

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
Akad. M.NAĞIYEV adına KATALİZ VƏ QEYRİ-ÜZVİ
KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

YEGANƏ BALAMI QIZI QƏHRƏMANOVA

ƏLVAN METALLURQİYANIN DƏMİRTƏRKİBLİ
TULLANTILARI ÜZƏRİNDƏ KÜKÜRD DİOKSİDİN QAZVARI
REDUKSİYAƏDİCİLƏRLƏ REDUKSİYASI

İxtisas: 2303.01 – “Qeyri-üzvi kimya”

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

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

BAKI – 2018

Dissertasiya işi AMEA akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Qeyri-filiz mineral xammalın emalı" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: AMEA-nın müxbir üzvi, k.ü.e.d., professor
Mübariz Məcid oğlu Əhmədov

K.ü.f.d., dosent **Sevil Tağı qızı Cəfərova**

Rəsmi opponətlər: K.ü.e.d., professor
Minira Məhəmməd Əli qızı Ağahüseynova

K.ü.e.d., professor **Sabit Əyyub oğlu Məmmədov**

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Texniki Universiteti
(“Kimya” kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi «__» _____ 2018-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: itpcht@ itpcht.az

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

Avtoreferat «__» _____ 2018-ci il tarixində göndərilmişdir.

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



S.Ə. Əliyeva
S.Ə. Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Əlvan metallurgiya ekoloji vəziyyətin pisləşməsinə ən əhəmiyyətli qatqı verən sənaye sahələrindən biridir. Əlvan metallurgiya müəssisələrində filizlərin emalı zamanı geniş əraziləri tutaraq onları kənd təsərrüfatının istifadəsindən çıxaran bərk tullantılar, və eyni zamanda tərkibində böyük miqdarda (ümumi tullantılarının 80%-dən çox) kükürd dioksidi olan qaz tullantıları əmələ gəlir. Bu kirləticilər həm yerli ekoloji fəlakətlərə (2010-cu ildə Macarıstan faciəsində 500000 m² qırmızı şlam (QS) 40 km² ərazini basdı), həm də ümumdünya problemlərinə (tursu yağışları, pərnik effekti, qırmızı şlamın suspenziyası ilə Atlantik okeanın çirklənməsi və s.) səbəb ola bilər.

Müasir tələblər texnogen tullantılarının utilizasiyası üçün konkret istehlakçısı olan sənaye əhəmiyyətli məhsulların alınması ilə daha səmərəli yeni texnologiyaların tapılması məsələsini qarşıya qoyur. Belə ki, kükürd-tərkibli qaz tullantıları xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrinin və kimya sənayesinin qiymətli məhsulu - kükürdün alınması üçün xammal kimi istifadə edilə bilər.

Qaz tullantıların kükürd dioksiddən daha səmərəli təmizlənməsi üçün yüksək istismar xüsusiyyətlərinə malik sənaye texnologiyasının tələblərinə cavab verən ucuz və asan əldə olunan katalizatorlara ehtiyac var. Kükürdün alınması prosesi üçün məlum olan katalizatorlar (kecid metallar müxtəlif daşıyıcılar, əsasən titan, alüminium və dəmir oksidləri üzərində, kecid metal oksidləri və s.) nisbətən baha olduğlarına görə onların bu sahədə tətbiqi çətinləşir. Eyni zamanda alüminium istehsalı (QS) və polimetall sulfid filizlərinin (PSFT) emalı zamanı əmələ gələn bərk tullantılarının tərkibinin əhəmiyyətli miqdarını titan, alüminium və dəmir oksidləri təşkil edir. Bu səbəbdən və həmçinin qırmızı şlam suspenziyasının kükürd dioksidin absorbenti kimi istifadə olunma bilməsi haqqında məlumatlar, kükürdün alınması prosesində dəmirtərkibli tullantılarının katalizator kimi praktiki olaraq öyrənilməməsi bu işin yerinə yetirilməsinə əsas vermişdir. Müzakirə olunan problem baxımından Azərbaycanda metallurgiya sənayesinin inkişafı şəraitində bu işin aparılması tamamilə aktual və perspektivdir, belə ki, qiymətli məhsul almaqla eyni zamanda iki müxtəlif tullantının utilizasiyasına təşviq edir.

İşin məqsədi alüminium istehsalı və polimetall sulfid filizlərinin emalı zamanı əmələ gələn dəmirtərkibli tullantılar əsasında qaz tullantılarının kükürdtərkibli birləşmələrdən təmizlənməsi üçün effektiv katalizator və adsorbentlərin işlənilib hazırlanmasıdır.

Qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq üçün aşağıda qeyd edilən bir sıra konkret məsələlərin həlli vacibdir:

1. quruluş-mexaniki xassələrinin optimal əlaqəsi ilə bərk dəmirtərkibli

- tullantılar əsasında katalizator və adsorbentlərin hazırlanma üsulunun (keyfiyyət və kəmiyyət tərkibi və s.) işlənməsi
2. hazırlanmış sistemlərin qaz tullantılarının kükürdtərkibli birləşmələrindən təmizlənməsi proseslərində katalitik və adsorbsiya xassələrinin tədqiqi
 3. kükürd dioksidin metan və hidrogen sulfidlə reduksiya proseslərinin optimal şəraitinin (temperatur, reagent nisbəti, başlanğıc maddələrinin həcm sürəti) müəyyənləşdirilməsi
 4. reduksiyaedilən qazın tərkibində olan müxtəlif komponentlərinin qatılığının kükürd qazının reduksiyası prosesinə təsirinin öyrənilməsi
 5. alınan materiallarının səthlərinin fiziki-kimyəvi xassələri ilə katalitik xassələri arasında əlaqələrinin müəyyənləşdirilməsi
 6. hazırlanmış katalizatorlarının səthlərinin turşu-əsasi xassələrinin katalitik xassələrinə təsirinin öyrənilməsi

Hazırkı iş AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvü kimya institutunun 2014-2016-cı illərdə plan işi kimi bu mövzularda aparılmışdır: «Boksit emalı prosesinin tullantısı olan qırmızı şlamın fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi» (Dövlət qeydiyyatı № 0111 AZ 2094), «Kükürdtərkibli qazların zərərləşdirilməsi üçün yeni sintez olunmuş katalizatorların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi» (Dövlət qeydiyyatı № 0111 AZ 2095).

İşin elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq alüminiumun istehsalı zamanı (qırmızı şlam) və polimetal sulfid filizlərin emalı prosesində əmələ gələn dəmir tərkibli tullantılardan katalizator və adsorbentlərin hazırlanması üçün sistematik elmi-tədqiqat işləri aparılmışdır.

Yerli asan əldə olunan xammalın istifadəsi ilə dəmir tərkibli sənaye tullantıları əsasında yüksək effektivliyə malik katalizator və adsorbentlərin tərkibi və alınması üsulu işlənib hazırlanmışdır.

Məlum olmuşdur ki, qırmızı şlamın səthində qarşılıqlı təsirdə olan molekulları aktivləşdirmək üçün kifayət qədər aktiv mərkəzlər mövcuddur. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik prosesi zamanı sulfatların əmələ gəlməsi ilə onların reduksiyası reaksiyaları arasında tarazlıq yaranır.

Göstərilmişdir ki, nümunələrin katalitik və adsorbsiya xassələri arasında miqdarı korrelyasiya mövcuddur.

Müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun katalitik xassələri və səthi turşu-əsasi xüsusiyyətləri arasında güclü asılılıq mövcuddur.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Yerli asan əldə oluna bilən xammalın istifadəsi ilə qırmızı şlam və PSFT əsasında işlənib hazırlanmış katalizator və adsorbentlər sənaye müəssisələrinin qaz tullantılarının kükürdtərkibli birləşmələrindən təmizlənməsi proseslərinin həyata keçirilməsi baxımından böyük maraq kəsb edir. Bu materialların tətbiqi həmi də sənaye tullantıları əsasında katalitik-adsorbsiya materiallarının yeni bir sahədə istifadəsinə

təşviq edəcək ki, bu da Azərbaycanda metallurgiya sənayesinin inkişafı şəraitində istehlakçılar üçün çox vacibdir.

Qırmızı şlam və polimetal sulfid filizinin tullantıları əsasında işlənib hazırlanmış effektiv adsorbent və katalizatorlar digər metallurgiya proseslərində əmələ gələn dəmir tərkibli tullantıların prototipi kimi də xidmət edə bilər.

Dəmir tərkibli tullantılar əsasında hazırlanmış katalizatorların istifadəsilə kükürdtərkibli tullantı qazlardan kükürdün çıxım dərəcəsinin hesablanması göstərir ki, onların istifadəsi qazların kükürddən praktiki olaraq tam təmizlənməsini təmin edir.

Turşu-əsassı və katalitik xassələri arasında qarşılıqlı əlaqəyə dair tədqiqatların nəticələri qazların zərərli qarışıqlardan təmizlənməsi proseslərinə yaxın olan proseslər üçün katalizatorların yaradılmasına elmi əsas verir.

Nəticələrin dəqiqliyi və doğruluğu müasir fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə xammalın və alınmış materialların kompleks tədqiqatları, həmçinin katalitik xüsusiyyətlərə dair eksperimental və elmi ədəbiyyatda olan nəticələrin müqayisəsi ilə təmin olunur.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı göstərilən xarici və yerli elmi-praktiki konfranslarında məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur: Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 91(95) – illiyinə həsr olunmuş elmi konfrans (Bakı, 2014, (2018)), «Adsorbsiya və katalizin aktual problemləri» elmi konfransı (Ples (Rusiya), 2016), «Texniki kimya. Nəzərdən praktikaya» beynəlxalq konfransı (Perm (Rusiya) 2016), beynəlxalq iştirak ilə VI Ümumrusiya konfransı «Kimya texnologiyasının və ətraf mühitinin görünməsinin aktual sualları» (Ceboksarı (Rusiya), 2016), beynəlxalq iştirak ilə elmi forum «Yeni materiallar» (Moskva (Rusiya), 2017), ak. M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş elmi konfrans “Nağıyev qıraətləri” (Bakı, 2018).

