

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK M.NAĞİYEV adına KATALİZ VƏ QEYRİ-ÜZVİ
KİMYA İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

AFƏRİDƏ MƏZAHİR QIZI QASIMOVA

**ACİNOHUR TİTANMAQNƏTİT KONSENTRATLARININ
TƏBİİ QAZLA REDUKSİYASI İLƏ DƏMİR TOZUNUN VƏ
TİTAN DİOKSİDİN ALINMASI**

2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKI– 2017

Dissertasiya işi AMEA akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

Kimya elmləri doktoru, professor

A.N. Məmmədov

Kimya elmləri namizədi, dosent

Z.İ. Əlizadə

Rəsmi opponentlər:

Kimya elmləri doktoru, professor

İ.B. Bəxtiyarlı

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent

M.R. Allazov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
(Kimya və qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi « ____ » _____ 2017-ci il tarixdə saat ____ AMEA akad. M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəaliyyət göstərən D.01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143 Bakı şəhəri, H. Cavid pr. 113.

E-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya ilə AMEA-nın akad. M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « ____ » _____ 2017-ci il tarixdə göndərilmişdir.

Dissertasiya şurasının elmi katibi,
k.ü.f.d., b.e.i.

S.Ə. Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Titanmaqnetit qum səpintiləri və qum daşlarından ibarət mineral xammalın zənginləşdirilməsi ilə alınan konsentratların kompleks emalı ilə sənayenin tələb etdiyi təmizlikdə və fiziki-kimyəvi xassələrə malik metallar və digər maddələr alınır. Titanmaqnetitlərdən dəmir, titan dioksid, titan, vanadium və digər qiymətli məhsulların alınmasının səmərəli və kompleks üsullarının işlənilməsi qeyri-üzvi kimyanın və kimya texnologiyasının vacib problemlərindəndir. ABŞ, Kanada, Braziliya, Yaponiya, Çin, Almaniya, Fransa, Rusiya, Cənubi Afrika və digər ölkələrdə sistemətlək olaraq titanmaqnetitlərin emalı texnologiyasına dair elmi-tədqiqat işləri aparılır. Son 40 ildə institutumuzun «Dəmir və titan tərkibli filiz xammalının emalı» laboratoriyasında mərhum Zaur Əlizadə və onun əməkdaşları tərəfindən, o cümlədən hal hazırda Rusiya EA A.A. Baykov adına Metallurqiya İnstitutunun laboratoriya müdiri vəzifəsində işləyən H.B.Sadıxov tərəfindən maqnetit və titanmaqnetit konsentratlarının təbii qazla bilavasitə reduksiyası üsulları əsasında ovuntu metallurqiyası üçün dəmir ovuntusu, titan və vanadium birləşmələrinin alınması üçün Acınohur qum daşlarına oxşayan Xəzərin cənub-qərb sahil (Lənkəran, Astarə) və şelf titanmaqnetit səpintilərinin kompleks emalı prosesləri işlənilib hazırlanmışdır. Azərbaycanın Acınohur titanmaqnetitli qum daşları yatağı aşkar edildikdən sonra 2005-ci ildən laboratoriyada bu filizlərin emalı texnologiyasının işlənilməsinə başlanılmışdır. Ancaq titanmaqnetit konsentratlarının qranullarının formalaşdırılması, təbii qaz ilə reduksiya reaksiyaların mexanizmi, bioaktiv komponentlərdən istifadə edərək titan dioksidin anataz modifikasiyasının sintezi üsulları kifayət qədər tədqiq edilməmişdir.. Dissertasiya işi “Mineral xammalın kompleks emalı” şöbəsinin “Dəmir və titan tərkibli filiz xammalının emalı” laboratoriyasında elmi-tədqiqat planı İŞ:1.2 «Acınohur qum daşlarından alınan titanmaqnetit konsentratının kompleks istifadəsi üçün, dəmir ovuntusu ilə yanaşı titan konsentratının və süni rutilin alınması» mövzusu ilə əlaqədar olaraq yerinə yetirilmiş ilk elmi tədqiqat işidir.

İşin məqsədi Acınohur titanmaqnetit konsentratının təbii qazla reduksiyası ilə dəmir tozunun, titan dioksidin rutil və anatazın nisbətən aşağı temperaturlarda alınmasının optimal şəraitinin müəyyən edilməsi və modelləşdirilməsidir. Bu məqsədə çatmaq üçün qarşıya aşağıdakı məsələlər qoyulmuş və həll edilmişdir:

- Acinohur qum daşlarının zənginləşdirilməsi ilə titanmaqnetit konsentratlarının alınması şəraitinin müyyən edilməsi;
- dəmir və titanın qatılma sahələrinin aşkarlanması və konsentratların emalı üçün səmərəli texnoloji sxemlərin hazırlanması;
- təbii qazla reduksiya üçün Acinohur titanomagnetit konsentratlarının baraban tipli dənəvərləşdiricidə soda flüs əlavələri və su ilə dənəvərləşməsi şəraitlərinin öyrənilməsi və modelləşdirilməsi;
- titanomagnetit konsentratı qranullarının təbii qazla reduksiyası ilə demir tozu alınması reaksiyalarının optimal temperatur intervalını müəyyən etmək üçün Gibbs sərbəst enerjisinin temperatur asılılığının hesablanması və approksimasiyası;
- flüslənmiş titanmaqnetit konsentratlarının təbii qazla reduksiyası reaksiyalarının kimyasının və kinetikasının öyrənilməsi;
- titan fraksiyasından titan dioksidin rutil və anataz fraksiyalarının, natrium titanatın alınma şəraitinin müəyyən edilməsi.

Tədqiqat obyektləri Acinohur qum daşlarından alınan titanmaqnetit konsentratlarıdır (əsas komponentləri Fe_{um} – 54% , TiO_2 – 7%, soda flüs əlavəsi 25%). Təcrübələrin aparılmasında fiziki-kimyəvi analizin həm klassik, həm də müasir metodlarından istifadə olunmuşdur. Eksperimental nəticələrin işlənməsi və modelləşdirilməsi müasir kompüter proqramı OriginLab2015 və OriginLab2017 ilə həyata keçirilmişdir.

Elmi yeniliklər.

