

# AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

*Əlyazması hüququnda*

## **KÜKÜRD TƏRKİBLİ QAZLARIN (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, COS) KLAUS MƏRHƏLƏSİNDƏ EMALI VƏ MAYE FAZADA TƏMİZLƏNMƏSİ**

İxtisas: 3303.01 - Kimya texnologiyası və mühəndisliyi

Elm sahəsi: Texnika

İddiaçı: **Rəna Məhəmməd qızı Vəkilova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

### **AVTOREFERATI**

**Bakı – 2021**

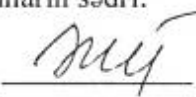
Dissertasiya işi AMEA-nın akad. M.F. Nagiyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Əlvan metal tərkibli mineral xammalın emalı" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

- Elmi rəhbər: kimya üzrə fəlsəfə doktoru, aparıcı elmi işçi  
**Əli Adil oğlu İbrahimov**
- Elmi məsləhətçi: AMEA-nın müxbir üzvü,  
texnika elmləri doktoru, professor  
**Mübariz Məcid oğlu Əhmədov**
- Rəsmi opponentlər: texnika elmləri doktoru, akademik  
**Ağadadaş Mahmud oğlu Əliyev**  
texnika elmləri doktoru, professor  
**Ələkbər Ağasəf oğlu Həsənov**  
texnika elmləri doktoru, professor  
**Hikmət Camal oğlu İbrahimov**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.17 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: kimya elmlər doktoru, akademik  
**Yaqif Məhərrəm oğlu Abbasov**

Dissertasiya şurasının elmi katibi: texnika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Zaur Zabil oğlu Ağamalyev**

Elmi seminarın sədri:  texnika elmləri doktoru, dosent  
**Səyyarə Qulam qızı Əliyeva**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Hazırda ölkə iqtisadiyatı qarşısında qoyulan əsas məsələlərdən biri qeyri-neft sektorunun inkişaf etdirilməsidir. Bu baxımdan respublikamızda mövcud olan mineral xammalın kompleks emalının həyata keçirilməsi zamanı əsas məhsulun əldə edilməsi ilə yanaşı, ekoloji tələblərin qorunması, tullantıların yenidən istehsala cəlb olunması əsas məsələlərdəndir. Belə ki, ölkəmizdə mövcud olan sulfidli filizlərin emalı zamanı bütün faydalı komponentlərin çıxarılması ilə yanaşı, alınacaq kükürd qazının daha səmərəli yolla sərbəst kükürd, gips, sulfat turşusuna və s. çevirmək üçün yeni texnologiyaların yaradılmasını və bunun həyata keçirilməsi üçün tədqiqat işlərinin aparılmasını zəruri edir. Həmçinin əvvəllər kükürd tərkibli qazlara (neft-qaz, əlvan metallurgiya sənayesi) tullantı kimi baxılırdısa, sərbəst kükürd mənbələri tükəndiyinə görə artıq xammal sayılır və sərbəst kükürdün və onun müvafiq birləşmələrinin, demək olarki, 90%-ni kükürd tərkibli qazlardan alırlar.

İndiki dövrdə kükürd tərkibli sənaye qazlarının emalı sahəsində müəssəsin iqtisadi göstəricilərini yüksək səviyyədə saxlamaq üçün, həm də ətraf mühitin qorunması məsələləri həll edilməlidir. Bu da mövcud texnologiyaların təkmilləşdirilməsi üçün yeni tədqiqat işlərinin aparılmasını tələb edir. Dünyada kükürd tərkibli qazların emalının ən geniş tətbiq olunan üsulu Klaus üsulunda metallurgiya qazlarının müxtəlif reduksiyaediciylə reduksiyasından sonra qalan kükürd tərkibli qazlar (COS, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) “isti” və “soyuq” olmaqla iki katalitik mərhələdə sərbəst kükürdə çevrilir. Lakin Klaus prosesi ekzotermik və dönən olduğuna görə bu qazları ekoloji tələbləri ödəyəcək səviyyədə təmizləmək mümkün olmur. Klaus prosesindən qalan qazların yenidən iki böyük katalitik qurğuda emalına baxmayaraq tullantı qazlarının tərkibində yenə zərərli kükürd qazları qalır<sup>1</sup>. Ona görə müasir dövrdə sərbəst kükürdün bir qisminin duman

---

<sup>1</sup> Фот, С.А., Источники потерь серы и пути повышения эффективности работы установок Клауса и Сульфрен / Фот, С.А., Калименова, О.А., Акимова, М.В. // – Москва: Газовая промышленность,– 2017. №11,– с. 106-111.

şəklində itməsinin qarşısını almaq, qazların tam zərərsizləşdirilməsini həyata keçirmək üçün tədqiqatların maye fazada aparılması məsələsi daha məqsədəuyğundur.

Ədəbiyyat icmalının analizi göstərir ki, kükürd tərkibli qazların maye fazada udulması üçün tətbiq olunan reagentlərin alınması, ya baha başa gəlir, ya da çox zəhərlidirlər. Ona görə daha effektiv, seçici, bərpa olunan absorbentlərin tapılıb tətbiq olunması da vacib məsələlərdəndir.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** Tədqiqat obyektimiz olan əlvan metallurjiya və neft-qaz sənayesində mövcud olan müxtəlif kükürd tərkibli qazların tam zərərsizləşdirilməsi, ekoloji tələbləri ödəyəcək səviyyədə təmizlənməsi və bu cür qazların kükürdə və kükürd tərkibli məhsullara çevrilməsidir.

Qarşıya qoyulan məqsədi həyata keçirmək üçün aşağıdakı məsələləri həll etmək lazım olmuşdur:

- Hazırlanmış model qazlar və real qazların tərkibindəki hidrogen-sulfidin daha səmərəli üsulla kükürdə çevrilməsinin öyrənilməsi;
- SO<sub>2</sub>-nin metanla katalitik reduksiya məhsullarındakı (SO<sub>2</sub>, COS) qazların alüminokobaltmolibden (AKM) katalizatoru üzərində H<sub>2</sub>S-ə qədər reduksiyasının optimal parametrlərinin müəyyənləşdirilməsi və H<sub>2</sub>S-in maye fazada sərbəst kükürdə oksidləşməsinin tədqiqi;
- SO<sub>2</sub>-nin alüminium sənayesi qalığı olan qırmızı şlamları udularaq zərərsizləşdirilməsi və paralel olaraq şlamdakı metal komponentlərinin məhlulda çıxma imkanlarının öyrənilməsi;
- SO<sub>2</sub> və H<sub>2</sub>S-in birlikdə olduğu qazlarını xlorlu əhənglə udularaq müxtəlif zərərsiz məhsullara çevrilməsi imkanlarının tədqiqi;
- SO<sub>2</sub>-nin AKM katalizatoru üzərində konversiya qazı ilə reduksiyasından alınan real qazların xlorlu əhənglə zərərsizləşdirilməsi şəraitinin öyrənilməsi.

**Tədqiqat metodları.** İşlər yerinə yetirilərkən kimyəvi, xromatoqrafik, rentgenfaza, rentgenflüoresent spektrometriya analiz metodlarından istifadə edilmişdir.

#### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:**

- metallurjiya, neft-qaz, kimya sənayesində emal zamanı yaranan SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS-in ayrı-ayrılıqda və birlikdə olduğu qazların

zərərsizləşdirilməsi üçün prinsipial texnoloji sxemlərin işlənilib hazırlanması;

- alüminokobaltmolibden katalizatorunun iştirakı ilə kükürd-dioksidin metan və konversiya qazı ilə reduksiyasında katalizatorun aktivliyinin və prosesin optimal parametrlərinin müəyyənləşdirilməsi;
- oksidləşdiricinin reaksiya mühitində regenerasiyası şərti ilə hidrogen-sulfidin nitrat turşusu ilə oksidləşməsi prosesinin tədqiqi;
- kükürd-dioksidin qırmızı şlamla udulması şəraitinin öyrənilməsi; hidrogen-sulfidin ayrılıqda və kükürd-dioksidlə birlikdə olduğu qazlarda emalı üçün xlorlu əhəng üsulunun işlənilib hazırlanması.

### **Tədqiqatın elmi yeniliyi.**

- İlk dəfə  $H_2S$  tərkibli qazların  $HNO_3$  ilə, oksidləşdiricinin reaksiya mühitində regenerasiyası şərti ilə kükürdə qədər oksidləşməsi üsulu işlənilib hazırlanmışdır.
- AKM katalizatorunun  $SO_2$ -nin metanla, konversiya qazı ilə reduksiyası və kükürd qazlarının  $H_2S$ -ə çevrilməsi proseslərində yüksək aktivliyə malik olduğu müəyyənləşdirilmişdir.
- Qırmızı şlamın  $SO_2$ -yə görə yüksək udma tutumuna malik olduğu və şlamın metal komponentlərinin məhlula keçməsi aşkarlanmış, gələcəkdə şlamdan metalların ayrılması üsulu kimi təklif olunmuşdur.
- İlk dəfə  $H_2S$  və  $SO_2$ -nin bir yerdə olduğu qazların xlorlu əhənglə zərərsizləşdirilməsi üsulu işlənmişdir.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Alınmış elmi və təcrübə nəticələri kükürd tərkibli müxtəlif sənaye tullantı qazlarının (neft-qaz, metallurjiya və s.) zərərsizləşdirilməsi və sənaye əhəmiyyətli məhsulların alınması üçün tətbiq edilə bilər.

Alınmış ilkin nəticələr kükürd tərkibli metallurjiya qazlarının ( $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $COS$ ) emalında yeni texnologiyaların yaradılması üçün zəmin ola bilər.

Tullantı qazlarının təklif olunmuş təmizləmə üsulları, xüsusilə zərərsizləşdirilməsi problem olan az qatılıqlı qazların tutulması üçün yararlıdır.

Metallurjiya qazlarının tərkibindəki  $SO_2$ -nin emalı və zərərsizləşdirilməsi

sizləşdirilməsi üçün yüksək qələviliyə malik qırmızı şlamı neytrallaşdıraraq tərkibindəki faydalı metal komponentlərin çıxarılması üçün aparılan tədqiqat işlərinin nəticələri gələcəkdə şlamın emalı texnologiyası üçün əsas ola bilər.