Nəşr olunmuş əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 12 elmi iş, onlardan 5 məqalə, 7 isə məruzə tezisləri nəşr olunmuşdur.

İşin həcmi və strukturu. Dissertasiya işi 5 fəsil, nəticələr və 208 adda istifadə olunmuş ədəbiyyat icmalından ibarətdir. İş 156 səhifə kompüter mətni olmaqla, 28 cədvəl və 53 şəkildən ibarətdir.

Girişdə dissertasiya mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, onun məqsədi və qoyulan məsələlər təyin olunmuş, elmi yeniliyi və tədqiqat nəticələrinin praktiki əhəmiyyəti təsvir edilmişdir.

Dissertasiyanın **birinci fəslində** nəzəri ümumiləşdirmələrə əsaslanaraq əlvan metallurgiyanın dəmir tərkibli bərk tullantıların utilizasiyasının onların əsasında sorbentlərin alınmasının perspektivliyi haqqında nəticə əldə edilmişdir. Paralel olaraq kükürdün alınması ilə əlvan metallurgiyanın kükürdtərkibli qaz tullantılarının təkrar emalı problemləri də nəzərdən keçirilmişdir. Kükürdün alınmasının katalitik prosesinin öyrənilməsi sahəsində aparılan tədqiqatların

vəziyyəti haqqında ədəbi məlumatlar təqdim olunmuş, işlənib hazırlanan və sənaye katalizatorlarının tərkibləri, eləcə də, tətbiq olunan katalizatorlarının effektivliyinin artırılması yolları nəzərdən keçirilmişdir. Təsdiq olunmuşdur ki, dəmir tərkibli bərk tullantıların komponentlərinin əhəmiyyətli müsbət cəhətlərinə və onların əsasında kükürdün alınması prosesləri üçün sorbentlərin üstünlüyünün proqnozlaşdırılmasına və bunun da nəticəsində həm bərk, həm də qaz tullantılarının ətraf mühitə zərərli təsirinin birmənalı şəkildə azalması baxmayaraq, bu proseslər üçün onların əsasında sorbentlərin hazırlanması haqqında məlumat çox azdır. Ədəbi materialın ümumiləşdirilməsi əsasında tədqiqatın məqsədi əsaslandırılmış və onun həlli üçün qarşıya qoyulan məsələlər müəyyən edilmişdir.

İkinci fəsildə katalizator nümunələrinin fiziki – kimyəvi tədqiqatlarının metodikası və sorbentlərin hazırlanması üçün istifadə olunan materialların xarakteristikaları, katalitik tədqiqatların aparılması üzrə laboratoriya qurğunun təsviri, eləcə də, ilkin və son qazvari reaksiyası məhsullarının təhlili metodikası əks olunmuşdur.

Üçüncü fəsildə QŞ əsasında optimal quruluş – mexaniki xassələr ilə katalizatorların və adsorbentlərin tərkibi, eləcə də, qazların kükürdtərkibli birləşmələrdən təmizlənməsi prosesləri üçün daha effektiv katalizatorun və adsorbentin seçimləri ilə bağlı tədqiqatların nəticələri göstərilmişdir. Burada reduksiya olunan qazın tərkibinin kükürdün çıxımına təsiri ilə bağlı tədqiqatların və katalizatorların səthlərinin fiziki – kimyəvi tədqiqat metodları ilə tədqiq olunmasının nəticələri göstərilmişdir.

Dördüncü fəsildə PSFT əsasında materialların katalitik (Klaus prosesində) və adsorbsiya xassələrinin eksperimental tədqiqatlarının nəticələri göstərilmişdir.

Beşinci fəsildə yığılan ekstruderlərin köməyi ilə laboratoriya şəraitində müəyyən optimal tərkibdə olan katalitik kütlələrin müxtəlif həndəsi formalarda qəliblənmələrinin nəticələri şərh olunmuşdur. Burada həmçinin “quyruq” qazların yenidən təmizlənməsi mərhələsini nəzərə alaraq qazların tam texnoloji sxem üzrə işlənməsi zamanı kükürdün alınması ilə bağlı hesablamalar aparılmışdır.

Dissertasiya işi əsas nəticələr ilə yekunlaşır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

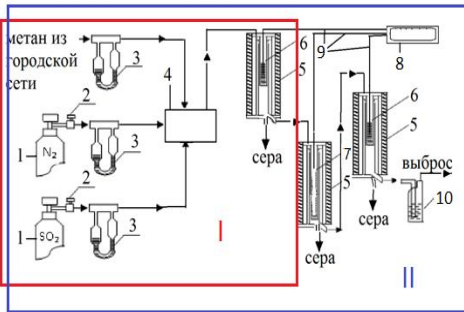
Materialları, reagentlər və tədqiqat üsulları

Dissertasiya işinin eksperimental hissəsi nümunələrin katalitik xassələrinin öyrənilməsi üçün laboratoriya qurğusunun təsvirindən, qazvari reagentlərin və reaksiya məhsullarının təhlili üsullarından, nümunələrinin fiziki – kimyəvi tədqiqat metodlarından, eksperimentlərin aparılması və eksperimental nəticələrin ilkin qaydada işlənməsindən ibarətdir. Bunlardan

əlavə, bu hissədə nümunələrin hazırlanması üçün xammalın fiziki – kimyəvi analiz üsulları ilə tədqiqinin nəticələri təqdim olunmuşdur.

Bu dissertasiya işinin tədqiqat obyektı əlvan metallurgiya müəssisələrinin, xüsusilə də, yerli müəssisələrimiz alüminiumun istehsalı (DET AL Gəncə alüminium kompleksi) və Filizçay yatağından (Azərbaycan) polimetall sulfid filizinin emalı zamanı əmələ gələn dəmirtərkibli tullantılarıdır. Bu tullantılar dəmir oksidindən aldığı tünd qırmızı rəngli kütlələrdir. QŞ nümunəsinin kimyəvi tərkibi, kütlə %: Fe_2O_3 – 45,82; Al_2O_3 – 24,6; SiO_2 – 5,8; TiO_2 – 4,82; $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ – 3,1 (R – Na, K), PSFT nümunəsinin komponentlərin kəmiyyət tərkibi, kütlə %: Fe_2O_3 – 66,2; $\text{Fe}(\text{Fe}_{1,616}\text{Ti}_{0,354}\text{Al}_{0,03})\text{O}_4$ – 14,3; PbSO_4 – 8,5; SiO_2 – 11 kimidir. Sorbentlərin hazırlanması üçün əlğələndirici maddə kimi Daş - Salahlı yatağından bentonit gili, əlavələr kimi isə - Qobustan yatağından dolomit filizi istifadə olunmuşdur. Keçid metall oksidləri ilə modifikasiya üçün onların nitratları mənbə kimi istifadə olunmuşdur. Katalizatorların aktivliyi elementar kükürdün çıxımı ilə qiymətləndirilmişdir.

Kükürd dioksidinin katalitik reduksiya prosesinin tədqiqi qaz reagentlərin hazırlama şəbəkəsindən, reaksiya şəbəkəsindən və reaksiya məhsullarının təhlili blokundan ibarət olan atmosfer təzyiqli altında axar tipli laboratoriya qurğusunda aparılmışdır (şəkil 1).



Şəkil 1. Nümunələrin katalitik xassələrinin tədqiqi üçün qurğunun sxemi: 1 – ballonlar; 2 – iynəli ventillər; 3 – reometrlər; 4 – qarışdırıcı; 5 – qızdırıcı; 6 – reaktorlar; 7 – kükürd kondensatoru; 8 – potensiometr; 9 – termoparalar; 10 – NaOH məhlulu ilə uducu. Sahə I – kükürd dioksidin metanla reduksiya prosesi; Sahə II – kükürd dioksidin tam texnoloji sxem üzrə reduksiyası (Klaus mərhələsi daxil olmaqla).

Bu qurğuda ilkin qaz qarışığı katalizatorun stasionar təbəqəsindən buraxılır, onların reaksiya məhsulları isə qurğunun növbəti şəbəkələrinə daxil olur və beləliklə də, eyni zamanda müxtəlif şəbəkələrdə katalizatorların xassələrinin tədqiq etmək və elementar kükürdün ümumi çıxımını kifayət qədər etibarlı şəkildə proqnozlaşdırmaq mümkündür.

Model qaz qarışıqlarının hazırlanması üçün şəhər şəbəkəsindən 97-98 % metan və onun homoloqlarından ibarət olan təbii qaz, balonlardan “sıxılmış texniki” kükürd qazı və “texniki” azot istifadə edilmişdir. Qaz

qarışıqlarının təhlili yodometrik və/və ya xromatoqrafik üsullarla həyata keçirilmişdir.

