

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

İSTEHSALAT TULLANTILARINDAN QALLIUMUN ÇIXARILMASI TEXNOLOGİYASININ İŞLƏNMƏSİ

İxtisas: 3303.01 - Kimya texnologiyası və mühəndisliyi

Elm sahəsi: Texnika

İddiaçı: **Leyla Teymur qızı Tağıyeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunda “Əlvan metal tərkibli mineral xammalın emalı” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

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

Rəsmi opponentlər: texnika elmlər doktoru, akademik
Ağadadaş Mahmud oğlu Əliyev

texnika elmlər doktoru, professor
Hikmət Camal oğlu İbrahimov

texnika elmlər doktoru, professor
Muxtar Məmməd oğlu Səmədov

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

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmlər doktoru, akademik
Vaqif Məhərrəm oğlu Abbasov

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

texnika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Zaur Zabil oğlu Ağamalyev

Elmi seminarın sədri:

texnika elmlər doktoru, dosent
Səyyarə Qulam qızı Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. XX əsrin sonu, XXI əsrin əvvəllərini əhatə edən bir dövrdə elmin, müasir texnologiya və innovasiyaların, xüsusilə informasiya-kommunikasiya texnologiyalarının inkişafı həm cəmiyyətdə, həm də dünyada müsbət və mənfi dəyişikliklər yaratmışdır. Mənfi təsirlər içərisində ətraf mühitin və ekologiyanın çirklənməsi xüsusilə qeyd edilməlidir. Ətraf mühitin, ekologiyanın çirklənməsinə təsir edən amillərdən biri də sənaye istehsalat tullantılarıdır.

Son zamanlar sənaye tullantılarının emalında enerjiyə qənaətcil və ekoloji cəhətdən təmiz texnologiyaların yaradılmasına üstünlük verilir. Uzun müddət ərzində filiz yataqlarının istismarı və emalı nəticəsində çoxlu miqdarda texnogen tullantıların əmələ gəlməsi baş verir. Hal-hazırda bir sıra texnogen tullantılarda olan nadir metalların qatılığı ilkin xammalla müqayisədə dəfələrlə çoxdur. Bu metallar təyyarəqayırma, istiliyə və soyuğa davamlı polad növlərinin və ərintilərinin alınması, yarımkeçirici, katalizator, elektrotexnika, radiotexnika, elektrovakuum texnikası və s. kimi sahələrdə tətbiq olunur. Ona görə də onların əldə edilməsi günümüzün aktual problemlərindən biridir.

Səpələnmiş nadir metallar (SNM), adətən izomorf qarışıq kimi müxtəlif minerallarda rast gəlinir. Əlvan metallurgiya və energetika tullantılarının tərkibindən SNM-in çıxarılması daha gəlirli sayılır. Bu cür nadir metallardan biri də Ga-dur. Hal-hazırda qalliumun təqribən 90%-i alüminium istehsalından, qalan hissəsi isə sink zavodlarının tozlarından və yarım məhsullarından (kek, raymovka), kömür və mazutun yanma məhsulları olan zollardan alınır. Qalliumun tətbiq sahəsinin genişlənməsi, yüksək satış qiymətinə malik olması, onun üçün yeni xammal növlərinin axtarışına zərurət yaradır.

İstehsal olunan qalliumun 97%-dən çoxu yarımkeçirici materialların və günəş batareyalarının (GaAs) hazırlanmasında istifadə olunur. Bununla belə qallium integral sxemlərin, lazer diodlarının istehsalında, Blu-ray disk sürücülərində, tibbdə xərçəngin müalicəsi və diaqnostikasında (qalliumun-67 və 68 izotopları), bəzi bakterial infeksiyaların müalicəsində, stomatologiyada, kosmik

peyklərdə və roverlərdə fotosellərin quraşdırılmasında istifadə olunur. Həmçinin, “Anylight Solar” batareyasının əsasını da qallium arsenid birləşməsi təşkil edir. Bu batareyalar xüsusi olaraq pilotsuz təyyarələr üçün işlənilib hazırlanıb və iddialara görə, yeni batareyaya dronlara hətta illərlə havada qalmağa imkan verəcək.

Bununla yanaşı 6 dekabr 2016-cı il tarixində qəbul edilmiş Azərbaycan Respublikasında ağır sənaye və maşınqayırmanın inkişafına dair Strateji Yol Xəritəsinin 7.2.3. maddəsində yer alan 2.3. sayılı prioritetdə “Dağ-mədən sənayesi və metallurgiya kompleksinin inkişaf etdirilməsi” çərçivəsində sənayenin inkişafı üçün yerli xammaldan ilk növbədə filiz və onların emal tullantılarından geniş istifadə edilməsi xüsusi olaraq qeyd edilmişdir.¹

Tədqim olunan dissertasiya işi də bu maddə və prioritetdə qeyd edilən problemlərin həlli istiqamətindədir.

Yuxarıda sadalanan məlumatları nəzərə alsaq aparılan elmi tədqiqat işi aktual sayıla bilər.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Respublikamızın ərazisində yerləşən əlvan metallarla zəngin filiz yataqlarının (Zəylik Alunit filizi, Filizçay polimetal sulfid filizi) və mazutla işləyən istilik qazanxanalarındakı tullantılardır.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri. Müxtəlif istehsalat tullantılarından qalliumun çıxarılmasının fiziki-kimyəvi əsaslarını öyrənməklə, onun yüksək faizlə çıxımını təmin edən prinsipial texnoloji sxemin hazırlanmasıdır. Qarşıya qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün aşağıda göstərilən məsələlərin həll edilməsi nəzərdə tutulmuşdur:

- ayrı-ayrı tullantıların kimyəvi, mineraloji və qranulometrik tərkibini dəqiqləşdirmək;
- ayrı-ayrı tullantılarda qalliumun hansı mineralı şəklində tapılmasını və ya onu daşıyan mineralların hasilatını öyrənməklə qalliumun emal mərhələlərində qatılma yerlərinin müəyyənləşdirilməsi;
- tullantıların mineraloji və kimyəvi tərkibindən asılı olaraq

¹ Azərbaycan Respublikasında ağır sənaye və maşınqayırmanın inkişafına dair Strateji Yol Xəritəsi // Azərbaycan Respublikası Prezidentinin 1138 nömrəli Fərmanı. – Bakı: – 6 dekabr 2016, – 50 s.

qalliumlu fazanın həlledici reagent növünü tapmaq və məhlula keçməsi mexanizmini öyrənmək;

- qalliumun məhlula maksimal keçməsinə təmin edən şəraitin tapılması və məhluldan qalliumun ekstraksiyasının optimal şəraitinin tədqiqi;

- hər bir tullantı üçün qalliumun alınmasının prinsiplial texnoloji sxeminin qurulması.

Tədqiqat metodları. İlk materiallar və onların emalından alınan məhsulların kimyəvi və mineroloji tərkibi və xassələrinin öyrənilməsində müasir tədqiqat metodlarından geniş istifadə edilmişdir: rentgenfaza (RFA), İQ spektroskopiyaya, differensial termiki analiz (DTA), atom emission spektrometri (İCP-AES), fotokalorimetrik (FEK), SEM/EDS və s.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar. Filiz və qeyri-filiz xammal materiallarının emalından alınan tullantılardan çıxarılması, iqtisadi cəhətdən sərfəli olan metalların müəyyənləşdirilməsi: alunit şlamı və mazutun yanma külünün tərkibindən qallium, vanadium, alüminiumun, polimetal filizin emal məhsullarından qallium və indiumun çıxarılmasının optimal parametrlərinin öyrənilməsi; məhlula keçmiş qalliumun digər elementlərdən, əsasən də dəmirdən təmizlənməsinin hidrolitik çökmə və maye ekstraksiya yolu ilə qatılaşdırılıb çıxarılması şəraitinin müəyyənləşdirilməsi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində ayrı-ayrı tullantı materiallarından (şlam, keklər, kül nümunələri) qalliumun digər metallardan ayrılıb çıxarılmasının yeni elmi nəticələri alınmışdır.

- İlk dəfə olaraq şlamın tərkibindəki mineralların sulfat turşusu ilə sulfatlaşma-yanma-həllolma üsulu ilə emalına əsasən qallium, vanadium və alüminiumun sulfatlaşması hesabına dəmirdən ayrılması şəraiti tapılmışdır.

- Məhlullardan qallium, vanadium və alüminiumun ionlarının di-(2-etil heksil) fosfat turşusunun kerosindəki məhlulu ilə ekstraksiyasının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş, üzvi fazada alınan kompleksin kimyası araşdırılmışdır. Məhlulun tarazlıq pH-ından asılı olaraq qalliumun alüminiumdan paylanma əmsallarına görə ayrılıb qatılaşması şəraiti öyrənilmişdir.

- İlk dəfə olaraq mazutun yanma külünün soda ilə termooksidləşməsi və bişmiş kütlənin suda həll olması nəticəsində qallium və vanadiumun məhlula keçməsi və qalliumun hidrolitik çökmə yolu ilə digər elementlərdən ayrılması şəraiti tədqiq edilmişdir.

- Pirrotinləşmiş məhsulun kükürd(IV)oksid iştirakı ilə avtoklavda həll olması zamanı qalliumun dəmirlə birlikdə məhlulda qalması və əlvan metallardan (mis, sink və qurğuşun) ayrılmasının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilməklə qalliumun qatılma və ayrılmasının daha səmərəli üsulu təklif edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində sadalanan istehsalat tullantılarının kompleks emalı prosesində qalliumun və digər qiymətli komponentlərin (vanadium, alüminium) emal məhsullarında paylanması, qatılma yerlərinin müəyyən olunmasının prinsipial texnoloji sxemi təklif edilmişdir.

Təklif olunan texnologiyaların həyata keçməsi nəticəsində ölkəmiz az da olsa qalliuma, vanadiuma olan tələbi qismən ödəyə bilər. Prosesin tətbiqi qallium və vanadiumun xammal bazasını nəzərə cərpacaq dərəcədə genişləndirəcək, mineral ehtiyatlara qənaət ediləcək, tullantıların yerləşdiyi ərazi sahəsində ekoloji şəraiti yaxşılaşdırılacaq, hava hövzəsinin tozlarla çirklənməsini və zəhərli yuma məhsullarının torpaq sahələrinə axıdılmasının qarşısını alacaqdır.

