

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

ALUNIT FİLİZİNDƏN VANADIUM 5-OKSİDİN ÇIXARILMASI PROSESİNİN KİMYƏVİ ASPEKTLƏRİ

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi Kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Arzu Xancıqızı Osmanova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2026

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin “Əlvan və qara metal tərkibli mineral xammalın emalı” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, professor
Arif Əmrah oğlu Heydərov

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor
İxtiyar Bəhram oğlu Bəxtiyarlı

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Əli Adil oğlu İbrahimov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Səidə İskəndər qızı Abbasova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.15 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmləri doktoru, professor
Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
Akif Şıxan oğlu Əliyev



GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Vanadium və onun birləşmələri strateji cəhətdən əhəmiyyətli materiallar olub poladların, ion batareyalarının, katalizatorların və bir çox yüksək funksional xassələrə malik yeni məhsulların hazırlanmasında mühüm rol oynayır. Dünya üzrə istehsal edilən vanadiumun miqdarı 116 min ton/il təşkil edir ki, bu da ona tələbatın yüksək olmasını göstərir. Xüsusilə vanadium oksidləri enerji saxlama sistemlərində, o cümlədən redoks-axın (VRFB), litium-ion və natrium-ion batareyalarında elektrodlar kimi geniş tətbiq olunur¹.

Vanadiumun tətbiq sahələrinin genişlənməsi, beynəlxalq bazarda yüksək satış dəyərinə malik olması, onun istehsalı üçün yeni və alternativ xammal mənbələrinin axtarışını aktuallaşdırır^{2,3}.

Vanadium Yer qabığında yayılmasına görə 22-ci yerdə durur və onun orta qatılığı təxminən $1.6 \cdot 10^{-2}$ % səviyyəsində qiymətləndirilir. Bu elementin 65-dən çox mineralının məlum olmasına baxmayaraq, təbiətdə sərbəst halda rast gəlinmir. Vanadium əsasən izomorf qarışıqlar şəklində müxtəlif mineralların tərkibində mövcud olur, bu da onun sənaye miqyasında çıxarılmasını çətinləşdirən əsas amillərdən biridir.

Müasir dövrdə vanadium və onun birləşmələrinin sənayedə istehsalı əsasən vanadium tərkibli titanomaqnetit, uran-vanadium qumdaşı, zəngin vanadatlı filizlərin emalı hesabına həyata keçirilir. Lakin vanadiumla zəngin xammal ehtiyatlarının tədricən azalması onun alternativ xammal mənbələrindən əldə olunmasını (kömürün uçucu külləri, neft koksları, boksit və sənaye tullantılarından, işlənmiş katalizatorlar və metallurgiya şlakları) ön plana çəkir.

¹ Shin, J. New operating strategy for all-vanadium redox flow batteries to mitigate electrolyte imbalance. / J. Shin, K.Chanyoung, J. Byeongseon [et al.] // Journal of Power Sources, -2022, -v. 526, -p. 231144.

² Kurniawan, K. A Review on the Metallurgical Recycling Process of Vanadium from Secondary Resources / K.Kurniawan, S.Kim, M.Bae [et al.] // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, -2023, - 45(1), -p.2243007

³ Liu, T. Review on the separation and recovery technologies for vanadium and impurities in complex leaching solution / T.Liu, T.Liping, Z.Yimin [et al.] // Separation and Purification Technology, -2026, v.387, -p.136709.

Alunit filizinin tərkibində vanadium (V) oksidin miqdarı 0.04-0.05 % arasında dəyişir. Gil-torpaq (Al_2O_3) istehsalı çoxtonnajlı emal sahəsinə aid olduğundan, xammalda azacıq miqdarda vanadiumun olması belə onun alınması üçün böyük potensial mənbə sayıla bilər. Alunit filizinin kompleks emalı bir sıra tədqiqatçılar (Q.V.Labutin, Şahtaxinski H.B., Tağıyev E.A, İsrəfilov T.D., və s.) tərəfindən araşdırılmışdır⁴. Lakin bu yanaşmalarda alunit filizinin yanması nəticəsində ətrafa zərərli qaz- kül hissəciklərinin yayılması, alüminat məhlulunun kənar ionlarla çirklənməsi, onun dövrəyə qaytarıla bilməməsi, tədqiqatlarda ancaq zəngin filiz istifadə edilməsi kimi bir sıra çətinliklər yarandığından, bizim tədqiqatlarda alunit filizinin emalı yandırılmadan birbaşa qələvi məhlulu ilə aparılmışdır. Bu zaman alınan alüminat məhlulları dövrə olaraq prosesə qaytarıldığı üçün, məhlulda vanadiumun miqdarı tədricən nəzərə cəpacaq dərəcədə artır. Alunitin kompleks emalı zamanı vanadiumun çıxarılması həm təmiz alüminium oksid alınmasına, həm də qiymətli metalın geri qazanılmasına və ekoloji cəhətdən tullantısız texnologiyaya gətirib çıxarır.

Alunit filizinin kompleks emalı birgə çıxarılma üsulu olub, emal zamanı alüminium, kalium və digər əsas komponentlərlə yanaşı vanadiumun alınmasını təmin edir. Bununla da resurslardan daha səmərəli istifadəni təmin etməklə yanaşı, texnogen tullantıların həcmi azaltmağa və zərərli ekoloji təsirlərin minimuma endirilməsinə şərait yaranır.

Tədqiqatın əsas istiqamətləri vanadiumlu birləşmələrin alunitin emal məhsullarında mövcud formalarının kimyasını öyrənməklə, prosesin hər bir mərhələsində onun yerini müəyyənləşdirmək və V_2O_5 -in seçici olaraq ayrılmasını təmin edən yeni emal üsulunun tapılmasıdır. Bu gün mədən-metallurgiya sənayesinin qarşısında innovativ texnologiyaların yaradılması ilə qiymətli materialların, o cümlədən yüksək fiziki-kimyəvi xassələrə malik vanadiumlu birləşmələrin (vanadium(V) oksid, ferrovanadium, vanadium karbid və s.) alınması mühüm vəzifə kimi durur. Bu baxımdan dissertasiya işinin mövzusu əhəmiyyətli bir elmi və

⁴Taghiyev, E.İ. Cost Effective Technology of Alunite Ore Processing / E.İ.Taghiyev, E.Taghiyev, L.Agayeva // International Journal of Chemistry. -2019, vol. 11, -p 36-42.

texnoloji problemi həll edir, alternativ xammal mənbələrindən vanadiumun çıxarılması və istifadəsi üçün səmərəli yanaşmaların inkişafına töhfə verərək aktuallıq kəsb edir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqat obyektı olaraq, Azərbaycan Respublikası Daşkəsən rayonunun ərazisində yerləşən Zəylək alunit yatağından götürülmüş alunit filizi nümunələrindən istifadə edilmişdir. Alunit filizindən vanadiumlu birləşmələrin çıxarılması zamanı baş verən çevrilmələri, onların əmələ gəlmə mexanizmi və prosesin effektivliyinə təsir edən amillərin öyrənilməsi tədqiqatın predmetidir.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri: Tədqiqat işinin məqsədi alunit filizinin kompleks emalı zamanı vanadiumlu birləşmələrin selektiv konsentratlar şəklində çıxarılması mərhələlərinin kimyəvi qanunauyğunluqlarını öyrənməklə, təmiz V_2O_5 -in alınmasını təmin edən ekoloji təmiz, effektiv üsulun hazırlanmasıdır.

Məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı vəzifələr qarşıya qoyulmuşdur:

- Alunit filizinin əsas komponentlərə görə qələvi və turşu məhlullarında həllolması zamanı vanadiumun alüminat məhlullarında və alunit şlamında paylanması, alüminat məhlullarının qələvinin qatılığını lazımı həddə gətirilməklə dövrəyə qaytarılması ilə vanadiumun məhlula çıxım dinamikasının izlənilməsi;

- Vanadiumun alunit filizindən alüminat məhlullarına keçirilməsi prosesinin reqlasiya tənzimləri ilə optimallaşdırılmasının öyrənilməsi;

- Alunit şlamının sulfatlaşması zamanı alınan V_2O_5 - H_2SO_4 - SO_3 - H_2O sistemində baş verən faza çevrilmələrinin öyrənilməsi və alınmış vanadil sulfat birləşməsinin ($VOSO_4 \cdot 3H_2O$) termiki parçalanmasının fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə tədqiqi;

- Vanadiumun alüminat məhlullarından ammonium metavanasat və ammonium polivanadat şəklində çökməsinin optimal şəraitinin tapılması və fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə çöküntülərin faza tərkiblərinin araşdırılması, prosesin kinetik parametrlərinin təyini;

- Dəmir-aktiv kömür (Fe-AC) nanokompozitinin sintezi, alunitin emal məhlullarından vanadiumun Fe-AC nanokompozitindən istifadə edilməklə adsorbsiyası, Ləngmür və Freyndlix izotermələrinin

qurulması əsasında termodinamiki parametrlərin tapılması;

Tədqiqat metodları. Tədqiqatlar zamanı rentgenfaza (RFA), rentgenflüoresent (XRF), infraqırmızı spektroskopiya (İQ), differensial termiki və termoqravimetrik analiz (DTA-TQA), skanedicı elektron mikroskopıya (SEM), enerji dispersiv spektroskopıya (EDS) və fotometrik analiz metodlarından istifadə edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

- Xam alunit filizinin qələvi üsulu ilə emalı zamanı vanadiumun məhlula çıxımına müxtəlif faktorların (temperaturda, zaman, bərk:maye fazalar nisbəti, qarışma sürəti, qələvinin qatılığı) təsirinin araşdırılması və prosesin gedişinin riyazi rəqresiya üsulu ilə statistik analizi;

- Vanadiumun alüminat məhlullarından ammonium metavanadat, ammonium polivanadat birləşmələri şəklində çökdürülməsi və təmiz V_2O_5 -in alınması;

- Alunit şlamının sulfatlaşdırılması zamanı vanadiumun məhlula keçməsi şəraitinin tədqiqi, $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ birləşməsinin termolizi;

- Alüminat məhlullarının və alunit şlamının emalından alınan məhlullardan vanadat ionlarının dəmir aktiv kömür (Fe-AC) nanokompoziti ilə adsorbsiyanın aparılması, adsorbsiyaya təsir edən əsas amillərin öyrənilməsi, optimal şəraitin seçimi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

- Vanadiumun alüminat məhlullarından ammonium metavanadat (NH_4VO_3), ammonium polivanadat ($(NH_4)_2V_6O_{16}$) və kalsium pirovanadat $Ca_2V_2O_7$ şəklində çökməsinin optimal şəraiti tapılmışdır. Çökmə proseslərinin kinetik parametrləri və mexanizmi öyrənilmişdir.