**Müəllifin şəxsi rolu.** Kükürd tərkibli qazların təmizlənmə üsullarının müasir halının təhlili, məsələnin qoyuluşu, işin məqsədi, bu məqsədə çatma yolları. Tətbiq olunan üsulun əsaslandırılması, təcrübələrin təşkili və aparılması, alınan nəticələrin analizi, patent, məqalə və tezislərin yazılması, çapa hazırlanması şəxsən müəllif tərəfindən və bəzən də onun iştirakı ilə yerinə yetirilmişdir.

**Aprobasiyası və tətbiqi.** Dissertasiya işinə aid tədqiqatların nəticələri əsasında xarici və respublika jurnallarında, beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləşmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə, konfrans materiallarında 15 elmi əsər nəşr edilmişdir, onlardan 2 patent, 7 məqalə, 6 konfrans materiallarıdır.

Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı elmi konfranslarda müzakirə edilmişdir. “Internationaler Kongress Fashmesse Euro-Eko (Hannover 2015), Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Волгоград, 2016), Материалы XXVI Российской молодежной научной конференции”, посвященной 120-летию со дня рождения академика Н.Н.Семенова (Екатеринбург, 2016), Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции, ”Наука, образование и инновации” (Казань 2017), XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 6 т. (Санкт-Петербург 2019), Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” XIII Beynəlxalq Elmi Konfransının Materialları (Bakı-2019).

**Dissertasiyanın işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** Dissertasiya işi AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda aparılan elmi tədqiqat işlərinin planına uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir (0115 Az 2099 №-li dövlət qeydiyyatı).

**Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu:** Dissertasiya işi girişdən, 5 fəsildən, nəticədən, istinad olunmuş 205 adda ədəbiyyat

siyahısından ibarətdir. İş 195000 (giriş 8023, I fəsil 44571, II fəsil 17507, III fəsil 34495, IV fəsil 14548, V fəsil 34055, nəticə 3509) işarədən ibarət olub, 24 cədvəl, 19 qrafik, 17 şəkil əhatə edir.

**Girişdə** dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, müdafiəyə çıxarılacaq müddəalar verilmiş, işin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti şərh edilmişdir.

**Birinci fəsildə** dissertasiya işinin məzmununa uyğun olaraq kükürd tərkibli sənaye qazlarının emalının müasir üsulları və texnologiyaları haqqında ədəbiyyat materiallarının analizi verilmiş, mövcud olan müxtəlif emal istiqamətləri təhlil edilmişdir.

**İkinci fəsildə** təcrübələrin metodikasına, götürülmüş reagentlərin xarakteristikasına və laboratoriya qurğularının təsvirinə həsr edilmişdir.

**Üçüncü fəsildə** oksidləşdiricinin ( $\text{HNO}_3$ ) reaksiya mühitində regenrasiya şərti ilə  $\text{H}_2\text{S}$ -in oksidləşməsi tədqiq olunmuşdur. Tərkibində  $\text{H}_2\text{S}$  olan və metallurgiya qazlarına uyğun qaz qarışığı almaq üçün  $\text{SO}_2$ -in metanla təklif olunan AKM katalizatoru üzərində reduksiyası aparılıb. Qalan qazlar həmçinin katalizator üzərində  $\text{H}_2\text{S}$ -ə qədər reduksiya olunaraq real qazların nitrat turşusu ilə oksidləşməsi öyrənilib.

**Dördüncü fəsildə** tərkibində  $\text{SO}_2$  olan və ya klaus prosesindən sonra qalan qazları yandırdıqdan sonra qalan qazların qırmızı şlamlı udulmasının optimal parametrləri müəyyən edilmişdir.

Beşinci fəsildə tərkibində eyni zamanda  $\text{H}_2\text{S}$  və  $\text{SO}_2$  olan qazların xlorlu əhənglə zərərsizləşdirilərək gipsə çevrilməsi şəraiti tədqiq edilmişdir. Real qaz almaq və kükürd-dioksidin emalının birinci mərhələsində yüksək kükürd çıxımı əldə etmək üçün onun metanın müxtəlif növ konversiya məhsulları ilə reduksiyasının optimal parametrləri tapılmışdır.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Klaus prosesində qazların hidrogen-sulfidə qədər reduksiyası və axirincinin maye fazada sərbəst kükürdə qədər oksidləşməsi.**

Bu üsulda katalizatorlardan istifadə etmədən, daha az vaxt ərzində, aralıq məhsul almada, əlavə reagentlərin sərfini minimuma endirməklə, uducu məhlulu regenerasiya etməklə H<sub>2</sub>S-in tam təmizlənməsi prosesi həyata keçirilmişdir. Bu məqsədə nail olmaq üçün ilk dəfə sənaye tullantı qazlarındakı hidrogen sulfidin oksidləşdiricisi kimi nitrat turşusu təklif olunur. Bu prosesin ən böyük üstünlüklərindən biri də odur ki, H<sub>2</sub>S güclü reduksiyaedici, HNO<sub>3</sub> isə güclü oksidləşdirici olduğundan reaksiya cox sürətlə gedir, adi şəraitdə hava oksigeni və ya təmiz oksigen verməklə reaksiya mühitində oksidləşdiricini (HNO<sub>3</sub>) regenerasiya etmək mümkündür. Təcrübələr tərkibində 1-100 % (həcm) H<sub>2</sub>S olan qaz hava(və ya oksigen) qarışdırılaraq içərisində 10-60%-li (kütlə) HNO<sub>3</sub> məhlulu olan kalonkadan 25-70 °C-də əks axınla 50-200 ml/dəq sürətlə buraxılmaqla aparılır.

Aşağıdakı reaksiya baş verir:



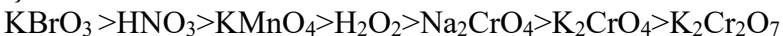
İlkin qarışıqda olan O<sub>2</sub> alınmış NO ilə adi şəraitdə reaksiyaya girir:



NO<sub>2</sub> isə öz növbəsində su ilə udularaq HNO<sub>3</sub>-ə çevrilir və beləliklə, oksidləşdirici bərpa olunur.



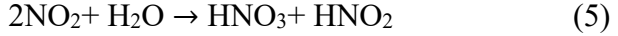
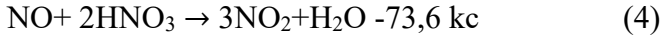
HNO<sub>3</sub>-ün mühitdə olması NO-nun oksidləşməsi reaksiyasının sürətini daha da artırır. Maye oksidləşdiricilərin bu prosesdə oksigen vermək aktivlikləri təcrübə olaraq yoxlanmışdır və aşağıdakı nəticə alınmışdır.



Göründüyü kimi NO-nun oksidləşməsində HNO<sub>3</sub> kifayət qədər yüksək aktivliyə malikdir.

NO-nun HNO<sub>3</sub>-də heterogen oksidləşməsi aşağıdakı reaksiyalarla əlaqədardır:





Reaktordan sonra qoyulmuş drekseldəki  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  məhlulu saralmırsa, bu  $\text{H}_2\text{S}$ -in tamamilə reaksiyaya girdiyini, artıq qalmadığını və tam kükürdə çevrildiyini göstərir. Yuxarıda qeyd olunmuş şəraitdə ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\varphi(\text{H}_2\text{S})$ -20%,  $\omega(\text{HNO}_3) \approx 30\%$ ) təcrübədən əvvəl və sonrakı  $\text{HNO}_3$  məhlullarının qatılıqları eyni olur, deməli, azot qazları tam udulur və nitrat turşusuna çevrilir.

Sonrakı təcrübələrdə prosesə müxtəlif parametrlərin – qazın verilmə sürəti,  $\text{H}_2\text{S}$ -in və  $\text{HNO}_3$ -ün qatılığının, temperaturun və s. təsiri öyrənilmişdir.

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi aşağı qatılıqlarda və qazın verilmə sürətlərinin nisbətən kiçik qiymətlərində hər iki proses (oksidləşmə və  $\text{HNO}_3$ -ün bərpası) 100% çıxımla başa çatır.

### Cədvəl 1

#### **$\text{H}_2\text{S}$ -in oksidləşməsinin və $\text{HNO}_3$ -ün bərpasının qazın qatılığından və verilmə sürətindən asılılığı.**

**(reaksiyaların aparılma müddəti 30 dəqiqə, temperatur  $25^\circ\text{C}$ )**

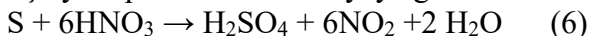
$V_{\text{qaz}}$ , ml/dəq	$\varphi(\text{H}_2\text{S})$ , %	Alınan kükürdün miqdarı, q	$\text{H}_2\text{S}$ -in S-ə çevrilmə dərəcəsi, %	$\text{HNO}_3$ -ün bərpası, %
50	1	0,021	100	100
	10	0,21	100	100
	20	0,42	100	100
	50	1,07	100	97
	80	1,71	100	87
	100	2,14	100	82
100	1	0,042	10	100
	10	0,42	100	100
	20	0,85	100	100
	50	2,125	100	89
	80	3,42	100	80
	100	4,28	100	68
150	1	0,063	100	100
	10	0,63	100	97
	20	1,26	100	92
	50	3,21	100	81
	80	5,04	100	73
	100	6,42	100	62

İstənilən qatılıqlı H<sub>2</sub>S-i verilən şəraitdə tamamilə kükürdə çevirmək mümkündür. Lakin, H<sub>2</sub>S-in qatılığı 20%-dən yuxarı olduqda vahid zamanda alınan NO-nun miqdarı çox olduğundan onun tam oksidləşməsi mümkün olmur. Həmçinin qazın verilmə sürətinin 150 ml/dəq-yə qədər artması ilə HNO<sub>3</sub>-ün bərpa olunma faizi azalır. Buna səbəb isə sürət yüksək olduğuna görə qazların tam oksidləşməsinə yetərinə vaxtın olmamasıdır.

Göründüyü kimi ilkin qazda hidrogen-sulfidin həcm payı çox olduqca, prosesin effektivliyi azalır. Yəni əsas məqsədlərdən biri olan nitrat turşusunun tam bərpası baş vermir. Sənaye qazlarının tərkibində olan H<sub>2</sub>S-in az miqdarda olduğu hallarda onlar əvvəlcə alkilaminlərlə udularaq qatılaşıdırılır, sonra isə Klaus üsulu ilə emal olunur. Ancaq nitrat turşusu ilə oksidləşmə zamanı həmin qazlardan birbaşa, qatılma aparılmadan kükürd almaq olar.

