

UDK 541.15

**FENOL-SU SİSTEMİNİN RADİOLİZ PROSESİNİN MODELƏŞDİRİLMƏSİ****M.Ə.Qurbanov, E.T.Abdullayev, Q.M.Əhmədli***AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu  
Az 1143, Bakı, F.Ağayev küç.,9; e-mail: [nukl@box.az](mailto:nukl@box.az)*

*Məqalədə fenolun su məhlullarının radiolizi prosesinin kinetik modelləşdirilməsi nəticəsində fenolun çevrilmə, radioliz məhsulu olan pirokatexin, rezorsin və hidroxinonun əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışının fenolun ilkin qatılığında asılılığı öyrənilmişdir.*

*Açar sözlər: radioliz, fenol, kinetik sxem*

Neft emalı, koks istehsalı, boya istehsalı ilə məşğul olan müəssisələrin tullantı suları ilə ətraf mühit geniş spektrdə fenollar ilə çirklənir. Fenollar toksiki maddələr olub Beynəlxalq təşkilatların, o cümlədən Avropa İttifaqının 1982-ci ildə qəbul etdiyi prioritet çirkləndiricilər siyahısına daxildir.

Fenolların suda duru məhlullarını bu birləşmələrdən təmizləmək üçün müxtəlif üsulların mövcud olmasına baxmayaraq radiasiya texnologiyasının bu məqsədlə tətbiqi bir sıra səbəblərdən aktualıq kəsb edir [1-3]. Radiasiya texnologiyası digər üsullardan fərqli olaraq kompleks təsirə malikdir: bu üsulla

işlənmə zamanı su məhlullarında kimyəvi təmizlənmə prosesləri ilə yanaşı bioloji təmizlənmə prosesləri də baş verir. Bu texnologiya optimal şəraitdə tətbiq olunduqda bir mərhələli proses olub nəticədə son məhsul kimi karbon qazı və suyun yaranmasına gətirir. Elektron sürətləndiriciləri və müxtəlif gamma şüaları mənbələri kimi qurğular hazırda müxtəlif tullantı sularının təmizlənməsində istifadə olunur. Digər tərəfdən böyük həcmli və tərkibində mikro qarışıqlar olan üzvi birləşmələrin suda məhlullarının bu birləşmələrdən təmizlənməsinə yararlı olan yeganə üsuldur.

**KİNETİK MODELİN SEÇİLMƏSİ**

Kinetik sxem hazırlanarkən suyun radiolizinin aşağıdakı xüsusiyyətləri nəzərə alınmışdır:

- Neytral mühitdə su molekullarının  $\gamma$ -şüaları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində  $e_{aq}$ , OH, H, O, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> və OH<sup>-</sup> əmələ gəlir. Ona görə də suyun radioliz prosesi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$H_2O \rightarrow e_{aq}, OH, H, O, H_2, H_2O_2, H^+, OH^-$   
 $e_{aq}, H$  və OH radiolizin radikal məhsulları, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> isə molekulyar məhsullarıdır [1].

Kinetik sxemdə həmçinin baxılan sistemin radiolizi zamanı fenolun sərf olunma prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxışı ilə bərabər sistemdə həll olmuş oksigenin sərf olunma, məhsullar kimi isə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin, H<sub>2</sub>-nin, pirokatexinin, rezorsinin, hidroxinonun əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışlarının qiymətləri təyin edilmiş, bu çıxışların məhlulda fenolun ilkin qatılığında asılılığı

müəyyənləşdirilmişdir. Kinetik sxemin nisbətən sadələşdirilməsi üçün alınmış məhsulların təkrar reaksiyaları nəzərə alınmamışdır.

Proseslərin kinetikasının riyazi modelləşdirilməsi MS Windows əməliyyat sistemi üçün homogen kimyəvi və biokimyəvi GEPASI (ver.3.30) sistemlərinin kinetikasının deterministik modelləşdirmə proqramının köməyi ilə aparılmışdır. Bu proqramın təsviri [4,5]-də verilmişdir. GEPASI proqramının interfeysi istifadəçiyə proqram şəklində kimyəvi sistemin təsvirini kimyəvi reaksiya dilindən riyaziyyat dilinə (matrisa və diferensial tənliklər) çevirməyə kömək edərək, modelin qurulma məsələsini əhəmiyyətli dərəcədə sadələşdirir. Bu proqram seçim üçün riyazi inteqrallamanın 2 metodunu: birbaşa və ya aşkar (aydın) metodlar sinfinə aid olan Adams metodunu və qeyri-aşkar (qeyri-aydın)

metodlar qrupuna aid olan Girin əks diferensiallama metodunu təklif edir. Bu və ya digər metodun seçimi diferensial tənliklərin inteqrallanacaq sistemlərinin sərtlik dərəcəsinə əsaslanır. Biz işimizdə əsasən Gir metodundan istifadə etmişik, belə ki, bu metod həm sərt, həm də qeyri-sərt sistemləri inteqrallamağa imkan verir.