- V_2O_5 - H_2SO_4 - SO_3 - H_2O sistemində alınan vanadilsulfat ($VOSO_4 \cdot 3H_2O$) birləşməsinin 100-700°C temperatur intervalında termiki parçalanması zamanı yeni aralıq birləşmələrin ($VOSO_4 \cdot 2H_2O$, $VOSO_4 \cdot H_2O$, $VOSO_4$, $(VO_2)_2SO_4$) alınması müəyyənləşdirilmişdir.

- Alunit filizinin emalından alınan məhlullardan vanadiumun Fe-AC nanokompoziti ilə adsorbsiyanı şəraiti tədqiq edilmiş və sorbsiyaya təsir edən əsas faktorlar (sorbentin dozası, pH, vanadiumun ilkin qatılığı, temperatur, vaxt) müəyyənləşdirilmişdir. Ləngimür və Freyndlix izotermiləri qurulmuş və sorbsiyanın

termodinamikası öyrənilmişdir.

- Alunit filizinin kompleks emalı zamanı vanadiumun qatılaşmasının kimyəvi qanunauyğunluqlarını tədqiq etməklə, V_2O_5 – in alınmasının texnoloji sxemi təklif edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Tədqiqat işinin nəzəri əhəmiyyəti alunit filizinin kompleks emalı zamanı vanadiumun aluminat məhlulundan və alunit şlamından çıxarılmasının elmi əsaslandırılmasından ibarətdir.

Proseslərin kinetik və termodinamiki kəmiyyətləri, izortermiləri xarakterizə edən sabitlər, V_2O_5 - H_2SO_4 - SO_3 - H_2O sistemindən alınan vanadil sulfatın termiki parçalanma məhsulları, Fe-AC nanokompoziti ilə adsorbsiya nəticələri beynəlxalq informasiya sistemlərində materialı kimi istifadə oluna bilər.

İşin praktiki əhəmiyyəti odur ki, tədqiqat işləri nəticəsində aluminat məhlullarının kompleks emalı zamanı alüminiumla yanaşı, qallium və vanadiumun çıxarılmasına nail olunmuş və bunun əsasında “Aluminat məhlullarından qallium və vanadiumun çıxarılması” üsulu adlı patent Azərbaycan Respublikası Əqli Mülkiyyət Agentliyində (I 2023 0073) patentləşdirilmişdir. Tədqiqatın nəticələri Gəncə Gil-torpaq zavodunda alunit filizinin kompleks emalı texnologiyası kimi tətbiqə təklif edilə bilər. Tədqiqat işində müəyyən edilmiş qanunauyğunluqlar digər vanadium tərkibli mineralların emalı üçün istifadə edilə bilər.

Aprobasiya və tətbiq. Dissertasiya işi üzrə 17 elmi əsər, o cümlədən 6 məqalə (onlardan 4-ü WOS, SCOPUS beynəlxalq bazalarında indeksləşən elmi jurnallarda), 1 patent və 10 konfrans materialı nəşr olunmuşdur.

Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı elmi konfranslarda dinlənilmiş və nəticələri müzakirə edilmişdir:

Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference Scientific research in XXI century Ottawa, Canada (11-12 noyabr 2021); The 21st ICS International Chemistry Congress, Azerbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran (26-28 iyul 2022); Azerbaijan; VI International scientific Conference of Young Researchers, BMU. Bakı, Azərbaycan (29-30 aprel 2022; 28-29 aprel 2023; 26-27 aprel 2024); Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan

olmasının 99-cu ildönümünə həsr olunmuş Tələbə və Gənc tədqiqatçıların III Beynəlxalq elmi konfransları, BANM, Bakı, Azərbaycan (18-19 aprel 2022; 12 aprel-3 may 2023; 23 aprel-1 may 2024; 6 dekabr 2024); BMU Azərbaycanda su ehtiyatları: Problemlər və yeni çağırışlar AZTU, Bakı, Azərbaycan (29 oktyabr 2024).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi ARETN Kimya İnstitutu PHŞ-nin “Əlvan və qara metal tərkibli mineral xammalın emalı” (keçmiş M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Əlvan metal tərkibli mineral xammalın emalı”) laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi: Dissertasiyanın ümumi həcmi 171 səhifədən ibarətdir. Dissertasiya işi giriş (12149), 5 fəsildən (I fəsil 51505, II fəsil 16424, III fəsil 38520, IV fəsil 16530, V fəsil 34129), nəticələrdən (2525 işarə), 59 şəkil, 15 cədvəl, 2 sxem və 176 adda ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, ixtisarlər, şərti işarələr və əlavələrlə yekunlaşır.

Müəllifin şəxsi töhfəsi. Müəllif dissertasiyanın məqsədində qarşıya qoyulan məsələlərin müəyyənləşdirilməsini, laboratoriya təcrübələrinin aparılmasını müstəqil olaraq yerinə yetirmişdir.

Alınmış nəticələrin işlənməsi, onların məruzələr şəklində konfranslarda şərh edilməsi, elmi məqalələr şəklində çapa hazırlanması və dissertasiya işinin yazılması müəllif tərəfindən həyata keçirilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, məqsədə çatmaq üçün həll edilməli məsələlər, müdafiəyə çıxarılan əsas elmi müddəalar verilmiş, işin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti şərh edilmişdir.

Dissertasiyanın **birinci fəslində** vanadiumun əsas mineralları, ehtiyatları və istehsalının müasir vəziyyətinə dair materiallar analiz edilmişdir. Həmçinin, bu fəsildə vanadiumun xassələri və onun ən mühüm birləşmələrinin kimyası, məhlullarda mövcud ion formaları, onun çökmə, adsorbsiya və ekstraksiya üsulları ilə ayrılması haqqında məlumatlar verilmişdir.

Fəslin sonunda vanadiumun müxtəlif xammal növlərindən, o cümlədən titanomaqnetitlərdən, sənaye tullantılarından, daş kömürdən, mazutun yanma külü və boksitlərdən çıxarılması haqqında məlumatlar yer almışdır.

Aparılan ədəbiyyat materiallarının təhlili göstərdi ki, alüminium tərkibli filizlərdən (boksit, alunit, nefelin) alüminium və digər qiymətli komponentlərin (gübrə, qələvi, turşu) çıxarılmasına aid çoxlu sayda üsullar və metodların olmasına baxmayaraq, alunit filizindən vanadiumun çıxarılması prosesində qatılaşma üsulları hələ tam olaraq öyrənilməmişdir. Vanadiumlu məhsulun yüksək çıxımla alınması üçün alunit filizinin emal mərhələlərində baş verəcək çevrilmələrin kimyasını, getməsi mexanizmini və kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinə ehtiyac vardır.

İkinci fəsil material və metodlar bölməsinə aid olub, burada tədqiqat obyektı olan alunit filizinin kimyəvi və mineraloji tərkibi, vanadiumun müxtəlif analiz metodları ilə təyini, məhlullardan vanadium ionlarının adsorbsiyasının aparılması haqqında məlumatlar verilmişdir.

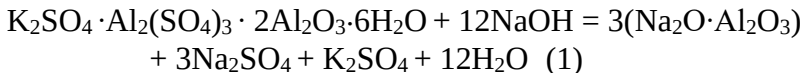
Tədqiqatlar zamanı Zəylik yatağından Gəncə Gil-torpaq zavoduna emal üçün gətirilmiş orta filiz nümunəsindən istifadə edilmişdir. XRF analizinin nəticələrinə əsasən filiz nümunəsinin kimyəvi tərkibi aşağıdakı kimidir: kütlə payı, % : Al_2O_3 - 26.44; SiO_2 - 33.45; Fe_2O_3 - 3.85; TiO_2 - 0.45; Cr_2O_3 - 0.41, K_2O - 5.21; Na_2O - 1.85; SO_3 - 27.15; V_2O_5 - 0.0487; Ga_2O_3 - 0.003, MnO - 0.005, CaO - 0.07, As_2O_3 - 0.005, SrO - 0.3, P_2O_5 - 0.215, F - 0.29, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{nəm})}$ - 0.25.

Rentgenfaza analizinin nəticələri filizdə alunit (55.1%), kaolinit (dikkit) (12.3%), kvars (25.2%) və hematit (7.4%) minerallarının olduğunu göstərir.

Dissertasiyanın **üçüncü fəslı** alunit filizinin qələvidə həll olması zamanı vanadiumun məhlula çıxarılması şəraitinin tədqiqinə həsr edilmişdir. Tədqiqat işində alunit filizinin tərkibinə daxil olan vanadiumun məhlula çıxım dinamikası tədqiq edilməklə, kompleks emal həyata keçirilmişdir. Məlum olmuşdur ki, yandırılma aparılmadan 5%-li qələvi məhlulu 95°C temperaturda 30 dəqiqə ərzində alunit filizindəki alunit mineralını 92.0%-ə kimi parçaladığı halda, 60

dəqiqə müddətində bu çıxım 96.6% təşkil edir. Bu müddətdə 10%-li qələvi məhlulu isə alunit mineralını 98%-ə kimi parçalaya bilir.

Alunit filizinin tərkibinə daxil olan minerallardan qələvidə asan həll olanı alunitdir.



Alunit filizində olan mineralların (alunit, kaolinit, hematit, kvars) kristal quruluşunu adi həlledicilərlə (su və turşular) tam parçalamaq mümkün deyil. Vanadiumu alunitdən suda emal etməklə çıxarmaq mümkün deyil, HCl və HNO₃ ilə həll etməklə 10%-ə kimi, sulfat turşusu ilə isə 57.14%-ə kimi vanadiumu məhlula çıxarmaq mümkündür. Alunit filizini turşularla emal etdikdə yaranan əsas çətinliklər alüminat məhlulunun dəmir ionları ilə çirklənməsi, məhlulun dövrəyə qaytarıla bilməməsi və daha çox zəngin filizlə emalda daha yaxşı nəticə əldə edilməsidir. Bunları nəzərə alaraq, alunit filizinin emalı əsasən qələvi məhlulları ilə aparılmışdır. Təcrübələrdə müxtəlif parametrləri (qələvinin qatılığı, temperatur, bərk:maye fazalar nisbəti, vaxt) dəyişməklə vanadiumun məhlula çıxım dinamikası öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, emal zamanı qarışma sürətini 700 dövr/dəqiqədən yuxarı qaldırıqda, Al və V-un məhlulda qatılıqları dəyişmir, buna görə də təcrübələrdə əsasən bu sürətlə qarışdırılma aparılır. Tədqiqatlarda bütün faktorları nəzərə alaraq, optimal bərk:maye fazalar nisbəti 1:6 olaraq götürülmüşdür.