Hazırlanan katalitik sistemlərin fiziki – kimyəvi xassələrinin tədqiq olunması üçün müasir təhlil metodları istifadə olunmuşdur: rentgenfaza, rentgen fluoresent, derivatoqrafik, İQ spektroskopiya, skan edən elektron mikroskopiya. Rentgen faza analizi Niderlandın 2 seriyalı *PANalytical Empryan* rentgen difraktometrində, həmçinin, Almaniyanın “Bruker” istehsalçı – şirkətinin “*D2 Phaser*” qurğusunda aparılmışdır. Rentgen-fluoresen spektrometrik analizi materialın tərkibinin operativ təhlili üçün nəzərdə tutulmuş *InnovXsystems* spektrometrində aparılmışdır. Dervatoqrafik tədqiqatlar Almaniyanın *NETZSCH* şirkətinin *STA 449 F3 Jupiter* derivatoqrafında aparılmışdır. İQ sahədə spektrlər ABŞ Thermo Scientific Spectronic istehsalçısının “*Nicolet iS10*” spektrometrində çəkilmişdir. Elektron-mikroskopik tədqiqatlar Almaniyanın “*Carl Zeiss*” istehsalçısının “*Sigma VP*” skan olunan raster mikroskopunda aparılmışdır.

Qırmızı şlam əsasında katalizatorların və adsorbentlərin hazırlanması və onların xassələrinin qazların kükürd tərkibli birləşmələrdən təmizlənməsi proseslərində tədqiq olunması

Dissertasiya işinin ilkin vəzifəsi müxtəlif hazırlanma üsullarını istifadə etməklə optimal fiziki – kimyəvi xarakteristikalara (məhkəmlik, struktur və sairə) malik olan katalizator nümunələrinin hazırlanma metodikasının (tərkibi, termiki emalı və sairə) işlənilib hazırlanması olmuşdur.

Katalizator nümunələrinin hazırlanması üçün katalizatorun bütün komponentlərinin mexaniki “quru” qarışdırma üsulu seçilmişdir. Bu üsul dənəvərlərin sonrakı qəliblənməsi zamanı məhkəmliyini təmin etmək üçün quru komponentlərin qarışdırılması ilə əmələ gəlmiş qarışıqın eyni zamanda nəmlənməsini nəzərdə tutur. Nəmləndirici maddə kimi həm su, həm də müxtəlif turşular: sulfat, nitrat turşuları və sairə çıxış edə bilər. Bu nəmləndiricilər həmçinin plastifikator rolunu da oynayırlar.

Əlaqələndirici maddə olmadan QŞ əsasında hazırlanan dənəvərlərin az mexaniki məhkəmliyi ilə əlaqədar olaraq əlaqələndirici maddənin istifadə olunması qərara alınmışdır. Dənəvərlərin qəliblənməsi üçün əlavə komponentlərin istifadəsi ilə katalizator nümunələrinin hazırlanması onların şixtaya daxil edilməsi qarışdırma mərhələsində aparılmışdır. Katalitik kütlənin qəliblənməsi (kütlənin preslənməsi ilə) ekstruziya üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Ölçüsü 2-5 mm təşkil edən silindrik dənəvərlər alınmışdır.

Yekun olaraq katalizator dənəvərlərinin quruluşlarının formalaşdırılması və məhkəmliyinin artırılması üçün termiki emal tətbiq edilmişdir. Məlum olduğu kimi, közərdilmə rejimi (temperatur, vaxt, mühit) ilkin xammalın xüsusiyyətlərindən və katalizatorun tətbiqi şərtlərindən asılıdır. Hazırlanan dənəvərlər 24 saat ərzində otaq, daha sonra 3 saat ərzində 110⁰C

temperaturunda quruducu dolabda qurudulmuş, və bundan sonra temperaturun 650⁰C qədər tədricən davamlı şəkildə artması ilə hər bir temperaturda 2 saat müddətində saxlanılaraq müxtəlif temperaturlarda mufel sobasında közərdilmişdir. Katalizatorların əsas fiziki–kimyəvi xüsusiyyətləri komponent tərkibindən, əlaqələndirici maddənin növündən və miqdarından, termiki emalın temperaturundan asılı olaraq 1 cədvəldə təqdim edilir.

Cədvəl 1

Nümunələrin müxtəlif faktorlardan asılı olaraq əsas fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri

Nö. nümunə	Əlaqələndiricinin növü	Səpmə sıxlığı, g/sm ³	Termiki emalın temperaturu, ⁰ C	Əlaqələndiricinin miqdarı, mass. %	Məsaməedicinin miqdarı, kütlə. %	Möhkəmliyin həddi, MPa	Məsamələrin həcmi, sm ³ /g*	KZI, %
1	-	1,18	600	-	-	3,4	-	3,23
2	bentonit	1,027	110	2	-	10,82	-	-
3	bentonit	1,032	110	6	-	17,9	-	-
4	bentonit	1,064	110	8	-	17,07	-	-
5	bentonit	1,093	110	10	-	18,75	-	3,17
6	bentonit	1,10	450	10	-	23,75	0,407	3,11
7	bentonit	1,12	600	20	-	24,2	0,397	3,02
8	bentonit	1,14	650	10	1,5	21,25	0,358	4,63
9	bentonit	1,13	650	10	3	17,5	0,382	3,79
10	bentonit	1,045	650	10	7	16,25	0,385	4,25
11	bentonit	1,012	650	10	12	15	0,442	4,69
12	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	1,04	600	10	-	5	0,285	3,98

*hətt - bu parametrlər öyrənilməmişdir

Cədvəldə göstərilən məlumatların təhlili bentonit gilin sintetik material olan natrium silikatdan fərqli olaraq daha yaxşı əlaqələndirici xassəyə malik olmasını aşkar etmişdir. Nümunələrin mexaniki möhkəmliyi közərdilmə zamanı artır, bu da, çox güman ki, komponentlərin qarşılıqlı əlaqəsi hesabındadır. Lakin, oduncaq kömürünün məsaməedicisi kimi istifadəsi zamanı dənəvərlərin möhkəmlik həddi məsaməedicinin miqdarının artması ilə 15MPa qədər azalır. Tərkibində 10 və 20% bentonit gili olan nümunələrin məsamələrinin həcmi 0,407 və 0,397 sm³/q təşkil edir ki, bu da bu proseslərin sənaye alüooksid katalizatorlarının məsamələrinin həcminə yaxındır. Hazırlanan nümunələrin katalitik xassələrini əlvan metallurgiya müəssisələrinin

tullantı qazlarından kükürdün alınması prosesində tədqiqi üçün öz fiziki – kimyəvi göstəricilərinə görə 6-10 sayılı nümunələr seçilmişdir.

Beləliklə, gil – torpaq istehsalının tullantısı (QŞ) və təbii material olan bentonitdən (B) qənaətbəxş fiziki – kimyəvi xassələrə malik mexaniki “quru” qarışdırma üsulu ilə (nəmləndirmə, sonradan qəlibləmə və termiki emalı ilə) katalizator nümunələri hazırlanmışdır. Bu cür hazırlama üsulu asanlıqla həyata keçirilir və bahalı materialları tələb etmir.

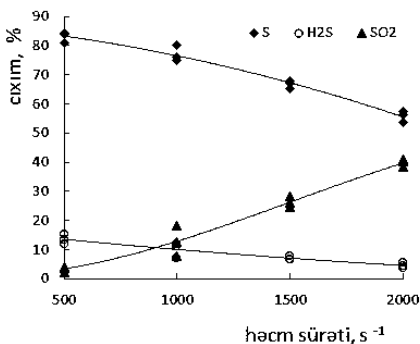
Aparılan tədqiqatların növbəti mərhələsi hazırlanmış nümunələrinin qiymətli məhsul olan kükürdün alınması ilə əlvan metallurgiya müəssisələrinin tullantı kükürd qazlarının utilizasiyası üçün tətbiq olma ehtimalının müəyyən edilməsidir.

Əlvan metallurgiya müəssisələrinin tullantı qazları yüksək kükürd qazlarına aiddir və kükürdün alınması ilə onların utilizasiyası birincisi kükürd dioksidin metan ilə reduksiya prosesi olmaqla bir neçə mərhələdə həyata keçirilir (şəkil 1, sahə I). Ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, bu proses üçün əsasən təbii mənşəli katalizatorlar tətbiq edilir ki, onlar daha ucuzdur. Lakin, katalizatorun əsas komponenti kimi istehsal tullantısının istifadəsi prosesi daha da ucuzlaşdırar.

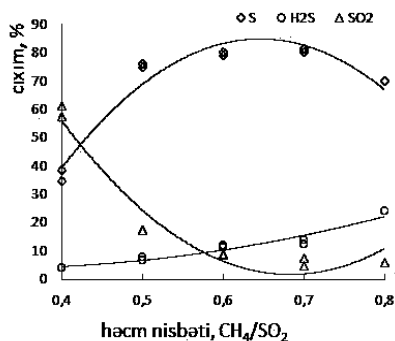
Məlum olduğu kimi, yeni alınmış katalizatorların qiymətləndirilməsi üçün əsas meyarlar temperatur və həcm sürətidir ki, minimal xərclərlə daha yüksək məhsuldarlıq almağa imkan verir. Bu səbəbdən ilkin olaraq QŞB iştirakı ilə kükürd dioksidin metanla reduksiyası prosesində kükürdün maksimal çıxımının optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir. Tədqiqatlar üçün 6,7 nömrəli nümunələr, həmçinin, müqayisə üçün bu prosesin sənaye katalizatoru olan γ – Al_2O_3 (RF istehsalı) istifadə olunmuşdur.

Katalitik aktivliyin temperaturdan asılılığı $800\text{-}900^\circ\text{C}$ intervalında, qaz qarışığının həcm sürəti 1000 s^{-1} , ilkin reagentlərin həcm nisbəti $\text{CH}_4/\text{SO}_2=0,5$, kükürd dioksidin qatılığı– $20\text{-}24\text{ h.}\%$ olduqda tədqiq olunmuşdur. Nümunələrin aktivliyinin müqayisəli tədqiqi göstərmişdir ki, kükürdün maksimal çıxımı həm QŞB nümunələrində, həm də γ – Al_2O_3 75-76% təşkil edir və 850°C temperaturunda müşahidə olunur, lakin QŞB istifadəsi ucuzluğuna və texnogen tullantının utilizasiyasına imkan verdiyinə görə şübhəsiz daha perspektivlidir. 6 və 7 nömrəli nümunələr oxşar aktivlik göstərdiklərinə görə, sonrakı tədqiqatlar yalnız 6 nömrəli nümunədə aparılmışdır.