İşin aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı elmi konfranslarda dinlənmiş və müzakirə edilmişdir:

II-я Международная научно-практическая конференция "Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы" Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, (Одесса, 1-5 октября 2012); 1st International chemistry and chemical engineering conference. Dedicated to the 90 th Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev (Baku, 17-21 April, 2013); Akademik T.N.Şaxtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı. (Bakı, 22 oktyabr, 2015); International symposium «Environmental and engineering aspects for Sustainable living» euro, Hannover (Germany, 2 december, 2017); Ümummilli lider Heydər Əliyevin

anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XII Beynəlxalq elmi konfransı, (Bakı, 03-04 may, 2018); Ümummillilider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XIII Beynəlxalq elmi konfransı, (Bakı, 15-16 may 2019); «Azərbaycan və Türkiyə Universitetləri: təhsil, elm və texnologiya» I Beynəlxalq elmi-praktiki konfransın materialları, III hissə, (Bakı, 18-20 dekabr 2019); Proceeding of the 9th International Scientific and Practical Conference-«Challenges in Science of Nowadays», (Washington, USA, 16-18.07.2021); XII Международная научно-практическая конференция «World science:Problems, prospects and innovations» (Торонто, Канада, 11-13.08.2021); II Международная научно-практическая конференция “Science, innovations and education: problems and prospects”, (Япония, Tokio,15-17.09.2021).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi AMEA-nın akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutunda aparılan elmi tədqiqat işlərinin planına uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir. (01.15 Az202099 №-li dövlət qeydiyyatı).

İşin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən, istinad olunmuş 189 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 180420 (giriş 12854, I fəsil 58971, II fəsil 10572, III fəsil 53511, IV fəsil 25336, V fəsil 16510, nəticələr 2666) işarədən ibarət olub, 33 cədvəl, 42 şəkili əhatə edir.

Girişdə işin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, müdafiəyə çıxarılacaq müddəalar verilmiş, işin elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti, nəşr və aprobeasiyalar haqqında məlumatlar şərh edilmişdir.

Dissertasiyanın **birinci fəsl** qalliumun filiz və tullantılardan çıxarılmasının müasir metod və texnologiyaları haqqında ədəbiyyat icmalının müzakirəsinə həsr edilmişdir. Əvvəlcə qalliumun geokimyəvi xüsusiyyətləri, tətbiqi, istehsalatı və istehlakına dair materialların müzakirəsi aparılmışdır.

Ədəbiyyat materialının analizi göstərdi ki, alüminium tərkibli

xammalın emalından alınan qırmızı şlamdan, mazut emalından alınan zollardan və polimetal filizlərin emalından alınan yarım-məhsullardan qallium və digər qiymətli komponentlərin çıxarılmasına aid çoxlu sayda üsul və metodlar var. Belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, təqdim olunan tullantıların emalından qalliumun alınması tam perspektivli sayıla bilər. Buna baxmayaraq tədqiq olunan tullantı məhsullarından qalliumun sənaye miqyasında istehsalı heç bir müəssisədə təşkil olunmamışdır. Səbəb tullantılardakı qiymətli komponentlərin, o cümlədən qalliumun istehsalına imkan verən iqtisadi cəhətdən sərfəli və ekoloji baxımdan təmiz texnologiyanın olmaması, prosesin fiziki-kimyəvi əsaslarının az öyrənilməsi, sonda bu sahəyə investirlərin marağının azlığıdır.

İkinci fəsil metodik hissə olub, tullantıların tərkibindəki qalliumun emal məhsullarında paylanmasını öyrənmək üçün istifadə olunan fiziki-kimyəvi analiz üsulları haqqında məlumat verilir. Tədqiq olunan obyektlər olduqca mürəkkəb mineroloji və kimyəvi tərkibə malik olduqları üçün, onların tərkibindəki qiymətli metalların çıxarılması məqsədi ilə səmərəli və praktiki baxımdan asan və ucuz başa gələn üsulların seçilməsinə diqqət yetirilmişdir.

Effektiv emal metodu kimi turşu və soda ilə bişirilmə üsullarından istifadə etməklə tullantı materiallarını tərkib hissələrinə parçalamaq və onlardakı qalliumlu birləşmənin məhlula tam keçməsinə təmin etmək olur.

Həmçinin, bu fəsildə texnoloji məhlullardan qalliumun çıxarılması zamanı məhlulun pH-dan asılı olaraq onun ion forması haqqında məlumat verilmiş, emal məhsullarında qallium və alüminiumun təyini zamanı istifadə edilən analitik üsullar təqdim olunmuşdur.

Dissertasiyanın **üçüncü fəsl** Zəylik alunit filizinin qələvidə həllolmasından alınan şlamın sulfatlaşma-yanma-həllolma yolu ilə emal etməklə qallium və vanadiumun çıxarılması şəraitinin tədqiqinə həsr edilmişdir. Bu fəsildə qallium və vanadiumun fosfor üzvi birləşmə olan di-(2-etil heksil) fosfat turşusu ilə ekstraksiyasının şəraiti öyrənilmiş, prosesin optimal parametrləri müəyyənləşdirilmiş və kimyası izah edilmişdir.

Tədqiqat işlərinin yekunu olaraq, şlamın emalı üçün prinsiplial

və aparat texnoloji sxemi təklif olunmuşdur. Fəslin sonunda Alunit şlamının emalı üçün təklif olunan üsulun iqtisadi effektivliyi qiymətləndirilmişdir.

Dissertasiyanın **dördüncü fəsl**i mazutla işləyən istilik elektrik stansiyalarının qazanxanalarında yanmadan alınan kül qalıqlarından qallium, nikel və vanadiumun çıxarılmasına həsr olunmuşdur.

Tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, qallium və vanadium emal zamanı suda həllolan qallatlara və vanadatlara çevrilir. Tədqiqatların sonunda kül qalığından Ga, V, Ni-in yüksək çıxımını təmin edən ekoloji təmiz yeni texnologiya təklif edilmişdir.

Dissertasiyanın **beşinci fəsl**i Filizçay filizinin kompleks emalı zamanı qalliumun qatılma yerlərinin dəqiqləşdirilməsinə və əsas komponentlərə görə texnoloji sxemi dəyişdirmədən qalliumun çıxarılma şəraitinin tədqiqinə həsr edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, filizin pirrotinləşdirici yanması zamanı qallium və digər qiymətli metallar (İn, Ag və Au) pirrotinləşmiş məhsulda 1.3 dəfə qatılırlar. Növbəti emal mərhələsində pirrotinləşmiş filiz (Fe_7S_8) kükürd(IV)oksid iştirakı ilə avtoklavda həll edilən zaman əlvan metal sulfidləri (ZnS, CuS, PbS) özlərini inert saxladıqları halda qallium, indium və dəmirli birləşmələr sulfatlaşaraq məhlula keçirlər. Alınmış nadir metallı kekdə qalliumun qatılığı 0.16 %-ə kimi artmış olur.

Sonda filizin kompleks emalından qallium və indiumun qatılmasını əks etdirən texnoloji sxem təqdim edilmişdir.

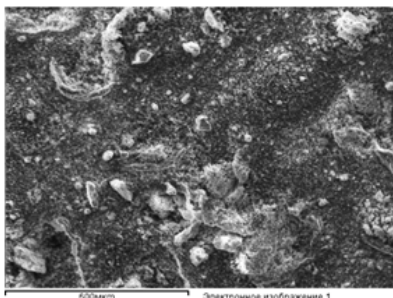
İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Gəncə gil-torpaq zavodunda boksitin emalından alınan qalıq «qırmızı şlam», alunitin emalından alınan qalıq isə sadəcə «şlam» adlandırılır. Tədqiqatlarımızda isə tullantı materialı kimi alunit şlamından istifadə edilmişdir.

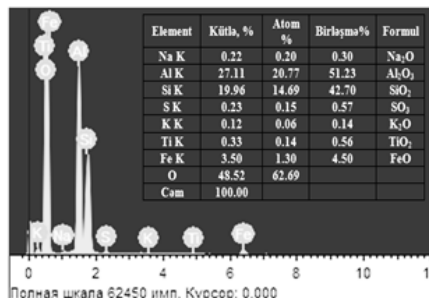
Rentgenfaza analizinin nəticəsinə görə alunit şlamının mineroloji tərkibi dəqiqləşdirilmişdir: kvars (SiO_2)-78%, dikkit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)-10%, hematit- (Fe_2O_3) -8.6%, başqa minerallar 3.4%. Alunit filizinin emalı zamanı tərkibindəki alunit mineralı asanlıqla qələvi məhlulunda həll olub məhlula keçir, digər minerallar isə (kvars, dikkit, hematit, gibbsit) həll olmayan qalıqda (alunit şlamında) toplanır. Alunit şlamının kimyəvi tərkibi aşağıdakı kimidir, %: Na_2O -0.23; MgO -0.17; Al_2O_3 -4.53; SiO_2 -82.21; P_2O_5 -0.24; SO_3 -0.15; K_2O -0.07; CaO -0.28; TiO_2 -1.15; MnO -0.01; Fe_2O_3 – 8.60, V_2O_5 -0.177; Ga_2O_3 -0.0067; Rb_2O -0.0013, $\text{H}_2\text{O}_{\text{nam}}$ -2.17. Kimyəvi tərkibdən göründüyü kimi alunit şlamından çıxarılacaq maraqlı doğuran nadir elementlər qallium, vanadium, rubidium və titandır.

Alunit şlamının marfalogiyasını öyrənmək üçün SEM/EDS analizindən istifadə edilmişdir (Şəkil 1 a,b). Şəkildən göründüyü kimi alunit şlamı müxtəlif formalı hissəciklərdən ibarətdir.