H<sub>2</sub>S-in oksidləşməsinin və ardıcıl olaraq HNO<sub>3</sub>-ün regenerasiyasının temperaturdan asılılığının öyrənilməsi göstərdi ki, temperatur artdıqca H<sub>2</sub>S-in bir hissəsi sulfata qədər oksidləşir.

Buna səbəb (1) reaksiyası nəticəsində hissəciklərinin ölçüsü çox kiçik olan dispers kükürdün alınmasıdır. Kükürdün qatı qaynar nitrat turşusu ilə reaksiyaya daxil olduğu məlumdur. Dispers kükürd isə aparılan təcrübələrdən də göründüyü kimi daha asan 50°C temperaturdan başlayaraq HNO<sub>3</sub> ilə reaksiyaya girir:



Alınmış sulfat ionlarının miqdarı qravimetrik üsulla BaSO<sub>4</sub> şəklində çökdürülərək müəyyən edilmişdir. Temperaturun 70°C-yə qədər artırılması qazın göstərilən temperatur və qatılığında HNO<sub>3</sub>-ün bərpa olunmasına mənfi təsir etmir (cədvəl 2).

**Cədvəl 2**

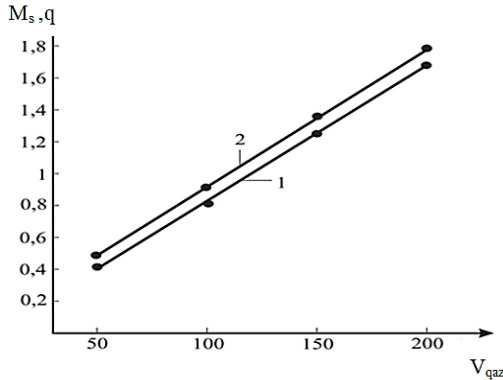
**H<sub>2</sub>S-in oksidləşməsinin və HNO<sub>3</sub>-nün bərpasının reaksiyanın aparılma temperaturundan asılılığı [V<sub>qaz</sub>- 50 ml/dəq, φ(H<sub>2</sub>S) -1%]**

Temperatur, °C	H <sub>2</sub> S-in çevrilmə dərəcəsi, %	Alınmış BaSO <sub>4</sub> -ün kütləsi, q	HNO <sub>3</sub> -nün bərpa olunması, %
25	100	-	100
40	100	-	100
50	100	0,02	100
60	100	0,035	100
70	100	0,048	100

Bunu temperaturun artması ilə endotermik (4) reaksiyasının sürətinin artması ilə izah etmək olar. Lakin, sərbəst kükürd almaq məqsədi ilə temperaturun  $50^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarı qaldırılması lazım gəlmir.

Alınmış kükürd suspenziyasının qaz və mayenin toxunma səthini çoxaltmaqla reaksiya sürətinin artırdığı müəyyən edilmişdir. Bunu aydınlaşdırmaq üçün əvvəlki təcrübələrdə olduğu kimi  $\text{H}_2\text{S}$  tərkibli qaz 30%-li nitrat turşusundan keçirilir ( $t=25^{\circ}\text{C}$ , qazın verilmə sürəti 100 ml/dəq). Alınan məhlulda kükürdün miqdarı 10 q/l-ə çatdırılır. Növbəti işlər artıq içərisində kükürd suspenziyası olan nitrat turşusu məhlulu ilə 10%-li  $\text{H}_2\text{S}$  və  $\text{N}_2$  qarışığının reaktora müxtəlif verilmə sürətlərində aparılır (qrafik 1).

Müəyyən edilmişdir ki, kükürd suspenziyasının varlığı həm  $\text{H}_2\text{S}$ -in oksidləşməsini, həm də  $\text{HNO}_3$ -ün bərpasını sürətləndirir. Belə ki, eyni vaxt ərzində və eyni şəraitdə kükürd suspenziyası olan məhlulda alınan kükürdün miqdarı  $\text{H}_2\text{S}$ -in təmiz  $\text{HNO}_3$  ilə oksidləşməsindən alınan kükürdün miqdarından daha çox olur. Həm də  $\text{HNO}_3$ -ün regenerasiyasının nisbətən yüksək həcmi sürətlərdə həyata keçirilməsinə imkan yaranır.



**Qrafik 1 Alınmış kükürdün miqdarının, qazın verilmə sürətindən asılılığı.**

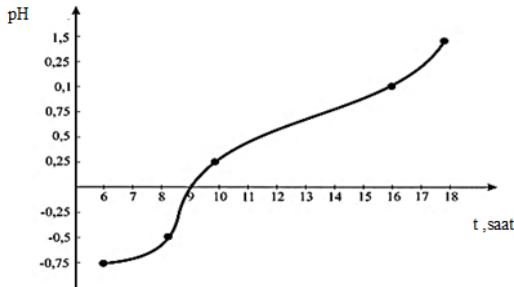
**1-suspenziya olmayan məhlul üçün, 2- suspenziya olan məhlul üçün.**

Maye fazada tullantı qazlarından sərbəst kükürdün alınmasının ən böyük problemlərindən biri də prosesin gedişində əmələ gələn çox dispers kükürdün suspenziyadan ayrılması məsələsidir. Adətən belə

suspenziyalarda kükürdün miqdarı 2-3q/l-dən 20-30 q/l-ə qədər dəyişə bilər. Aparılan təcrübələrin gedişində müəyyən edilmişdir ki, məhlulun pH-ı və alınan kükürdün miqdarı artdıqca məhlulun özlülüyü artır, alınan suspenziyada sərbəst kükürd hissəcikləri iriləşir özbaşına məhluldan ayrılır.

Alınmış kükürd suspenziyası olan məhlullar 0,5M NaOH məhlulu ilə müvafiq pH-a qədər neytrallaşdırılır və kükürdün tam ayrılması üçün saxlanılır. Məhlulun pH-ı azaldıqca kükürdün ayrılması üçün daha az vaxt tələb olunduğu aşkarlanmışdır.

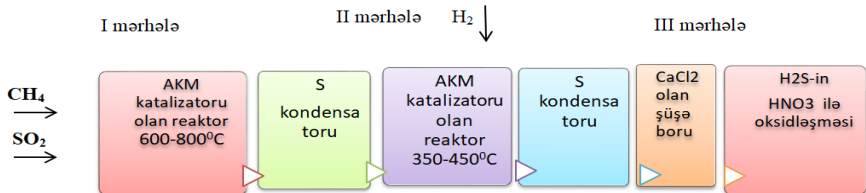
pH-ın – 0,75 qiyməti HNO<sub>3</sub>-ün 30%-li məhluluna uyğun gəlir ki, əvvəldə göstərilirdi kimi prosesin aparılması üçün optimal qatılıq hesab olunur (qrafik 2).



**Qrafik 2 Məhlulun pH-ından asılı olaraq kükürdün ayrılma müddəti.**

Bu təcrübələrin nəticələrinə əsaslanaraq, hazırda mövcud olan prosesin mərhələlərinin sayını azaltmaq və qazların tam zərərsizləşməsinə nail olmaq üçün təklif etdiyimiz prinsipal texnoloji sxem üzrə tədqiqatlar aparılmışdır. Prosesi sxematik olaraq şəkil 1-də göstərmək

olar:



**Şəkil 1 Klaus mərhələsində kükürd tərkibli qazların H<sub>2</sub>S-ə qədər reduksiyası və onun maye fazada təmizlənməsinin prinsipial texnoloji sxemi**

Prosesin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, yanma peçindən çıxan SO<sub>2</sub> qazı sərbəst kükürd almaq məqsədi ilə təklif etdiyimiz AKM katalizatoru üzərində metanla reduksiya edilir. Alınan kükürd kondensləşdirildikdən sonra, qalan qazlar – CO, H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, COS, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S növbəti reaktorda yenə AKM katalizatoru üzərində kənardan H<sub>2</sub> verməklə bütün kükürd tərkibli qazlar H<sub>2</sub>S-ə çevrilir. Seçilmiş şəraitdə qiymətli reduksiyaedicilər H<sub>2</sub> və CO artıq qalmış SO<sub>2</sub>-ilə reaksiyaya sərf olunur. Kükürd və su buxarı kondensləşdirildikdən sonra H<sub>2</sub>S tərkibli qaz nitrat turşusu məhlulundan keçirilir.

Kobalt tərkibli katalizatorların SO<sub>2</sub>-nin reduksiya<sup>▲</sup> prosesində, xüsusilə 350–450<sup>0</sup>C temperaturda, yəni “isti” Klaus mərhələsində olan temperaturda yüksək aktivliyə malik olması həm bizim tədqiqat işlərində, həm də ədəbiyyat materiallarında öz əksini tapmışdır. Digər tərəfdən AKM katalizatoru sənayedə istehsal olunduğundan onun hazırlanması üçün əlavə xərc tələb olunmur.

Sərbəst kükürd almaq və ikinci mərhələdə tədqiq olunacaq qaz qarışığını almaq üçün 600–800<sup>0</sup>C-də, həcmi sürət 1000 s<sup>-1</sup> olmaqla AKM katalizatoru üzərində SO<sub>2</sub>-nin metanla reduksiya aparılmışdır. V<sub>CH<sub>4</sub></sub>/V<sub>SO<sub>2</sub></sub> nisbəti stexometrik olaraq 1:2 SO<sub>2</sub>-nin qatılığı 20% (həcm) götürülmüşdür.

Müəyyən edilmişdir ki, AKM katalizatoru SO<sub>2</sub>-nin reduksiya üçün kifayət qədər yüksək aktivliyə malikdir və prosesin aparılmasının optimal temperaturu 750<sup>0</sup>C təşkil edir. Həmin temperaturlarda SO<sub>2</sub>-nin götürülmüş katalizator üzərində maksimal çevrilməsi baş verir (cədvəl 3).