QŞB katalizatorunun iştirakı ilə qaz qarışığının həcm sürətinin kükürd dioksidin metanla reduksiya prosesinə təsirinin tədqiqi ilə bağlı təcrübələr növbəti şəraitdə aparılmışdır: prosesin temperaturu – 850°C , ilkin reagentlərin həcm nisbəti $\text{CH}_4/\text{SO}_2=0,5$, həcm sürətinin dəyişilmə intervalı $500\text{-}2000\text{ s}^{-1}$. Tədqiqatın nəticələri 2 şəkildə təqdim olunur. Şəkildəki ayrı-ayrılıqları təhlili göstərir ki, kükürdün maksimal çıxımı 85-76% təşkil edir və müvafiq olaraq optimal hesab olunan həcm sürətlərin $500\text{-}1000\text{ s}^{-1}$ intervalında müşahidə olunur.



Şəkil 2. Kükürdün həcm sürətindən asılı olaraq reaksiya məhsullarında paylanması (temperatur-850⁰C; CH₄/SO₂=0,5).



Şəkil 3. Kükürdün ilkin reagentlərin həcm nisbətindən asılı olaraq reaksiya məhsullarında paylanması (temperatur-850⁰C; W = 1000 s⁻¹).

Sonrakı eksperimentlər ilkin reagentlərin həcm nisbətinin CH₄/SO₂ kükürd dioksidinin metanla reduksiya prosesinə təsirinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Təcrübələr növbəti şəraitdə aparılmışdır: temperatur - 850⁰C, qaz qarışığının həcm sürəti – 1000s⁻¹, həcm nisbəti CH₄/SO₂=0,4-0,8 həddində dəyişdirilmişdir. Nəticələr 3 sayılı şəkildə təqdim olunur. Eksperimental nəticələrə müvafiq olaraq QŞB katalizatorunun iştirakı ilə kükürd dioksidin metanla reduksiyası zamanı optimal həcm nisbəti kimi CH₄/SO₂=0,5-0,6 hesab etmək olar.

Beləliklə, kükürd dioksidin metanla reduksiyası prosesin aparılması üçün optimal şərtlər bunlardır: temperatur 850-900⁰C, həcm sürəti 500-1000s⁻¹, ilkin reagentlərin həcm nisbəti CH₄/SO₂=0,5-0,65 olduqda kükürd çıxımı 85-76% təşkil edir. Tədqiqatların aparılması zamanı QŞB nümunəsi bir neçə dəfə hazırlanmış və onların aktivliyinin tədqiqi oxşar nəticələri göstərmişdir. Yəni katalizator təkrarlana bilən nəticələrə malikdir. Bu prosesdə istifadə olunan katalizatorun effektivliyi həmçinin onun aktivliyinin ədəbiyyatda göstərilən bəzi katalizatorların, məsələn boksitlər əsasında, aktivliyi ilə müqayisədə təsdiq olunur.

Elmi ədəbiyyatda istehsalın effektivliyinin artırılması məqsədi ilə katalizatorların keçid metall kationların daxil etməklə modifikasiya olunması üsulları kifayət qədər geniş şəkildə təsvir olunur. Onlardan kükürdün alınması üçün Co, Ni, Cr, Cu və Fe oksidləri ən səmərəli hesab olunurlar. Bu əlavələrin əsas üstünlüyü qurğunun məhsuldarlığını artırmasıdır. Bu məlumat sonrakı tədqiqatların aparılması üçün əsas götürülmüşdür.

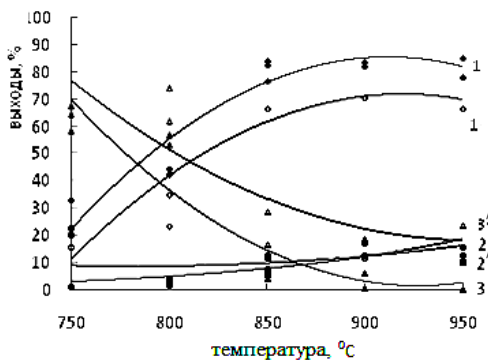
Kükürd dioksidin reduksiya prosesinə modifikasiyanın təsirinin öyrənilməsi məqsədilə tərkibində Co, Ni, Cr və Cu kationları olan nümunələr

hazırlanmışdır. Eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, nə katalizatorun tərkibinə daxil edilmiş metalın təbiəti, nə qatılığı, nə də modifikatorun tətbiqi metodu kükürdün daha artıq çıxımına əhəmiyyətli təsir göstərmir. Bu çox güman ki, onunla izah olunur ki, QŞB nümunələrinin tərkibində qarşılıqlı əlaqədə olan molekulları aktivləşdirilməsi üçün kifayət qədər sayda aktiv mərkəzlər mövcuddur.

Kükürdü tullantı qazların əsas toksik komponenti olan kükürd dioksiddən alırlar, lakin, avtogen proseslərin real qazların tərkibində tətbiq olunmuş aqreqat tipindən asılı olaraq kükürd dioksidi ilə birlikdə dəyişkən miqdarda sərbəst oksigen və su buxarı mövcuddur. Buna görə də, əgər elementar kükürdün çıxımına dair metallurjiya istehsalının tullantı qazlarının tərkibinin təsirinin öyrənilməsinə həsr olunmuş tədqiqatlar aparılmasaydı, o zaman QŞB xassələrinin nəzərdən keçirilməsi natamam olardı.

İlkin olaraq qazların tərkibində emal olunan xammalın tipindən və üsulundan asılı olaraq 9 – 12% - dən 60 – 80 h.% qədər dəyişən kükürd dioksidin qatılığının kükürdün çıxımına təsirinin öyrənilməsi üzrə tədqiqatlar aparılmışdır. QŞB katalizator üzərində, 850°C temperaturda, $CH_4/SO_2=0,55-0,6$, həcm sürəti 1000 s^{-1} olduqda aparılmış tədqiqatlar göstərmişdir ki, kükürd dioksidinin qatılığının 12% - dən 75 h.% - ə qədər artması zamanı kükürd çıxımı 58% - dən 89% - ə qədər artır. Kükürd dioksidin qatılığının artması ilə reaksiyada alınan məhsullarda kükürdün paylanması 4 saylı şəkildə təqdim olunur. Şəkildən görüldüyü kimi, kükürd dioksidinin qatılığının artması kükürdə konversiya dərəcəsinin artmasına və hidrogen sulfidin əmələ gəlməsinin azalmasına gətirib çıxardır.

Beləliklə, filiz emalında kükürd dioksidinin qatılığının artmasına gətirib çıxaran avtogen proseslərin tətbiqi QŞB katalizatoru üzərində kükürd çıxımının artmasına gətirib çıxarır.



Şəkil 4. Kükürdün qaz qarışığının həcm nisbəti $CH_4/SO_2=0,55$ və $W = 1000 \text{ s}^{-1}$ olduqda ilkin qazda kükürd dioksidin miqdarından (SO_2 qatılığı: 1, 2, 3 –30-32%; 1', 2', 3' – 20-24%) asılı olaraq reaksiya məhsullarında paylanmasının temperatur asılılığı:
1, 1' - S; 2, 2' - H_2S ; 3, 3' - SO_2 .

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, filizin emalı zamanı aqreqatın tipindən asılı olaraq ayrılan yanar qazların tərkibində oksigenin miqdarı aşağıdakı kimi dəyişir: MKƏ – 1-5; VƏ – 3-5; QT – 5-9; OMƏ – 3-8 h.%. Bunun

təsirini SO₂ reduksiya prosesinə öyrənilməsi üçün növbəti tərkibli model qarışıqları hazırlanmışdır: SO₂ – 30-32 h.%; oksigen 1,2% - dən 4,94 h.% qədər variasiya etmiş, qalanı azot, reduksiyaedici – metan olmuşdur. Eksperimentlər 850-900⁰C temperaturda, 1000 s⁻¹ həcm sürətində; reagentlərin ilkin həcm nisbəti CH₄/(SO₂+O₂) = 0,55-0,6 olduqda aparılmışdır. Aşkar olunmuşdur ki, oksigen tərkibli qazların reduksiyası zamanı kükürdün çıxımı 81-82 % - dən 76-77 h.% - ə qədər azalır eyni zamanda hidrogen sulfidə əmələ gəlməsi 12-13% - dən 18-20 h.% qədər artır. Bu nəticələrin oksigensiz qazların reduksiya zamanı alınan nəticələrlə müqayisəsi göstərir ki, ilkin qarışığın tərkibində oksigenin 1,2 h.% miqdarında olması praktiki olaraq katalizatorun aktivliyinə təsir etmir, lakin oksigenin miqdarı 4,9% qədər artması kükürd çıxımının 3-5% azalmasına təşviq edir. Kükürd çıxımına yuxarıda qeyd olunan şərtlərdə su buxarınının təsirinin tədqiq edilməsinə dair aparılan eksperimental tədqiqatlar göstərmişdir ki, onun ilkin qazda 4% miqdarında mövcudluğu kükürdün çıxımına praktiki olaraq təsir göstərmir. Yuxarıda qeyd olunan komponentlərdən başqa katalitik zonada müəyyən miqdarda metanın parçalanma məhsulları mövcuddur. Belə ki, hidrogen miqdarının katalitik zonada artırılması üzrə aparılan eksperimentlər göstərmişdir ki, reaksiya zonasında mövcud olan hidrogen SO₂ metanla reduksiya prosesinə aktivləşdirici təsirə malikdir və bu da güman etməyə icazə verir ki, SO₂ metanla reduksiyası prosesinin sürəti metanın dehidratlaşmasının sürəti ilə idarə olunur.