Qələvinin qatılığı, temperatur və bərk-maye fazalar nisbəti vanadiumun məhlula çıxım faizinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Məlum olmuşdur ki, 10%-li NaOH qələvi məhlulu ilə, B:M=1:6 nisbətində, 2 saat ərzində 60°C temperaturda alunit filizindən 49.23% vanadium məhlula keçir. Temperaturun 90°C-ə qalxması zamanı isə alunit filizindən 71.3% vanadium məhlula keçir. Temperaturun dəyişməsi ilə aparılan təcrübələrin nəticələri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Müxtəlif vaxtlarda alunit filizindəki alüminium və vanadiumun məhlula çıxım dinamikasına baxsaq, görərik ki, əgər alunit filizini 90°C temperaturda 1 saat ərzində 10%-li qələvi məhlulunda həll etdikdə alüminiumun məhlula çıxım faizi 98% olursa, vanadium

üçün isə çıxım 52.4% təşkil edir. Həllolma müddətini 2 saata qədər artırıldıqda alüminiumun məhlula çıxımında nəzərə cərpacaq dərəcədə fərq yaranmasa da, vanadiumun çıxımı 71.3%-ə qədər artmış olur.

Cədvəl 1

Temperaturdan asılı olaraq alunit filizindəki vanadium və qalliumun məhlula çıxım nəticələri
($C_{NaOH}=10\%$, $\tau=2$ saat, $B:M=1:6$, $m_{alunit}=50q$) [9]

Temperatur	50°C	60°C	70°C	80°C	90 °C
Məhlulda Ga miqdarı mq/l	2.2	2.68	3.16	3.7	4.1
Ga ayrılma faizi, Ga, %	48.6	50.2	70	82	90.1
Məhlulda V miqdarı mq/l	19.3	25.84	35.5	36.93	42.68
V ayrılma faizi, V, %	36.2	49.23	67.2	69.2	71.30

Bu fəsildə, həmçinin, alunit filizinin emalı zamanı vanadiumun məhlula keçməsi prosesi **riyazi reqresiya üsulu** ilə proqnozlaşdırılmışdır. Həll olmanın nəticələrini riyazi reqresiya tənlikləri ilə tədqiq etməklə gedən reaksiyanın əsas parametrlərini (qələvinin qatılığını, məhlulun temperaturunu, təcrübə müddətini) dəyişərək, vanadiumun filizdən məhlula keçməsinin optimal şəraitini zamana və maddələrə qənaət etməklə tapmaq mümkün olmuşdur. Qurulan reqresiya tənliyinə görə statistik analiz aparılmış, approksimasiyanın orta xətası hesablanmış və orta kvadratik kənarə çıxma qiymətləndirilmişdir.

İşdə üç amilli təcrübələr dizaynından istifadə edilmişdir: $N=2^k=8$. Təcrübələrdə vanadiumun çıxım faizinə üç faktorun təsiri öyrənilmişdir: Z_1 - qələvi məhlulun qatılığı NaOH 5-10%; Z_2 - məhlulun temperaturu 40-90°C, Z_3 - təcrübə müddəti 30-120 dəqiqə.

Təkrarlanma qabiliyyəti yoxlandıqdan və dispersiya hesablandıqdan sonra matrisa üsulu ilə reqresiya əmsalları hesablanmışdır. Reqresiya tənliyinin aşağıdakı formulaya uyğunluğu müəyyən edilmişdir.

$$Y=15.9564 - 0.23X_1 + 0.231X_2 + 0.03429X_3 \quad (1)$$

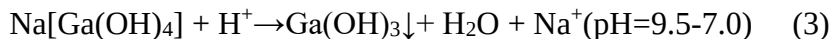
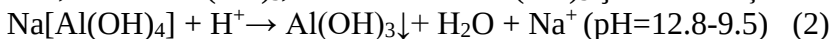
Müəyyən edilmişdir ki, X_1 əmsalı qələvinin qatılığı 10%-ə qədər artdıqda çıxımı artır, lakin bu həddən sonra getdikcə qatılığın hər 1% artımı vanadiumun çıxımını 0,23% azaldır. X_2 əmsalı

temperaturun 10°C artması ilə çıxımın 0.23%, X_3 əmsalı isə vaxtın 1 dəqiqə artması ilə çıxımın 0.034% artdığını göstərir.

Qələvinin yuxarı qatılıqlarında (10%-dən çox) vanadiumun məhlula çıxımının azalmasına səbəb həllolmadan alınan məhlulun tərkibində silikatların alınması, dəmir oksidinin miqdarının artması, nəticədə onların aktiv mərkəzlərin vanadium ionlarını sorbsiya edib tutmasıdır.

Mürəkkəb tərkibli texnoloji məhlullardan vanadiumun çıxarılması üçün bir sıra metodlar (sorbsiya, ekstraksiya, elektroliz, çökmə və s.) təklif edilir. Alüminat məhlullarından vanadiumun çıxarılmasında elə üsul seçilməlidir ki, xammalın əsas məhsulu olan alüminiumun çıxarılmasına maneəçilik törədilmədən, eyni zamanda vanadiumun ayrılması baş versin. Alüminat məhlulları ($K_m=1.88$; Al_2O_3 - 74.5 q/l; Na_2O – 85.2 q/l ; Ga_2O_3 - 0.124 q/l; V_2O_5 - 0.678 q/l) mürəkkəb texnoloji məhlullardan olub, tərkibində alüminiumla yanaşı vanadium, qallium kimi qiymətli komponentlər mövcud olur. Bizim tədqiqatlarda kompleks olaraq, Al, V ilə birgə Ga-un məhlula keçməsi araşdırılmışdır.

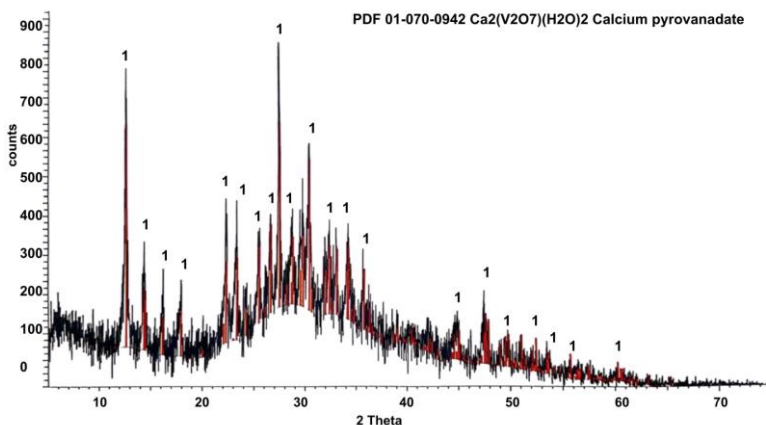
Tərəfimizdən təklif edilən “Alüminat məhlullarından Ga və V-un çıxarılması üsulu” Əqli Mülkiyyət Agentliyi tərəfindən patentləşdirilmişdir (İxtira İ 2023 0073). Bu üsula görə dövrəyə qaytarılmaqla qatılaşdırılmış, alüminat məhlullarından mərhələlərlə əvvəlcə alüminium, sonra qallium, daha sonra vanadium konsentratlar şəklində ayrılır. Alüminat məhluluna hissə-hissə 1N H_2SO_4 məhlulu əlavə edilməklə, əvvəlcə $\text{Al}(\text{OH})_3$, daha sonra isə $\text{Ga}(\text{OH})_3$ çökdürülmüşdür.



$\text{Al}(\text{OH})_3$ -in və $\text{Ga}(\text{OH})_3$ -in uyğun olaraq, $\text{pH}=9.5$ və $\text{pH}=7.0$ qiymətlərində 90% kimi çökməsi baş verir. pH -ın bu qiymətində məhluldakı vanadatlar demək olar ki, çökmür.

Alüminium və qalliumlu birləşmələrdən ayrılan ana məhlul natrium vanadat, natrium sulfat və kalium sulfat duzlarından ibarət olur. Əvvəlcə bu məhlul qaynama temperaturuna (125°C - 130°C) qədər qızdırılır və $30-40^{\circ}\text{C}$ -yə kimi soyudulur. Bu zaman Na_2SO_4 və K_2SO_4 duzları birlikdə kristallaşaraq vanadatlı məhluldan ayrılırlar.

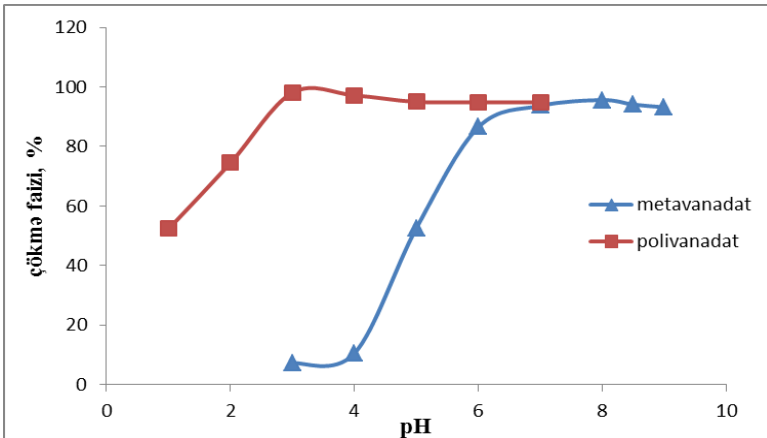
Buxarlanmadan sonra məhlulda vanadiumun qatılığı 1.5-2q/l (V_2O_5) arasında dəyişir. Bu məhlullardan vanadium sönmüş əhəng ilə çökdürülməklə kalsium pirovanadat şəklində konsentrat əldə edilir. Prosesin optimal şərait müəyyənəşdirilmişdir: $C_0(V_2O_5)$ - 1.5 q/l, $t=80-95^{\circ}C$, $\tau=2$ saat $pH=10-11$ və $CaO:V_2O_5$ (mol nisbəti) = 10:1. Bu zaman 95% vanadiumun kalsium pirovanadat formasında çökməsi baş vermişdir. Prosesin kinetikasi tədqiq edilmiş və aktivləşmə enerjisi $E_{ak} = 14.6 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ hesablanmışdır. Bu qiymət prosesin diffuziya sərhəddində getdiyini göstərir. Təcrübədən alınan kalsium pirovanadat birləşməsinin individuallığı RFA analizi ilə təsdiq edilmişdir (PDF 01-070-0942) (şəkil 1).



