УДК: 66.094.3:628.5:620.193

«ОТРАБОТАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРВОЙ СТУПЕНИ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ И ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ»

Дадаходжаев А.Т.

Ташкентский государственный технический университет имени И.А.Каримова, г Ташкент, Узбекистан.

Кадыров С.У.

Ферганский государственный технический университет, Фергана, Узбекистан

Бобомуродова М.С.

Университет Геологических Наук, г Ташкент, Узбекистан.

Аннотация: Отработанные катализаторы производство аммиака представляют собой важную категорию техногенных отходов, обладающих высоким потенциалом экологической опасности ввиду содержания широкого спектра токсикантов — тяжёлых металлов, оксидов редкоземельных элементов, сульфидов и органических остатков. В условиях глобальной интенсификации аммиачного производства и износа катализаторных систем (на основе железа, кобальта, молибдена и др.) проблема безопасного обращения с данными отходами приобретает особую актуальность.

Настоящая статья посвящена всестороннему анализу процессов деградации катализаторов в синтезе аммиака, механизмов миграции и трансформации их компонентов в биосфере, биоаккумуляции и токсикокинетике загрязняющих агентов. Рассматриваются современные и перспективные технологии регенерации, утилизации и вторичной переработки отработанных катализаторов с целью минимизации экологических рисков и рационального использования вторичных ресурсов в рамках концепции циркулярной экономики. Особое внимание уделено вопросам совершенствования нормативно-правового регулирования и разработке инновационных, низкоотходных технологических решений в сфере промышленной экологии..

Ключевые слова: отработанные катализаторы, переработка, тяжёлые металлы, утилизация, токсичность, экология, биоличинг, регенерация, зелёная химия.

Annotatsiya: chiqindi katalizatorlar ammiak ishlab chiqarish turli xil toksikantlar — og'ir metallar, noyob tuproq elementlari oksidlari, sulfidlar va organik qoldiqlar tufayli yuqori ekologik xavf potentsialiga ega bo'lgan texnogen chiqindilarning

ISSN 3030-3907

muhim toifasidir. Ammiak ishlab chiqarishning global intensivlashuvi va katalizator tizimlarining aşınması (temir, kobalt, molibden va boshqalar asosida) sharoitida ushbu chiqindilar bilan xavfsiz ishlash muammosi alohida ahamiyatga ega. Ushbu maqola ammiak sintezidagi katalizatorlarning degradatsiyasi jarayonlarini, biosferadagi ularning tarkibiy qismlarining migratsiya va transformatsiya mexanizmlarini, ifloslantiruvchi moddalarning bioakkumulyatsiyasi va toksikokinetikasini har tomonlama tahlil qilishga bag'ishlangan. Ekologik xavflarni minimallashtirish va aylanma iqtisodiyot kontseptsiyasi doirasida ikkilamchi resurslardan oqilona foydalanish maqsadida chiqindi katalizatorlarni qayta tiklash, utilizatsiya qilish va qayta ishlashning zamonaviy va istiqbolli texnologiyalari ko'rib chiqilmoqda. Sanoat ekologiyasi sohasida normativ-huquqiy tartibga solishni takomillashtirish va innovatsion, kam chiqindili texnologik yechimlarni ishlab chiqish masalalariga alohida e'tibor qaratildi..

Kalit so‘zlar: chiqindi katalizatorlar, qayta ishlash, og'ir metallar, utilizatsiya, toksiklik, ekologiya, bioliching, regeneratsiya, yashil kimyo.

Annotation: waste catalysts ammonia production is an important category of man — made waste with high environmental risk potential due to various toxicants-heavy metals, rare earth element oxides, sulfides and organic residues. Of particular importance is the problem of safe handling of these waste in conditions of global intensification of ammonia production and wear of catalyst systems (based on iron, cobalt, molybdenum, etc.). This article is devoted to the comprehensive analysis of the processes of degradation of catalysts in ammonia synthesis, migration and transformation mechanisms of their components in the biosphere, bioaccumulation and toxicokinetics of pollutants. In order to minimize environmental risks and rationally use secondary resources within the framework of the concept of a circular economy, modern and promising technologies for the recovery, disposal and processing of waste catalysts are being considered. In the field of industrial ecology, special attention was paid to the issues of improving regulatory regulation and developing innovative, low-waste technological solutions..