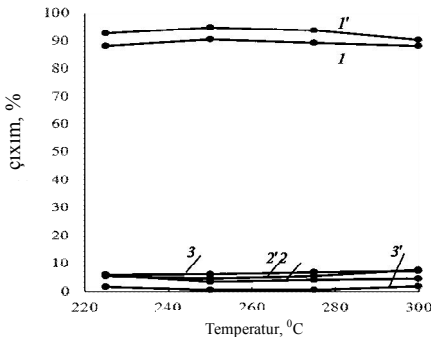
Əlvan metallurgiya müəssisələrinin kükürlü metallurji qazlarının kükürdün alınması ilə əməli zamanı birinci mərhələsi olan metanla kükürd dioksidin reduksiya prosesindən sonra, əsasən, H₂S və SO₂ – dən ibarət olan qaz qarışığı əmələ gəlir ki, onların kükürdə çevrilməsi üçün əlavə proses olan – Klaus prosesini tətbiq edirlər.

Bu katalizatorların xassələrinin Klaus prosesində öyrənilməsi üzrə tədqiqatlar sənaye şəraitində kükürdün alınma prosesinin sxemini imitasiya edən tam texnoloji sxem üzrə (şəkildə 1 (II sahə)) laboratoriya qurğusunda aparılmışdır.

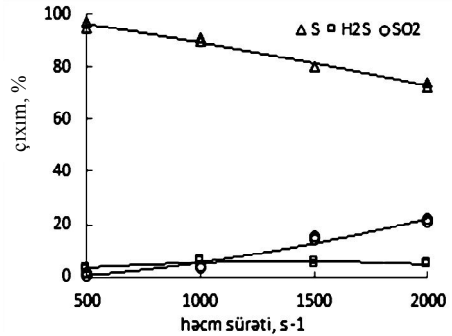
H₂S və SO₂ qarşılıqlı reaksiyasının sürəti temperaturundan və reaksiya zonasında olan kükürd buxarlarının parsial təzyiqindən asılıdır. Kükürd buxarları katalizatorun üzərində qatılaşması zamanı onun aktivliyini azaltmağa qadirdir. Buna görə də, kükürdlə katalizatorun zəhərlənməsinin qarşısının alınması məqsədilə qazlar ilk reduksiya prosesindən sonra kükürdün 130-150⁰C temperaturda kondensasiyası üçün kondensatora daxil olur və sonradan o, reaksiya zonasından çıxarılır. Qaz qarışığı kondensatordan çıxdıqdan sonra Klaus reaktoruna daxil olur. Klaus reaksiyası ciddi şəkildə stexiometriya üzrə baş verir və kükürdün maksimal olaraq çıxımı üçün daha yaxşı şərait (H₂S+CO₂)/SO₂ ≤ 2 nisbəti zamanı müşahidə olunur. Eksperimental olaraq müəyyən olunmuşdur ki, bunun üçün birinci

reaktorunda CH_4/SO_2 nisbətini 0,65 – 0,70 həddində qoruyub saxlamaq zəruridir.

Katalizatorun aktivliyinin temperaturdan və qaz qarışığının həcm sürətindən asılılığını müəyyən edilməsi üçün aparılan tədqiqatların nəticələri 5 və 6 sayılı şəkillərdə təqdim olunur. 5 şəkindən görüldüyü kimi, katalizator müxtəlif əlaqə zamanı geniş işləmə temperatur diapazonuna malikdir və 250°C temperaturda qaz qarışığının həcm sürətinin müvafiq olaraq $500 - 1000\text{s}^{-1}$ təşkil etməsi zamanı kükürdün ümumi çıxımı 96,8 – 90,9% təşkil edir. Qaz qarışığının həcm sürətinin 2000s^{-1} qədər artması kükürd çıxımının azalması ilə müşayiət olunur və bu da əlaqə vaxtının kəsalması ilə izah edilir (şəkil 6).



Şəkil 5. Kükürdün müxtəlif həcm sürətlərində: $500 (1, 2, 3)$ və $1000 (1', 2', 3')\text{s}^{-1}$, $(\text{H}_2\text{S}+\text{COs})/\text{SO}_2 = 2,1$ - olduqda temperaturdan asılı olaraq reaksiya məhsullarında paylanması: 1, 1' - S; 2, 2' - H_2S ; 3, 3' - SO_2 .



Şəkil 6. Kükürdün temperatur 250°C və həcm nisbəti $(\text{H}_2\text{S}+\text{COs})/\text{SO}_2 = 2$ olduqda həcm sürətindən asılı olaraq reaksiya məhsullarında paylanması.

Temperatur $250-350^\circ\text{C}$ və həcm sürəti 500s^{-1} olan zaman Klaus reaktorundan çıxan qazların tərkibinin təhlili COS olmamasını, yəni aşkar olunma həddindən artıq olan (0,03%) qatılıq qeydiyyata alınmaması müəyyən edilmişdir. Bu hal çox güman ki, onunla izah olunur ki, təklif etdiyimiz katalizatorun tərkibində qələvi və qələvi – torpaq metall oksidləri, həmçinin, kifayət miqdarda titan oksidləri mövcuddur ki, bunlarda, $180-400^\circ\text{C}$ temperaturda bu birləşmənin, ədəbiyyat mənbələrinə müvafiq olaraq, hidroliz prosesini sürətləndirirlər.

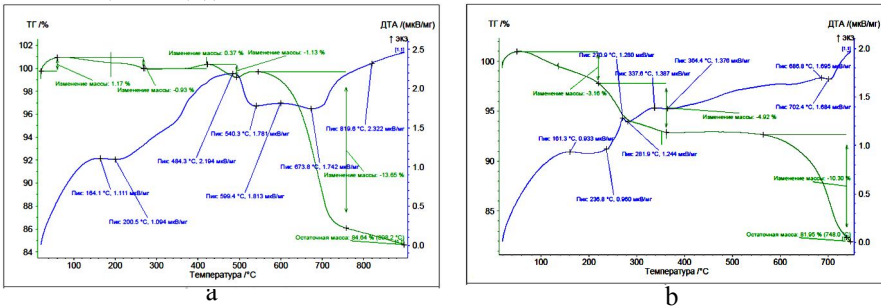
Ədəbiyyat mənbələrinə müvafiq olaraq katalizatorların keçid metal oksidləri ilə modifikasiya olunması əksər hallarda Klaus reaksiyasında katalizatorların aktivliyini artırır. QŞB nümunəsinin keçid metal oksidləri (Cr, Co, Ni, Cu), alüminium hidroksidi və ortofosfat turşu ilə modifikasiya olunması katalitik xassələrinə hiss olunacaq dərəcədə təsir etməmişdir və bu da QŞB səthində aktiv mərkəzlərin kifayət qədər olmasına işarə edir.

QŞB katalizatorun aktivliyinin reaksiya mühitinin təsiri altında dəyişməsinin xarakterinin təyin olunması göstərmişdir ki, katalizatorun aktivliyi 400 saatdan artıq müddətdə eyni səviyyədə stabil olaraq qalır.

Katalizatorun uzunmüddətli effektiv qalmasının səbəblərini aşkar etmək üçün katalizdən əvvəl və sonra olan nümunələr müasir fiziki – kimyəvi analiz metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

İlkin olaraq katalizdən əvvəl və sonra olan nümunələrin müqayisəli rentgen faza analizi aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya mühitinin təsiri altında nümunələrdə 850⁰C temperaturda maqnetitin, həmçinin, dəmir sulfidlərin və sulfatların əmələ gəlmələri xarakterdir, 250⁰C temperaturda isə – dəmir sulfatların və sərbəst kükürdün, hansı ki, ehtimal olunur ki, katalizatorun mikroməsələlərində kondensasiya olunmuşdur. RFA nəticələri İQS və derivatoqrafik tədqiqatların nəticələri ilə təsdiq olunmuşdur.

Katalizator nümunələrinin 850 və 250⁰C temperaturalarda katalizdən sonra olan derivatoqrafik tədqiqatlarının nəticələri 7 şəkildə təqdim olunur. Birinci halda (şəkil 7(a)) dəmir sulfidlərinin mövcudluğunu nümunənin hava mühitində dəmir sulfidlərinin temperaturun artması zamanı parçalanan sulfatlara keçməsi ilə izah olunan 380⁰C temperatur sahəsində kütləsinin artması ilə təsdiq olunur. İkinci halda kütlənin bu cür artması müşahidə olunmur (şək.7 (b)).

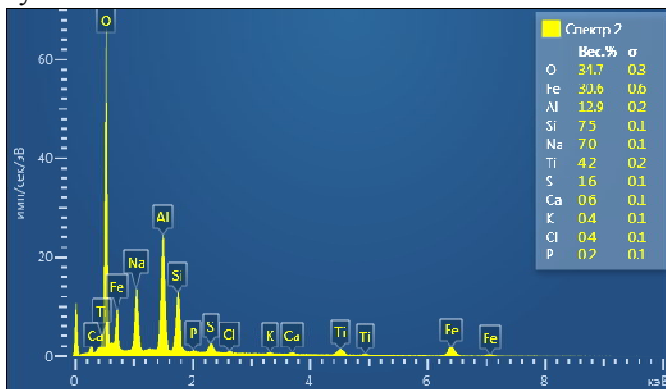


Şəkil 7. QŞB nümunələrinin katalizdən sonra:
a – 850, b – 250⁰C olan nümunələrin derivatogrammaları.