Şəkil 1. Kalsium pirovanadatın RFA analizi [17]

Dissertasiyanın **dördüncü fəslində** alunit filizinin emalı zamanı alınan alüminat məhlullarından vanadiumun ammonium duzları şəklində çökdürülməsi şəraiti tədqiq edilmişdir. Ammonium sulfat duzu ilə vanadiumun çökdürülməsi prosesi həm qələvi, həm də turş mühitlərdə yoxlanılmışdır. Təcrübələrlə sübut edilmişdir ki, natrium vanadatlı (6.95 q/l $NaVO_3$) qatı məhlullardan $25^{\circ}C$ temperaturda $pH=7-9$ intervalında ağ rəngli ammonium metavanadatın NH_4VO_3 , $90^{\circ}C-95^{\circ}C$ temperatur intervalında, $pH=2$ qiymətində isə qırmızı-kərpici rəngli ammonium polivanadatın $(NH_4)_2V_6O_{16}$ çökməsi baş verir. Məhlulun pH qiymətindən asılı olaraq meta və

polivanadatlı birləşmələrin çökmə izotermələri şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Məhlulun pH qiymətindən asılı olaraq vanadiumun ammonium metavanadat və polivanadat şəklində çökməsi
($C_{NaVO_3} = 6.95 \text{ q/l}$, $(NH_4)_2SO_4 : V_2O_5 = (3,0-4,0:1)$) [8]

Alunit filizinin emalından alınan məhlullarda qələvi metal sulfatlarının olması səbəbindən, çökmə NH_4Cl ilə deyil (məhlulə kənar Cl^- ionu daxil olmasın deyə), $(NH_4)_2SO_4$ məhlulu ilə aparılmışdır. Çökmə reaksiyası aşağıdakı kimi ifadə olunur:

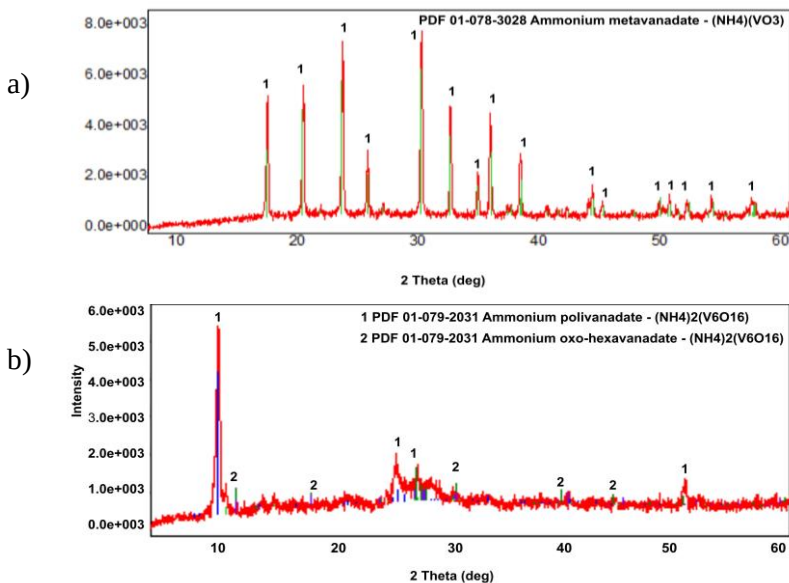


Çökdürücünün dozasını müəyyən etmək üçün natrium vanadat məhlullarına müxtəlif miqdarda ammonium sulfat məhlulu əlavə edilir. Optimal olaraq $25^\circ C$ temperaturda, 2 saat ərzində, pH-8 qiymətində $(NH_4)_2SO_4$ -ın 12%-li məhlulu ilə 97% vanadium ammonium metavanadat şəklində çökür.

Ammonium metavanadatin ağ rəngdə məhlulunu (suspensiyayı) qarışdırmaqla, sulfat turşusu məhlulu ilə $t=90^\circ C$ temperaturda, pH=2 qiymətinə kimi turşulaşdırdıqda isə ammonium polivanadatlər əmələ gəlir. Bunun əsas səbəbi ammonium metavanadat sulfat turşusu ilə reaksiyaya girərək, heksavanadatlərə (polivanadatlər) çevrilməsidir:



Alınan ammonium metavanadat və ammonium polivanadat birləşmələrinin difraktoqramları şəkil 3-də verilmişdir.



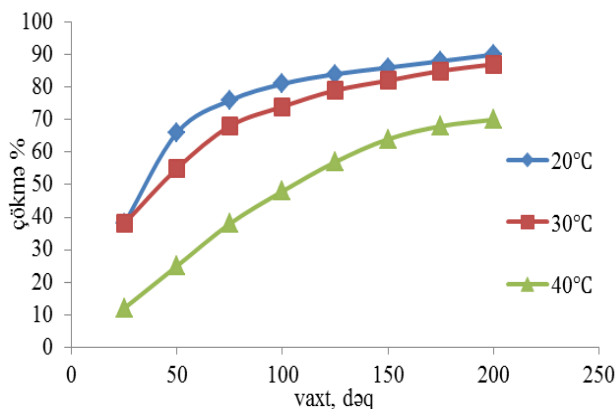
Şəkil 3. pH=8 (a) və pH=2 (b) qiymətlərində alınan ammonium metavanadat və polivanadat çöküntülərinin RFA analizi [8]

pH=8 qiymətində alınan çöküntünün difraksiya pikləri uyğun olaraq ortorombik quruluşlu ICPDC məlumat bazasının [01-078-3028] kartı ilə, pH=2 qiymətində alınan çöküntülərin difraksiya pikləri isə [010792031] kartı ilə üst-üstə düşür.

Alınan çöküntülər həm SEM-EDS, həm də İQ spektroskopiya analiz üsulları ilə xarakterizə edilmişdir.

Sonrakı tədqiqatlarda vanadiumun NH₄VO₃ şəklində çökməsinə temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Müxtəlif temperaturalarda (20°C, 30°C, 40°C) vaxtdan asılı olaraq aparılan təcrübələrin nəticələri şəkil 4-də verilmişdir.

Temperaturun 20°C-dən 40°C-yə qədər qalxması vanadiumun ammonium metavanadat şəklində çökmə faizinin azalmasına səbəb olur. 20°C-də 3 saat müddətində məhluldakı vanadiumun 91%-i NH₄VO₃ şəklində çökürsə, eyni şəraitdə temperaturun 40°C-yə qədər artması vanadiumun çökmə faizini 70%-ə qədər endirir.



Şəkil 4. Müxtəlif temperaturalarda vanadiumun çökməsinin zamandan asılılığı: (NaVO_3 - 6.95 q/l; mol nisbəti $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: $\text{V}_2\text{O}_5=2$) [8]

Hər iki duzun suda həll olma qabiliyyətlərinin müqayisəsi göstərdi ki, ammonium polivanadat ammonium metavanadata nisbətən suda zəif hidroliz edir. Belə ki, NH_4VO_3 -ın suda həll olmasının temperaturdan asılılığının tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, 100 ml suda uyğun olaraq 20°C temperaturda 0.48 q, 30°C-də 0.84q, 40°C və 60°C temperaturlarda isə 1.32 q və 2.42 q NH_4VO_3 həll olaraq məhlula keçir. Ammonium polivanadatl isə 20°C temperaturda 0.17q/l, 95°C temperaturda isə 0.33q/l qatılıqda həll olaraq məhlula keçir. Bu da ammonium polivanadatlər şəklində çökdürülmənin əhəmiyyətini artırır.

Prosesin gedişi zamanı Avram kinetik tənliyinin köməyi ilə çökmənin kinetik parametrləri hesablanmışdır:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (2)$$

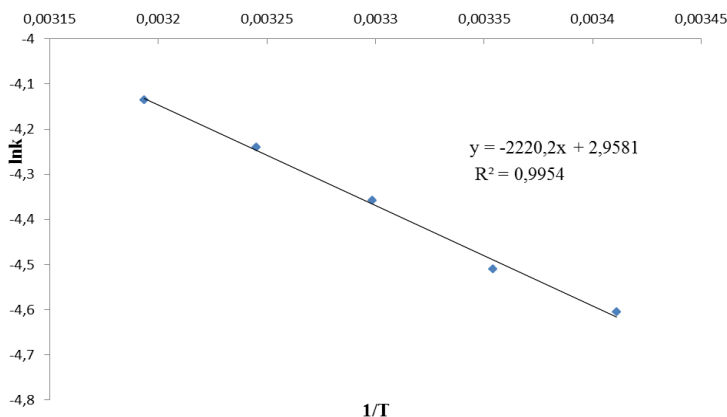
Burada α – zamandan asılı olaraq vanadiumun çökmə faizi, k – reaksiyanın sürət sabiti, τ – çökmənin müddəti, n - kinetik parametrlər olub, reaksiyanın tərtibini xarakterizə edir. $n < 0.5-1$ olduqda diffuziya prosesi; $n > 1$ olması kinetik prosesi xarakterizə edir.

Reaksiyanın sürət sabitinin temperaturdan asılılığı Arrhenius tənliyi ilə ifadə edilir:

$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad (3)$$

Reaksiyanın sürət sabitinin temperaturdan asılılıq qrafikindən alınan düz xəttin meyl bucağının tangensinə əsasən (şəkil 5) aktivləşmə enerjisinin qiyməti hesablanmışdır.

Bu hesablamalara görə tapılmış aktivləşmə enerjisinin qiymətinin 18.4 kC/mol olması çökmənin diffuziya sahəsində getməsinə göstərir. Diffuziya sərhəddində gedən proseslərə xas olan əlamət isə prosesin sürətinin temperaturdan az asılı olması (aktivləşmə enerjisinin qiymətinin 20 kC/mol-dan kiçik olması) və çökmənin qarışdırılma-dan asılı olmasıdır.



