

UOT 71x553.492x550.84

*E.A.Teymurova¹, V.Ə.Qasimov¹, İ.G.Məlikova¹, M.İ.Abdullayev²,
A.S.Əmirov², N.İ.Abbasova¹, Y.B.Qəhrəmanova¹, R.M.Vəkilova¹*

*Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.Nağıyev adına
Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu¹
Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyinin Geologiya və Geofizika İnstitutu²
iradam@rambler.ru*

ZƏYLİK YATAĞININ ALUNITLƏŞMİŞ SÜXURUNUN TERMİKİ PARÇALANMASININ TƏDQIQI

DOI: 10.30546/2520-2049.72.2.2024.214

Açar sözlər: *alunitləşmiş süxur, termiki parçalanma, dehidratlaşma, kimyəvi və mineraloji tərkiblər, kvars, susuz zəylər*

Məqalədə Zəylük alunit filizinin (Azərbaycan Respublikası) fiziki-kimyəvi və texnoloji əsaslarının inkişafına istiqamətlənmiş tədqiqatlara həsr olunub. Bu filizi təşkil edən alunitləşmiş süxurlar müxtəlif kimyəvi və mineraloji tərkibləri ilə xarakterizə olunur. Tədqiq olunan alunitləşmiş süxurda alunitlə birlikdə kvars, kaolinit, dikkit, hematit və başqa minerallar əhəmiyyətli miqdarda mövcuddur. Süxurda kalium oksid, alüminium oksid və kükürd anhidridi kimi faydalı komponentlərin tərkibi alunitin tərkibindən asılı olaraq çox dəyişir. Turşu, qələvi, kombinə olunmuş və digər müasir emal üsullarından istifadə edərkən alunitləşmiş süxurun tərkibinə daxil olan faydalı komponentlərin çıxımı əsasən süxurun qabaqcadan aparılan termiki emalı şəraiti ilə müəyyən olunur. Rentgenspektroskopik, rentgenfaza (RFA), termoqravimetrik və skanedici elektron–mikroskopik (SEM) kimi fiziki-kimyəvi analiz metodlarından istifadə edərək Zəylük yatağının alunitləşmiş süxurunun və onun 500-900°C temperatur intervalında termiki parçalanması nəticəsində alınmış məhsulların kimyəvi və mineraloji tərkibləri tədqiq edilmişdir. Süxurun tərkibinə daxil olmuş alunitin faza çevrilmələri və onun mərhələli termiki parçalanmasının ehtimal edilən sxemi təqdim edilmişdir. Müqayisə üçün bir neçə elmi əsərin qısa icmalı verilib. Alınmış nəticələr tədqiq edilən Zəylük alunitləşmiş süxurunun rəşional emalını təmin edən texnoloji prosesin əsaslandırılması və işlənilib hazırlanması üçün istifadə oluna bilər.

***Э.А.Теймурова, В.А.Гасымов, И.Г.Меликова, М.И.Абдуллаев,
А.С.Амиров, Н.И.Аббасова, Е.Б.Гахраманова, Р.М.Векилова***

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЛУНИТИЗИРОВАННОЙ ПОРОДЫ ЗАГЛИКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ключевые слова: *алунитизированная порода, термическое разложение, дегидратация, химический и минералогический составы, кварц, безводные квасцы*

Статья посвящена исследованиям, направленным на развитие физико-химических и технологических основ переработки алунитовой руды Загликского месторождения (Азербайджанская Республика). Алунитизированные породы, слагающие эту руду, характеризуются различным химическим и минералогическим составами. Наряду с алунитом в исследуемой алунитизированной породе присутствуют в значительных количествах такие минералы, как кварц, каолинит, диксит, гематит и др. Содержание ценных компонентов, таких как оксид калия, оксид алюминия и серный ангидрид сильно варьирует в зависимости от содержания алунита в породе. Извлечение ценных компонентов, входящих в состав породы, определяется, в основном, условиями её предварительной термической обработки с использованием современных способов переработки, таких как кислотный, щелочной, комбинированный и другие. С использованием физико-химических методов анализа, таких как рентгеноспектроскопический, рентгенофазовый (РФА), термогравиметрический и растровый электронно-микроскопический (РЭМ) методы исследованы химический и минералогический составы алунитизированной породы Загликского месторождения и продуктов термического разложения алунита, входящего в её состав, в интервале температур 500÷900⁰С. Представлены фазовые превращения алунита и предполагаемая схема его ступенчатого разложения. Для сравнения приведен краткий обзор нескольких научных работ. Полученные результаты могут быть использованы для обоснования и разработки технологического процесса, обеспечивающего рациональную переработку исследуемой алунитизированной породы Заглинского месторождения.

***E.A.Teymurova, V.A.Gasimov, I.G.Melikova, M.I.Abdullaev,
A.S.Amirov, N.I.Abbasova, Y.B.Kahramanova, R.M.Vakilova***

INVESTIGATION OF THERMAL DECOMPOSITION OF ALUNITEIZED ROCK OF THE ZEYLIK DEPOSIT

Keywords: *alunitiezed rock, thermal decomposition, dehydration, chemical and mineralogical compositions, quartz, arid alum*

The article is dedicated to investigations directed to the development of physical-chemical and technological basis of aluniteized ore of the Zeylik deposit (Azerbaijan Republic). Aluniteized rocks composing this ore, are characterized by the different chemical and mineralogical compositions. Along with alunite the studied aluniteized rock contains significant quantities of such minerals as quartz, kaolinite, dickite, hematite and others. The content of valuable components such as potassium oxide, aluminium oxide and sulfuric anhydride varies greatly depending on the alunite content in the rock. Extraction of valuable components included in the aluniteized rock composition is determined, mainly, by the conditions of the preliminary thermal treatment of the aluniteized rock by using of the modern processing methods, such as acid, alkaline, combined and others. With the use of the physico-chemical analyses methods, such as X-ray spectroscopic, X-ray phase (XFA), thermogravimetric and scanning electron microscopic (SEM) methods, the chemical and mineralogical compositions of the aluniteized rock of Zaqlik deposit and the products of the thermal decomposition of alunite, included in the aluniteized rock composition at the temperature range of 500-900°C, were determined. The phase transformations of alunite and supposed scheme of its stage decomposition are presented. For comparison there was presented the brief survey of the some scientific works. Obtained results may be used for the substantiation and elaboration of technological process that ensures the rational processing of the studied aluniteized rock of Zeylik deposit.

Giriş

Alüminium müasir sənayedə ən vacib metallardandır. Onun istehsalı olduqca böyük sürətlə inkişaf edir. İstehsal və istehlak baxımından alüminium poladdan sonra ikinci, əlvan metallar arasında isə birinci yerdədir. Bu, ilk növbədə metalın qiymətli xüsusiyyətləri ilə (yüksək elektrik keçiriciliyi, korroziyaya qarşı davamlılığı, aşağı sıxlıq və s.) əlaqədardır və onun tətbiq sahələrinin genişlənməsinə imkan yaradır. Texnikanın əksər sahələrində alüminium geniş istifadə olunur: aviasiya, avtomobil, elektrik, kimya sənayesində, tikinti və maşınqayırma.

Hal-hazırda Azərbaycanda alüminium sənayesinin inkişafı üçün əsas xammal mənbəyi Daşkəsən rayonunda yerləşən, dünyanın zəngin yataqlarından biri olan Zeylik alunit filizi yatağıdır.