### Cədvəl 3

#### SO<sub>2</sub>-nin metanla katalitik reduksiyasına aid təcrübi nəticələri (V<sub>CH<sub>4</sub></sub>:V<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0,5, φ (SO<sub>2</sub>) – 20%, W=1000s<sup>-1</sup>)

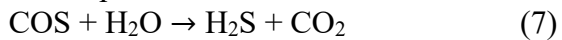
Temperatur C <sup>0</sup>	I mərhələdən sonra quru qazın tərkibi* %, həcm payı						SO <sub>2</sub> -nin çevrilmə dərəcəsi
	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	COS	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
650	2,90	5,70	0,15	3,10	4,21	0,02	71,50
700	3,24	4,75	0,26	3,65	3,86	0,01	76,25
750	4,10	4,36	0,35	2,84	4,10	0,01	78,20
800	4,86	4,21	0,44	3,26	3,92	0,01	78,95

\*Qalan qazlar CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Prosesə təsir edəcək digər parametrlərin təsirini öyrənmək üçün tapılmış optimal temperaturda (750<sup>0</sup>C) digər amillərin – həcmi sürətin, ilkin reagentlərin nisbəti və qatılığın təsiri öyrənilmişdir.

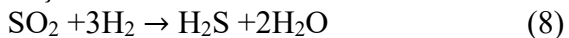
Beləliklə, növbəti mərhələdə bütün kükürd tərkibli qazların H<sub>2</sub>S-ə qədər reduksiyasını həyata keçirmək üçün birinci mərhələdə optimal şərait kimi temperatur 750<sup>0</sup>C, V<sub>CH<sub>4</sub></sub>:V<sub>SO<sub>2</sub></sub>=1:2, W=1000s<sup>-1</sup> müəyyən edilmişdir. Həmin şəraitdə alınan qaz qarışığında qazların həcm payı belə olmuşdur (%): H<sub>2</sub>S-4,1–2,67; SO<sub>2</sub>-4,36–3,76; COS-0,2–0,35; CO-2,84–2,04; H<sub>2</sub>-4,14–3,62, qalan N<sub>2</sub>

Sonrakı təcrübələrdə birinci mərhələdən optimal şəraitdə alınan sərbəst kükürd kondensləşdirilərək ayrıldıqdan sonra qaz qarışığı ikinci mərhələdə alümonkobaltmolibden katalizatoru üzərində kənardan hidrogen qazı verməklə qalan SO<sub>2</sub>-nin tamamilə H<sub>2</sub>S-ə çevrilməsi üzrə tədqiqat işləri aparılmışdır. Qaz qarışığının tərkibindəki su buxarı məqsədli olaraq ayrılmır. Çünki tədqiqatlar apararkən COS-in 400-450<sup>0</sup>C temperatur intervalında su buxarı ilə



reaksiyası üzrə tam hidroliz etdiyini müşahidə etmişdir.

Əvvəlcə 250-450<sup>0</sup>C temperaturda, həcmi sürət 1000s<sup>-1</sup> olmaqla qaz qarışığı alümonkobaltmolibden katalizatoru yüklənmiş reaktora verilir. Reaktordan əvvəl qoyulmuş qarışdırıcıda qarışığın tərkibindəki SO<sub>2</sub> və COS-in miqdarına uyğun miqdarda balondan hidrogen qazı verilir. Metanla reduksiyadan sonra alınan qaz qarışığındakı hidrogen və əlavə olunan hidrogenin miqdarı SO<sub>2</sub>-nin tamamilə H<sub>2</sub>S-ə çevrilməsi üçün



reaksiyası üzrə SO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> nisbəti 1:3-3,5 kimi götürülür.

Tədqiqatların əvvəlində müşahidə edilmişdir ki, katalizatorların aktivlikləri reaksiya mühitindəki maddələrin təsiri ilə vaxt keçdikcə dəyişilir.

Katalizatorların tam “işçi hala” gəlməsi üçün temperaturdan asılı olaraq 0,5-1 saat ərzində formalaşması baş verir. Temperatur nə qədər yüksək olarsa, katalizatorun stasionar halı daha qısa müddətə başa gəlir.

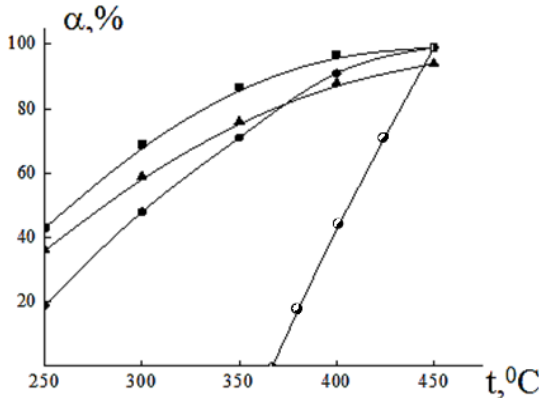
Katalizator əvvəlcə 400-500<sup>0</sup>C-də reaksiya mühitində işlədikdən sonra reaksiya artıq 350-400<sup>0</sup>C-də kifayət qədər yüksək

sürətlə gedir.

Əgər 300°C-də reaksiya qarışığının verilməsini dayandıraraq, yenidən həmin temperaturda katalizator üzərindən buraxılırsa, SO<sub>2</sub>-nin çevrilmə dərəcəsi dəyişmir.

Katalizatorun reaksiya mühitində yüksək temperaturalarda aktivləşməsi böyük ehtimalla, kontaktların zaman keçdikcə qismən reduksiyası ilə əlaqədardır ki, bu da temperaturun yüksəlməsi ilə artır.

Reaksiya mühitində 1 saat ərzində işlənmiş AKM katalizatoru üzərində H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO və COS qazlarının 1000 s<sup>-1</sup> həcmi sürətdə, 250-450°C temperatur intervalında çevrilmə dərəcələri öyrənilmişdir. Qrafik 3-dən görüldüyü kimi SO<sub>2</sub>, CO və COS qazlarının 450°C-də çevrilməsi tam başa çatır. H<sub>2</sub>-nin tam sərf olunmamasına səbəb onun zəruri olan ekvivalent miqdardan çox götürülməsidir.



**Qrafik 3 AKM katalizatoru üzərində H<sub>2</sub>S, COS, SO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> qazlarının çevrilmə dərəcələrinin temperaturdan asılılığı (■ – SO<sub>2</sub>, ▲ – H<sub>2</sub>, ● – CO, ○ – COS)**

375°C-dən başlayaraq COS-in su ilə hidrolizi və SO<sub>2</sub> ilə qarşılıqlı təsiri başlayır.

Optimal həcmi sürətin 500 s<sup>-1</sup> olduğu müəyyən edilmişdir.

Əvvəlki təcrübələrdə müəyyən edilmişdi ki, ilkin qaz qarışığında H<sub>2</sub>S-in qatılığı 1-20% (həcm) və qazın verilmə sürəti 50-100 ml/dəq olduqda bir reaktorda 30 %-li nitrat turşusu ilə H<sub>2</sub>S-i tam kükürdə çevirmək mümkündür. Ona görə ikinci mərhələdən alınan və tərkibində 6,34-11,64% H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> olan quru qaz qarışığı otaq

temperaturunda qeyd olunan şəraitdə 30 %-li nitrat turşusu məhlulundan keçirilir. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibində CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S olan qaz qarışığı nitrat turşusu məhlulundan keçirildikdə H<sub>2</sub>S tamamilə kükürdə çevrilir. Belə ki, digər qazlar gözlənilmədiyi kimi kükürd çıxımına heç bir təsir etmir. H<sub>2</sub>S tamamilə kükürdə çevrilir.

Nəzərə alınsa ki, texnoloji nasazlıqlar üzündən SO<sub>2</sub>-i, H<sub>2</sub>S-ə tam çevrilməzsə nitrat turşusu məhlulunda H<sub>2</sub>S-lə yanaşı SO<sub>2</sub>-də mövcud ola bilər. Növbəti təcrübələr SO<sub>2</sub>-nin hidrogen sulfidin oksidləşməsi və eyni zamanda nitrat turşusunun regenerasiyasına təsiri öyrənilmişdir. (cədvəl 4)

**Cədvəl 4**

**SO<sub>2</sub> və H<sub>2</sub>S-in çevrilmə dərəcəsi və nitrat turşusunun regenerasiyasının SO<sub>2</sub>-nin miqdarından asılılığı (t-20-25 °C)**

Qazın reaktora verilmə sürəti, ml/dəq	İlkin qazda həcm payı, % (həcm)		Qazların çevrilmə dərəcəsi, %		HNO <sub>3</sub> -ün bərpası, %
	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	
50	11,64	0	100	-	100
50	8,02	0	100	-	100
50	8,21	0,2	100	100	100
50	8,34	0,4	100	100	100
50	8,34	0,6	100	94,72	100

Qazın reaktora verilməsi sürəti sabit saxlanılmaqla tərkibində SO<sub>2</sub> olan qazları otaq temperaturunda reaktora verdikdə H<sub>2</sub>S-in tam sərf olunmasına baxmayaraq, SO<sub>2</sub>-nin miqdarı 0,6 %-ə çatdıqda onun tam çevrilməsi baş vermir.

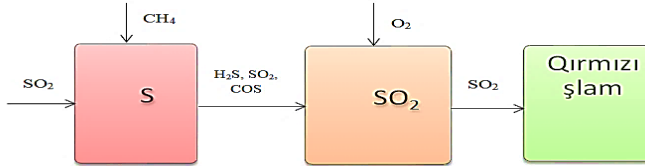
Sonda eksperimentlərin planlaşdırılması metodundan istifadə edərək hidrogen-sulfidin nitrat turşusu ilə oksidləşməsi prosesini verilmiş parametrlər intervalında adekvat ifadə edən polinomial rəqressiya tənlikləri çıxarılmışdır. Prosesin formal riyazi modeli verilmişdir.

**Klaus prosesindən sonra qalan qazların (H<sub>2</sub>S, COS) kükürd-dioksiddə qədər oksidləşməsi və axırının qırmızı şlamlarla udulması.**

Klaus prosesindən sonra qalan kükürd tərkibli qazların emal



üsullərindən biri də odur ki, bu qazlar yandırılaraq  $\text{SO}_2$ -yə çevrilir. Yandırıldıqdan sonra alınan  $\text{SO}_2$ -nin və ümumiyyətlə tərkibində  $\text{SO}_2$  olan qazların zərərsizləşdirilməsini həyata keçirmək üçün alüminium sənayesinin tullantısı olan qırmızı şlamın tətbiqi ilə tədqiqat işləri aparılmışdır. Prosesi sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar (şəkil 2).