- Toz materiallarının baraban aparatında qranullaşmasının fiziki-kimyəvi və mexaniki nəzəriyyəsidən istifadə edərək optimal tərkibə, ölçüyə, bərkliyə və məsaməliyə malik titanmaqnetit konsentratının 25% soda ilə flüslənmiş qranullarının alınma şəraiti müəyyənləşdirilmiş və 3D modelləşməsi işlənmişdir;
- titanmaqnetit bərk məhlullarının $(Fe_3O_4)_{1-x}(TiO_2)_x$ metanla (akseptor) və induktor rolunu oynayan konversiya məhsulları hidrogen və karbon monooksidlə reaksiyalarının qoşulmuş olduğu müəyyən edilmişdir: $I=n(CH_4)/n(H_2+CO) \geq 5$.
- $xTiO_2 \cdot yH_2O$ politatanatların bioaktiv xitozan modifikatorundan istifadə etməklə közərdilməsi ilə rutil və anataz modifikasiyalarının istiqamətli sintezi reallaşdırılmışdır.

Müdafiəyə təqdim olunan əsas müddəalar.

- Acınohur titanmaqnetit konsentratlarından α -Fe (98.5%) markalı dəmir tozu, texniki titan dioksidin (99%TiO₂) anataz və rutil modifikasiyalarının alınması proseslərinin texnoloji sxemləri;
- toz materiallarının baraban aparatında qranullaşmasının fiziki-kimyəvi və mexaniki nəzəriyyəindən istifadə edərək optimal tərkibə, ölçüyə, bərkliyə, və məsaməliyə malik titanmaqnetit konsentratının flüsləmiş qranullarının alınma şəraitinin 3D modelləşməsi;
- flüsləmiş qranulların təbii qazla bilavasitə reduksiyası prosesinin optimal temperatur və kinetik parametrləri;
- $x\text{TiO}_2.y\text{H}_2\text{O}$ politatanatların bioaktiv xitozan modifikatorundan istifadə etməklə közərdilməsi ilə rutil və anataz modifikasiyalarının alınma şəraiti.

İşin praktiki əhəmiyyəti.

Titanmaqnetit qumdaşları konsentratlarının təbii qazla-metanla reduksiya ilə dəmir tozu və titandioksidin alınması proseslərinin işlənmiş texnoloji sxemləri Azərbaycanın Acınohur, Şəmkir, Xəzərin cənub-qərb sahil (Lənkəran, Astara) və şelf dəmir və titan tərkibli filiz xammalının tullantısız kompleks emalı ilə dəmir, titan dioksid, titan, vanadium və digər qiymətli məhsulların alınması üçün istifadə oluna bilər.

İşin aprobeasiyası. Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı konfransların materiallarında çap olunmuş və müzakirə olunmuşdur: D.İ. Mendeleev adına Rusiya Kimya cəmiyyətinin 2009,2012,2013,2014-cü illərdə keçirdiyi I, IV, V, VI konfranslar(Moskva); Üzvi maddələrin ekstraksiyasına aid IV Beynəlxalq konfrans,Voronej,2010; “XXI əsr elminin aktual problemləri” V Beynəlxalq elmi texniki konfrans, 15 dekabr 2015, Moskva; XV Intern. Conf. on Integranular and Interphase Boundaries in Materials (iib-2016) «MIS&S» May 23-27, 2016, Moscow, Russia; AMEA M.Nağıyev adına İKQK İnstitutunun 80 illiyinə həsr olunmuş konfrans,2016,Bakı; Müasir kimyanın və biologiyanın aktual problemlərinə həsr olunmuş Beynəlxalq konfrans, 2016, Gəncə; IX Ümumrusiya “Keramika və kompozisiya materialları” mövzusunda konfrans,22-26 may 2016, Sıktıqvar; Kimyəvi termodinamika üzrə XXI Beynəlxalq konfrans, Rusiya, Novosibirsk, 26-30 iyun 2017; İntelektual texnologiya və energetikaya üzrə I Beynəlxalq konfrans, Rusiya, Yekaterinburq, 18-22 sentyabr.

Nəşr olunmuş əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 22 iş, o cümlədən 10 jurnal məqaləsi, 11 konfrans materialı (məqalə və tezis) çap olunmuş və 1 patent alınmışdır.

İşin həcmi. Dissertasiya giriş, 4 fəsil, 30 cədvəl, 44 şəkil, nəticələr, 203 adda istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarət olub 165 səhifə həcmə malikdir.

İŞİN MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya mövzusunun aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır.

Dissertasiyanın **birinci fəsil** titanomaqnetitlərin kimyəvi və faza tərkibinin tədqiqi, müxtəlif yataqların titanomagnetit filizlərinin emal üsullarına aid ədəbiyyat məlumatlarının təhlilinə həsr olunmuşdur. Titanomagnetit filizlərinin zənginləşdirilməsi zamanı əldə edilmiş titanomagnetit konsentratlarının emalının texnoloji prosesləri müxtəlif üsullarla həyata keçirilir: elektrik sobası, dəmirin birbaşa reduksiyası və hidrometallurgiya üsulu. İlk iki üsul pirometallurgiyaya aiddir. Xammalın birbaşa elektrik əritmə üsulu komponentlərin filizdən kompleks və tam şəkildə çıxarılmasına imkan verir. Bu üsulla, prinsipcə, hər hansı bir titanomaqnetit filizi və ilk növbədə yüksək titanlı filizlər emal oluna bilər. Bununla yanaşı, birbaşa elektrik əritmə üsulu çox bahalı və enerji həcmlidir. Beçer və Benelit prosesləri ilə titan filizlərinin zənginləşdirilməsi üsullarının, titan fraksiyasının sulfat turşusu, xlor işlənmə üsullarının, birbaşa hələtmə və reduksiya üsullarının müqayisəli təhlili verilmişdir. Sulfat prosesi dövrü xarakter daşıyır və məhsuldarlığı yüksək deyildir, ətraf mühitə böyük miqdarda çirkləndiricilər atıldığına görə ekoloji tələbləri ödəmir. Xlorlama prosesi 1000°C temperaturda aparılır. Bu şəraitdə, metal xloridlərinin bir hissəsi qaz fazasına keçir, maqnezium və kalsium xloridləri isə maye fazada qalaraq xlorlaşma prosesinin qarşısını alırlar.

Acinohur titanomagnetit konsentratlarının emal edilməsi üçün təbii qazla reduksiya üsulu seçilmişdir. Bu üsuldən istifadə edildikdə reduksiya məhsulları maqnit sepeyasiyası ilə ayrılır, sonra isə mərhələlərlə optimal qatılıqlı xlorid turşusu və natrium qələvisi məhlullarından istifadə etməklə dəmir, titan dioksid və digər maddələr bir-birindən ayrılır.