Aşağıdakı vahidlərdən istifadə olunmuşdur:

- zaman – saniyə;
- həcm – l;
- qatılıq – mol/l.

Modelləşdirmə zamanı aşağıdakı parametrlər istifadə olunmuşdur:

- riyazi diferensiallama faktoru – (Derivation factor) - +/-0.1%
- stasionar yol vermə (S.-S. resolution) –  $10^{-9}$
- Nyuton iterasiyası (çoxdəfəli) (Newton iterations) – 50

- Gir metodunun tərtibi (BDF order) – 5
- Adams metodunun tərtibi (Adams order) - 12
- Nisbi dəqiqlik (Relative tolerance) –  $10^{-8}$

İlkin parametrlər:

$$C_1(\text{Fenol}) = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$C_2(\text{Fenol}) = 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$C_3(\text{Fenol}) = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$C_4(\text{Fenol}) = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$C_5(\text{Fenol}) = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$C_6(\text{Fenol}) = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$C_7(\text{Fenol}) = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$C_8(\text{Fenol}) = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$C(\text{O}_2) = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$C(\text{H}_2\text{O}) = 55 \text{ mol/l}$$

Hesablanacaq parametrlər (15 dəqiqəyə kimi):

1.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$     2.  $\text{H}_2\text{O}_2$     3.  $\text{O}_2$
4.  $\text{H}_2$     5. pirokatexin    6. rezorsin
7. hidroxinon    8. məhsul    9. məhsul 1

Təhli olunan kinetik sxem cədvəldə verilmişdir.

Su – fenol –  $\text{O}_2$  sistemini kinetik sxemi

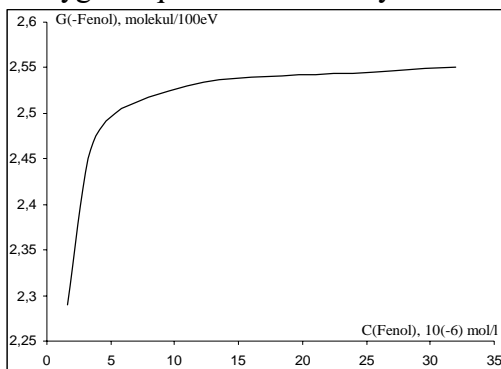
№	Reaksiya	Sürət sabiti, l/(mol san)
1	$2e_{aq} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$4.97 \cdot 10^9$
2	$e_{aq} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2 \cdot 10^{10}$
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + e_{aq} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$	$1.2 \cdot 10^{10}$
4	$e_{aq} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}^-$	$3.5 \cdot 10^9$
5	$\text{O}_2 + e_{aq} \rightarrow \text{O}_2^-$	$1.8 \cdot 10^{10}$
6	$\text{H}^+ + e_{aq} \rightarrow \text{H}$	$2.3 \cdot 10^{10}$
7	$e_{aq} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$	$10^9$
8	$2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$	$7.8 \cdot 10^9$
9	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2.5 \cdot 10^{10}$
10	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2 \cdot 10^{10}$
11	$\text{H} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2 \cdot 10^{10}$
12	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$8.42 \cdot 10^6$
13	$\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2$	$2.1 \cdot 10^{10}$
14	$\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow e_{aq} + \text{H}_2\text{O}$	$2.2 \cdot 10^7$
15	$2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \cdot 10^9$
16	$\text{OH} + \text{O}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2 \cdot 10^{10}$
17	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.3 \cdot 10^9$
18	$\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$8.2 \cdot 10^9$
19	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.06 \cdot 10^7$
20	$\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2$	$7.5 \cdot 10^7$
21	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$3.81 \cdot 10^7$