Keywords: waste catalysts, recycling, heavy metals, disposal, toxicity, ecology, bioliching, regeneration, green chemistry.

Введение

Синтез аммиака посредством процесса Габера-Боша является одним из фундаментальных процессов современной химической промышленности, обеспечивающим производство стратегически важного соединения для аграрного сектора, фармацевтики, взрывчатых веществ и многих других отраслей. Центральным звеном данного процесса являются катализаторы на

ISSN 3030-3907

основе железа с добавками промоторов (алюминий, калий, кальций, магний и др.), которые обеспечивают высокую селективность и производительность при синтезе аммиака из водорода и азота.

Однако в ходе эксплуатации катализаторы подвержены постепенной деградации вследствие ряда деструктивных процессов: агломерация активных частиц, коксование поверхности, сульфидное отравление, накопление механических и химических примесей, изменяющих текстуру и фазовый состав материала. В результате эффективность катализаторов падает, и они переводятся в категорию отработанных, превращаясь в опасные техногенные отходы.

По данным международных мониторинговых организаций, ежегодно в мире образуется более 200 000 тонн отработанных катализаторов различных технологических систем, в том числе порядка 15–20% приходится на аммиачное производство. Учитывая, что срок службы катализаторов синтеза аммиака в промышленных условиях варьируется от 3 до 10 лет, актуальность проблемы утилизации и переработки отработанных катализаторов возрастает по мере интенсификации мирового производства азотных соединений. [1,2,3] Особую экологическую тревогу вызывает тот факт, что состав отработанных катализаторов включает в себя не только остаточные активные компоненты, но и целый спектр токсичных соединений, обладающих высокой степенью персистентности, биокумуляции и потенциальной мутагенности. Они могут поступать в окружающую среду при несанкционированном захоронении, утечках или аварийных выбросах, нарушая устойчивость экосистем, влиять на здоровье человека, биоразнообразие и качество почвенно-водных ресурсов.

Состав и токсикологическая характеристика отработанных катализаторов синтеза аммиака.

Катализаторы синтеза аммиака, подвергшиеся износу, характеризуются сложным поликомпонентным составом, который включает:

1) Металлические компоненты: остаточное железо, кобальт, молибден, никель, медь, ванадий, редкоземельные элементы.
2) Минеральные носители: γ-оксид алюминия, цеолиты, оксиды кремния, магния, титана.
3) Токсичные примеси и контаминанты: сульфиды, нитриды, карбиды, углеводородные остатки, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), фенольные соединения, оксиды азота, кокс.

Токсикологическое действие данных компонентов проявляется через следующие механизмы:

ISSN 3030-3907

1)Генотоксичность и канцерогенность (никель, ванадий, кобальт, молибден): повреждение ДНК-клеток, индукция мутаций, развитие опухолевых процессов.

2) Биоаккумуляция и системная токсичность: накапливаются в почвах, водоёмах, пищевых цепях, вызывают хронические заболевания печени, почек, иммунной и эндокринной систем.

3) Нанотоксикология (платина, палладий): в нанофазе металлы обладают повышенной реакционной способностью, индуцируя оксидативный стресс и воспалительные процессы.

4) Высокотоксичные органические остатки: при разложении или сжигании высвобождают диоксины, фураны, бензопирен — мощнейшие канцерогены и нейротоксиканты. [4,5,]

Экологические последствия неправильной утилизации отработанных катализаторов.

1. Почвенные экосистемы. Поступление тяжёлых металлов приводит к долговременному загрязнению и угнетению почвенной биоты — микроорганизмов, червей, насекомых — что дестабилизирует круговорот веществ и плодородие.

2. Гидросфера. Попадание растворимых и коллоидных форм тяжёлых металлов в грунтовые и поверхностные воды изменяет биохимический баланс водных сообществ, нарушая гомеостаз водных организмов, вызывая гибель планктона, рыб и биоценотические сдвиги.

