

UOT:544.52, 544.4

**KOMBİNƏ OLUNMUŞ MARK-5 TSİKLİNDƏ ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$ )  
MƏHLULUNUN FOTOLİZİ****H.M.Mahmudov, V.K.Kərimov, X.Y.Nəsirova  
S.Ə.Həsənova, \*S.A.Hüseynova***AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu**AZ1143 Bakı. B.Vahabzadə küç.9, e-mail: [hokman@mail.ru](mailto:hokman@mail.ru)**\*Azərbaycan Respublikasının Tələbə Qəbulu Üzrə Dövlət Komissiyası*

*Axın şəraitində, Mark-5 tsiklində işləyə bilən mini fotokimyəvi qurğu yığılmışdır. Qurğuda, ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$ ) məhlulu qapalı dövr sistemdə fotoliz olunmuş, yaranan molekulyar hidrogenin kinetik və temperatur asılılığı tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hidrogenin kvant çıxımı temperaturdan asılı olaraq artır.  $100^\circ\text{C}$ -dən yuxarı temperaturalarda udulan kvant və onun enerjisindən asılı olaraq hidrogenin kvant çıxımı  $\varphi \geq 1$  olur.*

**Açar sözlər:** fotiliz, kvant çıxımı, Mark-5 tsikli, hidrogen.

Son illər alternativ, yeni enerji mənbələrindən effektiv istifadə və yeni bərpa olunan enerji resurslarının axtarışı və tədqiqi problemi üzərində planlı kompleks elmi-tədqiqat işlərinin davam etdirilməsinə tələbat artmışdır [1].

Energetikanın ən vacib istiqamətlərindən biri də hidrogen energetikasının inkişafı, nüvə enerjisindən istifadə etməklə ekoloji təmiz hidrogenin suyun radiolizi ilə alınmasıdır.

Nüvə və günəş enerjisindən istifadə etməklə suyun parçalanmasından təmiz hidrogenin alınması konsepsiyası alimlər tərəfindən qəbul edilib və gələcək energetika sistemində perspektivi göstərilib [1,2,3].

Suyun parçalanmasında bir çox - kimyəvi, termokimyəvi, elektroliz və s. metodlar məlumdur ki, bunların da bir çox çatışmamazlıqları var. Bu texnoloji proseslər zamanı çox böyük enerji ehtiyatlarından istifadə olunur ki, bu zaman tükənməkdə olan

yanacaqlardan (kömür, təbii qaz, neft məhsulları) və ya elektrik enerjisindən istifadə edilir.

Atom enerjisindən istifadə etməklə hidrogenin müxtəlif sistemlərin radiolizindən alınması atom hidrogen energetikasında ən əsas istiqamətlərindəndir.

Təmiz su molekulunu parçalamaq böyük enerji (temperatur) tələb etdiyindən müəyyən termokimyəvi tsikillərdən istifadə etməklə, bu temperaturu aşağı salmaq mümkündür. Münasib tsikilləri seçdikdə onlar müəyyən kriteriyalara cavab verməlidir: prosesin effektivliyi, ucuz reagentlərin və onların əldə edilməsinin asan olması, həmçinin asan parçalanması və aralıq məhsulların tam regenerasiyası.

Qeyd etmək lazımdır ki, hal-hazırda yüksək temperaturlu reaktorun (BTP) inkişafı ilə əlaqədar olaraq hidrogen almaq üçün Mark-5 kombinasiyalı tsikillərdən istifadə olunmasına maraq artmışdır.

**İŞİN METODİKASI**

İşin məqsədi Mark-5 kombinasiyalı tsikildə fototermokimyəvi reaksiyalarla hidrogen alınmasını tədqiq etməkdir. Laboratoriya şəraitində axın sistemində işləyə bilən mini fotokimyəvi qurğu yığılmış və bu

qurğuda hidrogen yodidinin əmələ gəlməsi və onun fotolizindən hidrogenin yaranması birgə tədqiq olunmuşdur. Təcrübənin aparılması üçün  $\{(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) - 8.5 \text{ qr}, \text{J}_2 - 2.5 \text{ qr}, \text{HJ} - 1 \text{ qr}, \text{H}_2\text{O} - 100 \text{ ml}\}$  tərkibli məhlul hazırlanmış və

hazır məhluldan 50 ml kvarts reaktora doldurulur və tsikli sisteminə qoşulur. Sistem quraşdırıldıqdan sonra nasos işə salınır, temperatur və məhlulun dövrü sürətinə nəzarət edilməklə, fotoliz lampası işə salınır. Nümunələr aşağı təzyiqli civə lampalarında (PRK-4, DRŞ, 0.03-0.3 MPas, Hg-buxar  $\lambda_{\max}=365$  nm)  $\Delta\tau=0\div 2$  saat intervalında şüalandırılır. Mikronasosun həcmi sürəti  $m=0.08$  ml/san, istifadə olunan dəmirsulfatın