Şəkil 5. Reaksiyanın sürət sabitinin temperaturdan asılılığı [12]

NH_4VO_3 məhluldan süzülməklə ayrılır və qurudulur. Onun mufel sobasında 550°C temperaturda termiki parçalanmasından V_2O_5 alınır:



EDS analizinin nəticələri alınan V_2O_5 məhsulunun yüksək saflığa malik olduğunu təsdiq etmişdir. Məhsulun tərkibi 99,52 kütl.% V_2O_5 -dən ibarət olmuş, qalan 0,48 kütl.% isə Si (0,005 kütl.%), Fe (0,08 kütl.%), P (0,01 kütl.%), S (0,007 kütl.%), As (0,006 kütl.%) və $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ (0,15 kütl.%) kimi cüzi miqdarda qarışıqlardan ibarət olmuşdur. Çöküntünün fərdiliyi RFA analizi ilə təsdiqlənmişdir (PDF 01-072-0433).

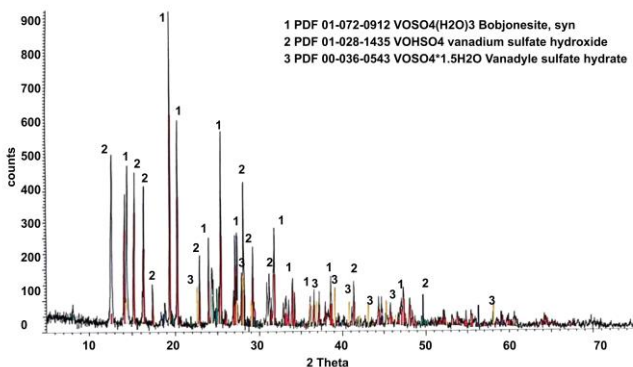
Beşinci fəsilə alunit şlamından vanadiumun çıxarılması araşdırılmışdır. Alunit şlamı aşağıdakı kimyəvi tərkibə malikdir, %: K_2O -0.07, Na_2O -0.23, CaO -0.28, Al_2O_3 -4.53, SiO_2 -82.2, Fe_2O_3 -8.60, MgO -0.17, MnO -0.01, P_2O_5 - 0.24, SO_3 -0.15, V_2O_5 -0.099, Ga – 0.005, TiO_2 - 1.15,

Rb-0.0012. Alunitin emalı zamanı onun tərkibində olan dikkit, hematit mineralları parçalanmır, şlamda qalır. Vanadium isə dikkitin və hematitin kristal qəfəsində alüminiumu və dəmiri izomorf əvəzlədiyindən şlamin tərkibinə daxil olur. Alunit şlamındakı vanadiumu həllolan fazaya çevirmək üçün isə onun sulfatlaşması aparılır. Sulfatlaşma zamanı mineralların parçalanması baş verir, bu zaman onun tərkibində olan vanadium vanadilsulfat formasına keçir.

İlkin olaraq alunit şlamı qatı sulfat turşusu ilə (sıxlığı 1.84q/sm^3) 2:1 kütlə nisbətində qarışdırılıb, 130°C temperaturda quruducu sobada 12 saat sulfatlaşdırılır. Sulfatlaşmış kütlə sonradan 550°C temperaturda mufel sobasında yandırılır. Bu zaman şlamdakı vanadiumlu birləşmənin qatı sulfat turşusu və kükürd qazlarının təsirindən vanadilsulfata çevrilməsi baş verir. Sulfatlaşmış kütlənin suda həll etdikdə vanadium asanlıqla məhlula keçir.



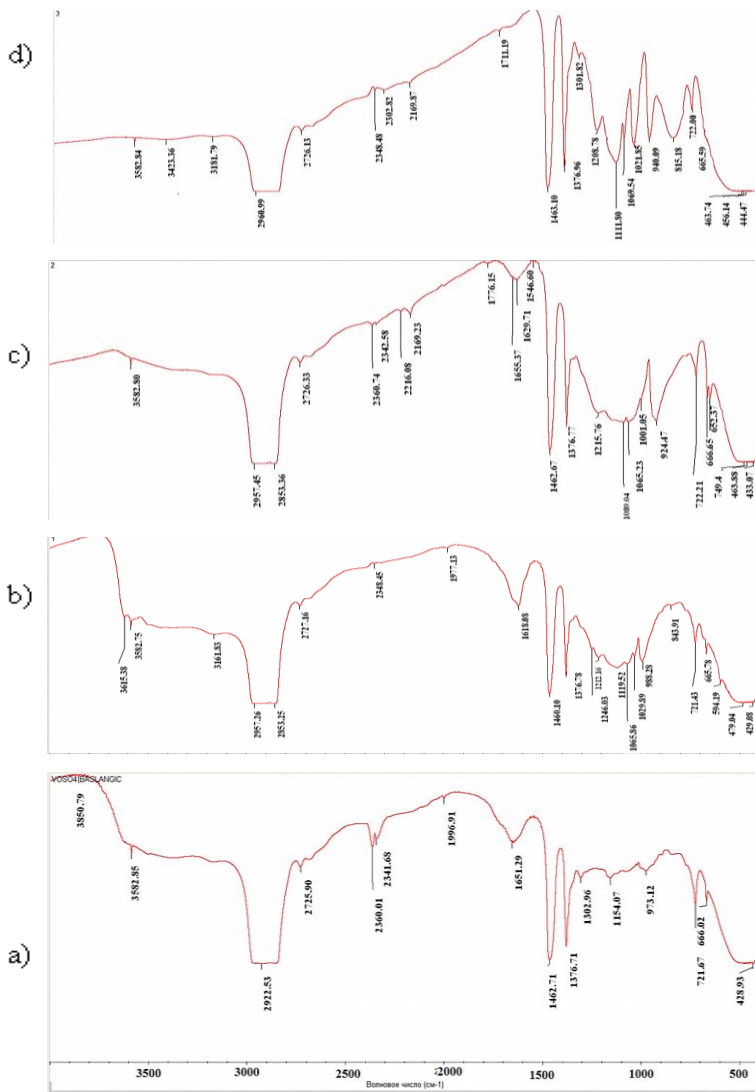
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemində alınmış göy rəngli kristallik çöküntünün RFA analizinin nəticəsi onun $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olduğunu sübut edir (PDF 01-072-0912) (şəkil 6).



Şəkil 6. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemində alınan nümunənin rentgenfaza analizinin nəticəsi [5]

Sonrakı mərhələdə $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ və onun termiki parçalanma məhsullarının faza tərkibi İQ spektroskopiyaya üsulu ilə təsdiq edilmişdir (şəkil 7.a). İQ spektrindən göründüyü kimi, çöküntü H_2O molekulundan (3592 sm^{-1} valent udma zolağı və 1651 sm^{-1} deformasiya

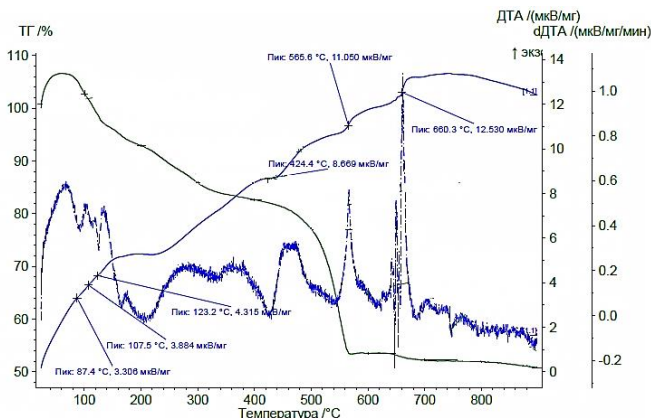
udma zolağı) və SO_4^{2-} ionuna uyğun gələn 1154 sm^{-1} valent və 428.9 sm^{-1} deformasiya udma zolaqlarından ibarətdir (şəkil 7, b, c, d). Bütün nümunələrdə müşahidə olunan 721 sm^{-1} -ə uyğun gələn udma zolağı V-O-V-ın assimetrik rabitə əlaqəsinin valent rəqsinə uyğundur.



Şəkil 7. VOSO₄·3H₂O (a) və onun termoliz məhsullarının 220°C (b);

400°C (c); 600°C (d) infraqırmızı spektrləri [5]

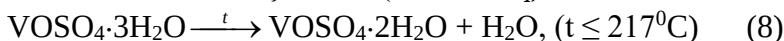
$\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ birləşməsinin termiki parçalanması mərhələli olub, DTA–da endoeffektlərlə $t_{\text{baş}} = 130; 217; 424; 520$ və 600°C–də çəki itkiləri ilə müşahidə olunur (şəkil 8).



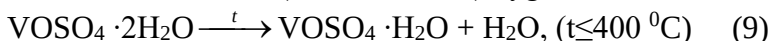
Şəkil 8. $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ birləşməsinin DTA və TQ ayrılırları ($m=5.6$ mq) [5]

Kristallaşma suyunun itirilməsi üç mərhələdə baş verir: birinci mərhələ 130°C-də, ikinci 217°C–də, üçüncü mərhələ isə 424°C–də baş verir.

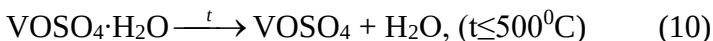
130-217°C temperatur intervalında $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ molekulundan 1 molekul su ayrılır. Bu mərhələdə TQ əyrisinə görə kütlə itkisi ümumi kütlənin 11.59%-ni təşkil edir ($m=0.65$ mq):



İkinci mərhələdə (217-400°C) $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ birləşməsindən daha bir su molekulu ayrılmış olur. Bu zaman TQ əyrisinə əsasən ümumi kütlə itkisi 1.28 mq (ikinci mərhələdə 0.63mq) təşkil edir. Bu isə ümumi kütlənin 21.81%-nə (nəzəri 22.08%) uyğun kütlə itkisidir.

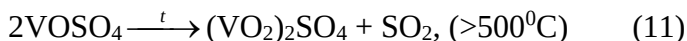


500°C temperaturdan aşağı temperaturda, birləşmədəki su tam olaraq ayrılır (üçüncü mərhələdə 0.61mq). 500°C–ə kimi ümumi itki ($0.65+0.63+0.61=1.89$ mq) 1.89 mq və ya 33.17% təşkil edir ki, bu da həm 1mol suyun ayrılmasına, həm də vanadium oksosulfatın alınmasına uyğundur (nəzəri olaraq 33.129%):



Bu mərhələnin İQ spektrində su molekulunun deformasiya rəqslərinə uyğun gələn zolaqları (220°C - 1618sm^{-1} , 400°C - 1629sm^{-1}) tam görünəndə, həmçinin VOSO_4 fazasının formalaşması (924sm^{-1} zolağı) baş verir. Bu zolaq $\text{V}=\text{O}$ qrupunun valent rəqsinə uyğundur.