3. Атмосфера. При несанкционированном сжигании катализаторов высвобождаются аэрозоли металлов, летучие органические соединения и канцерогенные газы, повышающие риск бронхолёгочных и онкологических заболеваний среди населения.

4. Биологическая. Мелкодисперсная пыль катализаторов может проникать в респираторную систему, вызывая пневмофиброз, хроническую обструктивную болезнь лёгких (ХОБЛ), аллергические реакции, воздействовать на обмен кальция и нарушать гормональный баланс. [6]

Методы переработки и утилизации отработанных катализаторов производство аммиака.

Рациональная переработка отработанных катализаторов синтеза аммиака приобретает ключевое значение в контексте устойчивого управления техногенными отходами и извлечения вторичных ресурсов. Особое внимание уделяется глубокой переработке железосодержащих катализаторов, которые после деградации представляют собой источник ценных неорганических соединений.

ISSN 3030-3907

1. Хлоридно-гидрометаллургическая переработка с получением железа (III) хлорида ($FeCl_3$). В рамках разработанной технологии переработки железных катализаторов осуществляется их предварительная активация и растворение в соляной кислоте с последующим окислением, в результате чего образуется высокочистый раствор железа (III) хлорида. $FeCl_3$ представляет собой ценное сырьё для последующего производства высококачественных пигментов, коагулянтов для очистки сточных вод, а также реагентов для органического синтеза и полимеризации.

2. Производство пигментных материалов. Полученный хлорид железа после соответствующей обработки применяется в синтезе антикоррозионных пигментов, обладающих высокой стабильностью к ультрафиолетовому излучению и агрессивным средам. Такие пигменты применяются в защитных лакокрасочных покрытиях для строительных конструкций, судостроения и трубопроводного транспорта.

3. Синтез коррозионно-стойких комплексных ингибиторов на основе хлоридов цинка и монофосфатов. Параллельно с извлечением железа, в процессе комплексной переработки осуществляется получение растворов хлорида цинка ($ZnCl_2$), который далее комбинируется с фосфатными соединениями для синтеза цинк-монофосфатных ингибиторов коррозии. Данные составы эффективно применяются в антикоррозионной защите стальных конструкций, обеспечивая длительную пассивацию металлических поверхностей в агрессивных промышленных условиях.[7]

4. Пирометаллургическая утилизация остаточных компонентов. Остаточные шламы, образующиеся после химического извлечения, проходят термическую обработку с целью дополнительного извлечения металлов, стабилизации шлаков и минимизации токсичного остатка для последующего экологически безопасного захоронения.

5. Регенерация катализаторного материала для повторного промышленного применения. Отдельным направлением в области комплексной переработки железосодержащих катализаторов является технология селективного извлечения и очистки активной фазы с последующим синтезом среднетемпературных катализаторов (300–400 °C), применяемых в процессах паровой конверсии оксида углерода и других промышленных реакциях. Полученные катализаторы характеризуются высокой механической прочностью, устойчивостью к агрессивным средам и продлённым сроком активного действия. Реализация данной стратегии позволяет не только минимизировать потребность в природных сырьевых источниках, но и существенно сократить объёмы опасных промышленных отходов, формируя

ISSN 3030-3907

замкнутый технологический цикл с высоким уровнем экологической и ресурсной эффективности.

Совершенствование технологий утилизации отработанных катализаторов синтеза аммиака включает разработку инновационных технологических решений, направленных на максимальное вовлечение отходов в хозяйственный оборот и снижение экологических рисков:

1. Интегрированные многокомпонентные перерабатывающие комплексы. Разработанная технология переработки железных катализаторов с параллельным получением $FeCl_3$, $ZnCl_2$, ингибиторов коррозии и восстановленных катализаторных материалов позволяет создать практически безотходный перерабатывающий цикл с высоким экономическим потенциалом.
2. Комбинированные биогидрометаллургические технологии. В дополнение к кислотному выщелачиванию применяются биокаталитические методы с использованием ацидофильных бактерий, повышающих выход целевых продуктов при низких затратах энергии и минимальном воздействии на окружающую среду.
3. Индустриальное внедрение пигментов и антикоррозионных покрытий собственного производства. Разработанные материалы успешно внедряются в качестве активных компонентов для высокоэффективных лакокрасочных систем, способствующих повышению эксплуатационного ресурса промышленных и строительных объектов.
4. Перспективы в рамках циркулярной экономики. Создание замкнутых производственно-экологических систем, в которых катализаторная переработка не только минимизирует объёмы опасных отходов, но и формирует устойчивую цепочку добавленной стоимости с вовлечением широкого спектра вторичных продуктов в промышленный оборот.

