

UOT 665.61.033.55.542.943

İSTİLİK ELEKTROSTANSİYALARINDA MAZUTUN YANMASINDAN ALINAN KÜL QALIQLARINDAN VANADIUMUN ÇIXARILMASINDA TERMOOKSIDLƏŞMƏNİN ROLU

M.M.Əhmədov, A.Ə.Heydərov, B.S.Vəliyev, G.A.Qədirova

AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu
e-mail:ITPCHT@lan.ab.az

Məqalədə mazutun yanmasından alınan kül qalıqından vanadiumun məhlula tam çıxmasını təmin etmək üçün külün termooksidləşməsinin şəraiti tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, oksidləşməni 700-750°C temperaturda hava axınında apardıqda vanadiumun birləşmələri qələvidə asan həll olan birləşmələr formasına keçir.

Açar sözlər: vanadium, termooksidləşmə, mazut, zol

Son zamanlar vanadiumun istehsalı və ona olan tələbat dünyada durmadan artır. Bu vanadiumun müxtəlif istehsal sahələrində geniş istifadəsi ilə əlaqədardır. Vanadium cilalayıcı element kimi, polad istehsalında volfram, molibden və niobium kimi qiymətli metalları əvəz edir.

Vanadium təbiətdə geniş yayılmış elementdir. Onun yer qabığında miqdarı (~0.2%), əlvan metallar olan sink, mis və qurğuşundan çoxdur. Lakin vanadiumun çox səpələnmiş halda olduğu üçün, onun xüsusi filiz yataqlarına nadir hallarda rast gəlinir. Ona görə də bu elementin birləşmələrinin müxtəlif yarım-məhsullardan, xüsusilə mazutun yanma məhsulu olan küldən çıxarılması aktual hesab olunur. Yüksək kükürlü neftlərdə vanadiumun miqdarı 1T neftdə 300 qr təşkil etdiyi halda, mazutdan alınan küldə bu miqdar V_2O_5 -ə görə 10-50% təşkil edir. Bakı neftinin emalından alınmış mazutun yanma

məhsulunda bu miqdar 20-22% V_2O_5 -ə uyğun gəlir [1].

Qazanxana yanacaqlarında vanadiumun olması avadanlıqların korroziyasına, mazutun yanma məhsullarında uçucu vanadium oksidlərinin olması isə ətraf mühitin çirklənməsinə gətirib çıxarır. Vanadiumun birləşmələri yüksək zəhərliyi ilə xarakterizə olunurlar. Beləki, V_2O_5 -nin havada yol verilən qatılıq həddi $0.0001 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ qəbul edilir [2,3].

Təqdim olunan işdə məqsəd, Bakı istilik elektrostansiyasında mazutun yandırılmasından alınan küldən vanadiumun müxtəlif reagentlərlə (NaOH, H_2SO_4) məhlula çıxarılması effektivliyini artırmaq üçün yanma şəraitini tədqiq etməkdən ibarətdir. Məlumdur ki, vanadiumun yanmış küldən çıxarılmasına təsir edən ən mühüm amil onun materialda hansı birləşmə formasında olmasından daha çox asılıdır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiq olunan külün kimyəvi tərkibi belə olmuşdur (kütlə, %): V_2O_5 -25.65; Fe_2O_3 -16.00; SiO_2 -12.54; Al_2O_3 -10.50; NiO-3.37; Cr_2O_3 -2.34; Na_2O -2.5; K_2O -3.85; CaO-4.90; MgO-2.92; S ümumi -7.95.

Rentgenfaza analizi ilə müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan kül öz mineroloji tərkibinə görə müxtəlif təbii minerallar qarışıqından təşkil olunub [1]. Bu birləşmələrin əksəriyyətinin rentgenfaza analizinin nəticələri ədəbiyyatda olan etalonlarla identifikasiya olunmur. Buna

baxmayaraq küldə aşağıdakı birləşmələrin olması ehtimal olunur γ -qlinozem, susuz kalsium sulfat, gematit, qalenit, anortit, kaolinit. Vanadiumun isə küldə V_2O_5 , $V_2O_5 \cdot xH_2O$, (Fe, Ni, V) O, $(V, Cr, Fe)_2O_3$ birləşmələrə uyğun gələn intensivlikləri tutulmuşdur.