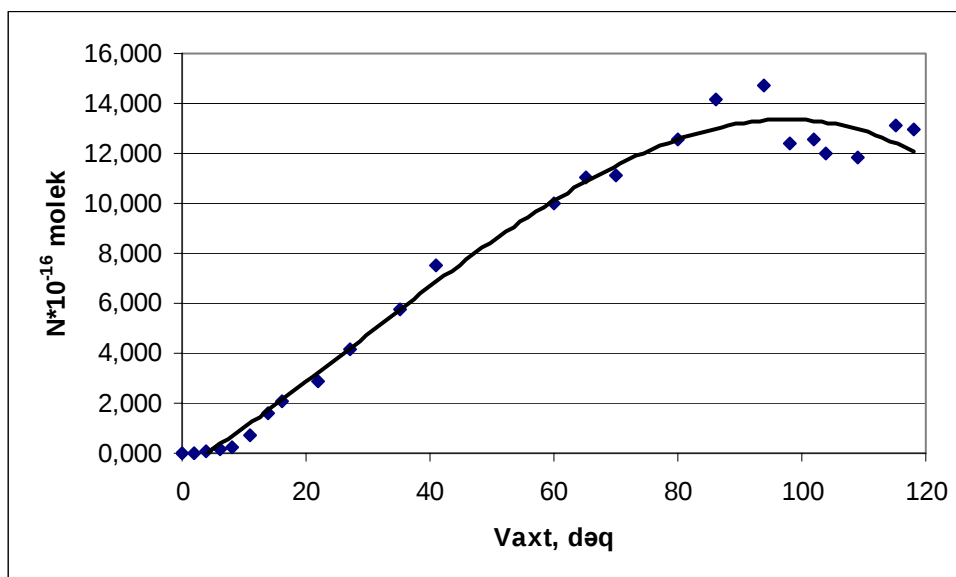
məhlulunun ümumi həcmi  $V=50$  ml götürülmüşdür. Bu həcm və dövretmə sürətinə görə hər 10 dəqiqədən bir fotoliz aparılan kvarts reaktordan analiz üçün nümunələr götürülür və həcmi yeniləşir [4,5].

Radioliz nəticəsində alınan hidrogenin qatılığı "Qazoxrom-3101" xromatoqrafında analiz edilmişdir. Cihazın hidrogenə görə həssaslığı  $K=6.0\cdot 10^{13}$  molekul/sm<sup>3</sup>-dir.

### NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Təmiz su molekulunu parçalamaq üçün Mark-5 termokimyəvi tsikillərdən istifadə etməklə ( $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ}$ ) məhlulunun fotolizindən hidrogenin yaranmasının kinetika  $\Delta\tau=0\div 2$  saat intervalında sistem

soyudularaq tədqiq edilmişdir (şəkil.1). Alınmış kinetik əyridən görünür ki, 1÷1.5 saat hidrogenin yaranması xətti olaraq artaraq artır 90 dəqiqə müddətindən sonra doyma halına gəlir.