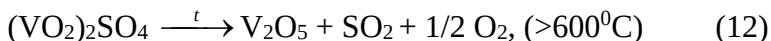
VOSO_4 nümunəsində 500°C temperaturda sürətlə çəki azalması müşahidə edilir və vanadilsulfat vanadium oksosulfata ($\text{V}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)$) çevrilir.



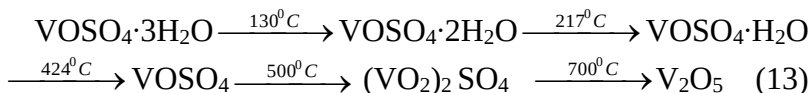
Vanadium oksosulfatın əmələ gəlməsi İQ spektri ilə təsdiqlənir.

600°C -də termiki parçalanmadan alınan məhsulun İQ spektində 1111.8sm^{-1} tezlikli SO_4^{2-} qrupuna xas olan geniş bir zolaq müşahidə olunduğu halda, su molekuluna uyğun gələn zolaq itmiş olur və bu 400°C -də parçalanmadan alınan nümunənin İQ spektrindən fərqlənir.

600°C -də əmələ gələn birləşmədə $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ qrupuna xas olan geniş zolaqlı valent rəqsini ($\sim 1069\text{sm}^{-1}$) və $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ birləşməsinə xas olan zolağı ($\sim 815.18\text{sm}^{-1}$) müşahidə etmək olur. 700°C -də alınan termoliz məhsullarında SO_4^{2-} qrupuna xas olan udma zolağı itmiş olur, lakin nümunədə V_2O_5 -ə xarakter olan zolaq əmələ gəlir. Termolizin sonunda ümumi kütlə itkisi praktiki olaraq 50.73% təşkil edir.



Beləliklə, demək olar ki, $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ birləşməsinin parçalanması çoxpilləli proses olub, aşağıda göstərilən aralıq məhsulların alınması ilə gedir:



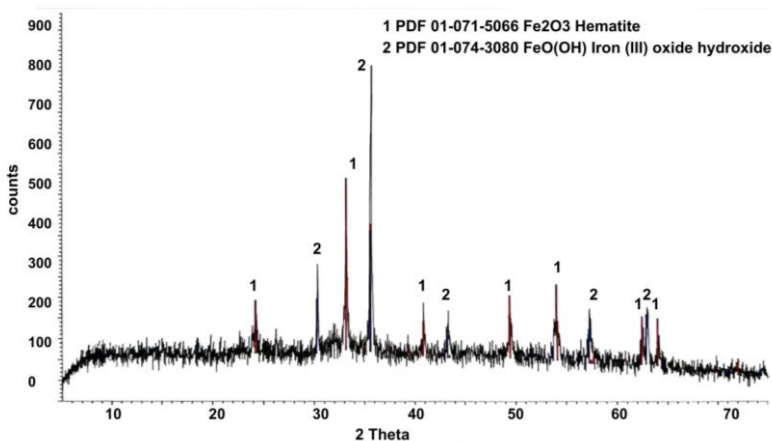
Aparılan tədqiqatlar nəticəsində ilk dəfə müəyyən edilmişdir ki, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemində alınan çöküntü $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formuluna uyğundur və onun termiki parçalanması bir neçə pillədə baş verir. $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dehidratlaşması 3 mərhələdə, VOSO_4 -ın parçalanması isə iki mərhələdə gedir.

Alunit şlamının qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşmış kütləsinin 550°C temperaturda yandırılmasından alınan qalıqın suda həll edilməsi ilə vanadium və alüminium ionları məhlula keçir, dəmir isə dəmir oksidi

şəklində toplanaraq silisium oksid ilə birlikdə bərk qalıqda qalır. Alınan məhlulda vanadiumun qatılığı 244 mq/l V_2O_5 -a çatır. Sonrakı mərhələdə məhluldan vanadium adsorbsiya üsulu ilə ayrılır.

Dəmir aktiv-kömür nanokompozitlə (Fe-AC) ilə vanadiumun adsorbsiyası. Təcrübələr zamanı adsorbent kimi aktiv kömür və dəmir 2-sulfat ilə aktiv kömür əsasında sintez edilən nanokompozitdən istifadə edilmişdir.

Sintez edilmiş Fe-AC nanokompoziti aktiv kömür matrisinə FeOOH kompozit qrupunun daxil edilməsi ilə daha yüksək sorbsiya qabiliyyətinə malik olur. Getit (FeOOH) qrupunun vanadiuma qarşı həssaslığı və aktiv kömürün məsamələri hesabına, yeni adsorbentlə daha optimal adsorbsiya baş verir. Sintez olunmuş Fe-AC nanokompozitinin RFA analizinin pikləri FeOOH-in RFA-nın standart qiymətləri ilə üst-üstə düşür (PDF 01-074-3080) və bu aktiv kömürün tərkibinə getit qrupunun daxil olduğunu sübut edir (şəkil 9).



Şəkil 9. Fe-AC nanokompozitinin rentgen faza analizinin nəticəsi [2]

Alınan təcrübi nəticələrin müqayisəsi onu göstərir ki, aktiv kömürə nəzərən sintez edilmiş Fe-AC nanokompozitinin sorbsiya qabiliyyəti daha yüksəkdir. Bu səbəbdən təcrübələr bu sorbentlə davam etdirilmişdir. Adsorbsiya statistik yolla Fe-AC nanokompoziti ilə müxtəlif qatılıqlı ($C_0=25-200$ mq/l) vanadatlı məhlullarda aparılmışdır. Tarazlıq sorbsiya tutumu q_e və sorbsiya dərəcəsi (R%)

aşağıdakı formullarla hesablanmışdır:

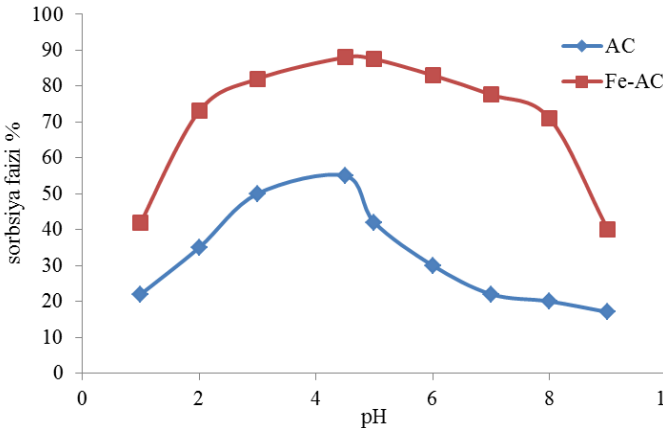
$$q_e = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (4)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

Burada, q_e - tarazlıq sorbsiya tutumu ($q/q, \text{mol}/q$), C_0 , C_{tar} – məhlulda vanadiumun ilkin və tarazlıq qatılıqları (q/l), V - məhlulun həcmi (l), m -sorbentin kütləsidir (q).

Sorbsiya təcrübələri əvvəlcə sintetik məhlullarda yoxlanılmış, sorbsiyaya təsir edən əsas faktorlar (sorbentin dozası, pH, vanadiumun ilkin qatılığı, temperatur, vaxt) müəyyənləşdirilmişdir. Alınan nəticələrə əsasən alunit filizinin emal məhlullarında sorbsiya təcrübələri aparılmışdır.

Vanadiumun adsorbsiyasına təsir edən əsas faktorlardan biri məhlulun pH göstəricisidir. Şəkil 10-da aktivləşmiş kömür (AC) və dəmir-aktiv kömür (Fe-AC) nanokompoziti ilə vanadiumun adsorbsiyasının mühitin pH qiymətindən asılılığı göstərilmişdir.



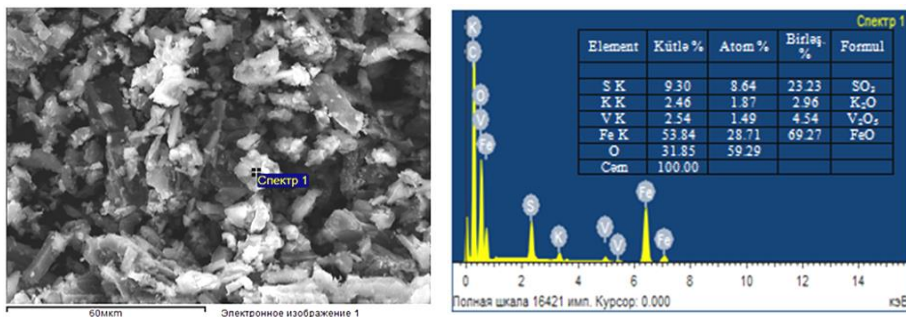
Şəkil 10. Vanadiumun AC və Fe-AC ilə adsorbsiyasının mühitini pH-ından asılılığı ($C_v=100 \text{ mq}/l$, $m_{ads.} = 0.25 \text{ q}$, $T= 298K$, $\tau=180 \text{ dəq.}$) [2]

Aktiv kömürlə vanadiumun adsorbsiyası zamanı sorbsiya tutumunun qiyməti $39 \text{ mq}/q$ təşkil etdiyi halda, nanokompozitin tərkibində FeOOH qrupunun olması hesabına sorbsiya tutumu 110

mq/q-a qədər yüksəlir.

Şəkil 10-dan göründüyü kimi, vanadiumun maksimal adsorbsiyası pH=2.5-4.5 qiymətində baş verir. Mühitin pH-ı və vanadiumun qatılığı adsorbsiyaya güclü təsir edir. pH<3 qiymətində vanadium məhlulda kation, pH 4-11 intervalında isə anion birləşmələri şəklində olur. pH=2.5-4.5 intervalında vanadium polianionlar ($H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ və $HV_{10}O_{28}^{5-}$) formasında olur. pH 6-8 intervalına qədər qalxdıqda isə vanadiumun sorbsiya etmə qabiliyyəti azalmış olur. Buna səbəb həmin pH-da mövcud olan vanadium $V_3O_9^{3-}$ və VO_3^- anionlarının bu adsorbentin aktiv mərkəzlər ilə elektrostatik qarşılıqlı təsirinin az olmasıdır. pH>6 qiymətindən başlayaraq pH artdıqca sorbsiyanın azalmasına səbəb həm də məhlulda vanadium ionları ilə konkurent olan OH^- ionlarının qatılığının çoxalmasıdır. pH-ın 4-4.5 intervalında isə mənfi yüklü vanadium ionu ilə adsorbentin səthindəki müsbət yükləri arasında elektrostatik cəzb etmənin olması ilə Fe-O-V rabitənin yaranması hesabına sorbsiya dərəcəsi artmış olur.