M.A.Qaşqay tədqiqatlarında [5, 400 s.] qeyd edir ki, Zeylik filizində alunit qeyri-bərabər paylanır. Belə ki, alunit süxurunun emal üsulu onun kondisiyasına müvafiq olaraq seçilməlidir.

Alunit filizinin emal texnologiyasının işlənməsi probleminə bir çox tədqiqatlar həsr olunmuşdur. Lakin bütün bu işlər bir sıra çatışmazlıqlara malikdir: texnoloji sxemin çoxmərhələli olması, sulfat turşusu məhlullarının dəmirdən təmizlənməsinin mürəkkəbliyi, qələvi metal sulfatların dəmir və alüminium sulfatlarından ayrılmasının çətinliyi, böyük enerji itkisi və s. Ona görə də bu çətinliklərin aradan qaldırılması və alunit filizinin emalında turşu, qələvi, kombinə

olunmuş (Layner-Tağıyevin) [8, 208 s., 11, 504 s.], hidrokimyəvi (ÜAMİ¹-Nəsirovun) [2, 99 s.] və həmçinin yeni effektiv emal üsullarının [11, 504 s.] işlənməsi prioritet məsələ hesab olunur.

Hazırkı tədqiqatlar Zəylik alunitləşmiş süxurunun kompleks emalının təkmilləşməsi və tətbiqinin nəzəri əsaslarının işlənməsi məqsədilə keçirilib.

Analiz üsulları və cihazlar

Zəylik yatağının alunitləşmiş süxurundan götürülmüş nümunənin, həmçinin onun 500-900⁰C-də termiki parçalanması nəticəsində alınmış məhsullarının fiziki-kimyəvi analizləri aşağıda qeyd edilmiş cihazlardan istifadəsi ilə aparılmışdır:

- rentgen spektrometr RFA, Universal S8 Tiger, “BRUKER” firması (Almaniya) — süxurun tam kimyəvi analizi;
- derivatoqraf STA-448 F3 Yupiter, “NETZSCH” firması (Almaniya) və derivatoqraf STA PT 1600, “LİNSEIS” firması (Almaniya) – müvafiq olaraq inert və hava axını mühitlərində süxurun qızdırılmasının termoqravimetrik analizləri;
- difraktometr D2 PHASER, “BRUKER” firması (Almaniya) və difraktometr Miniflex 600, “RİGAKU” firması (Yaponiya) – süxurun və onun qızdırılması nəticəsində alınmış məhsulların rentgenfaza analizləri (RFA), şüalanma Cu_{Kα};
- skanedici elektron mikroskopu JSM 6610LV, “JEOL” firması (Yaponiya), spektrometr X-MAX, “OXFORD Instruments” firması (Birləşmiş Krallıq) – süxurun və onun qızdırılması nəticəsində alınmış məhsulların skanedici elektron–mikroskopik (SEM) analizləri.

Təcrübi hissə

Alunitləşmiş süxurun emalının səmərəli texnologiyası prosesin işlənməsi və təkmilləşməsi üçün süxurun maddi tərkibinin müəyyən edilməsi böyük nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Tədqiq edilən Zəylik alunitləşmiş süxurunun kimyəvi və mineraloji tərkibləri müəyyən edilib [1, s.76–82]. Süxurun orta nümunəsinin tam kimyəvi tərkibi cədvəl 1-də təqdim edilib.

Cədvəl 1.

Zəylik alunitləşmiş süxurunun orta nümunəsinin tam kimyəvi tərkibi, (kütlə %-lə)

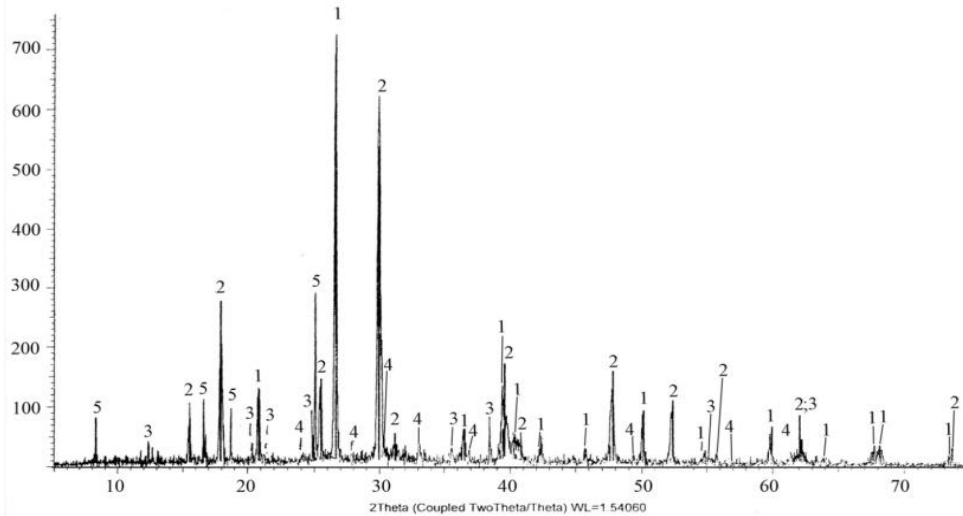
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Cl	YTI
1,93	0,014	22,00	26,79	0,28	29,27	5,42	0,55	0,64	0,08	5,91	0,06	6,5

Qeyd: YTI-950⁰C temperaturda uçan komponentlərin miqdarı bildirilir.

V	Cu	Sr	Cr	Zr	Ni	Co	Zn	Ba	As
0,0231	0,0185	0,35	0,067	0,018	0,0081	0,0004	0,04	0,02	0,0195

¹ ÜAMİ – Ümumittifaq Alüminium-Maqnezium İnstitutu

Tədqiq edilən süxurun rentgenfaza (RFA) analizi nəticəsində müəyyən edilib ki, onun əsas tərkibini K-Na-alunit (~49,9%), kvars (~39,0%) və hematit (~4,7%) təşkil edir. Süxurda az miqdarda kaolinit (~2,6%) və kampilyait (~3,8%) aşkar olunub (şəkil 1) [1, s.76–82].



Şəkil 1. Zəylək alunitləşmiş süxurunun difraktoqramı. Fazaların göstəriciləri:

1 – SiO_2 – kvars; 2 – $(\text{K}_{0,75}\text{Na}_{0,25})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – alunit; 3 – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – kaolinit; 4 – Fe_2O_3 – hematit; 5 – $\text{Cu}_4\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ – kampilyait.

Zəylək alunitləşmiş süxurunun mineraloji tərkibi SEM analizinin istifadəsi ilə tədqiq edilib [1, s.76–82]. Analizin nəticələri şəkil 2-də təqdim edilib.