Götürülmüş şlam nümunəsində Ga və V-un miqdarı az olduğundan, onlar SEM/EDS analizlərinin intensivlik şkalasında müşahidə olunmurlar. Baxmayaraq ki, 0.3% Na, 0.14% K və 0.56% Ti şkalada öz əksini tapmışdır (Şəkil 1,b).



a)



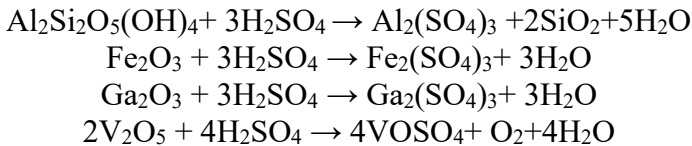
b)

Şəkil 1. Alunit şlamı kütləsinin mikrofotografiyası

Sulfatlaşdırıcı yanmaya aid təcrübələrdə əsas meyar Al, Ga və V-un daha çox suda həll olan sulfat duzlarına keçməsi, dəmirin isə oksid formada kvarla birlikdə mümkün qədər yanıda qalmasıdır

Prosesin texnoloji sxemi 3 əsas mərhələdən ibarətdir: ilkin mərhələdə nəmlənmiş şlam müxtəlif qatılıqlı sulfat turşusu ilə qarışdırılır, 2-ci mərhələdə sulfatlaşmış kütlə bişirilir (yandırılır), 3-cü mərhələdə sulfatlaşmış kütlə suda həll edilir.

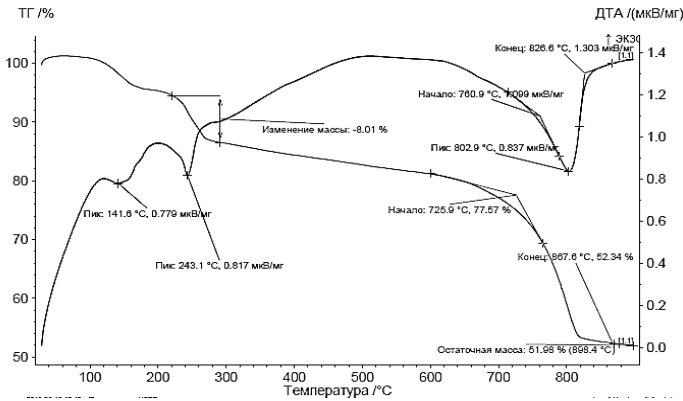
Müxtəlif qatılıqlı sulfat turşusu məhlulu (sıxlığı 1.06-1.84q/sm³) ilə qarışdırılmış tullantı kütləsi əvvəlcə 1-12 saat müddət ərzində, 130°C dərəcə temperaturda, quruducu şkafda tərkibindəki su buxarlanana qədər qızdırılır. Bu zaman şlamdakı dikkit, hematit, qallium və vanadium tərkibli birləşmələr sulfat turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olub əlvan, nadir metalların və dəmirin sulfat duzlarına çevrilirlər:



Tullantının tərkibindəki mineralların temperaturdan asılı olaraq sulfatlaşması zamanı baş verən faza çevrilmələrini aydınlaşdırmaq üçün ayrı-ayrı sulfatlı duzların differensial termiki analizləri müqayisə edilərək müəyyən edilmişdir ki, ən tez və sürətlə parçalananı dəmir(III)sulfatdır. Termiki parçalanma 500°C-də başlayır və 650°C-də qurtarır. 650°C-də isə Al, Ga və V sulfatlarının parçalanması cüzdür. Bu araşdırmalar alunit şlamının sulfatlaşma temperaturunun tapılması üçün tədqiqatlara kömək oldu.

Alınan nəticələrə əsaslanaraq alunit şlamı qatı sulfat turşusu ilə 1:1 kütlə nisbətində qarışdırılmış və 130°C-də qurudulduqdan sonrakı nümunənin termoqrammetrik analizi aparılmışdır (Şəkil 2). Derivatogrammadan görünür ki, şlamla sulfat turşusunun qarşılıqlı təsiri bir sıra effektlərlə və çəki azalmaları ilə müşahidə olunur. İlkin çəki azalması 300°C-dən aşağıda müşahidə olunur (8%). Bu fiziki adsorbsiya olunmuş və kimyəvi bağlanmış suyun kütlədən ayrılması ilə izah edilir. 680-820°C intervalındakı kəskin çəki itkisi alüminium, qallium və vanadium sulfatlarının aktiv şəkildə parçalanması ilə izah olunur. Təcrübənin sonunda çəki itkisi 51.98% (898.4°C-də) təşkil

edir. 450°C-də sulfatlaşmış şlam nümunəsində rentgenfaza analizinin nəticələri aşağıdakı fazaları aşkarlamışdır: SiO_2 , $\text{H}_3\text{OAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{Ca}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_9$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

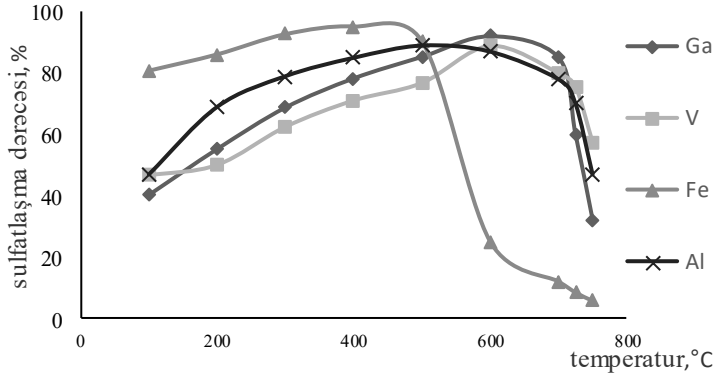


Şəkil 2. Alunit şlamı nümunəsinin sulfatlaşmış kütləsinin TG və DTA əyrisi (şlam+ H_2SO_4 (1:1))

620°C-də götürülmüş nümunənin RFA analizi, onun tərkibində dəmir duzlarının olmadığını göstərdi. 650°C-də sulfatlaşmış kütləni suda həll etdikdə Ga, V, Al sulfatlarının məhlulə keçməsi sürətlənir, həll olmayan qalıqda isə kvars və hematitin fazaları aydın görünür.

Yuxarıda qeyd olunan mühakimələr, həmçinin təcrübələrlə də sübut olunmuşdur.

Şəkil 3-dən görüldüyü kimi tullantı nümunəsinin sulfat turşusu (sıxlığı 1.84 q/sm^3) ilə emalı zamanı 100-120°C temperaturundan başlayaraq Fe, Al, Ga və V-un ilkin sulfatlara keçməsi müşahidə olunur (Fe-80%, Ga-40%, Al 45% və V 45%). Sulfatlaşma temperaturunun 350-450°C qədər qalxması bütün elementlərin sulfatlaşma dərəcələrini artırır. 450°də Fe-un sulfatlı duzunun həllolması hesabına Fe məhlulə 95.5% keçir, temperaturun sonrakı artımı (620°C) Fe-un sulfatlaşma dərəcəsinə 14% qədər azaldır. 720°C temperaturda dəmirin həll olan duzlarının izi görünür. 620°C-də Al, Ga və V-un sulfatlaşma dərəcəsi maksimal qiymət alır.

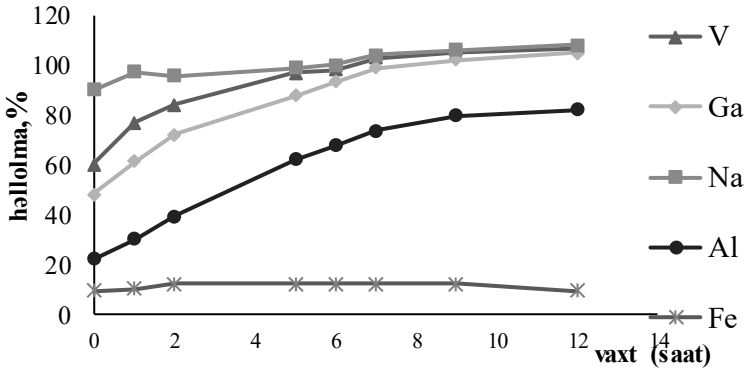


Şəkil 3. Yanma temperaturunun dəmir, aliminyum, qallium və vanadiumun sulfatlaşma dərəcəsinə təsiri

Yanma temperaturunun sonrakı artımı sulfatlaşmış kütlənin suda həllolma göstəricilərinə mənfi təsir edir. Temperaturun 650°C-dən 800°C-ə kimi qalxması Ga və V-un məhlula çıxım faizini 93.26%-dən 60%-ə kimi azaldır.

Ga və V-un sulfatlaşma əyrilərinin Al ilə oxşarlığı göstərir ki, bu metalların həllolması Al-un həll olmasından asılıdır. Alınmış təcrübə nəticələrinə əsaslanaraq qənaətə gəlmək olar ki, şlamda Ga və V daşıyan faza Al tərkibli birləşmələrdir. Bu xassə isə Ga, V və Al-un ion radiuslarının (0.62; 0.74 və 0.57 Å) yaxınlığından və kimyəvi xassələrinin oxşarlığından irəli gəlir.

Sonrakı tədqiqatlar sulfatlaşmış kütlənin həllolma vaxtının şlamdakı əsas elementlərin (Na, Al, Fe) və mikroelementlərin (V, Ga) məhlula çıxımına təsirinə öyrənilməsinə aid edilmişdir. Nəticələr şəkil 4-də verilmişdir. Yanma temperaturu 650°C olduqda, B:M kütlə nisbəti 1:1, sulfatlaşma vaxtı 1 saat ərzində alınan yanacaq su ilə 1:5 nisbətində qarışdırılmışdır. Göründüyü kimi ilk dəqiqələrdə suda həll olan Na, Ga və V-un sulfatlarıdır. 1 saat müddətində təqribən 92% Na, 49% Ga və 60% V sulfatları həll olur. Al-un məhlula çıxımı 30%, Fe-un isə 12%-dir. Vaxtın sonrakı artımı Ga və V-un həll olmasını 90-93.26% yaxınlaşdırır.



