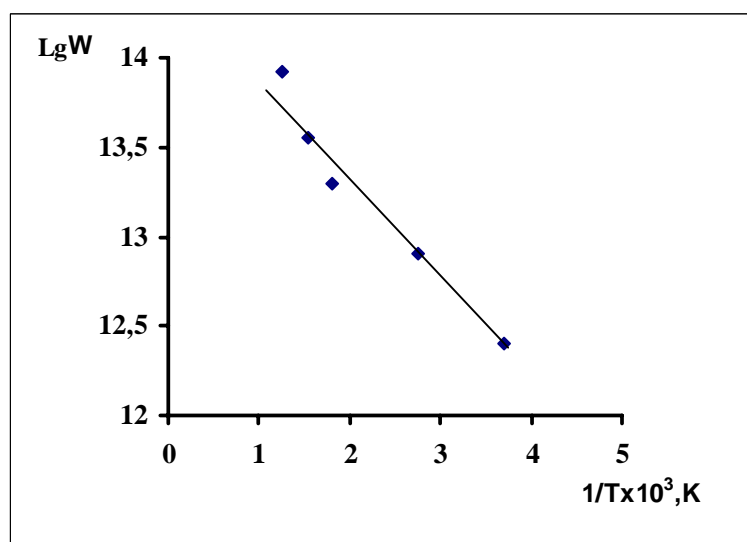


Рис.5. Зависимость скорости накопления молекулярного водорода при радиационно-термокаталитическом разложении воды в присутствии радий силиката от температуры.

На рис.6 приведены зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода $G(H_2)$ от активности радия в образцах радий силиката при различных температурах. Полученные результаты показывают, что повышение температуры от 300 до 673 К обуславливает увеличение радиационно-хими-

ческого выхода молекулярного водорода от 0.81 до 1.63 молекул/100 эВ. Наблюдаемый прирост радиационно-химического выхода молекулярного водорода с температурой свидетельствует о влиянии температуры на процесс переноса энергии в системе $Ra-SiO_3+H_2O$.

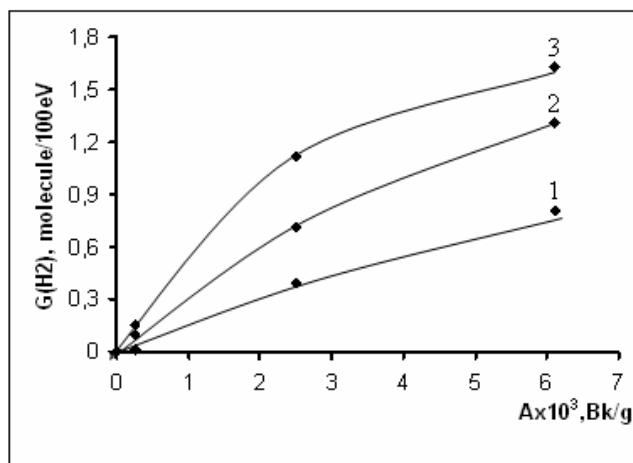


Рис.6. Зависимость $G(H_2)=f(A)$ при терморрадиолизе воды в присутствии образцов радий силиката различной активности. 1. $A=260$ Бк/г, 2. $A=2500$ Бк/г, 3. $A=6100$ Бк/г.

На основе полученных результатов можно сделать предположение, что на поверхности радий силиката имеются термодаталитические активные центры, которые активизируются при различных температурах. С повышением температуры

в процессе термодаталитического разложения участвуют менее активные центры.

Таким образом, при температуре $T > 573K$ при гетерогенном радиолизе воды в присутствии радий силиката происходит термодаталитическое и радиационно-термодаталитическое разложение воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погодин С.А., Либман Э.П. Как добыли советский радий. М.:Наука. 1977. 250 с.
2. Баранов В.Ю. Изотопы. Свойства, получение, применение. М.:Наука. 2000. 147 с.
3. Старосельская-Никитина О.А. История радиоактивности в возникновении ядерной физики. М.:Наука. 1963. 314с.
4. Венецкий С.И. О редких и рассеянных. М.:Наука. 1981. 175 с.
5. Landa E.R. The first Nuclear Industry. //Scientific American. 1982. 223 p.
6. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мансимов З.А. Гетерогенный гамма-радиолиз радий силиката. Синтез и свойства. // Азерб.хим. журнал. 2011. №1. С. 177-180.
7. Ağayev T.N., Mənsimov Z.Ə. Su sistemlərindən radionuklərin ayrılması üçün təbii seolitlər əsasında sorbsiya materialları. // Kimya problemləri. 2011. №1. S.111-119.
8. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1988. С. 75.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. С.247.

**RADIUM-SİLİKATIN İŞTİRAKI İLƏ SUYUN RADİASİYA-HETEROGEN
PARÇALANMASININ KİNETİK QANUNAUYĞUNLUQLARI**

T.N.Ağayev, A.A.Qəribov, Z.Ə.Mənsimov

Müxtəlif temperaturda radiumun miqdarından asılı olaraq radium silikatla təmasda suyun radiolitik parçalanmasının kinetikası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $T > 573$ K olduqda radium silikat suyun parçalanması zamanı termokatalitik aktivliyə malikdir.

Açar sözlər: γ – şüalanma, radiolitik parçalanma, radium silikat, aktivlik

**KINETIC REGULARITIES OF RADIATION-HETEROGENEOUS
DECOMPOSITION OF WATER MOLECULES IN THE PRESENCE
OF RADIUM SILICATE**

T.N.Agayev, A.A.Garibov, Z.A.Mansimov

The kinetics of radiolytic decomposition of water molecules in contact with the radium silicate depending on radium content at different temperatures has examined. It has been established, that the radium silicate shows thermocatalytic activity in the water decomposition process at $T > 573$.

Keywords: γ -radiation, radiolysis, radium silicate, activity

Поступила в редакцию 21.08.2011