İkinci fəsil Acinohur qum daşlarının emalı ilə titanmaqnetit konsentratlarının alınmasına, onların flüsləşmiş tozlarının qranullaşmasına həsr olunmuşdur. Yeni aşkar edilmiş Acinohur titanmaqnetitli qum daşlarının kompleks istifadəsi perspektivlərini araşdırmaq üçün bərkliyi, tərkib və xüsusiyyətləri, zənginləşdirilməsi və titanmaqnetit konsentratının

alınması prosesləri öyrənilmişdir. İlk, zənginləşdirilməmiş qum daşlarının kimyəvi və spektral analizləri aparılmış, tərkibində 13-15% Fe, 3-3,5% TiO₂, 0,5% V, rentgenfaza analizi isə titanmaqnetitdən başqa, ilmenit və rutil aşkar edilmişdir. Qum daşları xırdalanmış, müxtəlif ölçülərdə olan fraksiyaları su ilə şlamsızlaşdırmadan sonra maqnit sahəsinin gərginliyini mərhələli dəyişdirmə şəraitində əsas (7800 erstətdə) və təmizləyici (500 erstətdə) yaş maqnit separasiyası aparılmış, titanmaqnetit konsentratı alınmışdır. Alınan konsentratın tərkibində qiymətli komponentlər – Fe_{üm} – 45-54%, TiO₂ – 5-7%, V – 0,7-1% və Mn – 0,8%-ə qədər yüksəlib. 0,6mm ölçülərində - sərt, lakin asanca xırdalanan, 0,07 mm ölçülərində - narın, lakin çətin xırdalanan və 0,1mm ölçülərində asan xırdalanan fraksiyalardan alınan titanmaqnetit konsentratları natrium karbonat flüs əlavələri ilə baraban tipli dənəvərləşdiricidə su ilə dənəvərləşdirilməsi, hazırlanan dənəvərlərin ölçüləri və bərkliyi öyrənilmişdir. Reduksiya prosesi üçün alınan dənəvərlərin bərkliyinə görə 0,07 mm ölçülərində hazırlanmış narın, lakin xırdalanmağa çox enerji tələb edən qum daşlarının fraksiyalarını daha az enerji tələb edən 0,1mm ölçülərinə qədər xırdalanmış fraksiyalar ilə əvəz etmək olar.

Titanmaqnetit konsentratının 100 sm uzunluqlu və 15 sm baraban tipli dənəvərləşdiricidə 25% susuz soda əlavəsi ilə, su ilə dənəvərləşməsi öyrənilmiş və flüsləşmiş qranullar alınmışdır. Soda əlavələri ilə 0,1 mm ölçüdə olan konsentrat hissəciklərindən hazırlanmış 5-7 mm-lik flüsləşmiş dənəvərlərin bərkliyinin öyrənilməsi, onların alınan bərkliyinin təbii qazla boru tipli sobanın süzgəc layında reduksiya etmək və dəmir ovuntusu almaq üçün kifayət olmasını göstərmişdir. Birləşdirici maddə olaraq sudan istifadə edilmişdir- su toz konsentratın parçacıklarını şarvari hissəciklər halına çəkərək qranulların sonrakı təbəqələşməsini təmin edir. Su ilə pulverizasiya kiçik hissəciklərin aqlomerasiyasını və onların hərəkətli təbəqə səthində yaylaşmasını təmin edir. Baraban aparatında qranulların formalaşdırılması prosesinin (laylaşma və sıxılma) modelləşdirilməsi üçün Qüdrət Kəlbəliyevin qranullaşmanın mexaniki nəzəriyyəsi tənliliklərindən, o cümlədən aşağıdakı tənlildən istifadə olunmuşdur:

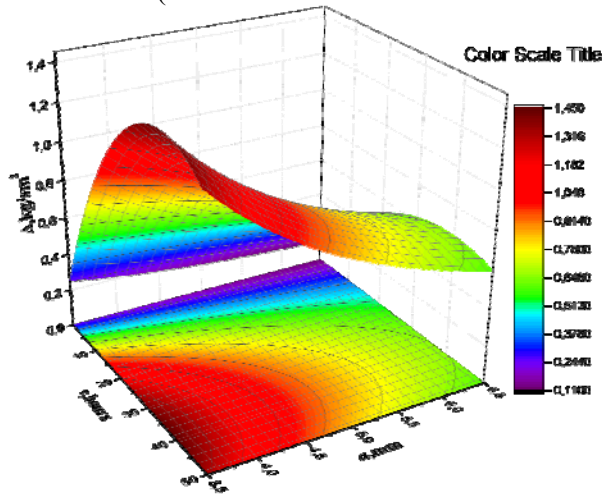
$$a(t) = (a_0^2 + \gamma t)^{1/2} + a_0 \exp(-b_0 t) \sin\left(\frac{vt}{2}\right) \quad (1)$$

Burada $\gamma = 2R\omega\lambda / \pi$ ($\gamma=2\div 2.5$; a -qranulun cari ölçüsü; a_0 - titanmaqnetit tozunun başlanğıc halı üçün diametri); b_0 - toz maddənin hissəciklərinin sıxlığı ilə bağlı parametrlər; t -qranul əmələgəlmə müddəti; R -

baraban qurğusunun radiusu; λ -layın qalınlığı; ω - baraban qurğusunun fırlanma tezliyi; ν -dinamik özlülüklə bağlı parametrdır.

Müəyyən edildi ki, qranul formalaşması prosesi dalğa təbiətinə malikdir və bu laylaşma və böyümə proseslərinin növbələşməsi və onların sıxılma nəticəsində ölçünün azalması ilə müəyyənləşdirilir. Soda ilə flüsləşdirilmiş optimal nəmliyə malik qranulların strukturunun sabitləşdirilməsinin əsas amil onların xarici təsirlərə qarşı dağılma və deformasiyaya müqavimətidir. Soda əlavələri ilə 0,1 mm ölçüdə olan konsentrat hissəciklərindən hazırlanmış 5-7 mm-lik flüsləşmiş dənəvərlərin bərkliyinin öyrənilməsi, onların bərkliyinin təbii qazla boru tipli sobanın süzgəc layında reduksiya etmək və dəmir ovuntusu almaq üçün kifayət olmasını göstərdi. Təcrübi nəticələr əsasında qranulların bərkliyinin ($\Delta, \text{kg}/\text{sm}^2$) qranullaşma müddətindən (τ, saat) və qranulların (a, mm) diametrindən aşağıdakı asılılığı müəyyən edilmişdir:

$$\Delta = (1.2685582 + 0.3212027\tau - 42.161627 \cdot 10^{-4}\tau^2)a^{-1.3} \quad (2)$$



Şəkil.1. Qranulların bərkliyinin ($\Delta, \text{kg}/\text{sm}^2$) qranullaşma müddətindən (τ, saat) və qranulların (a, mm) diametrindən asılılığının 3D modeli.