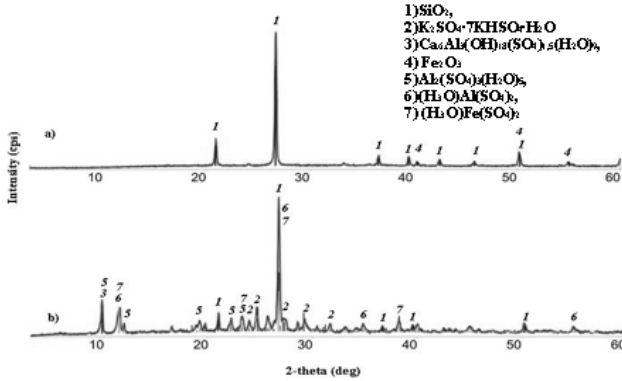
Şəkil 4. Həllolma vaxtının makro (Na, Al, Fe) və mikroelementlərin (Ga, V) məhlulla çıxımına təsiri

Alınmış təcrübi materiallar belə bir nəticəyə gətirir ki, "sulfatlaşma-yanma-həllolma" əməliyyatı ilə seçilmiş şərait daxilində alunit şlamının tərkibindəki Ga və V-u Al-la birlikdə suda həll olan sulfatlara keçirmək olar. Bu zaman Fe-un sulfatlaşması minimum həddə olur və həllolma zamanı Ga və V dəmirdən ayrılır.

Alunit şlamının sulfatlaşmış kütləsi isti suda həll olduqda alınan məhlulda elementlərin qatılığı bərk:maye (B:M) fazalar nisbətində görə müxtəlif olur. 100 q şlamı 500 ml 10% H₂SO₄ ilə qarışdırılıb 80°C-də 7 saat müddətində buxarlandırılır. Alınan sulfatlaşmış kütlənin çəkisi 179 q olur. Sulfatlaşmış kütlə 620°C-də bişirilir, soyudulur və üzərinə 500 q su əlavə edilir, qarışdırılmaqla həll edilir, horra süzülür. Alınmış qalığın çəkisi 72.8 q olur, tərkibi əsasən SiO₂, Fe₂O₃, və TiO₂-dən ibarət olur (Şəkil 5 a, b).

Alunit şlamının sulfatlaşdırıcı emalı zamanı onun tərkibindəki kaolinit (dikkit) mineralının tam dağılması SEM analizindən də dəqiq görünür. Bu zaman hissəciklərin ölçüsünün kiçilməsi, kvars mineralının səth sahəsinin böyüməsi müşahidə edilir. Tam şkalada Al-un miqdarının azalması (1.41% Al₂O₃), SiO₂ isə 96.03 %-a kimi olması sulfatlaşmış kütlədən makro- və mikroelementlərin məhlulla tam keçməsinə sübut edir. Məhlulda qiymətli komponentlərin qatılığı aşağıdakı kimi olur: 8.174 q/l Al³⁺; 2.24q/l Fe³⁺; 0.495 q/l Na; 12.3 mq/l Ga³⁺; 182 mq/l VO²⁺. Məhlulla 10%-li qələvi məhlulunun artıq

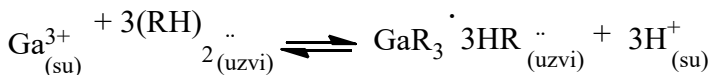
miqdarı əlavə edilməklə $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökdürülür. Alınan məhlulu dövrəyə qaytarmaqla Ga^{3+} , VO^{2+} və Al^{3+} ionlarının qatılığını bir neçə dəfə qatılaşıdırmaq olur.



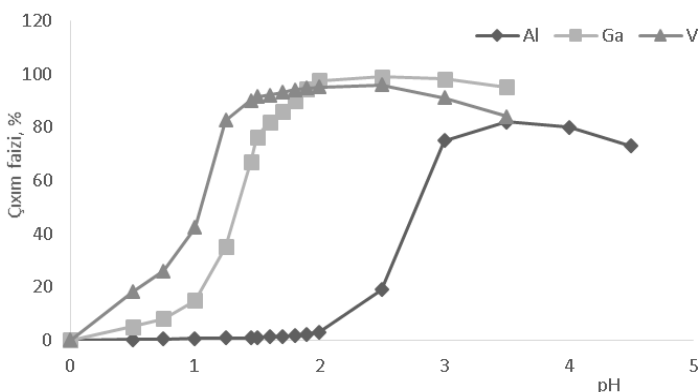
Şəkil 5. 450°C-də sulfatlaşmış kütlənin (b) və onun suda həll olmayan qalığının difraktoqramması (a)

Sonrakı tədqiqatlar Ga və V-un Al-dan ayrılması və qatılaşıdırılması istiqamətində aparılmışdır. Sulfatlaşmış şlamın suda həll olmasından alınan sulfatlı məhlullardan Ga və V-un çıxarılması və qatılaşıdırılması fosforüzvi ekstragent olan di(2-etil heksil) fosfat turşusu (D2EHFT) ilə aparılmışdır. Ekstraksiya həm model, həm də texnoloji məhlullarda aparılmışdır. Qeyd olunan metal ionlarının (Ga^{3+} , VO^{2+} və Al^{3+}) turş sulfatlı məhlullardan çıxım faizinin, paylanma əmsalının məhlulun pH-dan, turşunun və ekstragentin qatılığından, fazaların həcm nisbətindən, su və üzvi fazaların toxunma müddətindən, metal ionlarının qatılığından asılılığı öyrənilmişdir. Ga-un D2EHFT ilə ekstraksiyasına ən böyük təsir göstərən amil su fazasının turşuluğudur. Müəyyən edilmişdir ki, Ga-un ekstraksiyasının optimal pH həddi 1.42-2 qiymətində, üzvi reagentin kerosindəki qatılığı 0.3-0.6 mol/l olduqda baş verir. Su fazasının turşuluğunun artması Ga-un üzvi fazaya keçmə faizini azaldır.

Ekstragentin müxtəlif qatılıq intervallarında $\lg D_{\text{Ga}} - \lg C_{\text{D2EHFT}}$ asılılığı düz xətti olub, tangens bucağı 3-ə yaxınlaşır. Üzvi fazada alınan ekstraktın kimyəvi formulu $\text{GaR}_3 \cdot 3\text{HR}$ uyğun gəlir.



Təcrübələrdən məlum olmuşdur ki, D2EHFT-su Ga (III), V (IV) və Al (III) ionlarını sulfatlı məhlullardan ekstraksiyası kation dəyişmə mexanizmi üzrə gedir. Sonrakı tədqiqatlar alüminat məhlullarından Ga, V və Al-u ekstraksiya yolu ilə ayırmaq, qatılaşdırmaq və təmiz selektiv birləşmələr almaq istiqamətində aparılmışdır. Texnogen məhlullardan metalların üzvi fazaya çıxım faizi (ϵ , %), paylanma (D) və ayrılma əmsalları (β) öyrənilmişdir.



Şəkil 6. Ga(III), V (IV) və Al(III) üzvi fazaya çıxım faizinin məhlulun tarazlıq pH-dan asılılığı üzvi:su faza nisbəti 1:1, $t=20^\circ\text{C}$, $\tau=15$ dəq., $C_{\text{D2EHFT}}=0,3\text{M}$ kerosin məhlulu). $C_{\text{Ga(III)}}=0,007\text{mol/l}$, $C_{\text{V(IV)}}=0,04\text{ mol/l}$, $C_{\text{Al(III)}}=0,193\text{ mol/l}$.

Məhlulun tarazlıq pH-nın Ga, V və Al-un çıxımına təsiri aşağıdakı şəraitdə araşdırılmışdır: vaxt - 15 dəq; üzvi:su fazalar nisbəti 1:1; üzvi reagentin ilkin qatılığı - 0.3 M D2EHFT-nun kerosindəki məhlulu. Tədqiqatın nəticələri şəkil 6-da verilmişdir. Məlum olmuşdur ki, pH-2 qiymətində galliumun 97.58%, vanadiumun 95.1%, alüminiumun isə 3% üzvi fazaya keçir.

Nəticələr göstərdi ki, pH-ın artması ilə hər üç kationun üzvi fazaya çıxım faizi artır. Şəkil 6-dan görünür ki, D2EHFT pH-ın 1.4-1.8 diapozonunda seçici olaraq Ga və V-u effektiv ayırdığı halda, Al-

un ekstraksiyası pH>2-dən sonra baş verir. pH-ın sonrakı artımı da Ga və V-un ekstraksiyasını artırır. Məhlulun tarazlıq pH-ı 0.5-dən 2.5-ə kimi qalxarsa V-un çıxımı 18.1-dən 95.8%-ə artır, Ga-un isə çıxımı (~98.2%) məhlulun tarazlıq pH-ı 1.0-2.0 arasında olduqda baş verir. pH-ın tarazlıq qiymətinin aşağı həddi (pH-1.8) V və Ga-un eyni zamanda Al-dan ayrılmasına şərait yaradır. Al-un ekstraksiyası pH=2 qiymətində başlanır. Al-un maksimal ekstraksiyası (82%) məhlulun tarazlıq pH=4 olduqda baş verir.

Cədvəl 1-də məhlulun tarazlıq pH-dan asılı olaraq Ga, V və Al-un paylanma əmsalları, Ga və V-un Al-dan ayrılma əmsallarının nəticələri verilmişdir.