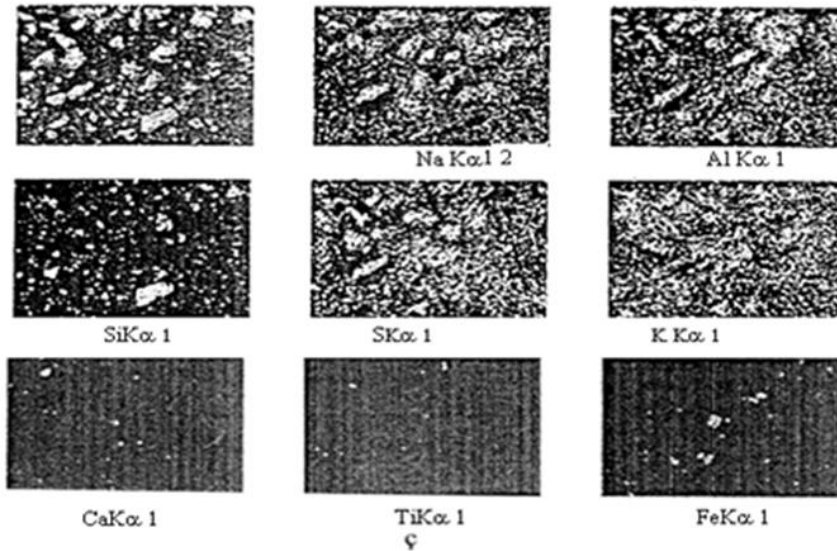
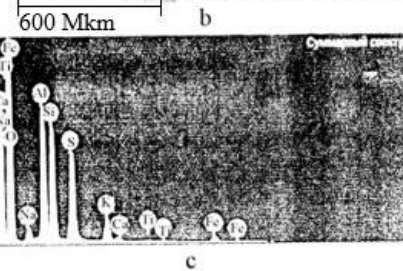
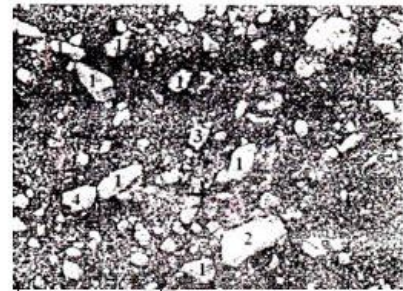
Kimyəvi (Cədvəl 1), RFA (Şəkil 1), və SEM (Şəkil 2) analizlərin nəticəsində müəyyən olmuşdur ki, tədqiq edilən süxurda alunitin miqdarı ~49,9÷75% təşkil edir. Süxurda alunitin tərkibinin hesabı M.A.Qaşqay və İ.A.Babayev tərəfindən təklif edilmiş ümumiləşdirilmiş üsula uyğun olaraq aparılıb [11, 504 s.]. Müəyyən edilib ki, Zəylək alunitləşmiş süxuru DOSTa (ГОСТ) müvafiq olaraq kondision alunit süxurları kateqoriyasına (1-ci növ) aiddir (alunit – 45÷75%; SO_3 – 15,46÷30,93%) [6, 318 c].

Alunit süxurunun tərkibini təşkil edən faydalı komponentlərin çıxımı əsasən süxurun qabaqcadan aparılan termiki emalı şəraiti ilə müəyyən olunur. Alunit süxurlarının əksər müasir emal üsulları: turşu, turşu-qələvi (Labutin-Naumçenkonun), ammonium – qələvi, Layner – Tağıyevin potaş-qələvi üsulu kimi alunit süxurunun qabaqcadan termiki dehidratlaşmasını nəzərdə tuturlar [8, 208 c.; 11, 504 c.].

Alimlərin alunitləşmiş süxurun dehidratlaşmasına aid müxtəlif fikirlərinin ətraflı icmalı monoqrafiyalarda və elmi məqalələrdə təqdim edilib. İndiki vaxtda dissosiasiya [7, 99c.; 8, 208 c.] və qeyri-mütənasib [3, 324 c.; 10, c.36-

Cədvəl 2.

Element	Çəki, %	Atom, %	Birləşmə, %	Formula
NaK	2.11	1.92	2.85	Na ₂ O
AlK	14.61	11.33	27.61	Al ₂ O ₃
SiK	14.61	10.89	32.26	SiO ₂
SK	11.44	7.47	28.57	SO ₃
K K	4.21	2.25	5.07	K ₂ O
Ca K	0.38	0.20	0.58	CaO
Ti K	0.22	0.20	0.36	TiO ₂
Fe K	2.92	1.10	3.76	FeO
O	49.50	64.75		
Cəmi	100.00			



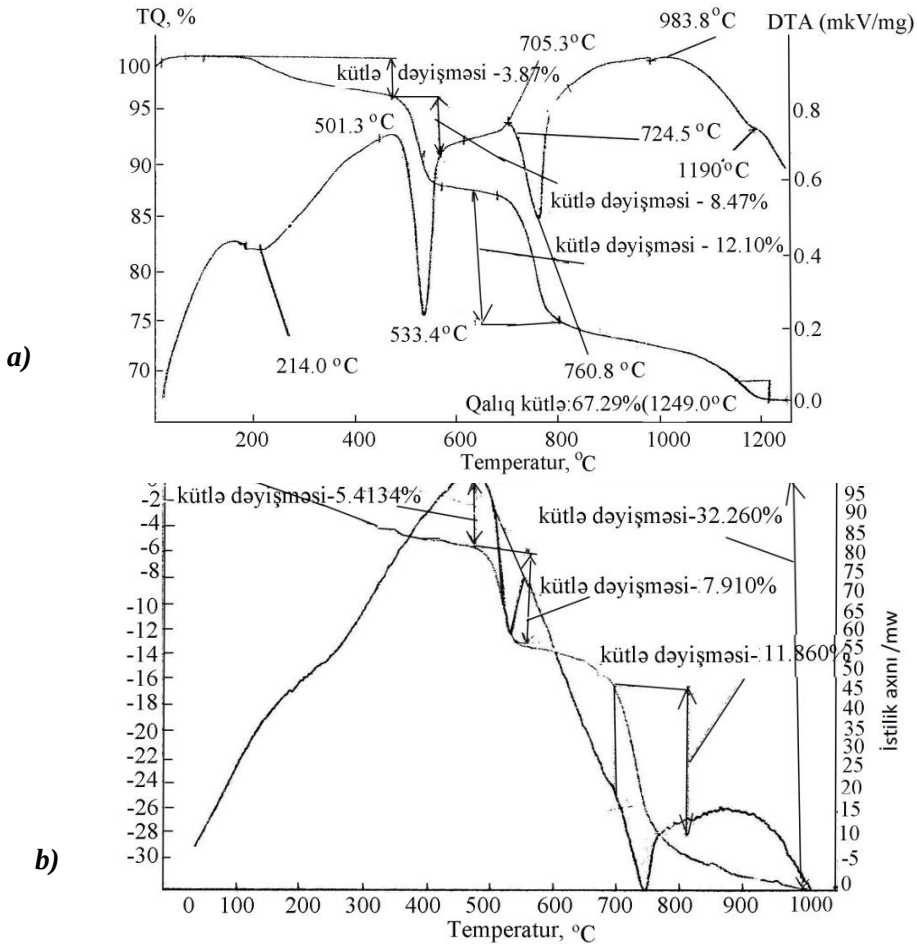
Şəkil 2. Zəylik alunitləşmiş süxurunun mineraloji tərkibinin SEM analizinin nəticələri [5]: a) süxurun element tərkibi; b) süxurun elektron təsviri, x170: 1- (K,Na)Al₃(SO₄)₂(OH)₆-K-Na-alunit; 2 – SiO₂ – kvars, 3 – Fe₂O₃-hematit, 4–Al₂Si₂O₅(OH)₄-kaolinit; c) süxurun tərkibinə daxil olmuş elementlərin energetik spektrləri: ç- süxurun scanogramı.