**Şəkil 2 Kükürd-dioksidin sərbəst kükürdə qədər reduksiyasından sonra qalan qazların yandırılmasından alınan kükürd-dioksidin qırmızı şlamla udulmasının texnoloji sxemi.**

Azərbaycanda Gəncə şəhərində bu şlam 60 ha ərazidə 12 mln ton alunit emalı, 20 mln.ton boksit emalı tullantıları yığılıb qalmışdır. Bu ərazinin torpaq qatı ilə örtülməsinə baxmayaraq, yenə təhlükə mənbəyi olaraq qalır.

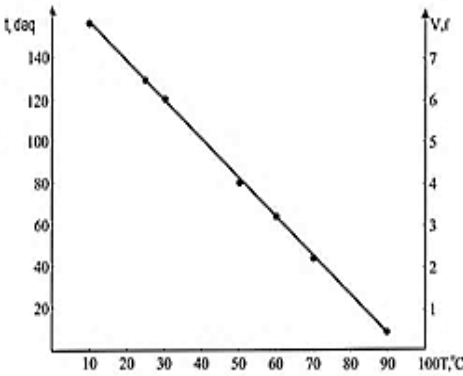
Gəncə Gil-torpaq kombinatından götürülmüş qırmızı şlamın nümunələrin orta tərkibi belədir: 45-47%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 13-18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,3-4,4%  $\text{TiO}_2$  və müəyyən miqdar V, Zr, Cd və s. metallar vardır. Göründüyü kimi qırmızı şlamda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , və  $\text{TiO}_2$  miqdarları kifayət qədər çox olduğuna görə onların çıxarılması böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Qırmızı şlam sənayedə emal prosesində horra şəkildə alınır və kifayət qədər yüksək pH-a (10) malikdir. B:M (bərk:maye) nisbətləri 1:(3-10) olur. Ona görə əvvəlcə təmiz  $\text{SO}_2$  qazı müxtəlif temperaturlarda 50 ml/dəq sürətlə B:M nisbəti 1:10 olan qırmızı şlam nümunəsindən buraxılır.

Temperatur artdıqca qazın udulma müddəti və müvafiq olaraq udulan həcmi azalır. Əgər  $20^\circ\text{C}$ -də udulma vaxtı 128 dəqiqə və  $\text{SO}_2$ -nin udulan həcmi 6,6 litdirsə,  $90^\circ\text{C}$ -də müvafiq olaraq 8 dəqiqə və 0,4 l-dir.

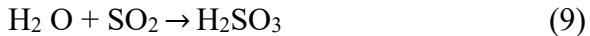
Bu onunla izah olunur ki, temperatur artdıqda qazın həll olması azalır. Həm də aşağı temperaturlarda metalların hidrosulfitləri alınır

ki, SO<sub>2</sub>-nin bir hissəsi hidrosulfidlərin alınmasına sərf olur (qrafik 4).



**Qrafik 4 Kükürd-dioksidin udulma müddətinin və udulan həcmnin temperaturdan asılılığı :**  
**B:M =1:10;**  
**φ(SO<sub>2</sub>)=100%, V<sub>qaz</sub>=50 ml/dəq.**

Bu reaksiya tənliklərini ümumi şəkildə bu cür göstərmək olar:



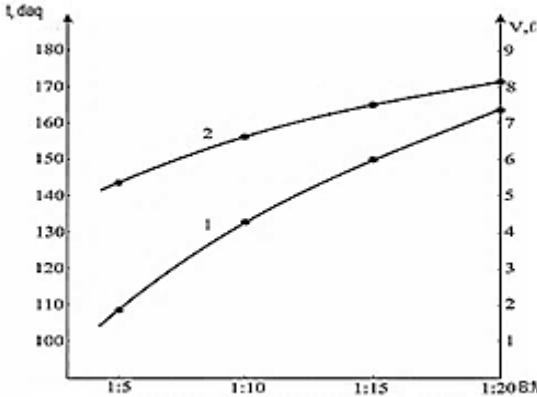
Temperatur yüksək olduqda hidrosulfidlər parçalanır, məhlulun pH-ı artır. Əgər başlangıçda qırmızı şlam suspenziyasının pH-ı 10-a bərabər olursa, SO<sub>2</sub>-nin 25<sup>0</sup> C-də udulması zamanı pH 1,84-ə qədər, 90<sup>0</sup> C-də isə 6,6-ya qədər azalır. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, qırmızı şlamın əsas tərkib hissəsi olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ün həll olmasının pH-ı dördədən aşağıdır.

90<sup>0</sup> C-də məhlulun pH-ı kifayət qədər aşağı olmadığından metalların məhlula keçməsi də azalır. 25<sup>0</sup>C-də Al-un 36,25%-i, 90<sup>0</sup>C-də isə 20,89 %-i məhlula keçir. Diqqət çəkən məsələlərdən biri də odur ki, dəmir məhlula keçmir. Məlumdur ki, alüminium istehsalında alunitin, qırmızı şlamın, gillərin emalında ən böyük problemlərdən biri alüminat məhlullarının dəmirsizləşdirilməsidir. Göstərilən şəraitdə dəmir məhlula keçmir və bu üsulla alüminiumu selektiv olaraq ayırmaq mümkündür.

B:M nisbəti artdıqca SO<sub>2</sub>-nin udulması müddəti azalır. Əslində gözləmək olardı ki, qırmızı şlamın miqdarı artdıqca (B:M nisbəti) məhlul daha çox SO<sub>2</sub> udmalıdır. Lakin əks effekt alınır. Buna səbəb qırmızı şlamın tərkibindəki, mütəxəssislərə yaxşı məlum olan

natrium hidroalumosilikatlardır (NHAS). Belə ki, B:M nisbəti azaldıqca, yəni suyun miqdarı çoxaldıqca bu birləşmələr daha çox hidroliz edirlər. Nəticədə məhlulda qələvinin miqdarı artır və bununla əlaqədar SO<sub>2</sub>-nin udulma müddəti və həcmi çoxalır.

Qrafik 5.-də qazın verilmə sürətinin SO<sub>2</sub>-nin udulmasına təsiri öyrənilmişdir. Gözlənilmədiyi kimi qazın verilmə sürəti artdıqca, qazın maye ilə toxunma müddəti azalır və müvafiq olaraq həm udulma vaxtı, həm də udulma həcmi azalır.



**Qrafik 5 Kükürd–dioksidin udulma müddətinin (1) və həcmnin (2) B:M nisbətindən asılılığı:**  
 $\varphi=100\%$ ,  
 $V_{qaz}=50 \text{ ml/dəq}$ ,  
 $t=25^\circ\text{C}$

Bu fikrin həqiqiliyini yoxlamaq üçün götürülmüş xam qırmızı şlam nümunəsi su ilə 1:30 nisbətində yaxşı-yaxşı qarışdırılıb, süzülüb, qalan qalıq yenidən su ilə yuyulmuşdur. Ardıcıl bu cür 4 dəfə yumadan sonra bütün hallarda pH 10-a bərabər olmuşdur. Sonrakı yumalar zamanı pH tədricən 7-yə qədər azalır.

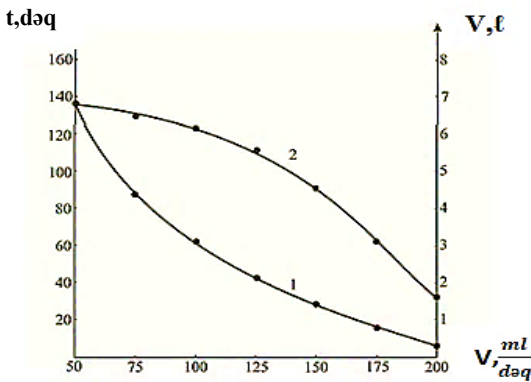
B:M nisbətinin azalması ilə qırmızı şlamın tərkibindəki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –ün məhlula keçməsi asanlaşır. Qırmızı şlamın SO<sub>2</sub> –ilə 2 saat ərzində 25<sup>0</sup> C-də işlənməsi zamanı (B:M=1:10) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –ün 36.25%-i, 1:30 nisbətində isə 52.85%-i məhlula keçir. B:M nisbətinin artması ilə Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ün həll olması artsa da, onun məhluldakı qatılığı azalır.

Qazın həcmi 300 ml olan qırmızı şlam suspenziyasına otaq temperaturunda 50 ml/dəq sürətlə verdikdə (B:M=1:10) 138 dəqiqə müddətində 6,8 l SO<sub>2</sub> udulur. Bu suspenziyanın udma qabiliyyətinin 9,8 l/l·saat olması deməkdir. Əgər nəzərə alsaq ki, tullantı qazlarından SO<sub>2</sub>-nin həcmi 1,5-2 % təşkil edir, onda 1 l qırmızı şlam suspenziyası (B:M=1:10) 659 l sənaye tullantı qazını zərərsizləşdirir

bilər ki, bu da bu cür proseslər üçün kifayət qədər böyük rəqəmdir.

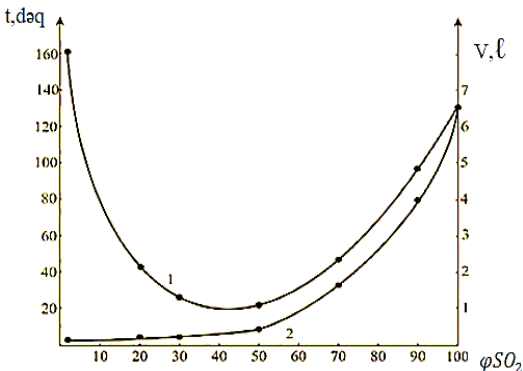
Qazın reaktora verilmə sürəti 50 ml/dəq-dən 200 ml/dəq-yə qədər artırıldıqda udulan qazın miqdarı 6,9 l-dən 0,4 l-ə qədər kəskin azalır.

İlkin SO<sub>2</sub> qazının qatılığının udulma müddətinə və udulan kükürd-doksidin miqdarına təsirini öyrənmək üçün B:M nisbəti 1:10, qazın reaktora verilmə sürəti  $V_{qaz}=50$  ml/dəq, və suspenziyanın temperaturu  $t=25^{\circ}C$  olmaqla təcrübələr aparılmışdır (qrafik 6).