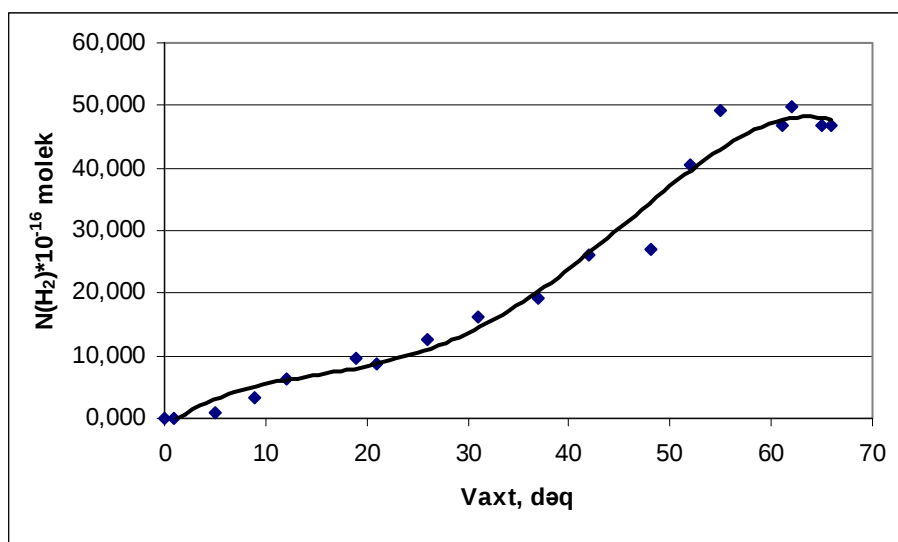


Şəkil.1. ( $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ}$ ) məhlulunun fotolizindən hidrogenin ( $\text{H}_2$ ) yaranmasının kinetik asılılığı (soyudularaq,  $\Delta T=24\div 70^\circ\text{C}$ ,  $\dot{I}=0.5\cdot 10^{15}$  kvant/san)

Şəkil 2-də ( $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ}$ ) sulu məhlulunun fotolizinə sistem soyudulmadan baxılmış və müəyyən olunmuşdur ki, hidrogenin qatılığı böyük olsa da sistemin stasionar hala gəlməsi daha tez baş verir, yəni  $\tau=55\div 60$  dəqiqə müddətində. Hər iki şəraitdə aparılan fotolizin nəticələrini

müqayisə etdikdə görürük ki, sistem soyudulmadıqda yaranan hidrogen molekullarının miqdarı stasionar halda daha çoxdur,  $N/N_{\text{soyutma}}=3.5-5$  (şəkil.1-2).

Uyğun olaraq sistem soyudulduqda temperatur  $70^\circ\text{C}$ -yə qədər qalxarsa, soyutma olmadıqda  $125-130^\circ\text{C}$ -yə qədər yüksəlir.

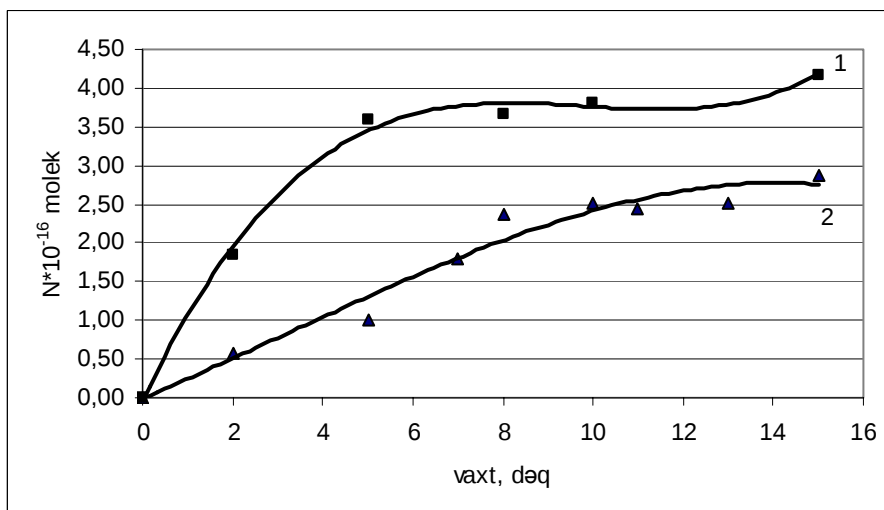


**Şəkil.2.** ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O + J_2 + HJ$ ) məhlulunun fotolizindən hidrogenin ( $H_2$ ) yaranmasının kinetik əyrisi (soyudulmadan,  $\Delta T = 24 \div 125^\circ C$ ,  $I = 0.5 \cdot 10^{15}$  kvant/san)