İstifadə olunan kül nümunələri 0.2-0.4 mm-ə qədər xırdalandıqdan sonra termostatla təchiz olunmuş kimyəvi stəkanlarda qızdırılmaqla qələvi və turşu məhlullarında həll olmaları öyrənilmişdir. Həllolmada

istifadə olunan reaktivlər kimyəvi təmiz və ya analiz üçün təmiz halda götürülmüşdür. Məhlulun və bərk fazanın vanadiuma görə analizi fotometrik üsulla aparılmışdır [4].

Termooksidləşmə mufel sobasında 700-750°C temperaturda hava axınında narın xırdalanmış kül nümunəsini yandırmaqla aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Kül qalığını həlledicilərdə (su, qələvi, turşu) həll etdikdə onun tərkibindəki vanadiumu məhlula tam keçirmək üçün onun ilkin materialda hansı birləşmə şəklində olmasını və emal edilən zaman yanma mərhələsində hansı faza dəyişkənliyinə uğramasının tədqiqinə ehtiyac duyulur. Küldəki vanadiumun məhlula tam çıxım dərəcəsini artırmaq üçün xam kül nümunələri suda, qələvi və turşu məhlullarında həll

edilmişdir. İlkin axtarış təcrübələrinin nəticələri göstərdi ki, xam külün su, qələvi və turşu məhlulları ilə işlənməsi zamanı vanadiumun müəyyən bir hissəsi maye fazaya keçir (cədvəl). Bu da onu göstərir ki, vanadium küldə ehtimal ki, +3, +4, +5 oksidləşmə dərəcəli birləşmələr şəklindədir. Turşu mühitdə V^{+4} , qələvi mühitdə V^{+5} oksidləşmə dərəcəli birləşmələri çox davamlı sayılır.

Vanadiumun xam küldən məhlula keçmə nəticələri* (nümunə çəkisi-10q)

Təcrübələrin nəticələri	B:M	T, saat	Həll olmadan sonra qalığın kütləsi, q	Məhlula keçən vanadiumun faizi	Çəki itkisi
1	1:10	1	9.72	1.02	-
2	1:10	1.5	9.50	2.24	19.7%; 18.3qr
3	1:10	1	-	43.60	23.7%; 2.4qr
4	1:20	1	-	28.9	47.3%; 5.27qr
5	1:5	1	7.16	97.8	2.2%; 1.08qr
6	1:5	1	-	92.46	-

*1,2 təcrübələrdə kül suda həll edilmişdir. 1-soyuq su, 2-isti su.

3. təcrübədə kül $50q \cdot l^{-1}$ NaOH məhlulunda 90°C-də həll edilmişdir.

4. təcrübədə kül $100q \cdot l^{-1}$ H_2SO_4 məhlulunda 90°C-də həll edilmişdir.

5. təcrübədə kül 700°C termooksidləşmədən sonra $100q \cdot l^{-1}$ NaOH məhlulunda 90°C-də həll edilmişdir.

6. təcrübədə kül 700°C termooksidləşmədən sonra $100q \cdot l^{-1}$ H_2SO_4 məhlulunda 90°C-də həll edilmişdir.

Külün su ilə işlənməsinin (cədvəl, təcrübə 1 və 2) nəticələri göstərdi ki, məhlula vanadiumun çıxım dərəcəsi çox aşağıdır (1.02-2.24%). Bu isə onu göstərir ki, xam kül nümunəsində vanadium suda çətin həll olan birləşmələr formasındadır. Süzülmədən sonra qurudulmuş qalığın rentgenfaza analizində Fe_2O_3 (əsas faza), Fe_3O_4 , $FeOHSO_4$, (Na, K, Ca) $Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, vanadiumun (+3) və nikelin (+2) dəmirli şpinel birləşmələrinə rast gəlinir. Kül qalığını su ilə emal etdikdə (B:M=1:10, $t=90^\circ C$, $\tau=1.5$ saat) 10 qram qalıqdan 8.03qr quru qalıq qalmış olur. Bu zaman su fazasında dəmir sulfatlarının hidroliz nəticəsində kütləsi 2.8-ə qədər azalır, yəni həll