Vanadiumun Fe-AC nanokompoziti ilə adsorbsiyası zamanı yüksək sorbsiya faizi (86%) vanadium ionlarının 50-100mq/l qatılıqlarında, pH-ın 4.5 qiymətində müşahidə edilir. Adsorbsiyadan sonra adsorbentin SEM-EDS analizinin nəticəsi aşağıdakı kimidir (şəkil 11):



Şəkil 11. Vanadiumun Fe-AC nanokompoziti ilə adsorbsiyasının SEM-EDS analiz nəticələri [2]

Sorbsiyanın zamandan asılılığı araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, vanadiumun sorbsiyası ilk 15 dəqiqə təmas müddətində başlayır, 60 dəqiqə müddətində sorbsiya dərəcəsi artmış olur. 180 dəqiqədən sonra isə tarazlıq yaranır. Nəticədə adsorbentin aktiv

mərkəzləri vanadat ionları ilə doymuş hala gəlir.

Məhluldan vanadium ionlarının sorbsiya olunması Ləngimür və Freyndlix izoterm tənliklərindən istifadə edilməklə təhlil edilmişdir. Ləngimür adsorbsiya nəzəriyyəsinə görə sorbsiya monomolekulyar şəkildə, sorbentin səthindəki eyni enerjili aktiv mərkəzlərdə baş verir. Ləngimür modelinin xətti tənliyi aşağıdakı şəkildə verilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} \quad (6)$$

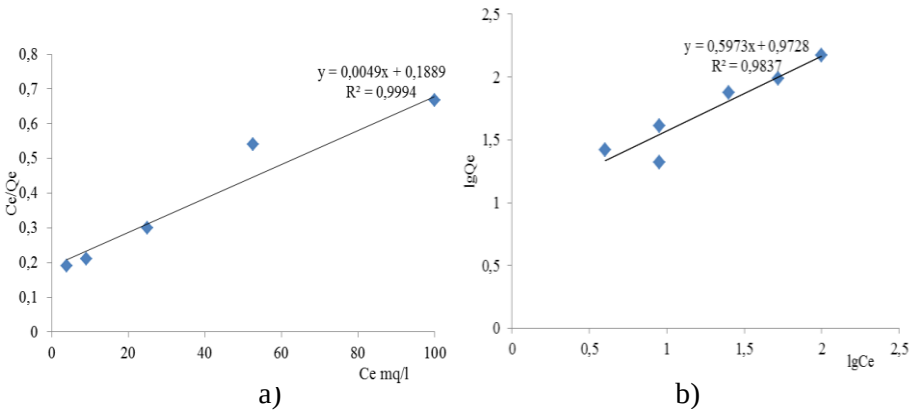
burada, q_e – tarazlıq halında adsorbsiya olunmuş vanadium (V) ionunun miqdarı (mq/q), $q_{\max}$ – maksimal adsorbsiya tutumu (mq/q), K_L – Ləngimür sabiti (l/q), C_e – sorbatın tarazlıq qatılığıdır (q/l).

Qeyri-həmcins səthli adsorbentlərin müxtəlif enerjili aktiv mərkəzlərində baş verən adsorbsiya prosesi isə Freyndlix modeli ilə xarakterizə edilir. Freyndlix modelinin xətti tənliyi isə aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\lg q_e = \lg K_F + n \lg C_e \quad (7)$$

burada K_F - Freyndlix sabiti, sorbsiya qabiliyyətini göstərən sabitdir (mol/q), n -adsorbsiyanın intensivliyidir.

Alınan nəticələrə görə Ləngimür və Freyndlix izotermələri qurulmuşdur (şəkil 12).



Şəkil 12. Fe-AC nanokompoziti ilə vanadium (V) ionunun adsorbsiyası izotermələri Ləngimür (a) və Freyndlix (b) modeli [2]

Hər iki izoterm vanadiumun Fe-AC nanokompoziti üzərində adsorbsiyasının qənaətbəxş şəkildə təsvir edir ki, bu da yüksək düzəliş əmsalları ilə xarakterizə olunur. Düzəliş əmsalının vahidə yaxın olması ($R^2=0.992$), adsorbsiya nəticələrin seçilmiş temperaturda Ləngimür modeli ilə tam uyğun olduğunu göstərir. Kimyəvi qarşılıqlı təsir vanadat ionu ilə aktiv sahələr arasında baş verir.

Tədqiqat aparılan temperaturlarda Freyndlix tənliyinə görə tapılmış düzəliş əmsalı ($R^2=0.983$) Ləngimür düzəliş əmsalından aşağı olduğu üçün (6) tənliyi sorbsiyanı tam ifadə edir.

Müxtəlif temperaturlarda vanadium ionunun sorbsiyasının Ləngimür və Freyndlix izotermiləri əsasında sorbsiya sabitləri müəyyənləşdirilmişdir (cədvəl 2).

Cədvəl 2

Fe-AC nanokompoziti ilə vanadium (V) ionunun adsorbsiyasının sorbsiya sabitləri [2,10]

T	Ləngimür tənliyi			Freyndlix tənliyi		
	$q_{\max};$ mq/q	$K_L, \text{l/mq}$	R^2	$K_F, \text{l/mq}$	n	R^2
298	72	0.16	0.999	21	2	0.983
308	110	0.12	0.992	15	1.5	0.982
318	152	0.1	0.992	10	0.5	0.980

Tədqiqatların davamı olaraq prosesin termodinamikası öyrənilmişdir. Temperaturun dəyişməsi ilə sorbsiya prosesini xarakterizə edən əsas parametrlərin, entalpiya (ΔH^0), sərbəst enerjisi (ΔG^0) və entropiyanın (ΔS^0) dəyişməsi baş verir. Fe-AC nanokompoziti ilə vanadium ionunun adsorbsiyası zamanı entalpiya (ΔH^0), sərbəst enerjisi (ΔG^0) və entropiya (ΔS^0) aşağıdakı tənliklərlə hesablanmışdır (9-11).

$$K_{\text{ads}} = q_{\max} \cdot K_L \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{ads}} \quad (9)$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H - \Delta G^0)/T \quad (10)$$

$$\Delta H^0 = - \frac{RT_1 T_2 \ln K_1 K_2}{T_2 - T_1} \quad (11)$$

Əvvəlcə müxtəlif temperaturalarda tarazlıq adsorbsiya sabitləri (8) düsturu ilə hesablanmış, $q_{\max}$ və K_L qrafiki metodla (C_{tar} -ın $C_{\text{tar}}/q_{\text{tar}}$ -dən asılılıq əyrisinə görə) təyin edilir. Xətti koordinatlarda düz xəttin meyilliyi $1/q_{\max}$ -a, kəsişmə isə $1/q_{\max} \cdot K_L$ -a bərabərdir. Hesablanmış termodinamiki parametrlərin qiymətləri cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

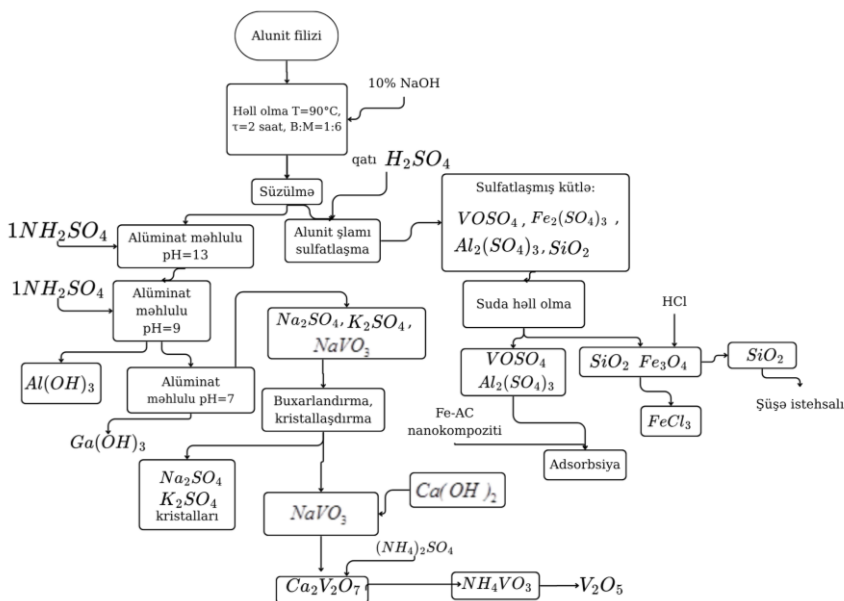
**Vanadium (V) ionlarının müxtəlif temperaturalarda və pH=4.5
qiymətində Fe-AC nanokompoziti ilə adsorbsiyasının
termodinamiki parametrləri [2,10]**

T (K)	ΔG^0 (kC/mol)	ΔH^0 (kC/mol)	ΔS^0 (C/mol·K)
298	-6.05	10.94	57.05
308	-6.63		
318	-7.19		

ΔH^0 -ın müsbət qiyməti adsorbsiyanın endotermiki xarakterdə olmasını ($\Delta H^0=10.9$ kC/mol) göstərir. Həmçinin entropiyanın ($\Delta S^0=57.05$ C/mol·K) müsbət qiyməti adsorbsiya zamanı maddə/məhlul sərhədində xaoslu vəziyyətin artmasını göstərir. Sərbəst enejinin mənfi qiyməti (-6.05 ilə -7.19 kC/mol) adsorbsiyanın spontan (özbaşına) xarakterini göstərir.

Tədqiqatlar zamanı aparılmış təcrübələrin ümümləşdirilməsi aşağıdakı blok-sxemlə təsvir oluna bilər. Sonda alunit filizinin emalı zamanı vanadiumun qatılaraq çıxarılmasının prinsipial texnoloji sxemi təklif olunmuşdur (şəkil 13).