Katalizdən sonra olan nümunənin SEM nəticələri göstərmişdir ki, nümunənin tərkibində səth kükürdün istənilən şəkildə miqdarı 1,6% artıq deyildir (şəkil 8).

Beləliklə, müasir analiz metodların istifadəsi ilə reaksiya mühitində uzunmüddətli işlənmədən sonra katalizator nümunələrin tərkibində həm dəmirin kükürd tərkibli birləşmələri, həm də, oksidləri mövcuddur. Çox ehtimal ki, katalitik proses şəraitində sulfatın əmələ gəlməsinə və onun reduksiya olunmasına gətirib çıxaran reaksiyalar arasında tarazlıq müəyyən olunur. Buradan belə qənaətə gəlmək mümkündür ki, QŞB katalizatoru

səthi xassələrin və komponent tərkibinin optimal qaydada uzlaşmasına malikdir və bu da onu həm əsas katalizator, həm də müdafiə təbəqəsi kimi tətbiq etməyə imkan verir.



Şəkil 8. QŞB nümunəsinin katalizdən sonra SEM analizinin nəticələri

Sonrakı tədqiqatlarda hazırlanan sistemlərin kükürd dioksidinə qarşı adsorbsiya tutumu öyrənilmişdir. Nəticələr 2 cədvəldə təqdim olunur.

Cədvəl 2

Adsorbentlərin kükürd dioksiddə qarşı adsorbsiya xüsusiyyətləri

Nö nümunə	Komponent tərkibi	Termoemalının temperaturu, °C, (reduksiya olunmuş)	Adsorbsiya olunmuş SO ₂ miqdarı, mmol/q
1	QŞ	600 (-)	0,199
2	QŞ	900 (-)	0,205
3	Bentonit	600 (-)	0,206
4	QŞB	600 (-)	0,214
5	QŞB	600 (+)	0,1995
6	QŞ, 10% natrium silicat	600 (-)	0,2068
7	QŞ, 10% natrium silicat	600 (+)	0,2036
8	QŞB, 15% dolomit	900(-)	0,111
9	QŞB, 1,5% məsaməedici	600 (-)	0,059
10	QŞB, 3% məsaməedici	600 (-)	0,0525
11	QŞB, 7% məsaməedici	600 (-)	0,039
12	QŞB, 12% məsaməedici	600 (-)	0,031
13	QŞB, 9% mis	600 (-)	0,1508
14	QŞB, 9% mis	600 (+)	0,154
15	QŞB, 9% xrom	600 (-)	0,213
16	QŞB, 9 % xrom	600 (+)	0,165
17	QŞ, 10% natrium silicat, H ₃ PO ₄	600 (-)	0,229
18	QŞB, H ₃ PO ₄	600 (-)	0,235
19	QŞ, HNO ₃ , Al(OH) ₃	600 (-)	0,179

Cədvəlin məlumatlarından görüldüyü kimi, ortofosfat turşusu ilə modifikasiya olunan 17 və 18 nümunələri daha yaxşı adsorbsiya xassələrinə (0,229 və 0,235 mmol/q) malikdirlər. QŞB adsorbsiya tutumu bir qədər aşağıdır - 0,214 mmol/q. Alınan məlumatların statistik təhlili göstərir ki, QŞB əsasında nümunələrin katalitik xassələri ilə adsorbsiya tutumu arasında +0,63 bərabər olan korrelyasion qarşılıqlı əlaqə mövcuddur.

Katalizatorların işlənilib hazırlanması zamanı vacib məsələlərdən biri onların səthində olan aktiv mərkəzlərin təbiətinin öyrənilməsidir. Ədəbiyyatda QŞ səthində olan aktiv mərkəzlərin təbiətinin tədqiqatına aid məlumatın mövcud olmaması sonrakı tədqiqatların aparılmasına əsas vermişdir.

Katalizator nümunələrinin səthlərinin əsas turşu xassələri asetonun, amonyakın və fenolun adsorbsiyası ilə derivatoqrafik üsulla öyrənilmişdir. Tədqiqatlar üçün iki nümunə seçilmişdir: QŞB və tərkibində H_3PO_4 olan QŞB.

Tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, katalizatorların səthlərində gücünə və qatılığına görə bir-birindən fərqlənən turşu mərkəzləri, həmçinin, orta və güclü mərkəzlərinin miqdarı dəyişən əsas mərkəzlər mövcuddur. Nümunələrin əvvəllər aparılmış katalitik xassələrinin tədqiqi göstərdi ki, QŞB nümunəsi Klaus reaksiyasında tərkibində fosfor oksidi QŞB nümunəsindən fərqli olaraq daha yüksək aktivliyə malikdir. Deməli, QŞB nümunəsi səthin əsas turşu xassələrinin daha optimal qaydada uzlaşmasına malikdir.

Polimetall sulfid filizinin emalı zamanı əmələ gələn dəmir tərkibli tullantısı (PSFT) əsasında katalizatorların və adsorbentlərin hazırlanması və onların qazların kükürd tərkibli birləşmələrdən təmizlənməsi proseslərində xassələrinin tədqiqi

Azərbaycan piritli - polimetall sulfid filizinin böyük ehtiyatlarına malikdir. Bu filizlərin emalında mövcud tendensiyası olan hidrometallurgiya sxemlərinin tətbiqi zamanı metal tullantıları əmələ gəlir.

Belə bir sual meydana çıxır ki, metallurgiya istehsalının digər dəmir tərkibli tullantıları əsasında sorbentlərin yaradılması üçün QŞ əsasında işlənilib hazırlanmış sorbentlər prototip olaraq xidmət edə bilərmə?

Bu elmi işdə bu cür tullantı kimi polimetall sulfid filizinin laboratoriya şəraitində emalı zamanı əmələ gələn tullantı nəzərdən keçirilmişdir.

İstifadə olunan xammalın ilkin tədqiqatları, həmçinin, onun yüksək dispersivliyi sorbentləri yuxarıda qeyd olunan üsulla hazırlamağa imkan vermişdir. Hazırlanan nümunələrinin fiziki – kimyəvi xüsusiyyətlərinin tədqiqinin nəticələri 3 cədvəldə təqdim olunur.

PSFT-bentonit (5 kütlə %) əsasında nümunələrinin
əsas fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri.

Nö nümunə	Əlavə komponent, kütlə %	Səpilmə sıxlığı, g/sm ^{3*}	Termiki eməlin temperaturu, °C	Möhkəmliyin həddi, MPa*	Məsamə həcmi, cm ³ /g*	KZİ, %
1	-	1,05	600	25,0	0,434	3,95
2	1,5% - məsaməedici	1,06	650	24,5	-	4,63
3	7% - məsaməedici	1,19	650	22,5	0,349	5,89
4	15% dolomit	1,15	900	22,9	-	1,02
5	soda	-	600	-	-	1,53

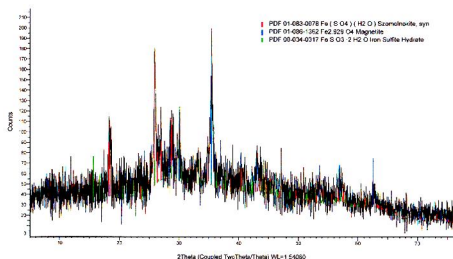
* - bu göstərici təyin olunmamışdır

Hazırlanan nümunələrin qazların kükürd tərkibli birləşmələrdən təmizlənməsi proseslərində katalitik və adsorbsiya xassələri tədqiq olunmuşdur. Məlum olduğu kimi, kükürdün kükürd tərkibli qazlardan çıxarılması dərəcəsinə əsas təsiri kükürdün Klaus mərhələsində əmələ gəlmə dərəcəsi göstərir. Buna görə də, PSFT əsasında hazırlanan katalizatorlar yalnız Klaus reaksiyasında test olunmuşdur. Aktivliyin öyrənilməsi üzrə təcrübələr 250-300°C temperatur intervalında, həcmi sürət 1000s⁻¹, CH₄/SO₂=0,65-0,70 olanda aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 250°C temperaturda 1 nümunənin (3 sayılı cədvələ bax) üzərində kükürdün çıxımı 91,34 h.%, reduksiya olunan 3 sayılı nümunədə – 96 h.% təşkil edir. 1 nümunənin SO₂ adsorbsiya tutumu 0,147 mmol/q təşkil edir ki, bu da QŞB azdır.

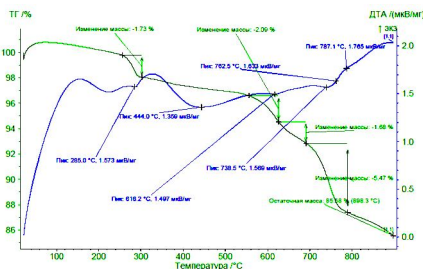
Nümunədə reaksiya mühitində baş verən dəyişikliklər maraqlı kəşf edir. Buna görə də, PSFT əsasında hazırlanan nümunənin reaksiya mühitində işlənmədən sonra fiziki – kimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. PSFT əsasında katalizator nümunələri reaksiya mühitində işlənmədən sonra RFA və derivatoqrafik tədqiqi aparılmışdır. Tədqiqatların nəticələri 9 və 10 şəkildə göstərilir.

RFA (şəkil 9) nümunəsinin nəticələrinin interpretasiyası göstərmişdir ki, katalizdən sonra olan nümunənin tərkibində dəmirin kükürd tərkibli birləşmələri və maqnetit müşahidə olunur. RFA nəticələri derivatoqrafik tədqiqatların nəticələri ilə təsdiq olunur (şəkil 10).