41] nəzəriyyələri alunitin dehidratlaşması kimyasına aid olan ən geniş yayılmış nəzəriyyələrdir. Dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə, 500–600⁰C temperatur intervalında alunitin dehidratlaşması baş verir və nəticədə Al- və ya Al–K-susuz zəyləri, 2 molekul amorf Al₂O₃ və su buxarı alınır [7, 99c.; 8, 208 c.]. Qeyri-mütənasib nəzəriyyəsinə görə 460–550⁰C temperatur intervalında alunitin

dehidratlaşması normal və əsasi zəylərin alınması ilə müşayiət olunur; sərbəst Al_2O_3 ayrılır [3, 324 c.; 10, c.36-41]. Çoxsaylı fərqli məlumatlar olduğundan, müvafiq eksperimental tədqiqatlar aparmadan süxurun dehidratlaşma şəraitinin müəyyən etmək çətindir.

Tədqiq edilən alunitləşmiş süxurun qızdırılması stasionar şəraitdə aparılıb. Narın üyüdülmüş (~60 meş.) nümunə (~5 qram) tədqiq edilən temperaturda hava mühitində $10^\circ\text{C}/\text{dəq.}$ sürətlə qızdırılır və qızdırıcı sobada hava mühitində 2 saat ərzində saxlanılır.

Termoqravimetrik analiz üsulundan istifadə etməklə Zəylük alunitləşmiş süxurunun inert (N_2) və hava axını mühitlərində termiki parçalanması tədqiq olunmuşdur (Şəkil 3). Şəkil 3(a)-da $214,0^\circ\text{C}$ -də DTA əyrisində qeyd olunmuş endo-effekt alunit süxurunun hidrat suyunun ayrılması ilə əlaqədardır [7, 99 c.].

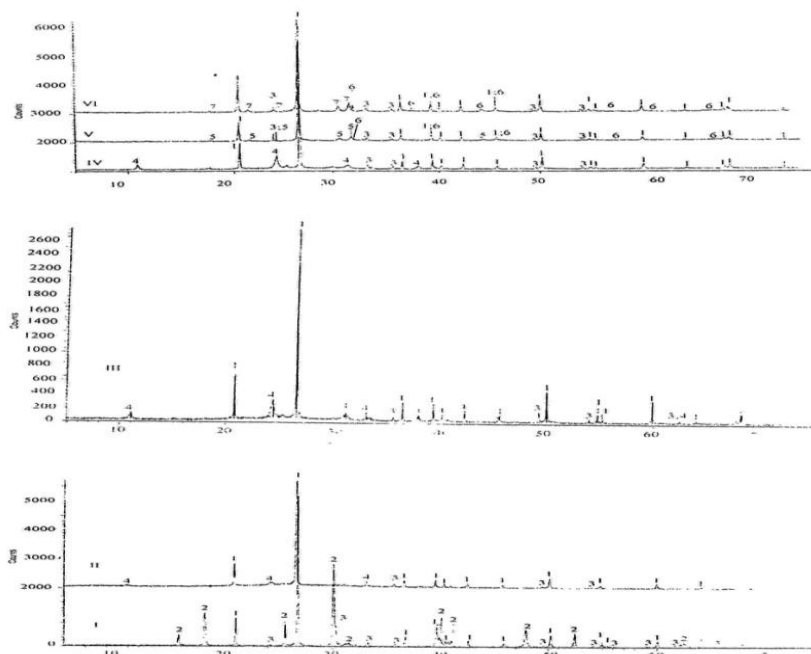


Şəkil 3. Zəylük alunitləşmiş süxurunun inert (N_2) (a) və hava axını (b) mühitlərində qızdırılmasının derivatoqramları

Zəylik alunitləşmiş süxurunun termiki dehidratlaşması inert mühitdə $501,3 \div 560,0^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında (maksimumu – $533,4^{\circ}\text{C}$ -də) (şəkil 3a), hava axını mühitində isə $507,1 \div 548,3^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında (maksimumu $529,0^{\circ}\text{C}$ -də) (şəkil 3b) çəkilmiş derivatoqramların DTA ayrılərində endo-effektlərlə və süxurun kütlə itkiləri ilə əks olunub.

G.V.Labutinə görə [7, 99 c.], alunit 500°C -dək qızdırıldıqda hidrat suyunu ($6\text{H}_2\text{O}$) itirir və keçid temperaturlarında susuz alunit kimi mövcudluğunu davam edir. Bu onun metastabil vəziyyətidir. 500°C -də və ondan da yuxarı temperaturda ($550\text{--}600^{\circ}\text{C}$) dehidratlaşmış süxur parçalanır və susuz Al-K-zəyləri, amorf Al_2O_3 və su buxarı alınır.

Hazırkı tədqiqatda RFA və termoqravimetrik analizlərin nəticələri alimin bu fikirlərini tamamilə təsdiqləyir. Belə ki, 430°C -dək qızdırılmış alunit süxurunun difraktoqramında parçalanmamış, susuzlaşmış alunit müşahidə olunur (Şəkil 4 (I)). Zəylik süxurunun tərkibinə daxil olan K-Na-alunitin ilkin parçalanması kristalhidrat suyun ayrılmasından sonra, 500°C -də baş verir (şəkil 4 (II)). Alunitin izləri difraktoqramda qeyd olunmayıb. 500°C -də və daha yüksək temperaturlarda ($550\text{--}600^{\circ}\text{C}$) alunitləşmiş süxurun dehidratlaşması nəticəsində alınmış məhsulların difraktoqramlarında Al-K-susuz zəyləri $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2]$ və süxurun tərkibini təşkil edən kvars və hematit aşkar edilmişdir (şəkil 4 (III–IV)).



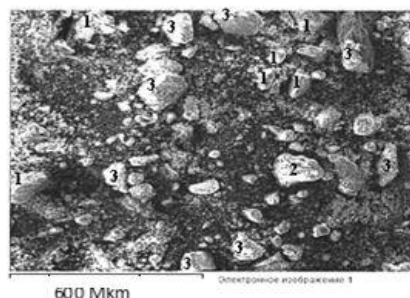
Şəkil 4. Zəylik alunitləşmiş süxurunun 430°C (I), 500°C (II), 550°C (III), 600°C (IV), 760°C (V) və 900°C -dək (VI) qızdırılması nəticəsində alınmış məhsullarının difraktoqramları, Fəzaların göstəriciləri: 1– SiO_2 – kvars; 2–PDF 01-078-4554 ($\text{K}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – alunit; 3– Fe_2O_3 – hematit; 4–PDF 00-023-0767 $\text{K,Al}(\text{SO}_4)_2$ – susuz Al-K – zəyləri; 5– $\text{K,Na}(\text{SO}_4)$ – kalium, natrium sulfat; 6– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – γ -alüminium oksid; 7– $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ – aftitalit

Al-Na – zəylərin miqdarı az olduğuna görə onların mövcudluğu difraktoqramlarda (Şəkil 4 (II-IV)) qeyd olunmayıb. Amorf təbiətə malik olduğuna görə Al_2O_3 -ün xarakterik xətləri qeyd olunmayıb.