Müəyyən edildi ki, optimal bərkliyə, məsaməliliyə və ölçüyə (5-6 mm) malik qranulların stabilləşməsi 30 saat müddətinə başa çatır..

Üçüncü fəsil Acınohur qum daşlarının emalından alınan titanmaqnetit konsentratlarının təbii qazla reduksiya ilə dəmir ovuntusunun alınma prosesinin optimal şəraitinin müəyyənləşdirilməsinə həsr

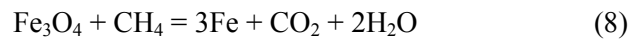
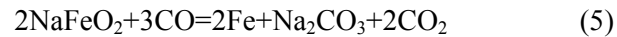
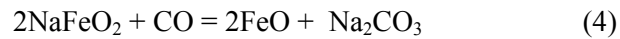
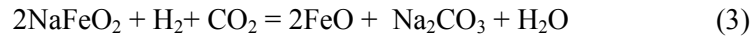
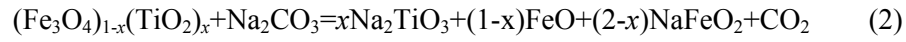
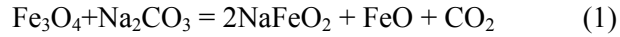
olunmuşdur. Kimyəvi reaksiyalarının termodinamiki, kinetik və texnoloji xüsusiyyətləri təqdim olunur. Metan ilə titanmagnetit konsentratının qranullarının reduksiyası reaksiyalarının optimal temperatur intervalını müəyyən etmək üçün bu reaksiyaların Gibbs enerjisinin temperatur asılılığı hesablanmışdır. Reaksiyaların termodinamiki funksiyalarının approksimasiyası üçün $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ bərk məhlullarının qeyri-molekulyar təbiətliyi nəzərə almaqla modifikasiya olunmuş Ulrix tənliyindən istifadə olunmuşdur:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta c_{p,298}^0 T \left[\ln(T/298) + (298/T) \right] - \quad (3)$$

$$-RT \left[x \ln f(x) + (1-x) \ln f(1-x) \right] + RT \ln K_{p,T}$$

Burada ΔG , ΔH və ΔS –kimyəvi reaksiyaların standart əmələ gəlmə Gibbs enerjisi, entalpiya və entropiyasıdır; C_p -izobar istilik tutumu, x – TiO_2 -in bərk məhlulda mol payıdır; $f(x)$ – funksiyası $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ bərk məhlullarının konfigurasiya entropiyasıdır.

Titanomagnetit konsentratının təbii qazla reduksiyası zamanı əsasən aşağıdakı reaksiyalar baş verir (şəkil 2):



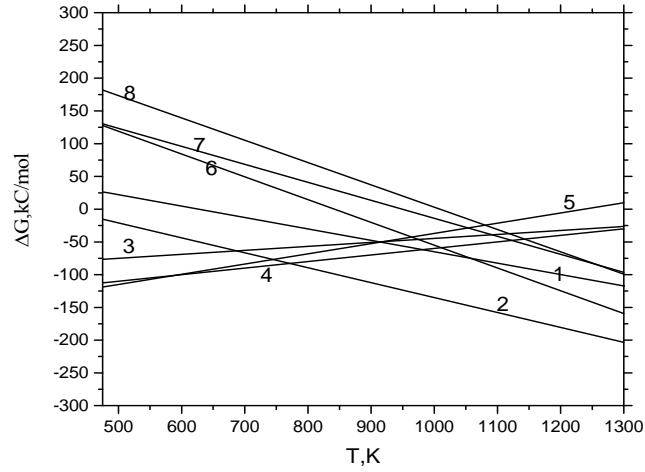
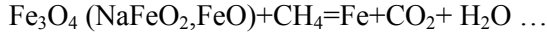


Рис. 2. (1-8) reaksiyalarının Gibbs enerjisinin temperatur asılılığı.

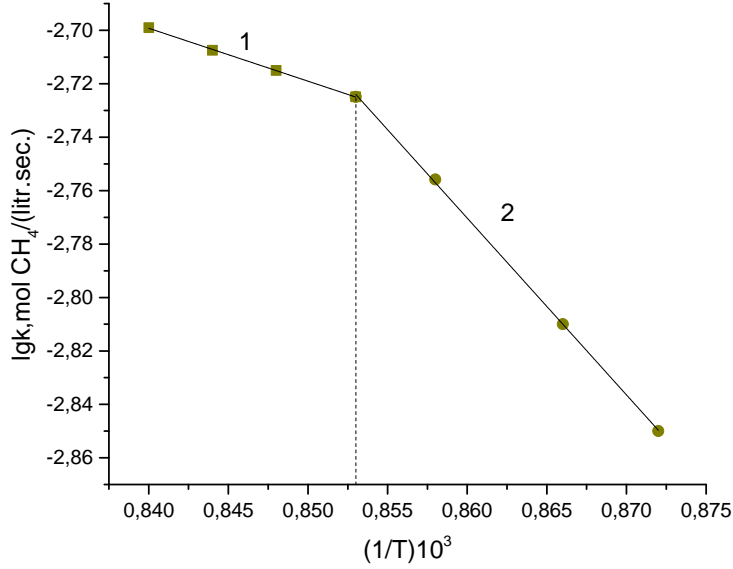
Maqnetit 500–550⁰C intervalında soda ilə reaksiyaya girərək (şəkil 2, reaksiya 1) natrium ferrit (III) əmələ gətirir. (2) reaksiyasında alınan natrium titanat qeyri-maqnit fazasına keçir. Metanla reduksiya reaksiyaları (6-8) aşağı temperaturlarda zəif gedir. (6-8) reaksiyalarının tarazlığı yalnız 850⁰C ($\Delta G < 0$) –dən sonra sağa yönəlir. Eyni zamanda, natrium ferrit (III)-in hidrogen və karbon monoksid ilə reduksiya reaksiyalarının (3-5) Gibbs sərbəst enerjisinin mənfi qiymətləri nisbətən aşağı temperaturlarda müşahidə olunur. Ancaq metan çox ucuz olduğuna görə onun yerinə hidrogen və karbon monoksiddən istifadə edilməsi məqsədə uyğun deyildir. Dissertasiya işində aşkar olundu ki, təbii qazda həcmcə 15% hidrogen və monooksid qarışığı olduqda FeO, Fe₃O₄, və NaFeO₂ –in dəmirə reduksiyası reaksiyaları yüksək çıxımla gedir. Bu amil maqnetitin metan, hidrogen və karbon monoksid ilə reduksiya reaksiyalarının qoşulmuş (konjuge) olunmuş olduğunu göstərir:



Qoşulmuş reaksiyalar haqqında müasir təsəvvürlərə görə bu reaksiyalarda CO və H₂ *induktor*, CH₄ *akseptor*, ümumi komponentlər Fe₃O₄ (NaFeO₂, FeO) fazaları *aktor* maddələrdir. İlk iki reaksiya aktor maddələrindəki dəmir kationlarını dəmirə qədər reduksiya reaksiyalarını aktiv hala keçirir. İnduksiya faktoru $I = n(\text{CH}_4) / n(\text{H}_2 + \text{CO}) \geq 5$.