Результаты и обсуждение

Отработанные катализаторы синтеза аммиака, в частности железосодержащие системы на основе Fe_3O_4, Fe_2O_3, Al_2O_3 и K_2O, применяемые в промышленных масштабах, представляют собой техногенные отходы I класса опасности. Эти материалы, по окончании срока службы, содержат остаточные количества активных металлов (Fe, Ni, Mo, Co, Zn, Cu), продуктов коксования, сернистых соединений и оксидов, что делает их потенциально опасными для окружающей среды и здоровья человека.

В условиях Республики Узбекистан, характеризующейся высокими температурами, малым количеством осадков и активной ирригацией, миграция тяжёлых металлов из неутилизированных катализаторов может

ISSN 3030-3907

быть ускоренной. Полевые и лабораторные исследования, проведённые в Чирчикском, Ферганском и Навоийском индустриальных узлах, подтвердили превышение ПДК следующих компонентов:

- Никель (Ni^{2+}): до 8,5 мг/кг в почве (ПДК: 4,0 мг/кг);
- Железа (Fe^{3+}): до 110 мг/кг (ПДК: 40 мг/кг);
- Кобальт (Co^{3+}): в водных пробах — до 0,021 мг/л (ПДК: 0,01 мг/л);
- Молибден (Mo^{6+}): до 0,035 мг/л (ПДК: 0,01 мг/л).

Такие концентрации обусловливают острую и хроническую токсичность для биоты: ингибируются функции почвенных бактерий (Azotobacter spp., Bacillus spp.), нарушается трофическая цепочка водных организмов и происходит биоаккумуляция в сельскохозяйственной продукции. В частности, в Зарафшанской зоне содержание никеля в клубнях картофеля достигало 2,1 мг/кг при допустимом уровне 0,7 мг/кг. Токсикологическое воздействие на человека. Металлы, такие как Ni^{2+}, Co^{2+} и Fe^{3+}, проявляют канцерогенную, мутагенную и аллергенную активность. Они нарушают работу ферментных комплексов, таких как цитохром-оксидазы и супероксиддисмутазы, индуцируя окислительный стресс, воспалительные процессы и иммунодефицитные состояния. Хроническая экспозиция особенно опасна для детей и беременных женщин.

С точки зрения циркулярной экономики, отработанные катализаторы не только отходы, но и вторичные техногенные ресурсы, способные обеспечивать стабильное сырьё для получения новых функциональных материалов.

Проведённые исследования и пилотные испытания показали высокую эффективность извлечения Fe^{3+} из отработанных катализаторов с последующим получением раствора железа (III) хлорида — $FeCl_3$, который широко используется:

- В качестве коагулянта в системах водоподготовки;
- Для синтеза антикоррозионных пигментов;
- В производстве лакокрасочных покрытий с ингибирующими свойствами.[8,9]

Одновременно извлекается хлорид цинка ($ZnCl_2$), который может быть использован для синтеза цинк-монофосфатных антикоррозионных систем ($Zn(H_2PO_4)_2$), демонстрирующих высокую эффективность в защите сталей и алюминиевых сплавов от коррозии в агрессивных средах.

Экономическая и экологическая эффективность переработки отработанных катализаторов.Внедрение интегрированных технологий переработки отработанных катализаторов синтеза аммиака обеспечивает

ISSN 3030-3907

многокомпонентный синергетический эффект, объединяющий экономические, экологические и научно-технологические преимущества:

Экономическая эффективность.

1) Снижение зависимости от импорта антикоррозионных реагентов и функциональных материалов;
2) Формирование внутренней добавленной стоимости за счёт локального использования техногенных ресурсов;
3) Развитие химико-технологического сектора с созданием высококвалифицированных рабочих мест и стимулированием инновационной промышленной инфраструктуры.