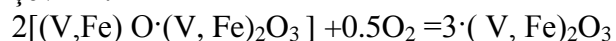
olma sanki su ilə yox, duru sulfat turşusunda aparılıb. Təcrübə vaxtının 12 saat müddətə uzanması məhlula vanadiumun çıxımının bir qədər artırmış olur (~62%). Məhlula vanadiumla (+4,+5) yanaşı, maye fazaya dəmirin sulfatları da keçmiş olur ki, bu da nümunə çəkisinin azalması ilə müşahidə olunur. Bərk və maye fazalar nisbətinin artırılması (1:20) vanadiumun məhlula çıxımını azaldır. Bu onunla əlaqədardır ki, suyun miqdarının artması, məhlulun turşuluğunu azaldır, o da öz növbəsində vanadiumlu birləşmələrin həll olmasını azaldır. Bu fikrin təsdiqlənməsi 4-cü təcrübə ilə sübut olunur, belə ki, külün 100q/l qatılıqlı

H_2SO_4 məhlulu ilə işlədikdə vanadiumun (+4,+5) məhlula çıxımı 28.9% təşkil edir. Külün termooksidləşməsinə həyata keçirməklə daha tam vanadiumun məhlula çıxımı təmin etmək olar.

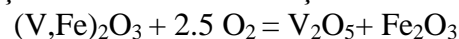
Külün emalı eləcə də hərtərəfli qələvi məhlulu ilə işlənməklə öyrənilmişdir. Qələvi ilə işlənmənin üstünlüyü maya fazaya dəmirin birləşmələrinin (Fe^{+2} , Fe^{+3}) keçə bilməməsidir. Turşu ilə həll olmadan fərqli olaraq, külün qələvi məhlulu ilə işlənməsi zamanı vanadiumun məhlula çıxımı 43.6% təşkil edir. Həllolma temperaturunu və B:M nisbətini dəyişməklə vanadiumun məhlula çıxımı artırmaq olar, lakin tam çıxıma nail olunmur. Qələvi ilə emal zamanı alınmış horranı süzdükdə küldəki dəmir, nikel, maqnezium və kalsium birləşmələri qalıqda qalır, məhlula isə ancaq suda həll olan vanadatlar keçir. Müşahidə edilmişdir ki, qələvinin aşağı qatılığından istifadə etdikdə metalların bəziləri məhlula keçir, sonradan isə məhlulda çökürlər. Qatı NaOH məhlulundan istifadə etdikdə isə hidroksidli birləşmələr qalıqda qalmış olur.

Həllolma zamanı vanadiumun məhlula maksimum çıxımını əldə etmək üçün xam kül yanığı oksidləşdirici yanmaya məruz

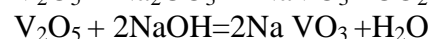
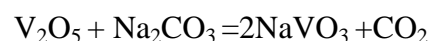
etdirməklə tədqiqat işləri davam etdirilmişdir. Oksidləşdirici yanma zamanı külün tərkibində olan vanadiumun (+3) və nikelin(+2) dəmirli şpinel birləşmələri vanadiumlu qematitlərə çevrilir.



Alınmış vanadiumlu gematit yenidən oksidləşib vanadium 5-oksidiə çevrilir.

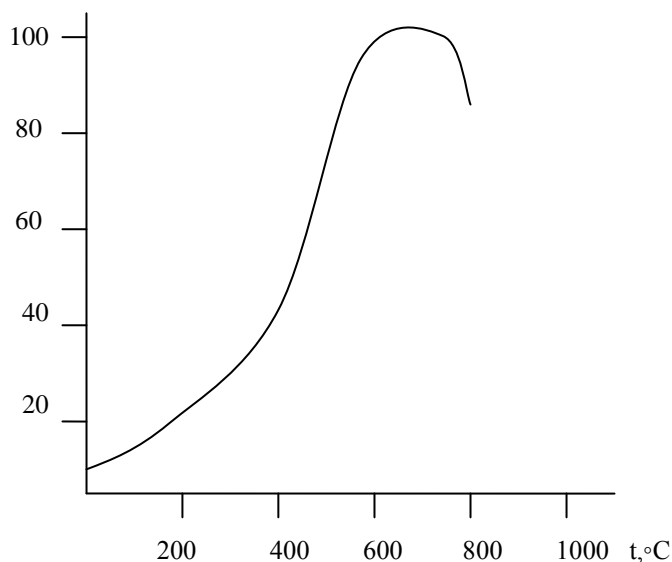


Əgər ilkin xammal külünə qələvili əlavələr (Na_2CO_3) edilərsə və ya oksidləşmiş külü qələvi məhlulu ilə həll edilərsə, vanadium 5-oksidi müvafiq vanadatlara çevirmək olar:



Bu məqsədlə külün müxtəlif temperaturalarda oksidləşməsi tədqiq edilmişdir. Vanadiumun şpinel və digər çətin həll olan formadan oksidləşmiş formaya (V^{+5}) keçmə dərəcəsini ilkin xammalın və müxtəlif temperaturalarda oksidləşmiş külün NaOH qələvisində aşağıdakı seçilmiş şəraitdə həll etməklə təyin edilmişdir: ω (NaOH)=10%, $t=85-90^\circ C$, $\tau=1$ saat, B:M=1:10

ω , %



Yanma temperaturunun mazut külündən vanadiumun qələvi ilə işlədikdə məhlula çıxımına təsiri.