600°C-də dehidratlaşmış süxurun SEM analizi Al-K və Al-Na – susuz zəylərin qarışığının mövcudluğunu təsdiqləyir (Şəkil 5b, c). Tədqiq edilən alunitləşmiş süxurun 600°C-də termiki dehidralaşma nəticəsində alınmış məhsulunun element analizi şəkil 5a-da təqdim olunub.

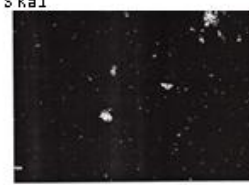
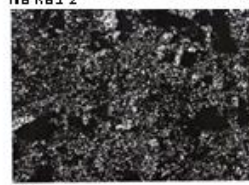
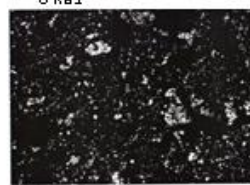
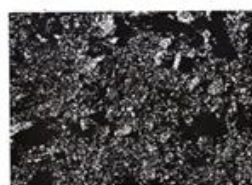
Cədvəl 3.

Element	Çəki, %	Atom, %	Birləşmə, %	Formula
NaK	2.04	1.86	2.75	Na ₂ O
AlK	14.25	11.08	26.93	Al ₂ O ₃
SiK	15.71	11.73	33.61	SiO ₂
SK	10.68	6.99	26.66	SO ₃
KK	4.32	2.32	5.20	K ₂ O
CaK	0.24	0.13	0.33	CaO
FeK	3.51	1.32	4.52	FeO
O	49.25	64.58		
Cəmi	1000.00			



a)

b)



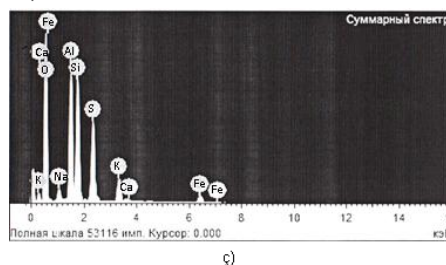
K Ka1

Ca Ka1

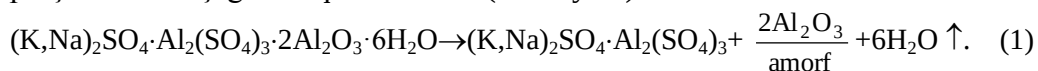
Fe Ka1

c)

Şəkil 5. 600°C-də dehidratlaşmış Zəylük alunitləşmiş süxurunun SEM analizlərinin nəticələri: a) süxurun element analizi; b) süxurun elektron təsviri, x170: 1- Al-K və Al-Na susuz zəylərin qarışığı $[(\text{K},\text{Na})_2\text{SO}_4\cdot\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$; 2 – kvars (SiO_2); 3 – Al-K və Al-Na susuz zəylərin qarışığının kvars ilə birgə yerləşməsi; c) süxurun skanoqramı; ç) süxurun tərkibinə daxil olan elementlərin energetik spektrləri.

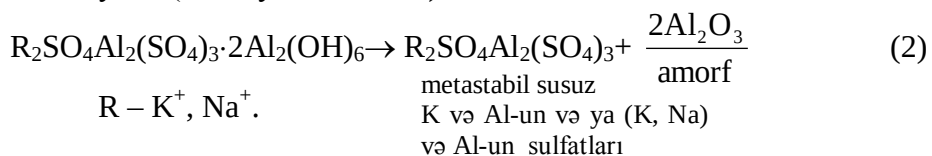


Zəylik alunitləşmiş süxurunun tərkibinə daxil olmuş alunitin ilkin parçalanması aşağıda təqdim olunub (reaksiya 1):



Yuxarıda qeyd edilmiş Zəylik alunitləşmiş süxurunun tərkibinə daxil olmuş alunitin termiki dehidratlaşmasına aid olan hazırki tədqiqatların nəticələri V.Labutin [7, 99 c.], A.K. Zapolskiy [4, 208c.], A.Kuchuk, S.Gulaboglu [16, p.6028-6032], F.Kuchuk and K.Yildizin [15, p.37-42] işlərinin nəticələri ilə uzlaşaraq, onları təsdiqləyir. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, 500–600°C temperatur intervalında Zəylik alunitləşmiş süxurunun tərkibinə daxil olmuş alunitin dehidratlaşması dissosiasiya nəzəriyyəsinə uyğun baş verir.

M.A.Qaşqaya görə [5, 400 c.], alunitin parçalanması bütün suyun 13,04% miqdarında (nəzəri tərkib) ayrılması ilə başlayır və 600°C-dək davam edir. 6H₂O-un ayrılması başa çatdıqda metastabil K, Al sulfatı alınır və 2Al₂O₃ amorf halında ayrılır (reaksiya 2-ə əsasən):



Zəylik alunit filizinin emalına həsr edilmiş əvvəlki tədqiqatların müəllifləri H.B.Şahtaxtinskiy və K.M.Səmədzadə [13, c.140-145] və onlardan da əvvəl G.Gad [14, 128 c.], müəyyən etmişdirlər ki, alunit filizi dehidratlaşdıqda, kükürd tərkibli qazların ayrılması konstitusion suyun ayrılması ilə eyni zamanda baş verir və proses temperaturun artması ilə intensivləşir.

Aparılmış tədqiqatların müəllifləri [13, c.140-145] belə nəticəyə gəlmişdirlər ki, konstitusion suyun tam, kükürd oksidlərinin isə ən az miqdarda ayrılması məqsədilə Zəylik alunitləşmiş süxuru 600-640°C temperatur intervalında (daha dəqiq 620°C-də), müddəti 1 saatdan az olmamaqla, qızdırmaq lazımdır. 620°C-də hava tullantılarında sulfat və sulfid anhidridlərin tərkibi cüzi miqdar təşkil edir, daha böyük miqdarda onlar ətraf mühitə ziyan edə bilər. Buna görə də alunit filizinin kompleks emalında onun qızdırılması zamanı SO₃-ün minimal ayrılması ilə konstitusion suyun daha çox qovulmasına imkan verən optimal şəraitin müəyyən edilməsi müstəsna əhəmiyyətə malikdir [11, 504 c.].

Hazırki tədqiqatda alunit süxurunun inert mühitdə çəkilmiş derivatoqramının DTA əyrisində 705,3⁰C-də kiçik ekzo-effekt müşahidə olunur (Şəkil 3a). Tədqiq edilən alunitləşmiş süxurun hava axını mühitində qızdırılmasının derivatoqramının DTA əyrisində (Şəkil 3b) ekzo-effekt qeyd olunmayıb, ona görə ki, süxurun dehidratlaşması nəticəsində alınmış susuz Al-

K və Al-Na zəylərin termiki parçalanmasını əks etdirən endo-effekt ekzo-effektin üstünü örtür.