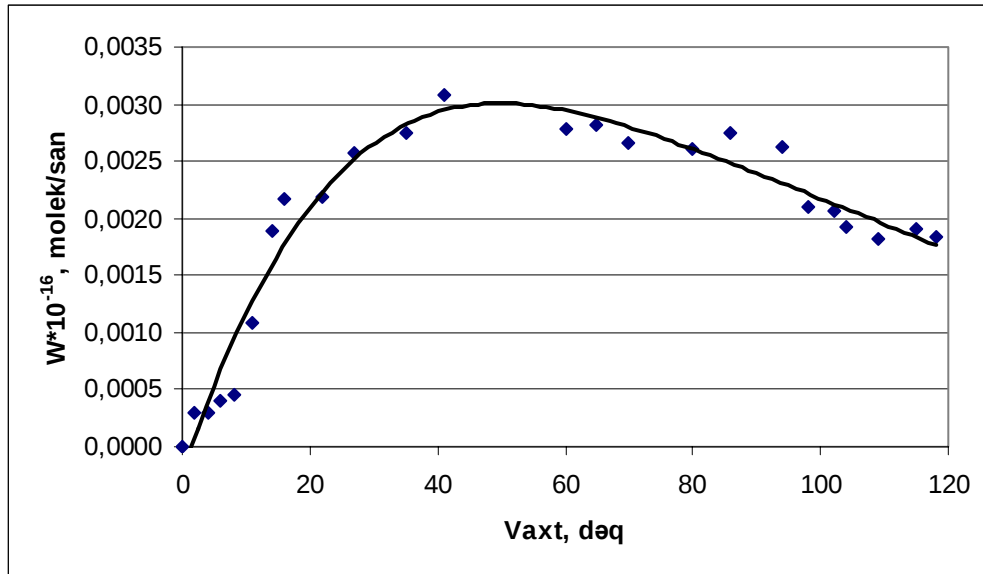
Şəkil 3-də ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O + J_2 + HJ$ ) məhlulunun fotolizindən müxtəlif kvant sellərində hidrogenin yaranmasının kinetik asılılığı göstərilir. Göründüyü kimi, reaktorun udma səthini 30% azaltdıqda hidrogenin çıxımı udulan kvantların sayından asılı olaraq 1.5-3.5 dəfə azalır (Şəkil.3).

Hidrogenin yaranma sürətinin ( $W_{H_2}$ ,

molekul/san) fotoliz vaxtından asılılığı (şəkil. 4) göstərir ki, dəmirsulfatın sulu məhlulunun fotokimyəvi çevrilməsi əsasən kinetik sahədə 40 dəqiqə müddətində baş verir ki, bu müddər ərzində hidrogenin ( $H_2$ ) yaranma sürəti,  $W = 0.003 \cdot 10^{16}$  molekul/san səviyyəsinə qədər yüksəlir və sonrakı müddətdə mütəmadi olaraq azalır.



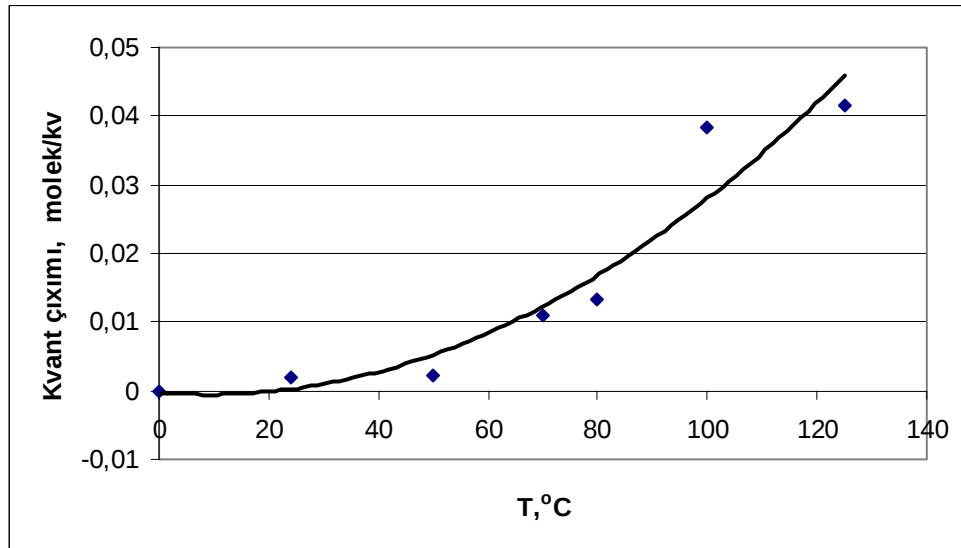
**Şəkil.3.** ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O + J_2 + HJ$ ) məhlulunun fotolizində müxtəlif kvant sellərində hidrogenin yaranmasının kinetik asılılığı:  
1-bütöv səthdə; 2 - 30 % hissəsi örtülmüş səthdə.