**Qrafik 6** Kükürd-doksidin udulma vaxtının (1) və həcmi (2) qaz qarışığının reaktora verilmə sürətindən asılılığı. B:M=1:10;

Aparılan təcrübələr zamanı əvvəlcə SO<sub>2</sub>-nin qatılığının artması ilə udulma müddəti 160 dəqiqədən 22 dəqiqəyə qədər azalır, sonra isə tədricən artır. Bu onunla izah olunur ki, ilkin qazın tərkibindəki SO<sub>2</sub>-nin miqdarı artdıqca əvvəlcə məhluldakı qələvi neytrallaşması prosesi gedir. Qatılığın 40%-ə və udulma müddətinin 22 dəqiqəyə uyğun olduğu nöqtədə neytrallaşma prosesi başa çatır (qrafik 7).



**Qrafik 7** Kükürd-dioksidin udulma müddətinin (1) və həcmi (2) SO<sub>2</sub>-nin qatılığından asılılığı (B:M=1:10;  $V_{qaz}=50$ ml/dəq,  $t=25^{\circ}C$ ).

Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, qırmızı şlam suspenziyası SO<sub>2</sub>-nin müxtəlif qatılıqlarında tutulması və zərərsizləşdirilməsi üçün yararlıdır. Qırmızı şlamın tərkibindəki metal birləşmələrinin məhlula keçirilməsi çıxımını artırmaq üçün temperaturu və SO<sub>2</sub> -nin məhluldakı qatılığını nisbətən yüksək səviyyədə saxlamaq lazım olduğundan, növbəti təcrübələrin avtoklavda aparılması qərara alınmışdır. Gələcəkdə respublikamızda olan sulfidli filizlərin emalı zamanı alınan istənilən qatılıqlı SO<sub>2</sub>-nin bu yolla zərərsizləşdirilməsində və Al, Fe, həmçinin Ti, Zr, V və s. qiymətli metallar alınmasında istifadə oluna bilər.

### **Klaus prosesindən sonra qalan qazların xlorlu-əhəng suspenziyasında udulması.**

Bu fəsilə tərkibində H<sub>2</sub>S və SO<sub>2</sub>-nin birlikdə olduğu sənaye qazlarının tutulub zərərsizləşdirilməsinə həsr olunub. Belə ki, kükürd tərkibli qazların emalının ən məşhur üsulu olan Klaus prosesindən sonra qalan qazların tərkibində H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> qarışığı olur<sup>2</sup>. Bu isə ekoloji tələbləri ödəmir. Bu baxımdan təqdim olunan işdə sənaye miqyasında istehsal olunan, ilk dəfə xemosorbent kimi istifadəsi təklif olunan xlorlu əhəngin kükürd tərkibli qazların zərərsizləşdirilməsi məqsədi ilə istifadə edilməsi həyata keçirilmişdir.

Təcrübələrdə istifadə olunan xlorlu əhəng Rusiya istehsalı olub aşağıdakı tərkibə malikdir: Ca(ClO)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 2Ca(OH)<sub>2</sub> tərkibində “aktiv xlorun” (hipoxloritin) miqdarının 32% (kütlə) olduğu müəyyən edilib.

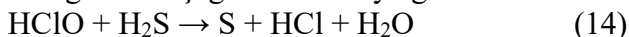
Qaz qarışığı məhlulla təmasda olduqdan 4-6 dəqiqə sonra kükürdün ağ suspenziyası əmələ gəlir və tədricən saralır. Buna əsasən fikir söyləmək olar ki, adi şəraitdə əvvəlcə H<sub>2</sub>S-in fiziki absorbsiyası, sonra isə məhlulun komponentləri ilə kimyəvi qarşılıqlı təsiri baş verir. Belə ki, Ca(ClO)<sub>2</sub> qüvvətli əsas və zəif turşudan əmələ gəlmiş duz olduğuna görə sulu məhlulda hipoxlorit turşusuna hidroliz edir:



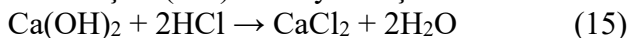
---

<sup>2</sup> Голубева, И.А Анализ производства серы методом Клауса на нефтегазовых предприятиях России, нерешенные проблемы / И.А.Голубева, Г.Р.Хайруллина // НефтеГазоХимия. – 2017. №3, с. 5-12.

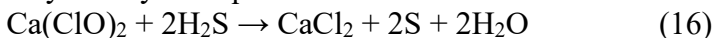
Alınmış HClO adi şəraitdə çox güclü oksidləşdirici, H<sub>2</sub>S isə güclü reduksiyaedici olduğundan aşağıdakı reaksiya gedir:



HCl hidrolizdən alınmış Ca(OH)<sub>2</sub>-la neytrallaşır



Yekun tənliyi belə yazmaq olar:



Alınmış kükürd dekantasiya ilə ayrılır. Dekantat süzülür, yuyulur və qurudulur. Absorbentin kükürdə görə tutumu 12 qram kükürd/dm<sup>3</sup> saat olur. Qaz qarışığındakı SO<sub>2</sub> isə məhlulda olan Ca(OH)<sub>2</sub> tərəfindən udulur.



B:M nisbəti artdıqca, absorbentin udma qabiliyyəti artır. B:M=1:2,5 olduqda absorbentin kükürdə görə udma tutumu 34 qram kükürd / dm<sup>3</sup> saat olur. Aparılan təcrübələr göstərir ki, B:M nisbəti 1:2.5-dən çox olduqda laboratoriya şəraitində məhlulun qarışdırılmasında çətinlik yaranır və ona görə sonrakı tədqiqatlar B:M=1:2.5 nisbətində aparılır.

50<sup>0</sup>C-yə qədər reaksiya məhsullarında kükürd, kalsium - sulfid və kalsium-sulfat olur. Temperaturun sonrakı artımı ilə alınan kükürdün miqdarı azalır və 50<sup>0</sup>C-dən sonra kükürd daha yüksək oksidləşmə dərəcəsinə qədər oksidləşir (cədvəl 5).

### **Cədvəl 5**

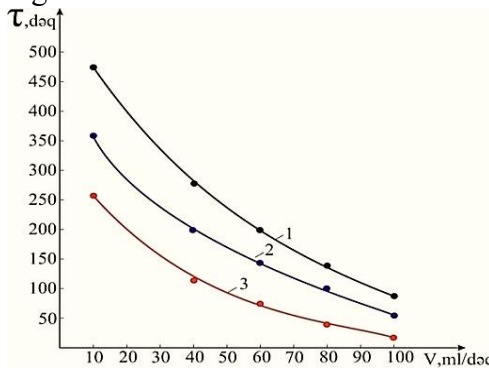
#### **Temperaturdan asılı olaraq reaksiya məhsullarında kükürdün paylanması (kütlə %-i ilə)**

t, <sup>0</sup> C	S	CaSO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>
20	6.90	9.13	83.97
40	2.52	9.48	88.00
50	-	9.81	90.19
60	-	9.81	90.19

Bu onunla izah olunur ki, temperaturun artması Ca(ClO)<sub>2</sub>-nin hidrolizindən alınmış HClO-nun parçalanmasına səbəb olur:

HClO→HCl+O'. Alınmış atomar oksigen daha güclü oksidləşdirici olduğundan H<sub>2</sub>S-i sulfid və sulfat ionuna qədər oksidləşdirir.

Qrafik 8-də qaz qarışığının udulma vaxtının onun sərf olunma sürətindən asılılığı verilib.



**Qrafik 8 Absorbentin udma vaxtının qaz qarışığının verilmə sürətindən asılılığı. 1,2,3 əyriləri müvafiq olaraq I, II, III model qazlar üçün. B:M=1:2,5, t=50<sup>0</sup>C**

Udulma vaxtı dedikdə verilmiş B:M nisbətində xlorlu əhəng məhlulunun H<sub>2</sub>S və SO<sub>2</sub>-ni tutub saxlama vaxtı götürülür. Göründüyü kimi sürətin 10 ml/dəq-dən 100 ml/dəq-yə qədər artması ilə, vahid zaman ərzində verilən H<sub>2</sub>S və SO<sub>2</sub> -nin miqdarı çox olduğundan udma vaxtı azalır.

Eyni halı qarışıqdakı qazların (model I,II,III) qatılıqlarının artması zamanı da görmək olar. Belə ki, qatılıq az olduqca udulma da daha uzun müddətə başa çatır.

Udulma vaxtının temperaturdan asılılığının tədqiqi göstərdi ki, temperaturun artması ilə 50<sup>0</sup>C-yə qədər udma vaxtı azalır. Sonra isə demək olar ki, cüzi dəyişir. Bu onunla izah olunur ki, 50<sup>0</sup>C-yə qədər H<sub>2</sub>S və SO<sub>2</sub>-nin absorbent komponentləri ilə qarşılıqlı təsiri başa çatır.

Beləliklə, aparılmış təcrübələrin nəticəsi olaraq demək olar ki, xlorlu əhəng az qatılıqlı kükürd tərkibli qazların zərərsizləşdirilməsi üçün tətbiq edilə bilər.

1961-ci ildən başlayaraq AMEA-nın indiki Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutunda akademik H.Şahtaxtinskiyin rəhbərliyi altında SO<sub>2</sub>-nin müxtəlif reduksiyaedicilərlə, o cümlədən təbii qazın konversiya məhsulları ilə reduksiyası ətraflı öyrənilmişdir. Lakin,

bütün tədqiqat işləri reduksiya zamanı daha çox kükürd çıxımının artırılmasına, bu proseslərdə tətbiq olunan yeni və daha aktiv katalizatorların yaradılmasına yönəldilmişdir. Tullantı qazların tərkibində olan kükürd qazlarının sona qədər zərərsizləşdirilməsi həyata keçirilməmişdir.

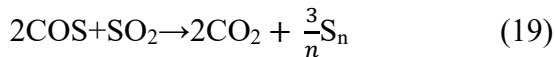
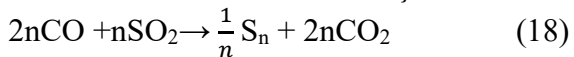
Bütün bu işləri sona çatdırmaq üçün əvvəlcə SO<sub>2</sub>-nin təbii qazın konversiyası məhsulları ilə təklif etdiyimiz sənaye katalizatoru olan AKM katalizatoru üzərində sərbəst kükürdə qədər reduksiyanın optimal parametrləri müəyyən edilmişdir. Sonra isə Klaus prosesindən imtina etməklə həmin optimal şəraitdə alınan kükürd qazlarının xlorlu əhənglə udulmasına müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmişdir. Prosesi sxematik olaraq belə göstərmək olar (şəkil 3).