22	$OH^- + OH \rightarrow O^- + H_2O$	$1.2 \cdot 10^{10}$
23	$2O^- + H_2O \rightarrow OH^- + HO_2$	$10^9$
24	$O_2^- + O^- + H_2O \rightarrow O_2 + 2OH^-$	$6 \cdot 10^8$
25	$H_2O_2 + O^- \rightarrow O_2^- + H_2O$	$5 \cdot 10^8$
26	$O^- + HO_2^- \rightarrow OH^- + O_2^-$	$4 \cdot 10^8$
27	$H_2 + O^- \rightarrow OH^- + H$	$8 \cdot 10^7$
28	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	$1.75 \cdot 10^6$
29	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8.3 \cdot 10^5$
30	$O_2^- + HO_2 \rightarrow O_2 + HO_2$	$9.7 \cdot 10^7$
31	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	$7.5 \cdot 10^5$
32	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	$5.1 \cdot 10^{10}$
33	$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O$	$10^{10}$
34	$HO_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^-$	$1.13 \cdot 10^6$
35	$H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	$2 \cdot 10^{10}$
36	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$1.4 \cdot 10^{11}$
37	$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$	$3 \cdot 10^9$
38	$O_3^- + O^- \rightarrow 2O_2^-$	$7 \cdot 10^9$
39	$H_2O_2 + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2^- + H_2O$	$1.6 \cdot 10^6$
40	$HO_2^- + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2^- + OH^-$	$8.9 \cdot 10^5$
41	$O_3^- \rightarrow O^- + O_2$	300
42	$H_2 + O_3^- \rightarrow O_2 + OH^- + H$	$2.5 \cdot 10^5$
43	$HO_2 + OH^- \rightarrow O_2^- + H_2O$	$10^{10}$
44	$C_6H_5OH + OH \rightarrow C_6H_5(OH)_2$	$1.4 \cdot 10^{10}$
45	$C_6H_5(OH)_2 + O_2 \rightarrow OOC_6H_5(OH)_2$	$10^8$
46	$OOC_6H_5(OH)_2 \rightarrow \text{pirokatexin}$	$8 \cdot 10^5$
47	$OOC_6H_5(OH)_2 \rightarrow \text{rezorsin}$	$2 \cdot 10^4$
48	$OOC_6H_5(OH)_2 \rightarrow \text{hidroksinon}$	$4 \cdot 10^4$
49	$C_6H_5OH + H \rightarrow C_6H_6OH$	$1.7 \cdot 10^9$
50	$C_6H_6OH + O_2 \rightarrow HOC_6H_6OO$	$3.9 \cdot 10^8$
51	$HOC_6H_6OO + HOC_6H_6OO \rightarrow \text{məhsul 1}$	$4.7 \cdot 10^8$
52	$e_{aq}^- + C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5 + OH^-$	$2.5 \cdot 10^7$
53	$O_2 + C_6H_5 \rightarrow C_6H_5OO$	$3.3 \cdot 10^9$
54	$C_6H_5OO + C_6H_5OO \rightarrow \text{məhsul 2}$	$1.1 \cdot 10^9$
55	$H_2O \rightarrow e_{aq}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$ 1/san
56	$H_2O \rightarrow H$	$0.2 \cdot 10^{-9}$
57	$H_2O \rightarrow OH$	$2.5 \cdot 10^{-9}$
58	$H_2O \rightarrow H_2$	$4 \cdot 10^{-10}$
59	$H_2O \rightarrow H_2O_2$	$6 \cdot 10^{-10}$

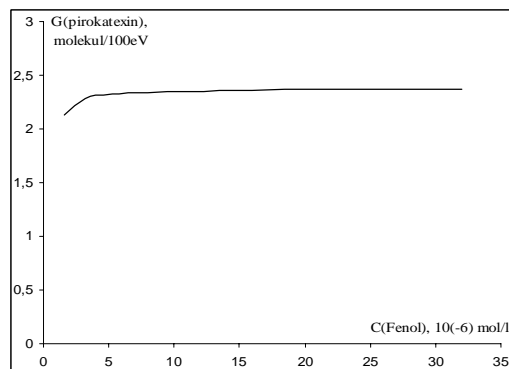
60	$H_2O \rightarrow H^+$	$2.8 \cdot 10^{-9}$
61	$H_2O \rightarrow OH^-$	$4 \cdot 10^{-10}$

## NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

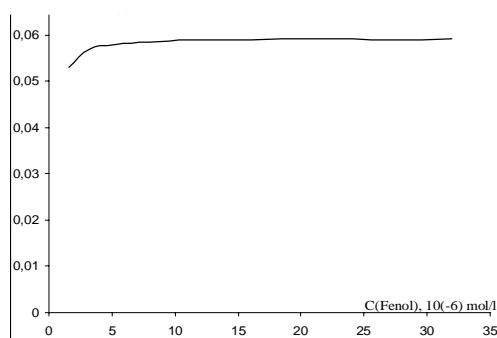
Şəkil 1–4-də kinetik sxem əsasında alınmış ilkin maddələrin çevrilmə qanunauyğunluqları əks etdirən əyriyə verilmişdir.