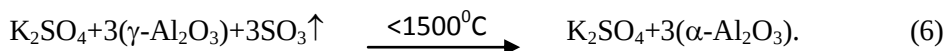
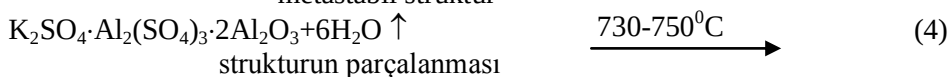
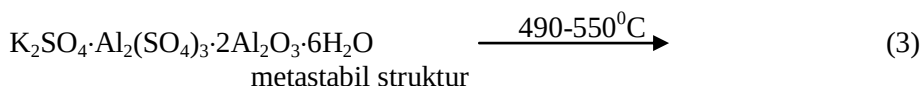
700–750°C temperatur aralığında derivatoqramın DTA əyrisində qeyd olunmuş kiçik ekzo-effektin təbiəti və onunla əlaqədar olaraq alunitin quruluşu və xassələrinin dəyişməsinə aid olan müxtəlif mübahisəli fikirlər bildirilmişdir. Onların ətraflı icmalı elmi əsərlərdə [2, 99c.; 3, 324 c.; 5, 400 c.] təhlil edilmişdir. V.D.Ponomaryova görə [9, c.94-102] ekzo-effektin təbiəti birmənalı təyin edilməyib.

Misal olaraq bəzi məlumatları aşağıda qeyd edirik. A.M.Qaşqay 700–770°C-dək qızdırılmış alunitin termoqramında həmin ekzo-effektin əmələ gəlməsini strukturun dəyişməsi və susuz metastabil kaliumun, alüminium və ya kalium, natrium, alüminium sulfatlarının kristallik K_2SO_4 və ya $(K, Na)_2SO_4$ və $Al_2(SO_4)_3$ -dək parçalanması ilə izah edir. O, qeyd edir ki, dikkitin və kvarsın miqdarının çoxluğu ilə fərqlənən alunitləşmiş süxurun termoqramında kiçik ekzo-effekt müşahidə olunmur [5, 400 c.].

G.V.Labutin kristallooptik analizin təsdiqi əsasında belə nəticəyə gəlib ki, 650°C-dək qızdırılmış alunitin termoqramında müşahidə olunan kiçik ekzo-effekt Al_2O_3 -ün daha az aktiv sıxlaşmış formaya keçməsi nəticəsində əmələ gəlir [7, 99 c.].

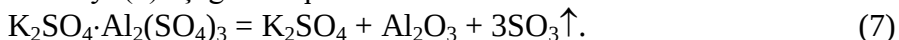
A.İ.Tsvetkov və J.P.Valyaşixinaya görə [12, c.10-16] alunit dehidratlaşma nəticəsində kalium, alüminium sulfata və ya susuzlaşmış zəylər və 2 molekul amorf Al_2O_3 -dək parçalanmır, onun metastabil strukturu saxlanılır. Dehidratlaşmış alunitin termoqramında 730–750°C temperatur intervalında qeyd olunmuş ekzo-effekt alunitin metastabil strukturunun parçalanmasını təsdiq edir. Bunun ardınca alunitin kristallik qəfəsindən azad olmuş susuz zəylərin intensiv termiki parçalanması başlayır.

Bu məlumata əsaslanaraq, alunitin qızdırılma zamanı baş verən kimyəvi çevrilmələrin sxemi təqdim edilib (3-6):



O.Knitsek və X.Fetter ekzo-effektin əmələ gəlməsini alunitin dehidratlaşması nəticəsində alınmış amorf susuzlaşmış əsasi zəylərin kristallaşması ilə əlaqələndirirlər [14, 128 c.].

G.V.Labutin [7, 99 c.] və Y.A.Laynerə [8, 208 c.] görə, alunitin parçalanmasının ikinci mərhələsində, temperatur 800–850⁰C-dək yüksəldikdə, alunitin dehidratlaşması nəticəsində alınmış susuz Al-K – zəylərin termiki parçalanması baş verir. Proses endo-termik reaksiya ilə müşahidə olunur. Reaksiyanın tənliyi (7) aşağıda təqdim edilib:



SO₃ demək olar ki, tam (~90%) qaz fazasına ayrılıb və onun yalnız az hissəsi aşağıdakı reaksiyaya (8) uyğun olaraq parçalanır:

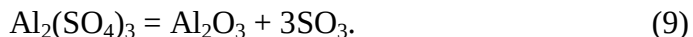


K₂O ilə əlaqələnmiş SO₃ alunitin parçalanmasının ikinci mərhələsində 800-850⁰C-də ayrılır [11, 504 c.].

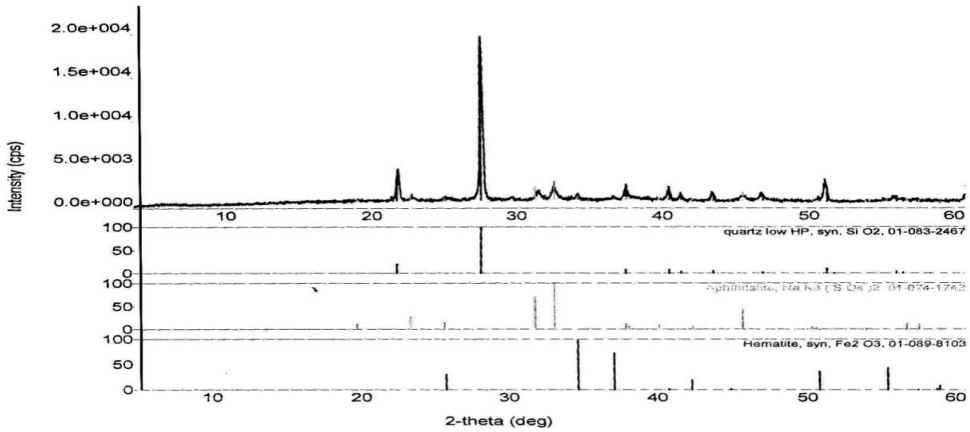
Hazırkı tədqiqatda susuz Al-K və Al-Na zəylərin qarışığının termiki parçalanması kristallik qəfəsdən 3 molekul SO₃-ün ayrılması ilə müşahidə olunur (reaksiya 7) və inert mühitdə 724,5–780,8⁰C temperatur intervalında (maksimumu 760,8⁰C) (şəkil 3a), hava axını mühitində isə 708,5÷767,0⁰C temperatur intervalında (maksimumu 743,7⁰C) (şəkil 2b) çəkilmiş derivatoqramların DTA əyrilərində endo-effektlərlə və susuz Al-K və Al-Na – zəylərin qarışığının kütlə itkiləri ilə əks olunub. 760⁰C-dək (şəkil 4 (V)) qızdırılmış Zəylik alunitləşmiş süxurun difraktoqramında K, NaSO₄, γ-Al₂O₃ kvars və hematit aşkar edilmişdir.

H.B.Şahtaxinskiy, Ə.N.Xəlilov və H.A.Aslanov [14, 128 c.] Zəylik yatağının alunitləşmiş süxurunun termiki parçalanmasının tədqiqi nəticəsində belə nəticəyə gəliblər ki, 740⁰C-dən başlayaraq Al₂O₃ çətin həll olan γ-Al₂O₃ modifikasiyasına keçir, xüsusilə qələvi məhlullarda.