Cədvəl 1

Məhlulun tarazlıq pH-ının və aluminiumun paylanma (D) və ayrılma əmsalına (β) təsiri. $C_{Al}=0.193$ mol/l (5.211 q/l), $C_{Ga}=6.7 \cdot 10^{-3}$ mol/l (0.474 q/l), $C_V=0.04$ mol/l (2.06 q/l)

Tarazlıq pH	D_{Ga}	D_{Al}	D_V	$\beta = \frac{D_{Ga}}{D_{Al}}$	$\beta = \frac{D_V}{D_{Al}}$
0.5	0.05	0.0101	0.208	4.95	20.59
0.75	0.07	0.011	0.369	6.36	33.54
1.0	0.11	0.012	0.736	9.16	61.33
1.25	0.6	0.038	4.75	15.78	125
1.50	2.8	0.060	9.50	46.6	158.3
1.70	5.09	0.090	14.0	56.55	188
1.80	6.35	0.10	16.0	63.5	160
1.90	16.13	0.22	18.0	73.32	81.81
2.00	40.21	0.32	19.34	125.6	60
2.2	173	0.56	24.62	308.9	43.96

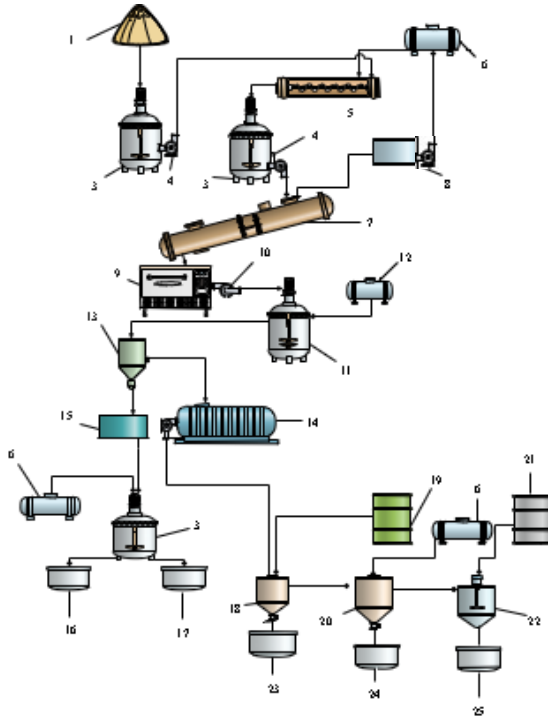
Cədvəldən görüldüyü kimi, tarazlıq pH-ın qiymətindən asılı olaraq bu elementlərin həm paylanma, həm də ayrılma əmsalları birbirindən fərqlənirlər. Ekstragentin qatılığı 0.3 M olduqda tarazlıq pH-ın 2.2-ə qalxması ilə gallium alüminiumdan 308.9 dəfə, vanadium isə alüminiumdan 43.96 dəfə çox ayrılır.

Şəkil 6-da və cədvəl 1-dən görünür ki, Ga^{3+} , VO^{2+} və Al^{3+} ionlarının ekstraksiyası zəif turş mühitlərdə baş verdiyi halda, bu ionların reekstraksiyası qüvvətli turş məhlullarda aparıla bilər. Tədqiqatlarla müəyyən edildi ki, üzvi fazadakı kompleks

birleşmələrin yenidən su fazasına keçidi sulfat turşusunun ilkin qatılığından, reekstraksiya müddətindən, üzvi və su fazalarının həcm nisbətələrindən asılıdır.

Üzvü fazadan qalliumun reekstraksiyası 1M H₂SO₄ ilə aparılmışdır. Üzvi:su fazalar nisbəti 4:1; temperatur 21°C, vaxt-30 dəq olduqda bir mərhələdə qalliumun 79%, vanadiumun 95.4%, aliminiumun isə 21.2% su fazasına keçmiş olur. 10%-li NH₄OH məhlulundan istifadə etməklə su fazasından vanadiumu 90°C temperaturda 97.6% çıxımla ammonium vanadat duzu şəklində çökdürmək olur.

Aparılan tədqiqat işlərinə və şlamın emal tədqiqatlarına əsaslanaraq alunit şlamının emal texnologiyası işlənib hazırlanmışdır. Tədqiqat işlərinin yekunu olaraq şlamın emalı üçün texnoloji-aparat sxemi təklif olunmuşdur (şəkil 7).



Şəkil 7. Alunit şlamının emalının texnoloji-aparat sxemi

Sonda alunit şlamının sulfatlaşma-yanma-həllolma üsulu ilə emalının iqtisadi effektivliyinin qiymətləndirilməsi aparılmışdır. Nəticəyə gəlinmişdir ki, 1 gün ərzində emaldan alınan gəlirin qiyməti 2757.5 dollardır (cədvəl 2).

Cədvəl 2

20 ton şlamın emalı zamanı əldə edilən gəlirin smetası

Alınan kütlə, kq/gün		Qiyməti ABŞ dolları/t	Qiyməti ABŞ dolları/gün
Fe ₂ O ₃	1634	6.5 x 102	1062.1
Al ₂ O ₃	770.1	0.7 x 103	539
TiO ₂	195.5	1.86 x 103	363.63
K ₂ O	14.36	13.054 x 103	187.45
Na ₂ O	46	5 x 102	23
Ga	0.92	2.81 x 105	258.52
Va ₂ O ₅	18.22	5.50 x 104	100.188
Rb	0.2	11.18 x 106	223.6
Cəmi			2757.5

*2757.5 dollar milli məzənnə ilə 4687.61 azn təşkil edir.

Fəslin sonunda 20 t şlamın emalına sərf olunan turşunun və suyun kütləsi, sərf olunan elektrik enerjisinin illik miqdarı, istifadə ediləcək avadanlıqların qiyməti, mənfəət və zərər haqqında hesabat və illik gəlir haqqında məlumatlar hesablanmışdır.

Emaldan alınan mənfəət və zərər haqqında hesabat Cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

Mənfəət və zərər haqqında hesabat

Maddələr	İllik (dollar)	Günlük (dollar)
1	2	3
1. Gəlirlər, cəmi	661797.12	2757.5
a) Fe ₂ O ₃	254904	1062.1
b) Al ₂ O ₃	129360	539
c) TiO ₂	87271.2	363.63
d) K ₂ O	44988	187.45
e) Na ₂ O	5520	23
f) Ga	62044.8	258.52
g) V ₂ O ₅	24045.12	100.188
h) Rb	53664	223.6

2. Xərclər, cəmi	574129.6	2392.206
a) İstifadə olunan sulfat turşusu	-296553.6	-1235.64
b) İstifadə olunan elektrik enerjisi	-126673	-527.804
c) Su sərfiyyatı	-77467	-322.779
d) Alınmış avadanlıqların qiyməti	-22760	
e) İstehsalata cəlb olunmuş işçilərin ödənişləri	-50676	-211.15
f) Avadanlıqların amortizasiyası	-2958.8	
3. Vergilər ödənilənədək mənfəət (zərər)	87670.4	365.29
4. Mənfəətdən vergilər	-1753.4	-7.30
5. Xalis mənfəət (zərər)	85917	357.99

*İlk il avadanlıqlar alındığı üçün gəlir bir qədər aşağı olur. Digər illərdə avadanlıqlara sərf olunan gəlir çıxılmadıqda və vergi (2208.608 dollar/ illik) ödəndikdən sonra əldə edilən qazanc 108221.792 dollar/illik (450.924 dollar/günlük) olacaq.

Dissertasiyanın **4-cü fəsl**li mazutun yanmasından alınan kül qalıqından Ga və V-un çıxarılmasına həsr olunmuşdur.

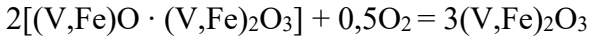
Bu bölümdə neftin ağır fraksiyasının yanma məhsulu olan küldən V, Ni və Ga-un çıxarılmasının kimyəvi qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi və səmərəli texnoloji sxemin işlənilib hazırlanması istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır.

Tədqiq olunan kül nümunəsinin kimyəvi tərkibi aşağıdakı kimidir: (kütlə %): V_2O_5 -22.65; SiO_2 -14.54; Al_2O_3 -9.9; Fe_2O_3 -16.4; CaO -9.3; MgO -3.92; K_2O -3.8; Na_2O -2.5;; Ga_2O_3 -0.01; SO_2 -7.85; H_2O_{nem} -5.72; NiO -3.4%.

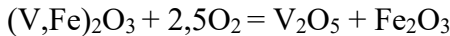
Külün əsas mineralları γ - Al_2O_3 ; susuz $CaSO_4$; hematit- Fe_2O_3 ; galenit- $Ca_2Al[(SiO)_2O_7]$, anortit- $Ca[Al_2Si_2O_8]$, kaolinit $H_4Al_2Si_2O_9$, vanadiumun oksidləri (V_2O_3 , V_2O_5). Nümunələrdə V və Ni-in spinelli birləşmələrinə ($RO \cdot R_2O_3$) də rast gəlinir.

Göründüyü kimi, kül nümunəsinin əsasını mürəkkəb tərkibli alüminosilikatlar təşkil edir. V, Ni və Ga-un məhlulə çıxımının öyrənilməsi materialın isti suda həll olması ilə yoxlanılmış, məlum olmuşdur ki, elementlərin məhlulə çıxımı 0.7-2.24% arasında dəyişir. Bu elementlərin əsas kütləsi həll olmayan qalıqda (kekdə) qalır. Xam külün su və müxtəlif qatılıqlı H_2SO_4 (1.5-25 %) və qələvi (NaOH) (5-20 %) məhlulları ilə işlənməsi bu elementlərin məhlulə tam çıxımını təmin etmir. 30%-li H_2SO_4 turşusu ilə 90°C temperaturda 2

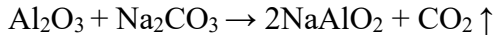
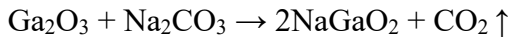
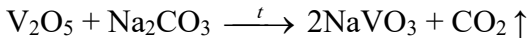
saat ərzində, B:M fazalar nisbəti 1:10 olduqda V-un 72.1 %-i, Ni-in 67.8 %-i, Ga-un isə 62.4 %-i məhlula keçir. 20%-li qələvi məhlulu ilə kül nümunəsini işlədikdə vanadiumun məhlula çıxımı 43.6 % təşkil edir. Turşu ilə emal zamanı dəmirin məhlula keçməsi (22-29 %) texnoloji əməliyyatlarda arzuolunmaz sayıldığı üçün kül nümunəsinin qələvidə emalı effektivdir. Bu zaman külün tərkibindəki $R(OH)_2$ və $R(OH)_3$ ($R=Fe, Ni, Ca, Mg$ və s) tipli birləşmələr prosesin əvvəlində əsas kütlə kimi V-um və Ga-dan ayrılı bilirlər. Lakin qələvi ilə də emal zamanı Ga və V-un məhlula çıxımı 43.6 %-i aşır. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, kül qalıqlarında Vanadium şpinel quruluşlu birləşmələr $[(V,Fe)O \cdot (V \cdot Fe)_2O_3]$ şəklində olub, qallium və nikel isə bu birləşmələrin kristal qəfəsində yerləşmişdir. Bu elementləri həll olan birləşmələr formasına keçirmək üçün tərəfimizdən qələvi əvəzedicilərdən (Na_2CO_3) istifadə etməklə kül materialının termooksidləşməsi aparılmışdır. Bu zaman külün tərkibindəki vanadiumun dəmirli şpinel birləşmələri vanadiumlu hematitə çevrilir.