**Şəkil 3 SO<sub>2</sub>-nin konversiya qazı ilə reduksiyasından sonra qalan qaz qarışığının (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) xlorlu əhənglə udulmasının prinsiplial texnoloji sxemi**

Tədqiqatlar 250-450<sup>0</sup>C temperaturda, 500-2000 s<sup>-1</sup> həcmi sürətdə və yekun komponentlərin nisbətləri (CO+H<sub>2</sub>):SO<sub>2</sub> =2 olmaqla aparılmışdır. Cədvəl 6-nın analizi göstərir ki, kükürd-dioksidin müxtəlif üsullarla alınmış konversiyası qazı ilə reduksiya etdikdə ən yüksək çıxım 350-450<sup>0</sup>C arasında olur.

COS 350-450<sup>0</sup>C intervalında isə tamamilə müşahidə olunmur.



Buna səbəb (18) reaksiyası ilə (19) reaksiyasının optimal temperaturlarının üst-üstə düşməsidir.



## Cədvəl 6

### Kükürd- dioksidin metanın konversiyası məhsulları ilə reduksiyası məhsullarında qazların paylanması və SO<sub>2</sub>-nin çevrilmə dərəcəsi. (W=1000 s<sup>-1</sup>, N=2)

	°C	Reaksiya məhsullarında qazların həcm payı, %							SO <sub>2</sub> -nin çevrilmə dərəcəsi, %
		O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO	COS	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
Kar-bon qazı (1:1)	250	9,36	-	2,82	0,03	13,42	0,12	74,25	53,16
	300	3,73	0,51	4,23	0,01	14,43	-	77,09	81,31
	350	2,12	2,50	1,31	-	14,99	-	79,08	89,40
	400	2,32	4,62	-	-	14,72	-	78,34	88,36
	450	2,14	6,89	1,16	-	15,08	-	74,73	89,29
Oksi-gen (1:2)	250	8,47	-	2,03	0,01	10,72	-	78,77	57,65
	300	3,31	2,19	3,42	-	10,51	-	80,57	83,46
	350	2,34	3,65	0,27	-	10,36	-	83,38	88,30
	400	1,82	8,73	-	-	11,75	-	77,7	90,92
	450	2,04	10,36	-	-	12,26	-	75,34	89,78
Su buxarı (1:3)	250	6,15	0,59	1,23	-	8,62	0,04	83,37	69,27
	300	2,47	5,52	2,61	-	8,10	0,01	81,29	87,66
	350	1,29	9,28	-	-	8,03	-	81,4	93,54
	400	0,9	15,63	-	-	7,88	-	75,54	95,27
	450	1,71	22,75	-	-	7,78	-	67,76	91,45

Aparılan tədqiqatların nəticələri analiz edilərək CH<sub>4</sub>-ın su buxarı ilə konversiyasına üstünlük verilmişdir və müxtəlif faktorların SO<sub>2</sub>-nin çevrilmə dərəcəsinə təsiri metanın su buxarı konversiyası məhsulları ilə reduksiyası prosesində öyrənilmişdir. Çünki yalnız metanın su buxarı ilə konversiyasını apardıqda katalizatorun (ГИАП-8) kömürləşməsi baş vermir. Optimal şəraitdə alınan qaz qarışığının tərkibi belə olmuşdur (həcm, %): SO<sub>2</sub> -1,2-1,4, H<sub>2</sub>S-9,2-9,3, CO<sub>2</sub> -8,0-8,3, N<sub>2</sub>-qalan hissə.

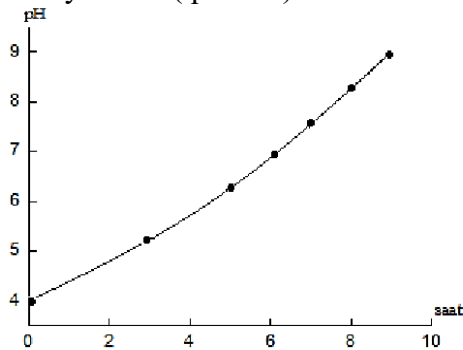
Qaz qarışığı əvvəlcə ardıcıl birləşdirilmiş və Rəşiq həlqələri ilə doldurulmuş kondensatorlardan keçirilərək kükürd tutulur. Sonra isə CaCl<sub>2</sub> olan şüşə borulardan keşirilərək su buxarından təmizlənir. Fəslin əvvəlində tədqiq olunan qaz qarışığından fərqli olaraq bu qarışığın tərkibində H<sub>2</sub>S-in miqdarı daha çoxdur və təxminən o qədər də CO<sub>2</sub> vardır.

Qaz qarışığı adi şəraitdə (20–25°C) və müxtəlif

temperaturlarda 50 ml/dəq sürətlə, xlorlu əhəngin kütləsinin mayenin (su) kütləsinə olan nisbəti B:M=1:10 olmaqla reaktora verilir. Qaz qarışığının tərkibindəki turş qazların hər üçü ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ) suspenziyadakı  $Ca(OH)_2$ -lə qarşılıqlı təsirdə olduğundan və  $H_2S$ -in suda həllolması  $CO_2$ -nin həll olmasına yaxın olduğundan onlar arasında rəqabət baş verməlidir. Lakin məhlulda əmələ gələn hipoxlorit ionu  $ClO^-$  güclü oksidləşdirici sulfid ionu isə güclü reduksiyaedici olduğundan  $H_2S$ -in kükürdə çevrilməsi çox sürətlə baş verir. Ona görə  $H_2S$ -ə görə selektivlik əldə edilir və rəqabət aradan qalxır. Məlum olmuşdur ki, adi şəraitdə kükürd-sərbəst kükürd,  $CaSO_3$  və  $CaSO_4$  şəklində olur.  $50^{\circ}C$  temperatúra qədər hər üç maddə mövcud olur.  $50^{\circ}C$ -dən sonra reaksiya məhsullarında sərbəst kükürd olmur.  $60^{\circ}C$ -dən sonra temperaturun artması alınmış  $CaSO_3$  və  $CaSO_4$ -ün nisbətini dəyişmir. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, əgər reaksiya adi şəraitdə aparılırsa  $H_2S$ -dən sərbəst kükürd almaq daha məqsədəuyğundur və xlorlu əhəngə əhəng əlavə etmək lazım deyil. Qalan digər qazları ( $CO_2$  və  $SO_2$ ) ikinci reaktorda əhənglə uddurmaq olar. Temperaturu  $50^{\circ}C$ -yə qədər artırmaqla hər üç qazı eyni zamanda absorbsiya edib və məhluldan hava üfurməklə kükürd tərkibli qazları bir məhsula-gipsə çevirmək olar.

$H_2S$ ,  $CO_2$  və  $SO_2$ -nin birgə udulması əsasən məhlulun pH-ından asılıdır.

Məlumdur ki, məhlulun pH-ı yüksəldikcə turş qazların udulması daha asan olur. Ona görə xlorlu əhəngin udma müddətinin pH-dan asılı olaraq dəyişməsi öyrənilib (qrafik 8).



**Qrafik 8 Qazların xlorlu əhənglə udulma müddətinin pH-dan asılılığı. (B:M=1:2,5;  $t=50^{\circ}C$ ;  $V_{qaz}=100$  ml/dəq)**

İstifadə edilən xlorlu əhəng məhlulu nümunəsində pH 9 olmuşdur. İlkin qazların suspenziyadan keçməsi ilə pH tədricən azalır. pH 4,2 olduqda suspenziya udma qabiliyyətini itirir.  $\text{SO}_2$  və  $\text{CO}_2$  məhlula daxil olduqca qələvinin miqdarı azaldığından xemosorbsiya sürəti də azalır.

Müəyyən edilmişdir ki, pH-ın 9-dan aşağı olması  $\text{H}_2\text{S}$ -in udulma qabiliyyətini kəskin azaldır. pH-ın 9-dan yuxarı olması isə  $\text{SO}_2$  və  $\text{CO}_2$ -nin udulma qabiliyyətini kəskin artırır ki, bu da  $\text{H}_2\text{S}$ -in  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  ilə qarşılıqlı təsir sürətini azaldır. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, pH-ın 8-9 intervalında saxlanması  $\text{SO}_2$  -yə nisbətən  $\text{CO}_2$ -nin udulmasını azaldır. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, daha zəhərli olan  $\text{SO}_2$  və  $\text{H}_2\text{S}$ -nin tam tutulması üçün pH-ı əhəng əlavə etməklə  $\text{SO}_2$  və  $\text{H}_2\text{S}$  üçün əlverişli səviyyədə saxlayıb, udulmamış  $\text{CO}_2$ -ni də tutmaq tələb olunarsa, əsas reaktordan sonra əhəng suspenziyası olan ikinci bir reaktor qoymaq olar. Bu təklif həm də təhlükəsizlik baxımından əlverişlidir. Belə ki, texnoloji prosesdə hər hansı qüsür yaranarsa digər zəhərli qazları da bu reaktorda tutulub saxlanılır.

Bu fəsildə də eksperimentlərin planlaşdırma metodundan istifadə edərək kükürd-dioksidin konversiya qazı ilə sərbəst kükürdə qədər reduksiyası və qalan qaz qarışığının ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) xlorlu-əhəng ilə udulmasını əhatə edən prinsipal texnoloji prosesi verilmiş parametrlər intervalında adekvat ifadə edən polinomial reqressiya tənlikləri çıxarılmışdır. Eni zamanda prosesin formal riyazi modeli verilmişdir.