A.M.Qaşqaya görə, 700–770⁰C-də qızdırılmış süxurdan ayrılmış amorf Al₂O₃ kristallik γ-Al₂O₃ modifikasiyaya keçir; K₂SO₄ və (K, Na)₂SO₄ fazalar dəyişməz qalır; alunitin tərkibinə daxil olan SO₃-ün 3/4 hissəsi ayrılır. 770–900⁰C temperatur intervalında baş vermiş ikinci endotermik reaksiya (7) Al₂(SO₄)₃-ün γ-Al₂O₃-ə və SO₃-dək parçalanması ilə müşahidə olunur (9) [5, 400 c.]:



V.İ.Fink, K.K.Van Korn, H.H. Pazour [14, 128 c.] belə nəticəyə gəliblər ki, 500⁰C-dən başlayaraq 600⁰C-dək alunit susuzlaşmış zəylərin kristallarına çevrilir. 600–700⁰C temperatur intervalında kristalların artması müşahidə olunur. 700-800⁰C-də ikinci parçalanma baş verir. Nəticədə kristallik γ-Al₂O₃ və K₂SO₄ alınır.



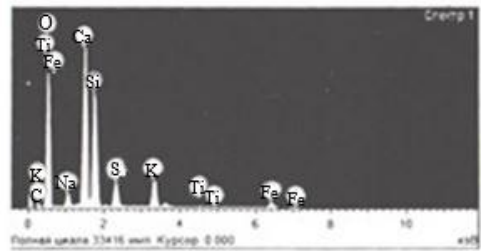
Şəkil 6. Zəylük alunitləşmiş süxurunun 800⁰C-dək qızdırılması nəticəsində alınmış məhsullarının difraktoqramı. Fazaların göstəriciləri: PDF 01-083-2467 SiO₂ – kvars; PDF 01-074-1742 K₃Na(SO₄)₂ – aftitalit; PDF 01-089-8103 Fe₂O₃ – hematit.

G.M.Gad və L.M.Birret [14, 128 c.] təyin ediblər ki, 650⁰C-də əmələ gəlmiş susuz zəylər 780⁰C-də K₂SO₄-ə və γ-Al₂O₃-dək parçalanırlar. Onlar bildirir ki, alunitin parçalanmasının nəticəsində γ-Al₂O₃ iki yolla əmələ gəlir: a) susuz kristallik zəylərin parçalanması nəticəsində; b) amorf materialdan. Həmçinin G.M.Gad bildirir ki, susuzlaşmış Al₂O₃-dən əmələ gələn amorf Al₂O₃ 780⁰C-də kristallaşır və γ-Al₂O₃ modifikasiyasına keçir [14, 128 c.].

Hazırkı tədqiqatda 800⁰C-də qızdırılmış alunitləşmiş süxurun difraktoqramı şəkil 6-da və SEM analizi şəkil 7-də təqdim edilib.

Cədvəl 4.

Element	Çəki, %	Atom, %	Birləşmə, %	Formula
NaK	2.60	2.39	3.51	Na ₂ O
AlK	19.63	15.35	37.08	Al ₂ O ₃
SiK	17.84	13.40	38.17	SiO ₂
SK	4.06	2.67	10.13	SO ₃
KK	5.51	2.97	6.64	K ₂ O
TiK	0.22	0.10	0.36	TiO ₂
FeK	3.20	1.21	4.12	FeO
O	46.95	61.91		
Cəmi	100.00			



Şəkil 7. 800⁰C-dək qızdırılmış Zəylük alunitləşmiş süxurunun SEM analizlərinin nəticələri: a) süxurun element analizi; b) süxurun tərkibinə daxil olan elementlərin energetik spektrləri.

Al-K və Al-Na zəylərin qarışığı 800-900⁰C-də intensiv parçalanır [4, 208 c.; 8, 208 c.].

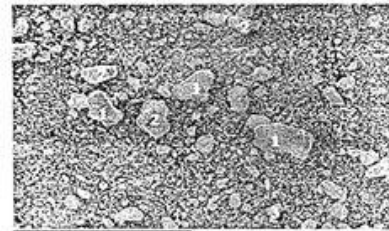
800⁰C (Şəkil 6) və 900⁰C-dək (şəkil 4(VI)) qızdırılmış süxurun

difraktoqramlarında $K_3Na(SO_4)_2$, $\gamma-Al_2O_3$ kvars və hematit aşkar edilib; Al-K və Al-Na – zəylərin qarışığı az miqdarda olduğuna görə təyin olunmayıb. Halbuki, $900^{\circ}C$ -dək qızdırılmış süxurun skanoqramında (şəkil 8ç) parçalanmamış Al-K və Al-Na – susuz zəylərinin qalıqları, həmçinin kvars və hematit aşkar edilib.

Cədvəl 5

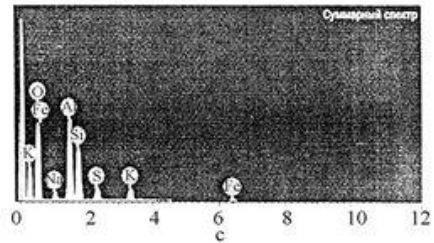
Element	Çəki, %	Atom, %	Birləşmə, %	Formula
NaK	2.89	2.64	3.89	Na_2O
AlK	20.77	16.17	39.24	Al_2O_3
SiK	17.31	12.95	37.03	SiO_2
SK	3.97	2.60	9.92	SO_3
KK	5.44	0.98	6.56	K_2O
FeK	2.61	61.73	3.36	FeO
O	47.00			
Cəmi	100.00			

a



600 Mkm

b



0

2

4

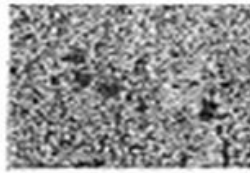
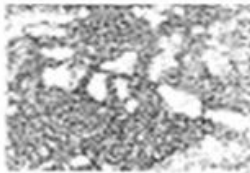
6

8

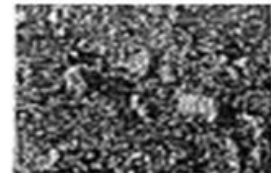
10

12

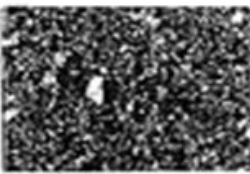
c



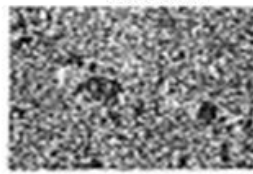
Na K α 1,2



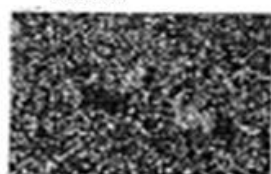
Al K α 1



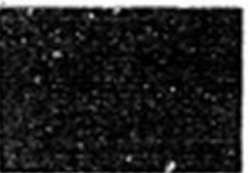
Si K α 1



S K α 1,2



KK α 1

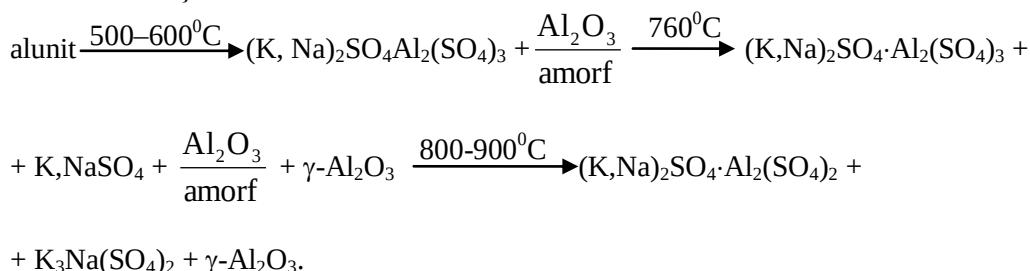


Fe K α 1

ç

Şəkil 8. $900^{\circ}C$ -dək qızdırılmış Zəylilik alunitləşmiş süxurunun SEM analizlərinin nəticələri: a) süxurun element analizi; b) süxurun elektron təsviri: $\times 170$: 1-Al-K və Al-Na-susuz zəylərin qarışığı $[(K, Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3]$; 2-kvars(SiO_2); 3 – hematit (Fe_2O_3); c) süxurun tərkibinə daxil olan elementlərin energetik spektrləri; ç) süxurun skanoqramı