Oksidləşmənin davam etdirilməsi vanadiumlu fazanı V_2O_5 -ə çevirir.

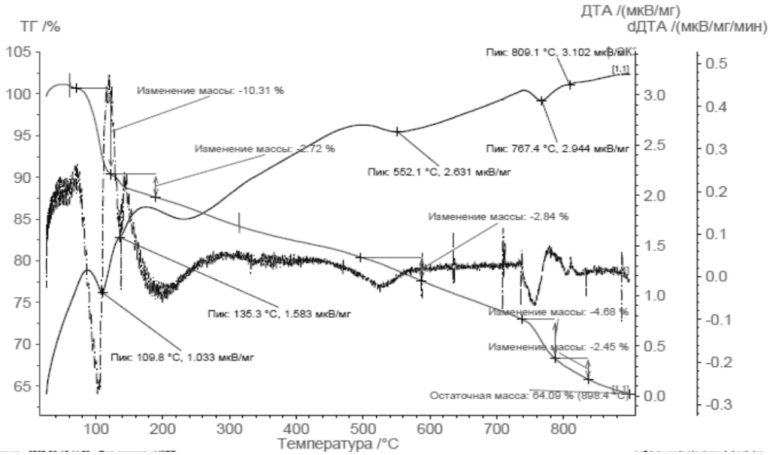


Küldəki vanadium, alüminium və qalliumlu fazaların suda həll olan birləşmə formasına keçməsi üçün materialın soda ilə bişirilməsi həyata keçirilmişdir:



Prosesin optimal temperaturunun və mexanizminin aydınlaşdırılması termoqravimetrik üsulla aparılmışdır (Şəkil 8 (b)). Şəkildəki DTA əyrisində bir sıra endo və ekzotermik effektlər müşahidə olunur. 50-200°C temperatur intervalında üç endotermik effekt parçalanmanın mərhələlərlə getdiyini göstərir. 90°C-dəki birinci endoeffekt nümunədəki nəmlik suyunun, 136.3°C və 200°C -dəki endoeffektləri isə nümunədə olan kristalhidrat suyunun dehidratasiyasına aiddir. Xam kül nümunəsi ilə müqayisədə 552.1°C və 767.4°C-də çəki azalması ilə müşahidə olunan iki fərqli

endotermik effekt müşahidə olunması prosesdəki faza dəyişmələrinin getməsinə göstərir. 510°C-də götürülmüş nümunənin tərkibindəki Na_3VO_4 -ə xas olan fazanın (d/n= 4.63; 3.09; 2.85; 2.66 Å) üstünlük təşkil etdiyini göstərir.



Şəkil 8 (b). kül : soda= 1:1 qarışığının derivatoqramması

Sonrakı tədqiqat işləri zol nümunəsindən qallium və vanadiumun məhlulə çıxımına təsir edən amillərin: bişmə temperaturu, müddəti, kül:soda kütlə nisbətlərinin öyrənilməsinə yönəldilmişdir. Cədvəl 4-də bişmə temperaturunun V və Ga-un məhlulə çıxımına təsiri göstərilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi bişmə temperaturunun 500°C-dən 800°C-yə qədər qalxması həm V-un, həm də Ga-un çıxımını artırır. 1:1 nisbətində qarışmış kül və soda qarışığı 800°C-də 1.5 saat müddətində yandırıldıqda V-un 91.9 %-i, Ga-un isə 92.4 %-i məhlulə keçir. Temperaturun 900°C-yə qalxması hər iki elementin məhlulə çıxımını ferrit əmələ gəlməsi səbəbindən azaldır. Təcrübədə bişmə temperatur vaxtının 1.5 saat, kül:soda kütlə nisbətinin isə 1:1 olunması qəbul edilmişdir.

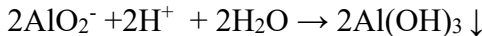
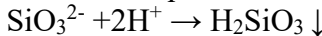
Aparılan tədqiqatlara əsaslanaraq zol (kül) nümunəsindən vanadium və qalliumun məhlulə çıxımının optimal şəraiti tapılmışdır: bişmə temperaturları 750-800°C, müddəti 1.5 saat, kül:soda kütlə nisbəti 1:1, bişmiş kütlənin suda həllolma temperaturu 80-95°C, bərk:maye nisbəti 1:5-10, həllolma müddəti 2 saat. Təklif olunan optimal şəraitlə V və Ga-un məhlulə çıxımı müvafiq olaraq 98.6 % və 97.5 % təşkil edir.

Bişmə temperaturunun vanadium və qalliumun məhlulda çıxımına təsiri. Kül nümunəsi 2.5 q, soda 2.5 q, vaxt 1.5 saat

№	Bişmə temperaturu, °C	Çıxım faizi, %	
		V	Ga
1	500	50.00	49.82
2	500	50.10	50.21
3	600	56.90	56.93
4	600	56.50	57.21
5	700	62.00	66.46
6	700	63.10	65.04
7	750	71.30	82.04
8	750	77.80	82.31
9	800	91.70	91.05
10	800	91.90	92.41
11	900	90.10	90.21
12	900	89.60	90.43

Həllolmadan alınan suspenziya qarışığı filtirlənmədən sonra bərk qalıq ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) və məhlul (VO_3^- , GaO_2^- , AlO_2^- , SiO_3^{2-}) olmaqla iki yerə ayrılır.

Növbəti mərhələlərdə pH-ı 12 olan kül həll olmuş məhlullardan (tərkibi, (q/l)- V_2O_5 -10.40; Al_2O_3 -0.56; Na_2O -54.75; Ga-0.18; SiO_2 -63.23) silisium və alüminiumun H_2SiO_3 və $\text{Al}(\text{OH})_3$ şəklində çökdürməklə vanadium və qalliumdan ayrılması tədqiq edilmişdir. Qələvi məhlulu 1N H_2SO_4 məhlulu ilə neytrallaşdırdıqda pH-ın 10.5 qiymətində Al və Si-un 90%-dən çoxu $\text{Al}(\text{OH})_3$ və H_2SiO_3 kimi çökür. 98%-dən çox vanadium və qallium məhlulda qalır.



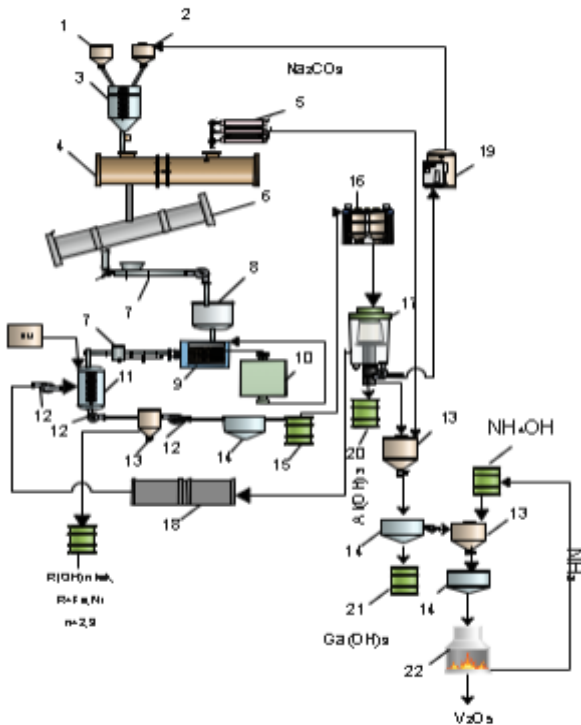
H_2SiO_3 və $\text{Al}(\text{OH})_3$ çöküntüləri süzülüb ayrıldıqdan sonra qallatlı-vanadatlı məhlul yenidən H_2SO_4 məhlulu ilə pH=7.5 qiymətinə kimi neytrallaşdırılır. Bu zaman amorf $\text{Ga}(\text{OH})_3$ çöküntüsü vanadat ionundan hazır məhsul kimi ayrılır. Növbəti mərhələdə vanadatlı məhlulda (q/l: V_2O_5 -10.10; Na_2O -54.35; SiO_2 -0.066; Al_2O_3 -0.075) ammonium xlorid duzu əlavə etməklə pH=6-7 qiymətində NH_4VO_3 çökdürülür. Çöküntünü yuyub, qurudub və 500°C-də közərtədikdə son məhsul kimi V_2O_5 almaq olur.

Fe və Ni hidrokksidlərindən ibarət olan bərk qalığı sulfat turşusu

ilə ($C_{H_2SO_4} = 5M$, $t = 98^\circ C$, $T = 3$ saat, B:M fazalar nisbəti 4:1 həll etdikdə bu komponentlər sulfatlı duz şəklində məhlula keçir. Belə məhlula NaOH əlavə etməklə $pH = 5-6$ qiymətində $Fe(OH)_3$, soda (Na_2CO_3) əlavə etməklə isə $pH = 7$ qiymətində $NiCO_3$ duzunu hazır məhsul kimi almaq olur.

Laboratoriya şəraitində aparılan təcrübələrlə kül nümunələrindən Ga-un qələvidə həll olması, alınan məhlullardakı komponentlərin prosesə qaytarılması ilə qatılığının artırılması və iki mərhələli karbonizasiya yolu ilə Ga-lu konsentratın alınması şəraiti tədqiq edilmişdir.

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində sonda kül qalığını iki mərhələdə (soda ilə bişirmə və yanmış kütlənin suda həll olması) emal edilməklə $Ga(OH)_3$, V_2O_5 və $NiCO_3$ konsentratlarının alınması ilə nəticələnən texnoloji-aparat sxemi təklif olunur (Şəkil 9).



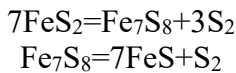
Şəkil 9. Mazutun yanma külündən Ga, Ni və V-un çıxarılmasının aparat texnoloji sxemi.