Termodinamiki kinetik analiz nəticəsində dəmirin maqnetit və titanmaqnetit fazasında reduksiya reaksiyasının optimal temperatur intervalı $T=870\div 925^{\circ}\text{C}$ –dir.

Titanomagnetit konsentratlarının reduksiyası reaksiyalarının kinetik parametrləri metan sərfinə görə müəyyən edilir (mol / litr.san). Ədəbiyyat materialları göstərir ki, dəmir filizlərinin reduksiya reaksiyalarının kinetik tənlikləri reduksiyaedici qazın sərfinə əsaslanır və bizim hesablamalara görə baxılan reaksiyalar bir tərtiblidir.

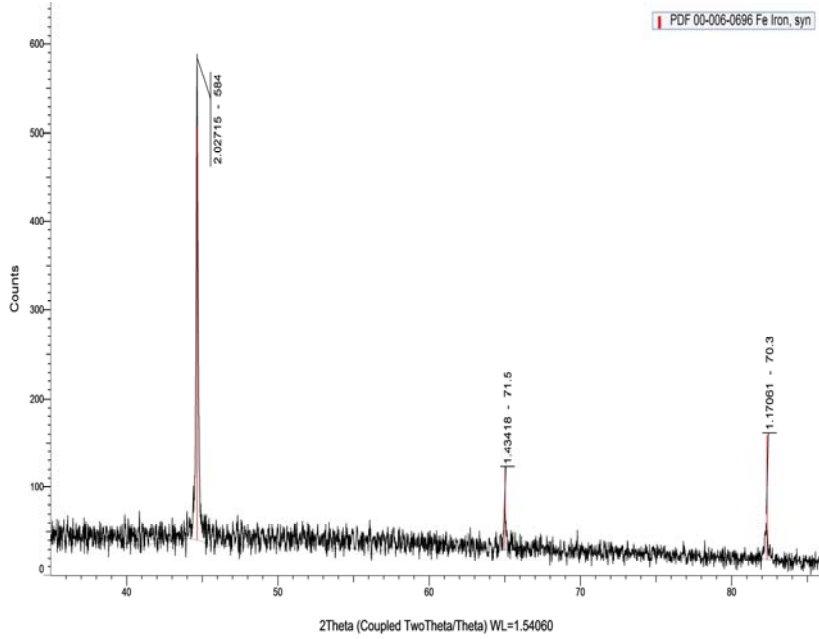


Şəkil 3. Titanomagnetitin metanla 870-925°C aralığında gedən reduksiya reaksiyalarının kinetik ayrılıqlarının temperatur intervalları:

(1) $\lg k = -1.03552 - 1.98059 (1/T)$ (diffüziya bölgəsi) ($900-925^{\circ}\text{C}$), $E_{a,\text{diff}} = 37.8 \text{ kJ/mol}$

(2) $\lg k = 2.91935 - 6.61586 (1/T)$ (kinetik bölgə) ($870-900^{\circ}\text{C}$): $E_{a,\text{diff.kinet}} = 126.8 \text{ kJ/mol}$

Reduksiya reaksiyalarının sürət sabitlərinin loqarifm qiymətlətinin temperaturun əks qiymətlərindən asılılığı (şəkil 3.), müxtəlif əyilmə bucaqlarına malik düz xəttlər təşkil edir. Bu göstərir ki, titanomagnetit konsentratlarının reduksiyası reaksiyaları Arrhenius qanuna tabedir.

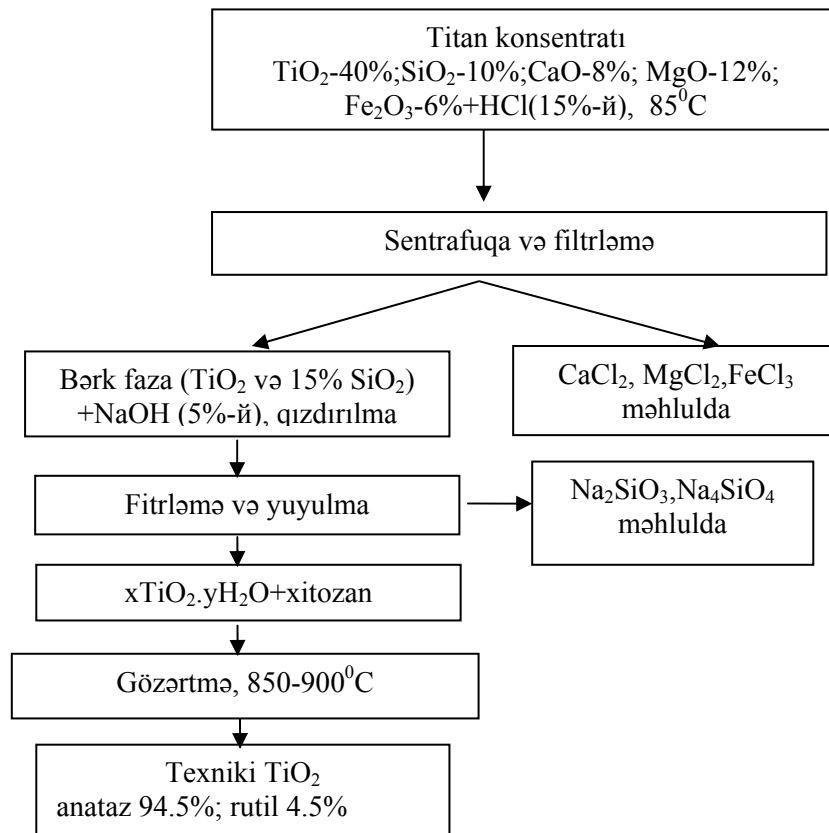


Şəkil 5. Titanmaqnetit superkonsentratından alınan dəmir tozunun (α -Fe – 98.5%) difraktoqramması