Beləliklə, rentgenspektroskopik, rentgenfaza, termoqravimetrik və SEM analizlərinin nəticələrinə görə ehtimal olunmuşdur ki, tədqiq edilən alunitləşmiş süxurun tərkibinə daxil olan alunitin 500–900°C temperatur intervalında faza çevrilmələri, dissosiasiya nəzəriyyəsinə əsaslanaraq, aşağıda təqdim edilmiş sxem üzrə baş verir:



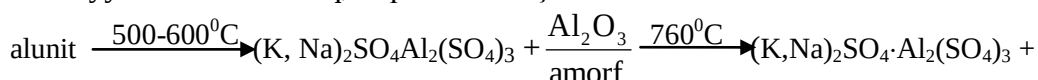
Nəticələr

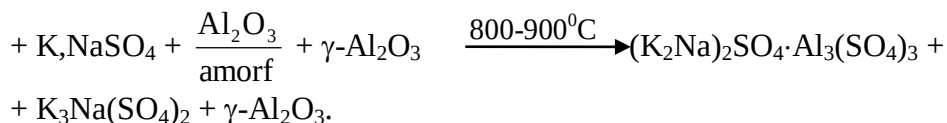
1. Rentgenspektroskopik, rentgenfaza (RFA), termoqravimetrik və SEM analiz metodlarından istifadə edərək Zəylük yatağının alunitləşmiş süxurunun və onun tərkibinə daxil olan alunitin 500-900°C temperatur intervalında termiki parçalanması nəticəsində alınmış məhsulların kimyəvi və mineraloji tərkibləri müəyyən edilmişdir. Tədqiq olunan kondision alunitləşmiş süxurda alunitin tərkibi ~49,9÷75% təşkil edir.

2. Müəyyən olunmuşdur ki, Zəylük alunitləşmiş süxurunun termiki parçalanması 500-900°C temperatur intervalında mərhələli baş verir. Süxurun ilkin parçalanması – dehidratlaşması kristallaşma suyunun 6 molekulunun ayrılmasından sonra baş verir. Nəticədə Al–K- və Al–Na susuz zəylərin qarışığı, amorf Al₂O₃ və su buxarı alınır. İkinci mərhələdə alınmış Al–K- və Al–Na susuz zəylərinin termiki parçalanması – desulfurlaşması baş verir. Nəticədə K₂NaSO₄ (aralıq məhsul), K₃Na(SO₄)₂ və γ-Al₂O₃ alınır. Süxurun tərkibinə daxil olan SO₃-ün 3/4 hissəsi kristallik qəfəsdən qaz fazasına ayrılır.

Termoqravimetrik analiz üsulundan istifadə etməklə tədqiq olunan süxurun inert (N₂) və hava axını mühitlərində termiki parçalanması nəticəsində baş vermiş alunit süxurunun dehidratlaşması və alınmış Al–K- və Al–Na susuz zəylərinin desulfurlaşmasının temperatur intervalları və kütlə itkiləri təyin edilmişdir.

3. Tədqiq edilən Zəylük alunitləşmiş süxurunun tərkibinə daxil olmuş alunitin 500–900°C temperatur intervalında baş vermiş faza çevrilmələri və süxurun termiki parçalanmasının ehtimal edilən sxemi, dissosiasiya nəzəriyyəsinə əsaslanaraq, təqdim edilmişdir.





Alunitləşmiş süxurun kompleks emalının fiziki-kimyəvi əsaslarının tədqiqi yeni enerjiyə qənaətli səmərəli üsulların işlənməsinə və mövcud üsulların təkmilləşdirilməsinə, yüksək silisiumlu alüminium xammalının, Al_2O_3 , koaqulyantlar və hal-hazırda zavod-təcrübə şəraitində sınaqdan keçirilən digər məhsulların emalına şərait yaradır.

ƏDƏBİYYAT

1. *Teymurova E.A., Ağayev A.İ., Gasimov V.Ə., Abbasova N.İ., Sadiqov N.M., Abdullayev M.İ., Talıblı İ.Ə., Səlimova S.R.* Zəylik yatağının alunitləşmiş süxurunun mikrostrukturu və maddi tərkibinin tədqiqi // *Pedagoji universitetin xəbərləri* 2022, c.70, N1, s.76-82.
2. *Аграновский А.А., Ключанов Л.А., Насыров Г.З.* Алуниты – комплексное сырье алюминиевой промышленности. М.:Металлургия, 1989, -144с
Лабутин Г.Б. Алуниты. М.:Металлургия, 1965, -99с
3. *Букетов Е.А., Малышев В.П.* Технологические процессы шахтного обжига в цветной металлургии. Алма-Ата: Изд. Наука, Каз.ССР, 1973, -324с.
4. *Запольский А.К.* Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев.: Наукова думка, 1981, -208с.
5. *Кашкай М.А.* Алуниты, их генезис и использование. М.:Недра, 1970, т. 1, -400 с.
6. *Кашкай М.А.* Алуниты, их генезис и использование. М.: Недра, 1970, т.2, -318 с.
7. *Лабутин Г.Б.* Алуниты.М.:Металлургия,1965,-99с
8. *Лайнер Ю.А.* Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами, М.:Наука, 1982, -208с.
9. *Пономарёв В.Д., Верещагин Ф.П., Иерусалимский М.И.* Исследования по термическому разложению алунита. // *Цветная металлургия*, 1963, № 2, с. 94-102
10. *Попрукайло Н.Н., Малышев В.П., Букетов Е.А., Абишев Д.К.* Теоретические основы обжига и восстановления гранулированных алунитов. // *Вести АН Каз.ССР*, 1969, № 1, с. 36-41
11. *Тагиев Э.* Технология комплексной безотходной переработки алунитовых руд. Баку. Элм, 2006, -504с.
12. *Цветков А.И., Вальяшихина Е.П.* //Материалы по термическому исследованию минералов. Труды Института Геологических Наук АН СССР, в, 157, 65, 1955.

13. *Шахтактинский Г.Б., Самедзаде К.М.* Изучение вопроса о выделении сернистых газов при проведении обжига алунита. //Азербайджанский химический журнал, 1979, № 1, с. 140-145.
14. *Шахтактинский Г.Б., Халилов А.Н., Асланов Г.А.* Получение алюминиевых солей из бедноалунитизированных пород Загликского месторождения. Баку: Элм, 1972, -128с.
15. *Furkan Küçük, Kenan Yıldız.* Non-izothermal kinetic study on the dehydration of mechanically activated alunite //Journal of Science. Sacarya University.2006, v.10, N.1,p.37-42.
16. *Küçük A., Gulaboğlu Ş.* Thermal decomposition of Şaphane alunite ore //Industrial and Engineering Chemistry Research. 2002.41(24), p.6028-6032.

Redaksiyaya daxil olub 15.12.2023