Dissertasiyanın **5-ci fəslində** Filizçay filizinin kompleks emalı zamanı Ga-un qatılma yerlərinin dəqiqləşdirilməsi və əsas komponentlərə görə texnoloji sxemi dəyişdirmədən onun çıxarılması şəraiti tədqiq edilmişdir. Filizçay polimetal sulfid filizinin makrokomponentlərə görə kimyəvi emalının əsas mərhələləri belədir.

1. Xırdalanmış filizin pirrotinləşdirici yanması
2. Pirrotinləşmiş məhsulun avtoklavda SO₂ qazının iştiraki ilə emalı.
3. Əlvan metalların dəmirdən ayrılması

Mərhələlər üzrə əsas komponentlər (Fe, Cu, Zn, Pb, S) olan nümunələrdə və onların emal məhsullarında Ga və İn-un paylanma xarakteri və qatılması tədqiq edilmişdir.

Tədqiq edilən filiz nümunəsi 78% piritdən, 3.41% pirrotindən, 7.45% sfaleritdən, 4.85% qalenitdən 1.16% xalkopiritdən ibarətdir. İnert mühitdə pirrotinləşdirici emal zamanı ali sulfidlərdən pirit, xalkopirit, arsenopirit və digər izomorf qarışmış minerallar elementar kükürd və arsen əmələ gətirməklə ibtidai sulfidlərə parçalanırlar. Parçalanma zamanı piritə nisbətən reaksiyaya girmə qabiliyyəti yüksək olan müxtəlif tərkibli pirrotinlər (Fe₂S₃-Fe₂₁S₃₁) əmələ gəlir:



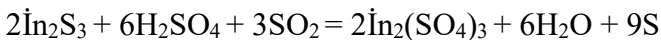
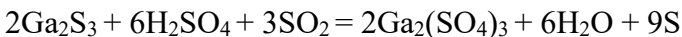
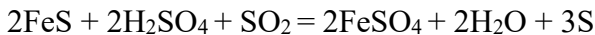
Filizin termiki dissosiasiyası inert mühitdə (arqon qazı), adi atmosfer təzyiqi altında, 400-900°C temperatur intervalında, izotermik şəraitdə aparılmışdır. Filizin müəyyən kütləsi (2 qr-dan 500 qr kimi) kvarts boruya daxil edilərək tələb olunan temperatura qədər qızdırılmış, təcrübə qurtardıqdan sonra boru daxilindəki inert mühit saxlanılmaqla otaq temperaturuna qədər soyudulmuşdur. Yanığın dəqiq çəkisi müəyyənləşəndən sonra, onun tərkibi Fe, Zn, Pb, Cu, S, Ga, və İn-ma görə analiz edilmişdir. Vaxt və temperaturun dəyişməsi yanıda müxtəlif tərkibli pirrotinlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu zaman kükürdlə birlikdə arsenin 97.78% sublimə edib qaz fazasına keçməsi müşahidə olunur.

Alınan nəticələr əsasında pirrotinləşmənin optimal şəraiti müəyyənləşmişdir: temperatur 700°C, təcrübənin müddəti 60 dəq., hissəciklərin ölçüsü 0.1-0.3 mm. Tədqiqatların aparıldığı zaman

700°C temperatura kimi Ga və İn sulfidlərinin sublimə edilməsi müşahidə olunmur və tapılmış optimal şəraitdə bu elementlər pirrotinləşmiş məhsulun tərkibində qatılışır. Əgər ilkin filizin tərkibində Ga-0.0027%; İn isə 0.002% təşkil edirdisə, pirrotinləşmiş məhsulda bu miqdar müvafiq olaraq 0.0036 və 0.0026%-ə qədər artır və 1.3 dəfə qatılışır. 700°C temperaturda filizdəki piritin pirrotinə tam parçalanması baş verir ki, bu da faza analizinin nəticələri ilə təsdiqlənir. Alınmış rentgenoqrammada müşahidə olunan xətlər pirrotinin heksoqanal modifikasiyasına ($d(A^\circ) = 2.95; 2.627; 2.068; 1.718; 1.324$) uyğun gəlir.

Tədqiqatların növbəti mərhələsində pirrotinləşmiş filizin SO₂ qazı ilə avtoklavda həll olması zamanı qalliumun emal məhsullarında paylanması və qatılışması öyrənilmişdir. Həllolmanın avtoklavda yüksək temperatur (110°C) və təzyiqdə (0.25 MPa) aparılması prosedə gedən reaksiyaların sürətini artırmaqla, həm alınan məhsulların çıxımını artırır, həm də ekoloji problemləri aradan qaldırır.

Pirrotinləşmiş məhsulun su ilə qarışığının emalı elektrik qızdırıcısı və mexaniki qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş laboratoriya avtoklavında aparılmışdır. Horranın istiliyi işçi temperatura çatdıqda balondan qarışığa texniki kükürd 4-oksid verilmişdir. Təcrübələr temperatur (25-110°C); təzyiq (0.1-0.25 MPa); B:M fazalar nisbəti (1:5-10); vaxt (1-5 saat)-in müxtəlif qiymətlərində aparılmışdır. Təcrübələrin nəticələri göstərdi ki, pirrotinləşmiş məhsulun tərkibində olan əlvan metal sulfidlərinin (ZnS, CuS, PbS) SO₂-lə qarşılıqlı təsirdə olmadığı halda, dəmirli, qalliumlu və indiumlu birləşmələr sulfatlaşaraq məhlulə keçirlər:



Beləliklə, həllolma zamanı əlvan metalların bərk fazaya keçidini təmin edən optimal şərait müəyyənlanmışdır: temperatur-

100°C, $P_{SO_2}=0.25\text{MPa}$, vaxt=2 saat, horranın sıxlığı-B:M=1:4. Göstərilən şəraitdə dəmirin 84%-i (Fe^{2+} -81.9q/l), qalliumun 70%-i (6.57 mq/l), sinkin 2.8%-i (Zn^{2+} -0.22 q/l) məhlula keçir. Cu, Pb və Zn-lə birlikdə konsentrat şəkilində bərk fazada qatılaşıır.

Məlumdur ki, hər bir metal hidroksidinin tam çökməsi çökən metal ionlarının və hidrogen ionlarının qatılığının müəyyən həddində baş verir. Dəmir 2-sulfat olan məhlullardan qalliumun və indiumun çökdürülməsi 70°C-də ZnO tozu vasitəsi ilə aparılmışdır.

Təcrübələrlə təsdiq edildi ki, pH=1.7 qiymətində $Fe(OH)_3$ -in çökməsi başlayır, tam çökmə isə pH=3.5 qiymətində baş verir. Dəmir 2-hidroksidin çökməsi pH=5.6 qiymətində baş verdiyi halda, nadir metalların çökməsi pH=3.8-4.8-də baş verir.

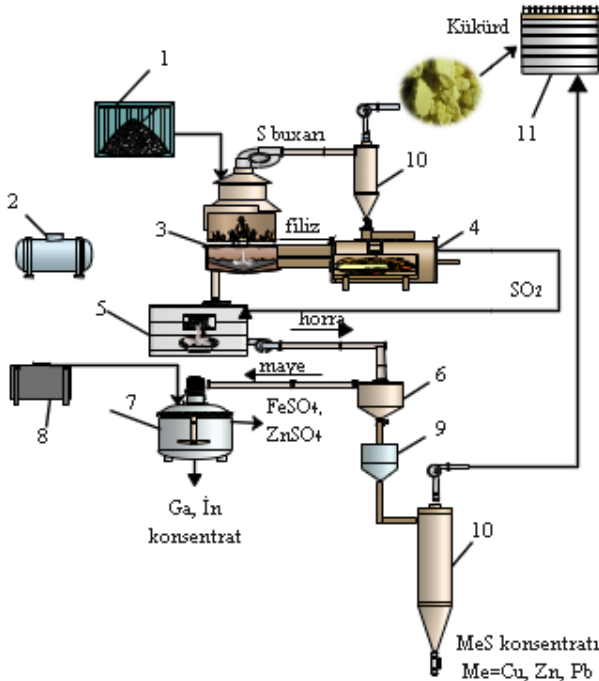
Tərkibi 100,76 q/l $FeSO_4$; 0.25 q/l Zn; 70.8q/l S, 0.089 q/l SiO_2 ; 10.87 mq/l Ga və 12.17mq/l İn-dan ibarət olan 1 l məhlula (pH=1.2) 70-90°C temperaturda qarışdırmaqla 18 q ZnO əlavə edilir. Bu zaman məhlulun pH-ı 4.8-ə qalxır, Ga, İn və oksidləşmiş Fe-un bir hissəsi amorf əsası sulfat duzu ($Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot xH_2O$) şəklində çökür. Belə hidratlı kekdə nadir metallar 50-67 dəfə qatılmış olur (cədvəl 6). Cədvəldə göstərilən nadir metallı keki mövcud metallurgiya üsulları ilə işləyib kənar qarışıqlardan ayırmaqla Ga və İn-mu ayrıca məhsul kimi almaq olar.

Cədvəl 6

ZnO vasitəsilə dəmir tərkibli sulfatlı məhlullardan alınmış kekin kimyəvi tərkibi,(%)

Komponentlər	Fe	Zn	Pb	Ga	İn	CuO	SiO_2
Pirrotinləşmiş yanq	50.71	7.44	3.9	0.0036	0.0026	0.73	2.1
Nadir elementlərlə zəngin kek	11.5	22.9	0.4	0.163	0.17	0.1	1.12

Aparılan tədqiqat işlərinin yekunu olaraq Filizçay polimetal filizinin pirrotinləşmiş məhsulundan SO_2 iştiraki ilə emal nəticəsində Ga və İn-un məhsullarda paylanması və qatılmasını əks etdirən texnoloji-aparat sxemi təklif olunur (Şəkil10).



Şəkil 10. Polimetal sulfid filizinin emalından qallium konsentratının alınmasının aparatlı texnoloji sxemi.

Nəticələr

1. İstehsal tullantılarından (alunitin emal şlamı, mazutun yandırılmasından alınan kül qalıqlarından, polimetal sulfid filizinin emalından alınan məhsullardan) qalliumun çıxarılmasının nəzəri və təcrübi aspektləri sistemativ şəkildə tədqiq edilmişdir [6, 9].