Şəkil.4.  $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ})$  məhlulunun fotolizindən hidrogenin yaranma sürətinin ( $W_{\text{H}_2}$ ) fotoliz vaxtından asılılığı

Hidrogen molekullarının yaranmasının temperatur asılılığı tədqiq edilmiş və müəyyənləşdirilmişdir ki, hidrogenin kvant çıxımı temperatur  $80^\circ\text{C}$ -dən başlayaraq

kəskin olaraq artır (şəkil.5). Yuxarı temperatur intervalında udulan kvant və onun enerjisindən asılı olaraq  $\varphi \geq 1$  olur.



Şəkil.5. Hidrogenin ( $\text{H}_2$ ) kvant çıxımının temperaturdan asılılığı.

Yaradan hidrogenin sürətinə görə orta aktivləşmə enerjisi Arrhenius tənliyinə  $W = W_0 e^{(E/RT)}$  əsasən hesablanmışdır.  $E_{\text{ak}} = 14.92 \text{ kC/mol}$

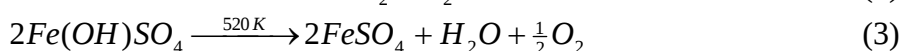
olmuşdur ki, bu da fotokimyəvi təsirlə bimolekulyar reaksiyaların aşağı temperaturlarda baş verməsinə səbəb olur.

## PROSESİN MEXANİZMİ

Kombinə olunmuş tsikllərlərdə günəş enerjisindən istifadə etməklə su molekulasını termokimyəvi parçalanması üçün müəyyən hesablamalar aparılıb [7]. Bu hesablamalar əsasında təklif olunan mexanizmləri termo-fotokimyəvi proseslərə tətbiq etdikdə (şəkil 1, 2, 3 və 5) yuxarıda sadalanan nəticələr alınmışdır.

Son dövrlər yeni nəsil nüvə reaktorların

istifadəsi zamanı yaranan yüksək temperatur və radiasiyadan effektiv istifadə edilməsi üçün bir çox inkişaf etmiş ölkələrdə, o cümlədən Yaponiyada, ABŞ və Almaniya da geniş tədqiqat işləri aparılır [1]. Günəşin görünən spektri sərhəddində fototermokimyəvi üsulla su molekullarını parçalamaqla hidrogen almaq üçün 3 mərhələli tsikllərdən ibarət aşağıda göstərilən mexanizm təklif edilir [7].

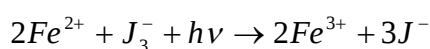


1- ci mərhələ - Karl-Fişer reaksiyasıdır [7];

2- ci mərhələ -  $\Delta\lambda=430\div740$  nm dalğa uzunluğun intervalında baş verən reaksiyadır (günəş enerjisinin 30%-ni təşkil edir);

3- cü mərhələ xarakterik reaksiyadır ki, aşağı temperatur intervalında gedir.

Birinci mərhələnin əsas xüsusiyyəti oksidləşmə-reduksiya reaksiyasıdır ki,  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  və  $\text{J}_3^- / \text{J}^-$  çevrilmələr aralıq mərhələdə baş verir və bu aşağıdakı reaksiya şəklində ifadə edilir:



Burada,  $\text{J}_3^-$  - ionu fotosensibilizator rolunu yerinə yetirir.

## NƏTİCƏ:

Hidrogen almaq üçün ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$ ) məhlulu qapalı dövrü sistemdə ( $m=0.08$  ml/san, Mark-5 kompleks tsikli)  $\lambda=365$  nm dalğa uzunluğunda  $\Delta\tau=0\div2$  saat intervalında kvarts reaktorda ( $V=50$  ml)

şüalandırılmışdır. Müəyyənləşdirilmişdir ki, hidrogenin kvant çıxımı temperaturdan asılı olaraq artır. Yəni,  $T\geq 100^\circ\text{C}$ -dən yuxarı temperaturlarda udulan kvant və onun enerjisindən asılı olaraq  $\varphi\geq 1$  olur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Ревина А.А. Актуальные проблемы химии высоких энергий. Материалы конференции МРХТУ им. Менделеева. 2009. С.77-78.  
//Ревина А.А. Актуальные проблемы химии высоких энергий. Материалы конференции МРХТУ им. Менделеева. 2009. С.77-78.
2. Тарасова Н.П., Нефедов О.М., Лунин В.В. Химия и проблемы

устойчивого развития и сохранения окружающей среды. //Успехи химии. 2010. **79**. С. 491.  
//Тарасова Н.П., Нефедов О.М., Лунин В.В. Химия и проблемы устойчивого развития и сохранения окружающей среды. //Успехи химии. 2010. **79**. С. 491.

3. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. «Основные направления фунда-

- ментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов» // Успехи химии. 78 (9) 2009. С. 867-888.  
//Третьяков О.Д., Гудилин Е.А. «Основние направлениуа фундамен- талніkh и ориентированніkh исследо- ваний в области наноматериалов». // Успехи химии. 78 (9) 2009. С. 867-888.
4. Mahmudov H.M., Kərimov V.K., Nəsirova X.Y. və b. Hidrogen yodun dəmirsulfat məhlulunda fotolizi. Respublika konfransı. Radiasiya Problemləri İnstitutu. AMEA-nın müxbir üzvü, əməkdar elm xadimi Adil Qəribovun 60 illik yubileyinə həsr olunur. Radiasiya və ətraf mühit. 1-2 iyun, 2010. Səh.14-15.  
//Mahmudov H.M., Karimov V.K., Nasirova X.Y. ve b. Hidrogen yodun demirsulfat mehlulunda fotolizi. Respublika konfransı. Radiasiya Problemleri İnstitutu. AMEA-nin mukhbir uzvu, emekdar elm khadimi Adil Qaribovun 60 illik yubileyine hesr olunur. Radiasiya ve etraf muhit. 1-2 iyun, 2010. S.14-15.
5. Mahmudov H.M., Kərimov V.K., Nəsirova X.Y. və b. Su məhlullarının fototermokimyəvi parçalamaqla hidrogenin alınması. Beynəlxalq konfrans. Radiasiya Problemləri İnstitutunun 40 illik yubileyinə həsr olunur. Nüvə Enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri. 2-4 noyabr 2009. Bakı. Azərbaycan. Səh.56-58.  
//Mahmudov H.M., Karimov V.K., Nasirova X.Y. ve b. Su mehlullarının fototermokimyavi parchalamagla hidrogenin alınması. Beynalkhalq konfrans. Radiasiya Problemleri İnstitutunun 40 illik yubileyine hesr olunur. Nuvə Enerjisinin dinc megsedlerle istifadesi perspektivleri. 2-4 noyabr 2009. Baki. Azerbaijan. S.56-58.
6. Пшежецкая С.Я. В кн.: Радиация физ.-хим. процессы в воздушной среде. М.: Атомиздат. 1978. С. 144.  
//Пшежецкая С.А. В кн.: Радиация физ.-хим. процессы в воздушной среде. М.: Атомиздат. 1978. С. 144.
7. Водород: свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник. Москва: «Химия». 1989. С.417.  
//Водород: свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник. Москва: «Химия». 1989. С.417.

#### **ФОТОЛИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ}$ ) В КОМБИНИРОВАННОМ ЦИКЛЕ МАРК-5**

**О.М.Махмудов, В.К.Керимов, Х.Я.Насирова, С.А.Гасанова, С.А.Гусейнова**

Собрана минифотохимическая установка, способная работать в лабораторных условиях в проточной системе цикла Марк-5. На установке были исследованы кинетические и температурные зависимости получения молекулярного водорода в процессе фотолиза водного раствора ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ}$ ). Установлено, что квантовый выход молекулярного водорода увеличивается с ростом температуры и составляет  $\varphi \geq 1$  при  $T \geq 100^\circ \text{C}$ .

**Ключевые слова:** фотолиз, молекулярный водород, квантовый выход, цикл Марк-5.

**PHOTOLYSIS OF AQUEOUS SOLUTION ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ}$ )  
IN COMBINED CYCLE MARK-5**

***H.M.Mahmudov, V.K.Kerimov, X.Y.Nasirova, S.A.Hasanova, S.A.Huseynova***

*Mini photo-chemical device has been assembled to operate in vitro within the continuous-flow system of Mark-5 cycle. Kinetic and temperature dependencies of molecular hydrogen production in the course of ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$ ) photolysis have been tested on the device. It revealed that the quantum yield of hydrogen increases with growth of temperature to make up  $\varphi \geq 1$  at  $T \geq 100^\circ\text{C}$ .*

**Keywords:** *photolysis, hydrogen, quantum yield, Mark-5 cycle.*

*Redaksiyaya daxil olub 11.05.2014.*