Beləliklə, eksperimental olaraq sübuta yetirilmişdir ki, reaksiya mühiti oxşar əsas tərkibə malik olan nümunələrdə baş verən eyni dəyişikliklərə təşviq edir. Deməli, bu cür dönmələrin kimyasıda da eynidir.



Şəkil 9. PSFT əsasında katalizator nümunəsinin Klaus prosesindən sonra RFA analizinin nəticələri.



Şəkil 10. PSFT əsasında katalizator nümunəsinin Klaus prosesindən sonra derivatografik tədqiqatların nəticələri.

Əvvəlki tədqiqatlarda olduğu kimi, $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ mmol/q qədər dəqiqliyə malik olan desorbsiya maddəsinin miqdarını təyin etməyə icazə verən derivatografik metodla bentonit - PSFT nümunəsinin səthinin əsas – turşu xassələri öyrənilmişdir.

Hazırlanan sistemlərin səthlərinin turşu - əsasi xassələrinin katalitik xassələri ilə əlaqəsi

Katalizatorların səthinin turşu–əsasi xassələri ilə onların katalitik xassələri arasındakı kəmiyyət əlaqəsinin təyin olunması üçün eksperimental məlumatların statistik baxımdan işlənməsi həyata keçirilmişdir. Nəticələr 4 sayılı cədvəldə təqdim olur.

Cədvəl 4

Səthin təbiyyətin katalizator nümunələrinin katalitik xüsusiyyətlərə təsirinin statistik işlənməsi

Adsorbat	Nümunənin tərkibi	Ümumi maddənin miqdarı, mol/g	SO ₂ konversiya dərəcəsi
Aceton	QŞB	0,055	0,99
	QŞB, H ₃ PO ₄	0,8095	
	PSFT	0,686	
ammiak	QŞB	0,094	0,769
	QŞB H ₃ PO ₄	0,65	
	PSFT	1,547	
fenol	QŞB	0,119	0,356
	QŞB, H ₃ PO ₄	0,0371	
	PSFT	0,6485	

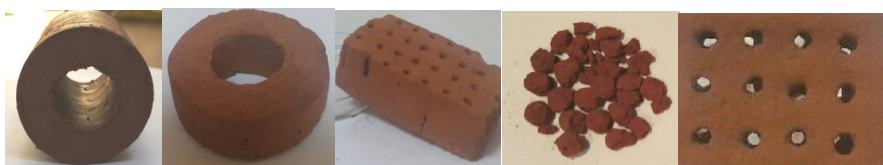
Beləliklə, nümunələrin səthlərinin turşu – əsasi xassələrinin tədqiq olunması və alınan eksperimental məlumatların statistik baxımdan işlənməsi göstərmişdir ki, nümunələrin aktivliyinə əsas qatqı elektron – akseptorlu mərkəzlər (asetonun adsorbsiyası üzrə), daha az qatqı proton – donor xassələri (ammiak adsorbsiyası üzrə) verir, əsas mərkəzlər ilə (fenolun adsorbsiyası üzrə) isə əlaqə daha da azdır. Bu, maksimal aktivliyin təzahürü üçün nümunələrin səthlərinin turşu – əsasi xassələrinin optimal qaydada uzlaşmasına işarə edir.

Dəmir tərkibli tullantıların əsasında katalizatorların və adsorbentlərin laboratoriya şəraitində müxtəlif həndəsi formalar şəklində qəliblənməsi

Effektiv katalizatorların və adsorbentlərin alınması üçün zəruri keyfiyyət xüsusiyyətlərə malik ilkin maddələrin seçimindən başqa, lazımdır ki, alınan materialların səthləri kifayət qədər qüsurlu olsun ki, nisbətən çoxlu sayda enerjili zəngin sahələrin (aktiv mərkəzlərin) mövcudluğunu təmin etsin. Bu dənəvərlərin inkişaf etmiş xarici səthə malik qəliblənməsi ilə mümkündür.

Nisbi sadəliyi ilə fərqləndiyi və bahalı avadanlığın tətbiqini tələb etmədiyi üçün ekstruziya üsulu ilə dənəvərlərin qəliblənməsi üstünlük təşkil edir. Bu üsulla qəliblənməsi üçün yalnız kifayət qədər möhkəm koagulyasiya strukturuna malik kütlələr yararlıdır.

Qəliblənməsi üçün yararlı olub-olmamasını qiymətləndirilməsi məqsədi ilə təklif olunan kütlələri bilavasitə ekstruderdə tədqiq etmək zəruridir. Bu məqsəd üçün qəlibləmə qurğuları hesablanmış və quraşdırılmışdır. Bu ekstruderlərin köməyi ilə qəliblənən adsorbentlər və katalizatorlar 11 şəkildə təqdim olunur.



Şəkil 11. Sorbentlərin müxtəlif həndəsi formalarında qəliblənmələrinin şəkilləri.

Beləliklə, eksperimental təcrübə göstərmişdir ki, dəmir tərkibli tullantılar əsasında təklif olunan tərkib və hazırlanma üsulu kifayət qədər yaxşı qəliblənən kütlələrin alınması üçün münasibdir.

Halqalar və blok strukturlu şəkildə hazırlanan kütlələr səpilən təbəqənin həcm vahidində dənəvərin bütün səthinin (daxili və xarici) istifadə olunmasına və layda sərbəst həcmənin payını artırmağa və onun qazodinamik müqavimətini azaltmağa imkan verir. Həmcinin, bu zaman katalitik reaktorun dənəvərlərin səpmə təbəqəsində istilik – və kütlənin daşınması şərtlərini yaxşılaşdıracaqdır.

Beləliklə, əlvan metallurgiya müəssisələrinin dəmir tərkibli tullantılarını xammal sıxtası kimi istifadə etməklə ətraf mühitin çirklənməsini minimuma endirəcək adsorbentlərin və katalizatorların hazırlanması metodikası (kevvivət və kəmiyyət tərkibi, termiki emalı temperaturu və sairə) işlənib hazırlanmışdır.

Tullantılar əsasında kükürdün alınması prosesi üçün katalizatorların tətbiq olunmasının effektivliyini əsaslandırılması məqsədi ilə “quyruq” qazların təkrar təmizlənməsini nəzərə almaqla hər bir mərhələdə kükürdün ümumi çıxımının dərəcəsinə aid hesablamalar aparılmışdır. Kükürdün ümumi çıxımı 99,89% təşkil edir.

Nəticələr

1. Gil – torpaq istehsalı (qırmızı şlam) və polimetall sulfid filizinin (PSFT) emalı zamanı əmələ gələn tullantılarının tərkibinin və fiziki – kimyəvi xassələrinin nəzəri və eksperimental tədqiqatları aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, bu tullantıların komponent tərkibi (80% qədər dəmir, alüminium və titan oksidləri) onların əsasında kükürdtərkibli qaz tullantılarının təmizlənməsi üçün effektiv katalizator və adsorbentlərin alınmasına imkan yaradır.
2. Tullantıların əsasında effektiv katalitik kütlələrin alınması metodikası işlənib hazırlanmışdır. Katalitik kütlələrin alınması üçün ilkin xammalın mexaniki “quru” qarışdırma üsulu seçilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, əlaqələndirici material kimi bentonit gilinin (5-20 kütlə %) istifadə olunması optimal fiziki-kimyəvi xassələrinə malik olan katalitik kütlələrin alınmasına təşviq edir.
3. İlk dəfə olaraq qırmızı şlam əsasında hazırlanan katalizatorların üzərində kükürd dioksidin metan və hidrogen sulfidi ilə reduksiya proseslərinin sistematik tədqiqatları aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, yüksək aktivliyin təzahürü üçün keçid metalların (Co, Ni, Cr, Cu) daxil edilməsi və reduksiyaedici emal əsas şərt deyildir.
4. Kükürd dioksidin metan ilə reduksiya prosesinin optimal şərtləri təyin edilmişdir: temperatur intervalı $850-900^{\circ}\text{C}$, qaz qarışığının həcm sürəti $500-1000\text{s}^{-1}$, reaksiyaya girən komponentlərin həcm nisbəti $\text{CH}_4/\text{SO}_2=0,5-0,6$, kükürdün çıxımı – 85-76%.
5. Kükürdün çıxımına reduksiya olunan qazın komponentlərinin (kükürd dioksidinin, oksigenin, su buxarlarının qatılıqları) və reaksiya zonasında əmələ gələn reduksiyaedici – agentlərin təsiri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, oksigenin qatılığının 4,9% qədər artması kükürdün 3-5% çıxımının azalmasına səbəb olur. Göstərilmişdir ki, ilkin xammalın tərkibində su buxarlarının qatılığının 5 h.% qədər artması kükürdün çıxımına təsir göstərmir. Məlum olunmuşdur ki, reduksiya zonasında əmələ gələn hidrogen reduksiya prosesini sürətləndirir.