Beləliklə, ekoloji təmiz üsulla, enerji sərf edilmədən, yandırılma aparılmadan, alunitin kompleks emalı aparılmaqla, sonda təmiz V_2O_5 əldə edilmiş və fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə mövcudluğu təsdiqlənmişdir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, alunit filizinin kompleks emalı zamanı makrokomponentlərlə ($Al(OH)_3$, K_2SO_4 , H_2SO_4) yanaşı, vanadiumlu birləşmələrin selektiv halda alınması mümkündür.



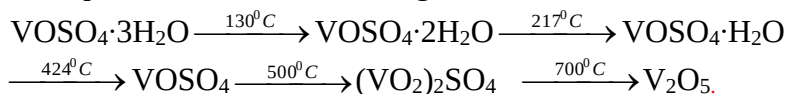
Şəkil 13. Alunit filizinin kompleks emalından V_2O_5 -in alınmasının prinsiplial texnoloji sxemi [11].

NƏTİCƏLƏR

1. Xam alunit filizinin qələvi üsulu ilə emalı zamanı vanadiumun məhlula çıxımına müxtəlif faktorların təsiri araşdırılmışdır. 90°C temperaturda, 2 saat müddətində bərk:maye fazalar nisbəti 1:6, qarışma sürəti 700 dövr/dəq olduqda, 10%-li qələvi məhlulu ilə 98%-ə kimi alunit mineralı həll olub məhlula keçir. Bu şəraitdə filizdəki vanadiumun 71.3%-i məhlula keçir [7,9].
2. Alunitin qələvi üsulu ilə emalı prosesin sonrakı gedişini proqnozlaşdırmaq üçün tədqiqatın nəticələri riyazi planlaşdırma metodu (reqresiya üsulu) ilə modelləşdirilmiş və reqresiya tənliyi qurulmuşdur: $Y = 15.9564 - 0.23X_1 + 0.231X_2 + 0.03429X_3$. Müəyyən edilmişdir ki, qələvinin qatılığı 10%-ə qədər artdıqda vanadiumun məhlula çıxımı artır, lakin bu həddən sonra qatılığın hər 1% artımı vanadiumun çıxımını 0,23% azaldır. Temperaturun 10°C artması

ilə vanadiumun çıxımı 0,23%, həll olma müddətinin 1 dəqiqə artması isə çıxımı 0,034% artırır [16].

3. Aluminat məhlullarından alüminium və vanadiumun çıxarılmasının optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir. Dövrəyə qaytarılmış qatı alüminat məhlulu 5%-li H_2SO_4 məhlulu ilə neytrallaşdırmaqla pH-ın 9-9.5 qiymətində $\text{Al}(\text{OH})_3$ (90%), pH-ın 6.8-7.5 qiymətində $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (90%) çökdürülmüş, sonda vanadiumlu konsentrat sönmüş əhəng məhlulu ilə çökdürülməklə əldə edilmişdir[11].
4. Alüminat məhlulundan alınan qatı (1.5-2 q/l V_2O_5) natrium vanadatlı məhlullardan $\text{CaO}:\text{V}_2\text{O}_5=10:1$ mol nisbətində kalsium hidroksid əlavə etməklə, 85-90°C temperaturda, 2 saat müddətində, pH=10-11 intervalında 95%-ə kimi vanadiumu kalsium pirovanadat duzları şəklində çökdürmək mümkün olmuşdur. Proses zamanı çökmənin kinetikasi öyrənilmiş və aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır ($E_{ak}=14.6$ kC/mol) [13,17].
5. Vanadiumun ammonium metavanadat və ammonium polivanadat birləşmələri şəklində çökdürülməsi şəraiti tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, natrium vanadatlı (6.95 q/l NaVO_3) məhluldan vanadium pH=8 qiymətində, 25°C temperaturda ammonium metavanadat (NH_4VO_3), pH=2 qiymətində, 90-95°C temperaturda isə ammonium polivanadat ($\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$) duzları şəklində çökür. Prosesin kinetikasi tədqiq edilmiş, kinetik parametrlər ($n=1$, $E_a=18.4$ kC/mol) müəyyənləşdirilmişdir. Qənaətə gəlinir ki, çökmə prosesi diffuziyon oblastda baş verir [8,12].
6. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindən alınan vanadilsulfat ($\text{VOSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) birləşməsinin, 100-700°C temperatur intervalında termiki parçalanma mexanizmi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{VOSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ birləşməsinin termolizi beş mərhələdən ibarət olub, aralıq məhsulların alınması ilə gedir [4,5]:



7. Alunitin emal məhlullarından vanadiumun dəmir-aktiv kömür (Fe-AC) nanokompoziti ilə adsorbsiyasının optimal şəraiti tapılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, pH=4.5 qiymətində məhluldan vanadiumun 100 mq/l qatılığında 3 saat ərzində 86%-ə kimi adsorbsiyası baş

verir [2,3].

8. Fe-AC ilə alunit şlamının emal məhlullarından vanadiumun adsorbsiyanın nəticələr Ləngimür və Freyndlix izotermələrinə görə araşdırılmışdır. Məhlullardan vanadiumun aktiv kömürlə adsorbsiyası zamanı adsorbsiya tutumu 39 mq/q olduğu halda, Fe-AC nano-kompoziti ilə adsorbsiya tutumu 110 mq/q-a bərabərdir. Adsorbsiyanın termodinamiki parametrləri $\Delta H^0=10.94$ kC/mol, $\Delta S^0 = 57.05$, 308K-də $\Delta G^0= - 6.63$ kC/mol müəyyənləşdirilmişdir. Bu da onu göstərir ki, vanadium ionlarının sorbsiyası adsorbentin səthi üzərində əsasən aktiv mərkəzlər hesabına gedir [2,10].

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap edilmişdir:

1. Haydarov, A.A., Osmanova, A.Kh. Adsorption of vanadium (V) from aluminate solutions by Fe-AC nanocomposite // Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference Scientific research in XXI century, - Ottawa, - Canada, - 2021, - p. 406.
2. Osmanova, A.Kh., Vanadium (V) Adsorption from Aluminate Solutions by an Fe-AC Nanocomposite / A.Kh.Osmanova, A.A.Geidarov, Z.A.Dzhabbarova [et al.] // Russian Metallurgy, -2022, v. 3. - p. 211-216.
3. Osmanova, A.X. The Synthesis of Fe-AC nanocomposite for adsorption of vanadium from aluminate solution // Tələbə və Gənc tədqiqatçıların III Beynəlxalq elmi konfransları, -Bakı, -Azərbaycan, -2022. - s. 382-384.
4. Osmanova, A.X. VOSO₄·3H₂O birləşməsinin termiki parçalanmasının tədqiqi // VI International scientific Conference of Young Researchers. – Bakı, - Azərbaycan, -2022, - s. 105.
5. Osmanova, A.Kh. On the problem of the thermal decomposition of VOSO₄·3H₂O / A.Kh.Osmanova, A.A.Geidarov, Z.A.Dzhabbarova [et al.] // Russian Metallurgy, -2022. v.9. -p. 996-1001.
6. Osmanova, A.Kh. Precipitation of vanadium in the form of ammonium vanadate // The 21st ICS International Chemistry Congress, - Tabriz, - Iran. -2022, - s. 1145.
7. Heydərov, A.A., Osmanova, A.X. Alunitin kompleks emalı zamanı

- gallium və vanadiumun ayrılması // Dedicated to the 100th Anniversary of the National Leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev VII International scientific Conference of Young Researchers, - Bakı, - Azərbaycan, -2023, - p. 107-108.
8. Osmanova, A.Kh. Optimization of conditions for ammonium metavanadate and polyvanadate precipitation from alunite processing solutions / A.Kh.Osmanova // Chemistry for Sustainable Development, - 2023. №31. - p.1-8.
 9. Heydarov, A.A., Study of conditions for the associated extraction of vanadium and gallium during alkaline leaching of raw alunite ore / A.A.Heydarov, A.Kh.Osmanova // Azerbaijan Chemical Journal. -2023. № 1. -p. 90-96.
 10. Osmanova, A.X. Qırmızı şlamın emalından alınan məhluldan vanadiumun adsorbsiyası // Azərbaycan xalqının ümumilideri Heydər Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Tələbə və gənc tədqiqatçıların IV Beynəlxalq elmi konfransları, - Bakı, - Azərbaycan, - 2023, - s. 410.
 11. Heydərov, A.A., Alüminat məhlullarından gallium və vanadiumun çıxarılması, İxtira i2023 0073, Azərbaycan Respublikası / Osmanova A.X., Cabbarova Z.Ə., Alışanlı G.İ., [et al.] - 2024.
 12. Osmanova, A.X. Vanadiumun ammonium metavanadat şəklində çökməsi prosesinin kinetikasının tədqiqi // VIII International scientific Conference of Young Researchers, - Bakı, -Azərbaycan, -2024, - s. 154.
 13. Osmanova, A.X. Vanadiumun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ məhlulu ilə vanadiumlu konsentratdan ayrılmasının tədqiqi // Tələbə və gənc tədqiqatçıların V Beynəlxalq elmi konfransları, - Bakı, - Azərbaycan, - 2024, - s. 6.
 14. Osmanova, A.X. Vanadiumun kristallaşaraq çökmə üsulu ilə tullantı sularından təmizlənməsi // Azərbaycanda su ehtiyatları: Problemlər və yeni çağırışlar, Bakı, - Azərbaycan, - 2024, - s. 100.
 15. Heydərov, A.A., Osmanova, A.X. Alunitdən vanadiumun alınmasının ekoloji təmiz üsulla aparılmasının tədqiqi // VI International scientific Conference of Young Researchers, - Bakı, -Azərbaycan, -2024, - s.399.
 16. Гейдаров, А.А., Математическое моделирование и оптими-

зация процесса выделения ванадия при щелочной обработке минерала алунита / А.А.Гейдаров, Г.С.Алиев, А.Х.Османова [et al.] // Труды Азербайджанских Высших Технических Образовательных Учреждений. - 2025. 45(06). -с. 160.

- 17.Osmanova, A.A., Alunit filizinin emalından alınan məhlullardan gallium və vanadiumun qatılaşdırılıb çıxarılması / A.X.Osmanova, Z.Ə.Cabbarova, S.X.Kələntərova [et al.] // Pedoqoji Universitetin Xəbərləri, - 2025. №1. - s. 60.



Dissertasiyanın müdafiəsi 25 Sentyabr 2026-cı il tarixində saat 11⁰⁰ -da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1073, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti. 113.

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları www.kqki.az rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 15 İyul 2026-cı il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 19.06.2026

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 38353

Tiraj: 100 nüsxə