2. Alunit şlamından qallium, vanadium və alüminiumun “sulfatlaşma-yanma-həllolma” üsullarından istifadə etməklə çıxarılması şəraiti tədqiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, alunit şlamı və sulfat turşusunun kütlə nisbəti 1:1, temperaturu 650°C və yanma müddəti 60 dəqiqə olarsa, 85 % alüminium, 90-93.26 % qallium və vanadium, 18% dəmir sulfatlı birləşmələrə çevrilirlər. Sonrakı suda həll olunma mərhələsində sulfatlar məhlula keçirlər. Dəmir və

silisium həllolmadan alınan qalıqda qalırlar [12, 13].

3. Həllolmadan alınan məhlullardan qallium və vanadiumun qatılmaşması və alüminiumdan ayrılması üçün ekstragent kimi fosfor üzvi ekstragent sayılan di-(2-etilheksil) fosfat turşusunun (D2EHFT) kerosindəki məhlulundan istifadə edilmişdir. Ga, V və Al-un üzvi:su faza sistemində paylanması əmsalının məhlulun pH, ekstragent və metal ionunun qatılığından asılılığı öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, ekstragentin qatılığı 0,3 mol/l, məhlulun tarazlıq pH-ı 2; üzvi və su fazalar nisbəti 1:1, temperatur 21°C, ekstraksiya vaxtı 25 dəq. olduqda qallium - 97.58 %, vanadium – 95.1%, alüminium isə 3% üzvi fazaya keçir[8, 10].

Tarazlıq pH-nın qiymətindən asılı olaraq Ga, V və Al-un paylanma və ayrılma əmsallarının müqayisəsi göstərdi ki, qallium alüminiumdan 308.9 dəfə, vanadium isə alüminiumdan 43.96 dəfə çox ayrılır[18, 20].

4. Üzvi fazadan metalların reekstraksiyası 1M H₂SO₄ ilə aparılmışdır. Bu mərhələdə qalliumun 79%-i, vanadiumun-95.4%-i, alüminiumun isə 21.2%-i su fazasına keçmiş olur. 10% NH₄OH məhlulundan istifadə etməklə 90°C-də ana məhluldan vanadiumun 97.6%-i ammonium vanadat duzu şəklində çökdürülür [19].

5. Mazutun yandırılmasından alınan kül qalığının soda ilə termooksidləşməsi və bişirilmiş kütlənin suda həll olunması nəticəsində qallium, vanadium və nikelin çıxarılması şəraiti tətqiq edilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində ağır neftin kül qalığından Ga, V və Ni-in yüksək çıxımını təmin edən ekoloji təmiz yeni texnologiya təklif olunub. Prosesin optimal şəraiti tapılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, qallium və vanadiumun məhlula çıxımı müvafiq olaraq 97.5 və 98.8% təşkil edir. Ga və V ayrıldıqdan sonra qalan kül qalığı turşu ilə işlənməklə Ni çıxarılması şəraiti araşdırılmışdır [7, 11].

6. Filizçay polimetal sulfid filizinin emalı zamanı (pirrotinləşdirici yanma və SO₂ iştirakı ilə avtoklavda həll olma) qalliumun emal məhsullarından paylanma qanunauyğunluqları araşdırılmışdır. Məlum olmuşdur ki, 700°C-də inert qaz mühitində pirrotinləşdirici yanma zamanı qalliumun əsas kütləsi filizin tərkibində qalır və ilkin filizdən miqdara görə onun qatılığı 1.3 dəfə artır. Yüksək temperaturu kristallaşma yolu ilə məhluldan dəmir ayrıldıqdan sonra

pH-in 3.4-4.8 qiymətində Ga və İn-un konsentrasiı çökdürülür. Tədqiqatlar nəticəsində qallium və indiumun zəngin konsentrasiının (Ga-0.163%, İn-0.17%) alınması sübut edilmişdir [1-3].

DİSSERTASIYA İŞİ ÜZRƏ AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏR ÇAP EDİLMİŞDİR:

1. Гейдаров, А.А., Ахмедов, М.М., Ибрагимов, А.А., Теймурова, Э.А., Тагиева, Л.Т., Исмаилов, Д.О. Разработка технологии извлечения галлия и индия из растворов, полученных после автоклавного выщелачивания пирротинизированного продукта // II-я Международная научно-практическая конференция "Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы" Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, – Украина, Одесса: – 1-5 октября, – 2012, – с. 253-256.
2. Heydərov, A.Ə. Filizçay filizinin tərkibinə daxil olan və çıxarılması maraqlı doğuran bəzi nadir və nəcib metallar haqqında / A.Ə.Heydərov, M.M.Əhmədov, L.T.Tağıyeva, C.O.İsmayılov, B.S.Vəliyev, A.Ə.İbrahimov // – Kimya problemləri, – 2012. №3, – s. 390-394.
3. Гейдаров, А.А., Ахмедов, М.М., Валиев, Б.С., Аскеров, К.Р., Тагиева, Л.Т., Исмаилов, Д.О. Разработка экологически чистой технологии переработки сульфидных полиметаллических руд филизчайского месторождения Азербайджанской Республики // Dedicated to the 90th Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev 1st International Chemistry and chemical engineering Conference, – Baku: – 17-21 april, – 2013, – p. 463-471.
4. Heydərov, A.Ə., Əhmədov, M.M., Tağıyeva, L.T., Quliyeva, A.A. Sulfatlı məhlullardan qallium və indiumun ekstraksiyası // Akademik Toğrul Şaxtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı. – Bakı: – 22 oktyabr, – 2015, s.93.
5. Taghiyeva, L.T., Heydarov, A.A.. Concentration of gallium in cycling alkaline solution of alumina production from alunites // International symposium «Environmental and engineering aspects for Sustainable living» Euro,– Germany, Hannover: – 2017, – 2

December, – p.42-43.

6. Гейдаров, А.А., Тагиева, Л.Т., Теймурова, Э.А., Гулиева, А.А. Изучение химизма экстракции из сульфатных сред с использованием метода ИК-спектроскопии // *Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XII Beynəlxalq elmi konfransı*, – Bakı: – 03-04 may, – 2018, – s.80.

7. Гейдаров, А.А. Извлечение галлия, ванадия и никеля из зольного остатка при сжигании мазута / А.А.Гейдаров, Л.Т.Тагиева, С.Г.Алиев // *Ученые записки. Научно-технический журнал*, – 2018. №3, – с. 89-95.

8. Geidarov, A.A., Tagiyeva, L.T., Alishanli, G.İ. Extraction of gallium from acid solutions of Alunite production // *Ümumillı lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XIII Beynəlxalq elmi konfransı*, – Bakı: – 15-16 may, – 2019, – s. 40.

9. Heydarov, A.A., Quliyeva, A.A., Taghiyeva, L.T., Alishanli, G.İ. An innovative approach to arsenic deposition by hydrolytic sedimentation // *«Azərbaycan və Türkiyə Universitetləri: təhsil, elm və texnologiya» I Beynəlxalq elmi-praktiki konfransın materialları*, – Bakı: – III hissə, – 18-20 dekabr, – 2019, s.205.

10. Гейдаров, А.А. Жидкостная экстракция галлия (III) из серноокислотных сред раствором ди (2-этилгэксил) фосфорной кислоты в керосине / А.А.Гейдаров, Л.Т.Тагиева, Э.А.Теймурова, А.А.Гулиева, А.И.Алишанлы // *Журнал Химические проблемы*, – 2019. №2 (17), – с.330-338.

11. Tagiyeva, L.T. The study of the conditions for the recovery of gallium, vanadium and nickel from the ash residue during the combustion of fuel oil by the alkaline method // *Azerbaijan Chemical journal*, – 2020. No. 1, – p.46-52.

12. Тагиева, Л.Т. Извлечение галлия и ванадия из алунитового остатка (красного шлама) путем сульфатизирующего обжига и выщелачивания // *Химия в интересах устойчивого развития*, – 2020. Том 28, № 4, – с.432-438.

13. Geidarov, A.A. Kinetic Laws of the Dissolution of Alunite from Alunite Ores with an Alkali Solution / A.A.Geidarov, A.A.Guliyeva, L.T.Tagiyeva, V.A.Alieva, G.I.Alyshanly // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2020, No. 9, p. 933–937.
14. Тагиева, Л.Т., Алышанлы, Г.И. Экстракция Ga и V из алюминийсодержащих кислых сульфатных растворов с реагентом Д2ЭГФК // Proceeding of the 9th International Scientific and Practical Conference “Challenges in Science of Nowadays”, – Washington, USA: – 16-18.07.2021, – p.437-438.
15. Tagiyeva, L.T. Modern approach to the extraction of gallium and vanadium from alunite residue // XII Международная научно-практическая конференция “World Science: Problems, Prospects and Innovations”. – Торонто, Канада: – 11-13.08.2021, – p.128-131.
16. Tagiyeva, L.T. Kinetics of Gallium extraction // II Международная научно-практическая конференция “Science, innovations and education: problems and prospects”, – Япония, Торонто: – 15-17.09.2021, – с. 102-106.
17. Guliyeva, A.A. Investigation of heap leaching of valuable components / A.A.Guliyeva, L.T.Tagiyeva // Журнал Академическая публицистика, – 2021. № 8 (2), – с.7-12.
18. Tagiyeva, L.T. Separation of aluminum from gallium and vanadium in a sulfate medium by partial neutralization / L.T. Tagiyeva, A.A. Geidarov // Журнал неорганической химии, – 2022. 67 (2), – p.180-183.
19. Tagiyeva, L.T. Extraction of gallium, vanadium and aluminum from the organic phase by reextraction // Вестник науки и образования, – 2021. № 14 (117), – с.12-17.
20. Tagiyeva, L.T. Extraction and selective purification of gallium (III), vanadium (IV): - from aluminum (III) contained acid sulphate solutions using d2ehfa // – India: International Journal of Innovative Science and Research Technology, – 2021. № 6 (8), – p.1305-1039.

Dissertasiyanın müdafiəsi “31” yanvar 2022-ci il tarixində saat 10⁰⁰-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.17 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

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

Avtoreferat 30 dekabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 27.12.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 39385

Tiraj: 100