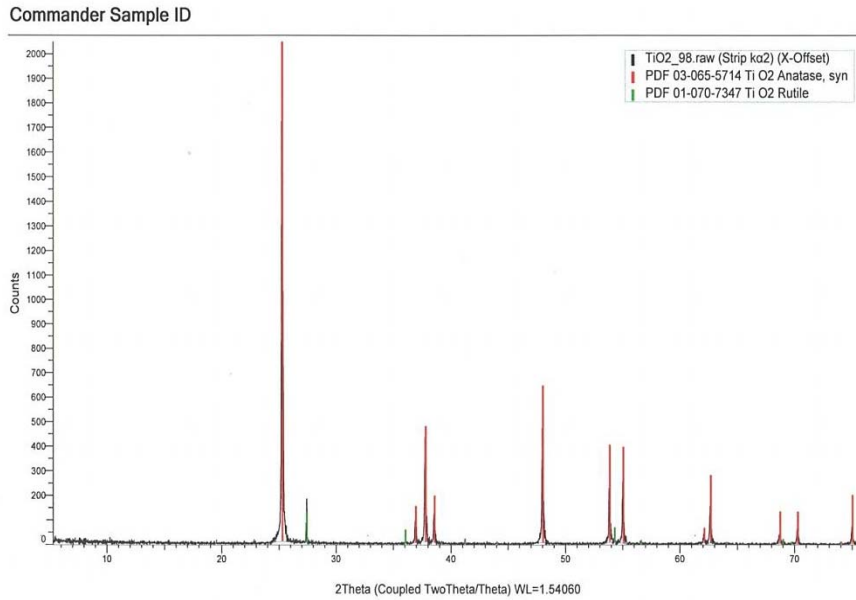
Dördüncü fəsil TiO_2 -in rutil və anataz modifikasiyalarının alınmasına həsr olunub. Reduksiya məhsulları yaş maqnit separasiya üsulu ilə iki fraksiyaya ayrılmışdır: maqnit və qeyri-maqnit (sxem 1). Yuyulması və qurudulmadan sonra maqnit fraksiyasından sonra təbii legirlənmiş dəmir toz əldə edilmişdir (şəkil 5). Qeyri-maqnit fraksiyası su ilə işlənmiş, qurudulmuş və ondan titan fraksiyası ayrılmışdır (sxem 1). Titan fraksiyası ardıcıl olaraq xlorid turşusu və qələvi məhlulu ilə işlənmiş və ondan texniki titan dioksid alınmışdır (sxem 2).

$x\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ politanatların tozu təmiz xitozan tozu 20:1 nisbətində qarışdırılmış və 850-900°C intervalında qızdırıldıqdan sonra 94.5 % anataz və 4.5% rutildən ibarət (şəkil 6) qarışıq halında texniki titan dioksid alınmışdır. Xitozandan istifadə edilmədikdə titan dioksid tamamilə rutil fraksiyasından ibarət olur. Bu onunla izah edilir ki, xitozandan istifadə

edildikdə bioaktiv xitozanın polisaxarid fraqmentlərinin təsiri ilə anataz səthlərinin laylı quruluşlu funksiyalaşması baş verir.



Sxem 2. Titan konsentratından texniki titan dioksidin alınmasının sxemi



Şəkil 6. Polititanat turşusunun xitozandan istifadə edilməklə közərdilməsindən alınan texniki titan dioksidin (94.5 % anataz и 4.5 % rutil) difraktoqramması.

NƏTİCƏLƏR

1. Azərbaycanın Acınohur nitanmaqnetit qum daşları yataqlarının kimyəvi və mineraloji tərkibləri, yaş-mağnit zənginləşdirilməsinin şəraitləri öyrənilmiş və tərkibində – $Fe_{üm}$ – 54% , TiO_2 - 7% , V- 1% və Mn–0,8% olan titan maqnetit konsentratları alınmış–ovuntu metallurjiyası üçün tələb olunan dəmir ovuntusu, titan və digər qiymətli məhsulların alınması üçün yeni perspektivli kompleks xammal mənbəyi aşkar edilmişdir.
2. Toz materiallarının baraban aparatında qranullaşmasının fiziki-kimyəvi və mexaniki nəzəriyyəsinə istifadə edərək optimal tərkibə, ölçüyə, bərkliyə, və məsaməliyə malik titanmaqnetit konsentratının 25% Na_2CO_3 flüsləmiş qranullarının alınma şəraiti müəyyən edilmişdir.

3. Təcrübi nəticələr əsasında qranulların bərkliyinin ($\Delta, \text{kg}/\text{sm}^2$) qranullaşma müddətindən (τ, saat) və qranulların (a, mm) diametrindən aşağıdakı asılılığı müəyyən edilmişdir:

$$\Delta = (1.2685582 + 0.3212027\tau - 42.161627 \cdot 10^{-4} \tau^2) a^{-1.3}$$

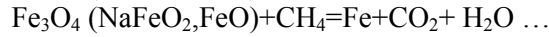
Titanmaqnetit konsentrasiının soda ilə flüsləşmiş qranullarının alınma şəraitinin çoxparametrlı analitik 3D modeli işlənmiş və vizuallaşdırılmışdır.

4. Metan ilə titanomagnetit konsentrasiının qranullarının reduksiya reaksiyalarının optimal temperatur intervalını müəyyən etmək üçün bu reaksiyaların Gibbs enerjisinin temperatur asılılığı $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ bərk mihlullarının qeyri-molekulyar təbiətini nəzərə almaqla modifikasiya olunmuş Ulrix tənliyindən istifadə olunmuşdur:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta C_{p,298}^0 T [\ln(T/298) + (298/T)] - \\ - RT [x \ln f(x) + (1-x) \ln f(1-x)] + RT \ln K_{p,T}$$

Müəyyən edilmişdir ki, reduksiya reaksiyaları termodinamiki hesablamalarla müəyyən edilmiş $T=870-925^\circ\text{C}$ temperatur intervalında o zaman gedir ki, təbii qaza həcmcə 15%-ə qədər hidrogen və karbon monooksid əlavə olunsun.