Şəkildə vanadiumun temperaturdan asılı olaraq yanıqdan həll olmasının nəticələri göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, vanadiumun məhlula çıxımı temperatur artdıqca artır

və vanadiumun məhlula maksimum çıxımı (~96-98%) külün hava axınında 700-800°də termooksidləşməsində nail olunur. Temperatur 800°C-yə qalxması vanadiumun çıxım faizini

aşağı salır, bu isə yanmış materialın bərk şüşəvari kütləyə çevrilməsi ilə izah oluna bilər.

Yanma zamanı baş vermiş faza çevrilmələrini aydınlaşdırmaq üçün ilkin kül nümunəsi və müxtəlif temperaturlarda alınmış oksidləşmiş kül nümunələri rentgenfaza analizinə uğradılmışdır. Analizin nəticələri göstərdi ki, ilkin küldə vanadiumun $V_2O_5 \cdot xH_2O$ -ya ($d/n= 7.499; 5.6802; 3.888; 3.375$) və V_2O_5 -ə xas olan intensivliklər ($d/n= 4.099; 3.3750; 2866$) müşahidə olunur. $700^\circ C$ -də oksidləşmiş yanmış materialında vanadium oksidə xas olan intensivliklər itir. Əsas fazası vanadiuma görə mürəkkəb tərkibli birləşmələr əmələ gəlir ki, ədəbiyyatda olan etalonlara

identifikasiya olunmur. Əmələ gəlmiş vanadatlı birləşmələr isə su, qələvi və ya turş məhlullarda asan həll olan birləşmə formasındadır. ($Mg_{1,5}VO_4; Ni(VO_4)_2 FeVO_4$). Qələvidə həll olmadan sonra götürülən bərk qalıqda, vanadatlara xas olan intensivliklərə rast gəlinmir. Əksinə kalsiumlu birləşmələrə $CaSO_4, Ca(Al_2Si_2O_8)$ və dəmirin oksid və hidroksid birləşmələrinə xas olan intensivliklər müşahidə olunur.

Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, vanadiumu kül qalığından məhlula tam keçirmək üçün onu $700-750^\circ C$ -də hava axınında oksidləşdirərək qələvi məhlulu ilə işləmək lazımdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Кадырова Г.А., Велиев Б.С., Ахмедов М.М. и др. // Химическое проблемы. 2009. №4. С.668-671.
2. Майоров В.Г., Николаев А.И., Кузнецов В.Я. и др. // Цветные металлы. 2007. №12. С.64-66.
3. Черноусов П.И., Иванов А.В., Петелин А.Л. и др. // Изв. вузов. Чер. Metallургия. 2000. №11. С.67-68.
4. Бусев А.И., Танцова В.Г., Иванов. В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов, 2-е изд. Перераб. и доп. М.:Химия. 1978. 432с.

РОЛЬ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ЗОЛЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ СЖИГАНИИ МАЗУТА НА ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ

М.М. Ахмедов, А.А.Гейдаров, Б.С.Велиев, Г.А.Кадырова

В статье приведены результаты исследований термоокисления полученного при сжигании мазута зольного остатка в процессе извлечения ванадия. Установлено, что при окислении зольного остатка при $700-750^\circ C$ в струе воздуха соединения ванадия переходят в легкорастворимые в щелочах формы.

ROLE OF THERMAL OXIDATION IN THE EXTRACTION PROCESS OF VANADIUM FROM ASH OBTAINED WHILE OIL BURNING ON THERMAL POWER PLANTS

M.M.Akhmedov, A.A.Heydarov, B.S.Veliev, G.A.Kadirova

The article provides results of the research of thermal oxidation obtained from burning of ash residue in the extraction process of vanadium. It revealed that while oxidating ash residue at $700-750^\circ C$ in the air stream vanadium compounds grow into easily soluble in alkali.