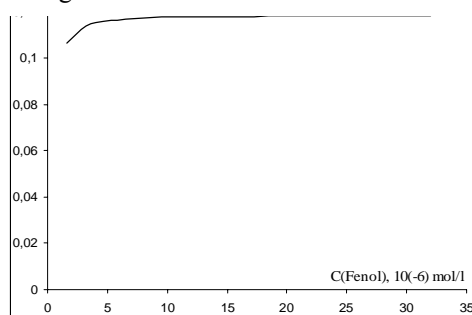
**Şəkil 1.** Su-fenol sisteminin radiolizi zamanı fenolun parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxışının onun ilkin qatılığından asılılığı.



**Şəkil 2.** Su-fenol sisteminin radiolizi zamanı pirokatexinin əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışının fenolun ilkin qatılığından asılılığı.



**Şəkil 3.** Su-fenol sisteminin radiolizi zamanı rezorsinin əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışının fenolun ilkin qatılığından asılılığı.



**Şəkil 4.** Su-fenol sisteminin radiolizi zamanı hidroxinonun əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışının fenolun ilkin qatılığından asılılığı.

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, fenolun məhlulda ilkin qatılığı  $(1.6-32) \cdot 10^{-6}$  mol/l kimi dəyişdikdə fenolun çevrilməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışı 2.29–2.55 molekul/100 eV intervalında dəyişir. Bu məhlullarda pirokatexinin əmələ gəlməsinin radiasiya-

kimyəvi çıxışının qiyməti 2.13–2.37, rezorsinin 0.053–0.059, hidroxinonun isə 0.106–0.118 molekul/100 eV kimi olur. Alınan nəticələr təcrübə məlumatlarına uyğun gəlir [6].

## ƏDƏBİYYAT

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газів и жидкостей. Москва: Наука. 1986. 375с.
2. Пикаев А.К. // Современное состояние применений ионизирующего излучения для охраны окружающей среды. Сточные воды и другие жидкие отходы (обзор). // Радиационная химия. 2000. Т. 34. №2. С. 83-103.

3. Пикаев А.К. Новые экологические применения радиационной технологии. //Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. №3. С.175–187.
4. Подзорова Е.А., Бычков Н.В. Фоторадиационное окисление фенола в водных растворах в присутствии  $H_2O_2$ . // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. №6. С.501–503.
5. Подзорова Е.А., Бычков Н.В. Фоторадиационное окисление фенола в водных растворах. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. №2. С.112 – 114.
6. Abdullayev E.T., İbadov N.Ə., Süleymanov B.A. və b. Suyun fenoldan radiolitik təmizlənməsinin kinetikasi. // Azərbaycan Ali Texniki məktəblərinin Xəbərləri. 2008. №2. s. 76-78.

### ***KINETICHESKOE MODELIROVANIE PROCESSA RADIIOLIZA SISTEMY FENOL-VOДА***

***М.А.Курбанов, Э.Т.Абдуллаев, К.М.Ахмедли***

*Путем кинетического моделирования процесса радиоллиза водных растворов фенола изучена зависимость его конверсии и радиационно-химического выхода образующихся продуктов – пирокатехина, резорцина и гидрохинона - от начальной концентрации фенола в растворе.*

***Ключевые слова:*** радиоллиз, фенол, кинетическая схема

### ***KINETIC MODELING OF RADIOLYSIS OF PHENOL-WATER SYSTEM PROCESS***

***М.А.Gurbanov, E.T.Abdullayev, G.M.Ahmedli***

*Using kinetic modeling of radiolysis of phenol-water solution process, the dependence of its conversion and radiation-chemical yield of the products obtained – pyrocatechin, resorcin and hydroquinon – upon initial concentration of phenol in the solution has been explored.*

***Keywords:*** radiolysis, phenol, kinetic scheme

*Redaksiyaya daxil olub 21.05.2011.*