## NƏTİCƏ

1. Əlvan metallurgiya və neft-qaz sənayesinin emal məhsullarındakı kükürd tərkibli qazların ekoloji tələbləri ödəyəcək səviyyədə təmizlənməsi ilə yanaşı, kükürd, gips kimi faydalı məhsulların alınmasının yeni üsulları işlənmişdir. Tullantı qazlarının tərkibində kükürd-dioksid, hidrogen-sulfid, və ya hər ikisinin qarışığının olmasından asılı olaraq üç prinsipial texnoloji sxem verilmişdir. Onlardan ikisi patentləşdirilmişdir [2, 8].
2. Kükürd-dioksidin alüminokobaltmolibden katalizatoru üzərində kükürdə qədər reduksiyası tədqiq edilərək onun yüksək çevrilmə dərəcəsinə (79-84%) nail olunmuşdur. Prosesin optimal parametrləri tapılmışdır:  $t=750^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{CH}_4}:V_{\text{SO}_2}=0.5$ ,  $W=1000 \text{ s}^{-1}$  [5].
3. Kükürd-dioksidin kükürdə qədər reduksiyası prosesindən artıq qalan kükürd-dioksid və proses zamanı əmələ gələn COS və  $\text{H}_2\text{S}$  qazlar qarışığına Klaus mərhələsində AKM katalizatoru üzərində  $\text{H}_2$  əlavə etməklə onları bir qaza- $\text{H}_2\text{S}$ -ə çevirmək üçün tədqiqat işləri aparılmışdır. AKM katalizatorunun bu prosesdədə yüksək aktivliyə malik olduğu aşkarlanmışdır. Temperatur  $400\text{-}450^{\circ}\text{C}$ ,  $W=500 \text{ s}^{-1}$  olduqda COS və  $\text{SO}_2$ -nin  $\text{H}_2\text{S}$ -ə çevrilməsi 100 % təşkil edir [9].
4. Model və real qaz qarışıqlarının tərkibindəki  $\text{H}_2\text{S}$ -in  $\text{HNO}_3$ -lə kükürdə qədər oksidləşməsi və paralel olaraq reaksiya mühitində  $\text{HNO}_3$ -ün yenidən regenerasiyası üsulu işlənilib hazırlanmışdır.  $\text{H}_2\text{S}$ -in tam oksidlənməsi və  $\text{HNO}_3$ -ün 100 % regenerasiya olduğu optimal şərait ( $t=25^{\circ}\text{C}$ , qazın verilmə sürəti  $V=100 \text{ ml/dəq}$ ;  $W_{\text{HNO}_3}=30\%$ ) tapılmışdır.  $\text{pH}=-0.75$  və suspenziyadakı kükürdün miqdarı 8-10q/l olduqda kükürdün öz-özünə flotosiyasi baş verdiyi aşkarlanmışdır [12].
5. Metallurgiya qazlarının tərkibindəki  $\text{SO}_2$ -ni müxtəlif reduksiyaedicilərlə kükürdə qədər reduksiyasından sonra alınan qaz qarışığındakı  $\text{H}_2\text{S}$ , COS qazlarını yandırıb alınan kükürd-dioksidin (və ya başqa mənbələrdən olan) Gəncə GTK-nın qalığı olan qırmızı şlamla udulması üsulu tətbiq edilmişdir. Temperatur  $25\text{-}90^{\circ}\text{C}$ , qazın verilmə sürəti 50-200 ml/dəq, B:M=1:2,5 – 1:20,  $\text{SO}_2$ -nin qalığı 1-100 % (həcm) olmaqla aparılan təcrübələrdə,

şlamın SO<sub>2</sub>-nin tam zərərsizləşdirilməsi üçün yararlılığı təsdiqlənmişdir. SO<sub>2</sub>-nin udulması nəticəsində pH 4-dən aşağı olduqda şlamda olan bir sıra metalların (Al, Ti, V, Cr, Mn, Mg, Ni) məhlula keçməsi aşkarlanmışdır. Bu da həmin metalların hidrometallurjiya yolu ilə emalı üsulu kimi təklif edilmişdir [6].

6. Yüksək kükürd çıxımına nail olmaq üçün SO<sub>2</sub>-nin AKM katalizatoru üzərində təbii qazın müxtəlif yollarla konversiyası (CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) məhsulları (CO, H<sub>2</sub>) ilə reduksiyası tədqiq edilmişdir. Nəticədə digər konversiya üsullarında katalizatorun kömürləşdiyi aşkarlandığına görə prosesin metanın su konversiyası məhsulları ilə aparılması üzərində dayanılmışdır. Optimal şərait 400-450<sup>0</sup>C, W=1000 s<sup>-1</sup>, (CO+H<sub>2</sub>):SO<sub>2</sub>=2:1 seçilmişdir [13].
7. Model qazlar və SO<sub>2</sub>-nin konversiya qazı ilə reduksiyasından sonra alınan real qazların emalı üçün ənənəvi Klaus üsulundan yan keçərək, xlorlu-əhəng və xlorlu-əhəng+əhəng qarışığı ilə xemosobsiyası üsulu işlənilib hazırlanmışdır. Prosesə müxtəlif parametrlərin (temperatur, qazın verilmə sürəti, pH, B:M nisbətləri) təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur 50C-yə qədər olduqda məhlulda S, CaSO<sub>3</sub> və CaSO<sub>4</sub>, yüksək temperaturlarda isə CaSO<sub>3</sub> və CaSO<sub>4</sub> alınır. H<sub>2</sub>S və SO<sub>2</sub>-nin bir yerdə olduğu qazların xebosobsiyası zamanı optimal pH 8-9 olduğu və pH < 4,2 olduqda isə suspenziyanın udma qabiliyyətin itirdiyi aşkarlanmışdır [11].  
B:M=1,25 olduqda real qazlardakı H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, və CO<sub>2</sub> qazları üçün suspenziyanın udma tutumu 63,8 q/ℓ·saat olduğu tapılmışdır ki, bu da tutulması problem olan duru qazlar üçün sənaye tələblərini ödəyir. Üsul patentləşdirilib [10, 15].
8. Aparılmış tədqiqatların nəticələri əsasında həm hidrogen-sulfidin nitrat turşusu ilə oksidləşməsi həm də, kükürd-dioksidin konversiya qazı ilə sərbəst kükürdə qədər reduksiyası və qalan qaz qarışığının (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>) xlorlu-əhəng ilə udulmasını əhatə edən prinsipal texnoloji proseslərini verilmiş parametrlər intervalında adekvat ifadə edən polinomial rəqressiya tənlikləri çıxarılmışdır. Posesin formal riyazi modeli alınmışdır.

## Dissertasiya işinə aid nəşr olunmuş əsərlər:

1. Ahmedov, M.M., İbrahimov, A.A., Vekilova, R.M. "Utilization of exhaust sulfur dioxide gases of metallurgical production by catalytic method" // Internationaler Kongress Fachmesse Euro-Eko Hannover Programm abstracts, – December, – 2015, – p.8-9.

2. Əhmədov, M.M. Hidrogen-sulfiddən kükürdün alınması üsulları, patent a 20140012, Azərbaycan Respublkası / İbrahimov Ə.A., Vəkilova R.M. – 2016.

3. Ахмедов, М.М., Ибрагимов, А.А., Векилова, Р.М. Переработка красного шлама с использованием диоксида серы. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии, тезисы докладов XXVI "Российской молодежной научной конференции", посвященной 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семенова, – Екатеринбург, – 2016, – с398-399.

4. Ахмедов, М.М., Ибрагимов, А.А., Векилова, Р.М. Утилизация сероводорода азотной кислотой и рециклинг последнего в реакционной среде // V Международная конференция Школа по химической технологии, Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, – Волгоград: – 2016, – том 1, – с.184-185.

5. Ahmedov, M.M. Oxidation of hydrogen sulfide with nitric acid till sulphur and reduction of oxidizing agent at reaction medium / A.A.Ibrahimov, R.M.Vekilova, N.A.Abbasova // Azərbaycan kimya jurnalı, – Bakı: – 2017. №2, – s.20-24.

6. Ибрагимов, А.А. Поглощение диоксида серы суспензией красного шлама / М.М.Ахмедов, Р.М.Векилова, Н.И.Аббасова // Нефтепереработка нефтехимия, – Москва: – 2017. 11, – с.41-44.

7. Ахмедов, М.М., Ибрагимов, А.А., Векилова, Р.М. О возможности утилизации отходящих сернистых газов хлорной известью // Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции, "Наука, образование и инновации" – Москва: – 2017. – часть 2, – с.169-170.

8. Əhmədov, M.M. Qazların hidrogen sulfid və kükürd dioksiddən təmizlənməsi üsulu patent a 20150092, Azərbaycan

Respublikası / İbrahimov Ə.A., Vəkilova R.M., Həmidov R.H. – 2017.

9. Əhmədov, M.M. Kükürd-dioksidin təbii qazın konversiya məhsulları ilə alümokobaltmolibden katalizatoru üzərində reduksiyası / M.M.Əhmədov, Ə.A.İbrahimov, R.M.Vəkilova // Azərbaycan Texniki Universiteti, “Elmi əsərlər”, – 2018. №2, – s. 168-174.

10. Əhmədov, M.M. Az qatılıqlı kükürd qazlarının xlorlu əhənglə absorbsiyası / Ə.A.İbrahimov, R.M.Vəkilova, R.H.Həmidov // – Bakı: Kimya problemləri, – 2018. (16), №3, – s.369-375.

11. İbrahimov, Ə.A. Kükürd tərkibli qazların xlorlu əhənglə udulmasına reaksiya mühitinin təsiri / Ə.A.İbrahimov, R.M.Vəkilova // – Bakı: Azərbaycan Texniki Universiteti, “Elmi əsərlər”, – 2019. №1, – s. 148-153.

12. Vəkilova, R.M. Alümokobaltmolibden katalizatoru üzərində kükürd tərkibli qazların emalı və maye fazada tam zərərsizləşdirilməsi // – Bakı: Azərbaycan Texniki Universiteti, “Elmi əsərlər”, – 2019. №2, – s.177-180.

13. Vəkilova, R.M. Kükürd-dioksidin kükürdə və hidrogen-sulfidə qədər katalitik reduksiyası və axırının maye fazada tam zərərsizləşdirilməsi // – Bakı: Azərbaycan Texniki Universiteti, “Elmi əsərlər” – 2019. №3, – s. 173-177.

14. İbrahimov, Ə.A., Vəkilova, R.M. Kükürd tərkibli qazların emalı üsulu// Ümummili lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktrant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” XIII Beynəlxalq Elmi Konfransının Materialları, – Bakı, –15-16 may, – 2019. – s.228-230.

15. Ибрагимов, А.А., Векилова, Р.М. Утилизация сернистых газов хлорной известью // XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, – 2019. В 6 т., Т.2а, – с.226.









Dissertasiyanın müdafiəsi 22 dekabr 2021-ci il tarixində saat 13<sup>00</sup> -da AMEA akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.17 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Bakı şəhəri, Xocalı prospekti, 30. AZ 1025

Dissertasiya ilə AMEA akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları [www.nkpi.az](http://www.nkpi.az) rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 20 noyabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 18.11.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 39100

Tiraj: 100