6. Kükürd dioksidin qırmızı şlam və PSFT əsasında katalizatorlar üzərində hidrogen sulfidi ilə reduksiya prosesinin optimal şərtləri təyin olunmuşdur: temperatur intervalı 230-270⁰C, reaksiyaya girən komponentlərin həcm nisbəti CH₄/SO₂ = 0,65 - 0,70, həcm sürəti 500-1000s⁻¹. Prosesin tam texnoloji sxem üzrə həyata keçirilməsi zamanı qırmızı şlam əsasında katalizator üzərində kükürdün çıxımı 96-94% (500 və 1000s⁻¹), PSFT– 96-97% (1000s⁻¹ zamanı) təşkil edir.
7. Reaksiya mühitinin istifadə olunan katalizatorların fiziki – kimyəvi xassələrinə təsiri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik proses şəraitində sulfatların əmələ gəlməsi və onların reduksiya olunmasına gətirib çıxaran reaksiyalar arasında tarazlıq yaranır.
8. Hazırlanan sistemlərin kükürlü birləşmələrinin təmizlənməsi prosesi üçün adsorbsiya xassələri tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, tərkibində P₂O₅ olan qırmızı şlam - bentonit nümunəsi yüksək sorbsiyası tutumuna malikdir. Müəyyən edilmişdir ki, kükürd çıxımı ilə adsorbsiyası xassələri arasında qarşılıqlı korrelyasiya mövcuddur (+0,63).
9. Nümunələrin səthlərinin turşu–əsassı xassələri tədqiq olunmuşdur. Kükürd dioksidinin konversiya dərəcəsi ilə nümunələrin səthinin elektron – akseptorlu mərkəzləri arasında güclü korelyasiya müəyyən edilmişdir (+0,99).
10. Göstərilmişdir ki, tullantılar əsasında nümunələr ekstruziya yolu ilə qəliblənmə üçün möhkəm koaqulyasiyalı strukturuna malikdirlər. Tullantıların əsasında nümunələr silindr, halqa, boru və blok formaları şəklində hazırlanmışdırlar.
11. Kükürdün alınması prosesi üçün tullantılar əsasında katalizatorların tətbiq olunmasının effektivliyini əsaslandırmaq məqsədilə kükürdün hər mərhələdə alınması nəzərə alaraq ümumi çıxım dərəcəsinə aid hesablamalar aparılmışdır. Onların tətbiqi ilə kükürdün ümumi çıxımı 99,89% təşkil etmişdir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıda göstərilən çap olunmuş əsərlərdə öz əksini tapmışdır:

1. Qəhrəmanova Y.B. Утилизация отходящих сернистых газов метаном. / **III Respublika Elmi Konfransı “XXI əsrdə Ekologiya və Torpaqşünaslıq Elmlərinin Aktual Problemləri”**, Bakı, 7-8 may, 2014, s.116-117
2. Qahramanova Y.B., Ahmadov M.M., Jafarova S.T., Agayev A.I. Study of activity of catalysts synthesized on the basis of industrial wastes in CH₄/SO₂ and H₂S/SO₂ reactions.//**Azərbaycan Kimya jurnalı**, 2016, № 1, p.74-78
3. Джафарова С.Т., Гахраманова Е.Б., Агаев А.И, Ахмедов М.М. Очистка кислых сернистых газов на твердых железосодержащих промышленных отходах. / **Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа»**, Иваново-Плес, 27 июня – 3 июля, 2016, с. 327

4. Джафарова С.Т., Гахраманова Е.Б., Агаев А.И., Ахмедов М.М. Красный шлам – перспективное сырье для приготовления эффективного катализатора для процесса получения серы. / **V Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»**, Пермь, 19-23 сентября, 2016, с.142
5. Джафарова С.Т., Гахраманова Е.Б., Агаев А.И., Ахмедов М.М. Использование техногенного сырья – красного шлама для утилизации серосодержащих газовых выбросов. / **Сб. материалов VI Всероссийской конференции с международным участием, "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды"**, Чебоксары, 24-25 ноября, 2016, с.55-56
6. Jafarova S.T., Qahramanova Y.B., Agayev A.I., Ahmadov M.M. Development and study of properties of contact masses on the basis of red mud. // **Azərbaycan Kimya jurnalı**, 2017, № 3, p.28-33
7. Jafarova S.T., Qahramanova Y.B., Agayev A.I., Ahmadov M.M. Processing of gaseous sulphur containing inorganic compounds by extraction of sulphur. // **Azərbaycan Kimya jurnalı**, 2017, № 4, p.64-68
8. Гахраманова Е.Б., Джафарова С.Т., Ахмедов М.М., Агаев А.И. Red mud technogenic raw material for the production of catalysis-forming masses. / **Форум с международным участием «Новые материалы»**, Москва, 2017, 21 ноября, с.828-829
9. Джафарова С.Т., Гахраманова Е.Б., Агаев А.И., Ахмедов М.М. Исследование влияния реакционной серосодержащей газовой среды на компоненты катализатора на основе красного шлама –бентонита физическими методами. // **Kimya problemləri jurnalı**, 2017, № 3, с.315-322
10. Джафарова С.Т., Гахраманова Е.Б., Ахмедов М.М., Агаев А.И. Получение катализаторов на основе техногенного отхода алюминиевого производства для извлечения серы. // **Химическая промышленность сегодня**, Москва, 2017, №4, с.26-33
11. Cəfərova S.T., Qəhrəmanova Y.B., Ağayev A.I., Əhmədov M.M. Tullantı qazların kükürtlərkibli birləşmələrindən təmizlənməsi üçün əlvan metallurjiyanın dəmirərkibli tullantıları əsasında katalizator və adsorbentlərinin hazırlanmasının perspektivliyi. // **Akad. M.F. Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş "Nağıyev qıraətləri" elmi konf.**, Bakı, 2018, s.75
12. Cəfərova S.T., Qəhrəmanova Y.B. Kükürtlərkibli tullantı qazlarının qırmızı şlam vasitəsi ilə təmizlənməsi. / **"Kimyanın aktual problemləri" XII Beynəlxalq Elmi konfarans BDU**, 2018, Bakı s.101-102



Гахраманова Егана Балами кызы

Восстановление диоксида серы газообразными восстановителями на железосодержащих отходах цветной металлургии

РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящена разработке эффективных катализаторов и адсорбентов на основе твердых железосодержащих отходов предприятий цветной металлургии для очистки газовых выбросов от серосодержащих соединений.

Впервые проведены систематические исследования по получению катализаторов и адсорбентов на основе железосодержащих отходов, образующихся в процессе производства алюминия (красного шлама) и переработки полиметаллической сульфидной руды. Разработан состав и способ получения высокоэффективного катализатора и адсорбента на основе железосодержащих отходов промышленности с применением в качестве связующего вещества местного доступного сырья – бентонитовой глины.

Исследованы каталитические свойства полученных систем в процессе получения серы путем восстановления диоксида серы, составляющий до 80 об.% газовых выбросов предприятий цветной металлургии, газообразными восстановителями (метан и сероводород). Определены оптимальные условия проведения процесса получения серы с максимальным его выходом путем восстановления диоксида серы метаном и сероводородом, изучено влияние компонентов отходящих реальных газов (кислорода, водяного пара и т.д.), а также компонентов, образующихся в реакционной среде, на процесс восстановления диоксида серы метаном. Современными методами физико-химического анализа исследованы катализаторы до и после катализа и сделаны предположения по химизму фазовых превращений в каталитических системах.

Исследованы адсорбционные свойства полученных систем в процессах очистки газовых выбросов от серосодержащих соединений. Вычислена количественная корреляция между адсорбционными и каталитическими свойствами.

Дериватографическим путем по адсорбции ацетона, аммиака и фенола изучены кислотно-основные свойства поверхности полученных систем. Вычислена количественная корреляция между кислотно-основными свойствами поверхности и каталитическими свойствами.

Методом экструзии сформованы гранулы сорбентов в виде колец, трубок, блочной структуры, цилиндров, что показывает прочность коагуляционной структурой полученных каталитических масс.

Представленная работа способствует одновременной утилизации твердых железосодержащих отходов и газовых серосодержащих выбросов предприятий цветной металлургии с получением ценного продукта химической промышленности и народного хозяйства – серы.

Yegana Balami Gahramanova

Reduction of sulphur dioxide with gaseous reducers on solid iron-containing wastes of enterprises of non-ferrous metallurgy

SUMMARY

This work was devoted to the development of effective catalysts and adsorbents based on solid iron-containing wastes of enterprises of non-ferrous metallurgy to treat gas emissions of sulphur containing compounds.

For the first time we have studied systematically the production of catalysts and adsorbents on the basis of iron-containing wastes formed during the production of aluminium (red mud) and processing of polymetallic sulfide ore. The composition and method of producing a high-quality catalyst and adsorbent on the basis of industrial iron-containing wastes used as a binding agent of local raw material – bentonite clay have been developed.

We have studied catalytic properties of obtained systems during obtaining of sulphur by reducing sulphur dioxide consisting of up to 80% gas emissions of enterprises of non-ferrous metallurgy, gaseous reducers (methane and hydrogen sulfide). Optimum reduction conditions of sulphur dioxide with methane and hydrogen sulfide were determined, the effect of components of exhaust gases (oxygen, water steam), as well as components formed in reaction environment on reduction process of sulphur dioxide with methane was studied. Catalysts were studied before and after the catalysis using the modern methods of physical and chemical analysis and assumptions were made on the mechanism of phase transformations in catalytic systems.

Adsorption properties of the systems in treatment processes of gas emissions of sulphur-containing compounds were studied. Quantitative correlation between adsorption and catalytic properties was calculated.

Acidic-basic properties of the surface of the systems were studied by derivatographic method on adsorption of acetone, ammonia and phenol.

Using extraction technique granules of sorbents were formed in the form of a ring, pipe, block-like structure, cylinder that shows the resistance of coagulating structure of catalytic masses.

This work contributes to the simultaneous utilization of solid iron-containing wastes and gaseous sulphur-containing emissions of enterprises of non-ferrous metallurgy to obtain a valuable product of chemical industry and national economy – sulphur.

Sifariş № 26. Tirajı 100 nüsxə

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası
Geologiya və Geofizika İnstitutunun mətbəəsi.
Bakı, H.Cavid pr. 119, Tel.: 539-39-72

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. академика М.НАГИЕВА**

На правах рукописи

ГАХРАМАНОВА ЕГАНА БАЛАМИ кызы

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ГАЗООБРАЗНЫМИ
ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ НА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ
ОТХОДАХ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

Специальность: 2303.01 – Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

БАКУ – 2018