5. Maqnetitin reduksiya reaksiyaları qoşulmuş (konyuqə olunmuş) reaksiyalardır :



Qoşulmuş reaksiyalar haqqında müasir təsəvvürlərə görə bu reaksiyalarda CO və H₂ induktor, CH₄ akseptor, ümumi komponentlər Fe₃O₄ (NaFeO₂, FeO) fazaları aktor maddələrdir. İlk iki reaksiya aktor maddələrindəki dəmir kationlarını dəmirə qədər reduksiya reaksiyalarını aktiv hala keçirir. İnduksiya faktoru $I = n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2 + \text{CO}) \geq 5$.

6. Reduksiya reaksiyaları ümumi temperatur intervalı 870 – 925⁰C-dir. 870-900⁰C temperatur intervalında proses diffuziya-kinetik bölgədə gedir. Şərti aktivləşmə enerjisi E_{a,kin}, 126,8 kJ/mol təşkil edir. 900-925⁰C aralığında proses diffuziya sahəsinə yönəlir, reduksiya prosesinin sürəti diffuziyanın sürəti ilə məhdudlaşır. Bu halda, şərti aktivasiya enerjisinin dəyəri E_{a,dif} = 38.8 kJ / mol olur.

7. Acınohur qum daşlarının titanmaqnetit konsentrasiının 25%-li soda əlavəsi ilə flüsləşmiş qranullarının 875-925⁰C optimal temperaturda, təbii qazın sürəti 0,1 //dəq , 30 dəqiqə ərzində və təbii qazın sərfi 0,6 m³/ kq olduqda metallaşma dərəcəsi (μ,%) aşağıdakı tənliklə ifadə olunur

$$\mu = 14.933 \cdot 10^{-6} T^3 - 0.043 T^2 + 41.222 T - 13042$$

900⁰C-də qranulların metallaşma dərəcəsinin (μ,%) reaksiya müddətindən (t) asılılığı aşağıdakı tənliklə ifadə olunur

$$\mu = -0.2417 \cdot 10^{-4} t^4 + 0.0041 t^3 - 0.2508 t^2 + 6.6263 t + 35$$

8. Acınohur titanmaqnetit konsentrasiının təbii qazla reduksiyası ilə dəmir tozunun α-Fe (98.5%), və titan dioksidin (99% TiO₂) rutil və anataz modifikasiyalarının bioaktiv xitozan maddəsindən istifadə olunmaqla alınmasının texnoloji sxemləri hazırlanmış və reallaşmışdır.

Dissertasiya mövzusu üzrə çap olunmuş elmi əsərlər

1. Ализаде З.И., Самедзаде К.М., Исаченко Т.А., Микаилова (Гасымова) А.М., Абдулрагимова О.Ш. Комплексное обогащение магнетито-сульфидных руд глубинного залегания Южно-Дашкесанского месторождения // Азербайджанский Химический Журнал, 2007, №4, с. 46-52
2. Ализаде З.И., Микаилова (Гасымова) А.М., Самедзаде К.М., Исаченко Т.А., Абдулрагимова О.Ш.. Состав, особенности и перспективы комплексного использования Аджинаурских титаномагнетитовых песчаников // Kimya problemləri, 2007, № 4, с. 660-662
3. Ализаде З.И., А.М. Микаилова (Гасымова), К.М. Самедзаде, Т.А. Исаченко, О.Ш. Абдулрагимова. Обогащение Аджинаурских железоносных песчаников с получением титаномагнетитовых концентратов для их комплексного использования // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2008, № 4, с. 64-67
4. Adıgözəlov X.M., Səmədzadə Q.M., Adıgözəlova M.X., Mikayılova (Qasımoğlu) A.M., Şərifova Ü.N. Tozvari materialların dənəvərləşdiricisi // Patent Az.R.u i I 20080131, 28.06.2006, Sənədin nömrəsi 20060125, qeyd 14.07.2008
5. Ализаде З.И., Микаилова (Гасымова) А.М., Самедзаде К.М. Разработка ресурсосберегающей технологии комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов Аджинаурских песчаников / I Международная Конференция Российского

- Химического Общества им. Д.И. Менделеева / Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Москва, 2009, с. 85-86
6. Ализаде З.И., Самедзаде К.М., Исаченко Т.А., Гасымова А.М., Абдулрагимова О.Ш. Восстановительный обжиг титаномагнетитовых концентратов Аджинаурских песчаников природным газом в присутствии карбоната натрия / IV Международная Конференция Российского Химического Общества им. Д.И. Менделеева / Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. Москва, 2012, с. 110-112
 7. Ализаде З.И., Гасымова А.М., Абдулрагимова О.Ш., Шарифова У.Н. Восстановление титаномагнетитовых концентратов Аджинаурских песчаников природным газом с отделением титана и получением железного порошка / V Международная Конференция Российского Химического Общества им. Д.И. Менделеева / Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Москва, 2013, с. 49-51
 8. Ализаде З.И., Шарифова У.Н., Гасымова А.М., Абдулрагимова О.Ш., Исаченко Т.А. Разработка процесса комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов / VI Международная Конференция РХО им. Д.И. Менделеева / Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. Москва, 2014, с.79-81
 9. Гасымова А.М., Самедзаде Г.М., Мамедов А.Н., Абдулрагимова О.Ш. Исследование и моделирование условий окатывания титаномагнетитового концентрата / V Международная Научно-Практическая Конференция «GOGNITIO»/ Актуальные проблемы науки XXI века. Москва, 2015, ч. 3, с. 60-63
 10. Alizade Z.I., Mammadov A.N., Qasimova A.M., Samedzade Q.M., et.all. Study of granulation of titanomagnetite concentrate produced from Adzhinaur sandstone with flux soda additive. // Azerbaijan Chemical Journal. 2016, №1, p.39-43
 11. Мамедов А.Н., Гасымова А.М. Термодинамические функции восстановления титаномагнетитовых концентратов // Азербайджанский Химический Журнал. 2016, N.4, с.99-102
 12. Мамедов А.Н., Самедзаде Г.М., Гасымова А.М., Шарифова У.Н., Исаченко Т.А., Шарифова И.Г., Абдулрагимова О.Ш.,

- Восстановление офлюсованных окатышей титаномагнетитовых концентратов песчаников природным газом с получением металлизированных окатышей. //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, Москва. 2016, часть 2, N.2,с.174-177 (Импакт фактор РИНЦ – 0,764)
13. Gudret I. Kelbaliyev, Asif N. Mamedov, Qasim M. Samedzade, Afarida ,M. Gasimova, Dilgam B. Tagiyev and Manaf R. Manafov. Modelling of granule formation process of Titan- Magnetite powdered materials by the method of rolling // *Elixir Materials Science* 2016, 96, p. 41434-41442 (Global IF 0.454)
 14. Kelbaliyev G.I., Mamedov A.N., Samedzade Q.M., Qasimova A.M., Tagiyev D.B. / XV International Conference on Integranular and Interphase Boundaries in Materials Nust “MIS&S” / Book of abstracts. Moscow, 2016, p. 153
 15. Гасымова А.М., Шарифова И.Г. Физико-химические и технологические параметры Аджинаурских титаномагнетитовых концентратов с получением железного порошка и «искусственного рутила» / Тезисы докладов IX Всероссийской Научной конференции / Керамика и композиционные материалы. Сыктывкар, 2016, с. 53-55
 16. Самедзаде Г.М., Гасымова А.М., Мамедов А.Н., и др. Особенности грануляции титаномагнетитовых концентратов с флюсовыми добавками соды / M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının Materialları. Bakı, 2016, с. 113-114
 17. Məmmədov A.N., Səmədzadə Q.M., Qasımova A.M., və s. Acınohur titanmaqnetit konsentratından titandioksidin alınması. /Müasir Kimya və Biologiyanın Aktual Problemləri / Beynəlxalq Elmi Konfrans. Gəncə, 2016, I hissə, s. 58-61
 18. Мамедов А.Н., Самедзаде Г.М.,Гасымова А.М., Гасымов В.А.. Моделирование гранулирования порошков титаномагнетитового концентрата и их восстановление природным газом //Конденсированные среды и межфазные границы.2017. Т. 19, № 2, С. 248–255 (Импакт фактор РИНЦ 0.5,список ВАК РФ)
 19. Мамедов А.Н., Самедзаде Г.М., Гасымова А.М. Термодинамические функции восстановления офлюсованных окатышей титаномагнетитовых концентратов песчаников

- природным газом. // Фундаментальные исследования, Москва. 2017, часть 1, N.4, с.194-199 (Импакт фактор РИНЦ – 1,210, список ВАК РФ)
20. Mamedov A.N., Qasimova A.M., Samedzade Q.M. Thermodynamic analysis of the conjugated recovery reactions the granules titanomagnetite concentrate with natural gas /XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT–2017). 26-30 June 2017. Akademgorodok. Novosibirsk, p.394
 21. Мамедов А.Н., Самедзаде Г.М., Гасымова А.М. Термодинамическое исследование системы $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ методом ЭДС с использованием твердого электролита /Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). 18-22 сентября 2017 г
 22. Самедзаде Г.М., Келбалиев Г.И., Мамедов А.Н., Шадлинская Г.В., Гасымова А.М. Грануляция магнетитового концентрата в барабанном грануляторе и моделирование оптимальной скорости вращения // «Химическая Промышленность», Москва, 2017, №6, стр. 41-46

Афарида Мазахир кызы Гасимова

**ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО ПОРОШКА И ДИОКСИДА
ТИТАНА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АДЖИНАУРСКИХ
ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРИРОДНЫМ
ГАЗОМ**

РЕЗЮМЕ

В результате изучения химического и минералогического состава, условий обогащения мокрой магнитной сепарацией, залежей Аджинаурских титаномагнетитовых песчаников Азербайджана, получен титаномагнетитовый концентрат, содержащий основные компоненты до 54% Fe_{общ.}, до 7% TiO₂ – новый перспективный источник комплексного сырья для получения железного порошка для порошковой металлургии, титановых и ванадиевых соединений.

Изучены и моделированы условия гранулирования титаномагнетитового концентрата Аджинаурских песчаников с флюсовыми добавками карбоната натрия в барабанном грануляторе. На основе теории гранулирования порошков в барабанном аппарате получены гранулы с флюсовыми добавками 25% соды с оптимальным размером, влажностью, прочностью и пористостью. Проведена 3D моделирование и визуализация оптимальных условий формирования офлюсованных содой гранул титаномагнетитовых концентратов.

На основе термодинамического и кинетического анализа выявлено, что реакции восстановления протекают в температурном интервале T=870÷925⁰C при использовании в качестве восстановителя природный газ с добавкой смеси водорода и монооксида углерода до 15% по объему и реакции восстановления магнетитной фазы до железа метаном, водородом и монооксидом углерода являются сопряженными:

На основе проведенных исследований разработаны технологические схемы переработки Аджинаурских титаномагнетитовых концентратов для получения железного порошка α-Fe (98.5%), анатазной и рутильной модификаций технического диоксида титана (99%TiO₂) с использованием биоактивного природного полимера хитозана.

**THE PRODUCTION OF IRON POWDER AND TITANIUM
DIOXIDE BY RECOVERY OF ADZHINAUR
TITANOMAGNETITE CONCENTRATES BY NATURAL GAS**

ABSTRACT

Conditions for the recovery of titanomagnetite concentrates (basic components up to Fe-54%, TiO₂ -7%) by natural gas for obtaining iron powder and anatase were studied. Based on the theory of granulation in the drum apparatus, granules with flux additives of 25% soda with optimum diameter, moisture, strength and porosity were obtained.

Using the thermodynamic calculations, the conditions for the reduction of granules with natural gas with a mixture of 15% (by volume) of hydrogen and carbon monoxide in the filter layer of a tubular furnace at 870-925 C were determined, with the production of an iron powder and a titanium fraction. It is shown that in these reactions, CO and H₂ are inductors, and CH₄ is an acceptor. The first two reactions initiate the reduction of magnetite by methane to the metal. The induction factor is $I = n(\text{CH}_4) / n(\text{H}_2 + \text{CO}) \geq 5$.

The kinetic parameters of the reduction reactions are determined by the methane consumption. It was found that the reduction of iron oxides to metal in the interval 870-925⁰C occurs in two regions. In the temperature range 870 - 900⁰C the process proceeds in the kinetic region. The apparent activation energy $E_{a,kin} = 126.8$ kJ / mol. In the interval 900 ÷ 925⁰C the process moves to diffusion, the rate of recovery is determined by the diffusion rate. In this case, the value of the apparent activation energy $E_{a,dif} = 38.8$ kJ / mol

Based on the studies carried out, technological schemes for processing Aginauri titanomagnetite concentrates for obtaining iron powder α -Fe (98.5%), anatase and rutile modifications of technical titanium dioxide (99% TiO₂) using a bioactive natural polymer of chitosan were developed.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА М.НАГИЕВА**

*На правах
рукописи*

АФАРИДА МАЗАХИР ГЫЗЫ ГАСЫМОВА

**ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО ПОРОШКА И ДИОКСИДА
ТИТАНА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АДЖИНАУРСКИХ
ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРИРОДНЫМ
ГАЗОМ**

2303.01 – Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

БАКУ – 2017