Экологическая устойчивость:

1) Сокращение объёмов захоронения опасных отходов до 80–90% посредством извлечения ценных компонентов;
2) Предотвращение выщелачивания токсичных металлов в подземные и поверхностные водные системы;
3) Снижение эмиссии тяжёлых металлов в атмосферу за счёт отказа от неконтролируемого термического обезвреживания и несанкционированного сжигания.

Научно-методическое и международно-правовое соответствие:

1) Соответствие процессу утилизации стратегическим целям устойчивого развития ООН (ЦУР 12 — ответственное потребление и производство, ЦУР 13 — борьба с изменением климата);
2) Поддержание обязательств в рамках международных соглашений, включая Базельскую конвенцию о контроле трансграничной перевозки опасных отходов и Парижское соглашение по вопросам климата;
3) Содействие развитию передовых технологий вторичной переработки и регенерации техногенных отходов.

Нормативно-правовой и институциональный аспект:

1) Строгое соблюдение экологических и санитарно-гигиенических норм при переработке;
2) Обеспечение эффективного контроля качества технологических процессов со стороны государственных регулирующих и надзорных органов.

Таким образом, только комплексный и научно обоснованный подход к переработке отработанных катализаторов позволяет минимизировать их негативное воздействие на окружающую среду, одновременно превращая их в стабильный источник стратегического вторичного сырья.

Заключение

ISSN 3030-3907

Анализ научных, технологических и экологических аспектов обращения с отработанными катализаторами синтеза аммиака демонстрирует, что данные техногенные отходы одновременно являются источником серьёзной экологической опасности и ценным вторичным ресурсом. Присутствие в их составе стратегически важных металлов (Fe, Ni, Mo, Co, Zn) требует применения интегрированных подходов, основанных на принципах циркулярной экономики и "зелёной химии".

В условиях Республики Узбекистан, где активно развиваются химическая и агропромышленная отрасли, неправильное обращение с такими отходами приводит к загрязнению почв, водных объектов и биоценозов тяжёлыми металлами, что влечёт за собой риск нарушения экологического баланса и увеличения заболеваемости населения. Эмпирические данные подтверждают актуальность проблемы и необходимость внедрения систематизированного мониторинга.

Разработка и реализация эффективных методов переработки, в том числе кислотно-гидрометаллургических и хлоридных технологий, обеспечивают извлечение ценных компонентов в виде хлорида железа ($FeCl_3$), хлорида цинка ($ZnCl_2$) и иных соединений, пригодных для производства антикоррозионных пигментов и функциональных материалов. Применение таких подходов позволяет не только снижать техногенную нагрузку, но и формировать новые направления импортозамещающей и экспортноориентированной химической продукции.

Таким образом, переработка отработанных катализаторов синтеза аммиака представляет собой стратегически важное направление устойчивого промышленного развития, объединяющее экологическую безопасность, научную инновационность и экономическую целесообразность. Будущее лежит в интеграции замкнутых циклов использования материалов с высоким уровнем регенерации и минимизацией образования опасных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Li Y., Wang H. Recovery of valuable metals from spent hydrotreating catalysts: A review // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 405. – P. 124200. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124200.

2. Chmielarz L., Rutkowska M., Kaczmarek A., et al. Environmental impact and recycling technologies for spent catalysts // *Catalysis Today*. – 2022. – Vol. 383. – P. 45–57. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.014.

3. Basu M., Bhattacharya S. Bioleaching as a sustainable technology for metal recovery from spent catalysts // *Environmental Technology & Innovation*. – 2020. – Vol. 17. – P. 100577. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100577.

ISSN 3030-3907

4. Rahman M.A., Kim K.-H., Brown R.J.C., et al. Green recovery of metals from spent catalysts: current trends and future prospects // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol. 112. – P. 302–320. DOI: 10.1016/j.rser.2019.05.061.
5. Rastegar S.O., Mousavi S.M. Microbial leaching of cobalt and nickel from spent ammonia synthesis catalysts // *Bioresource Technology Reports*. – 2023. – Vol. 21. – P. 101171. DOI: 10.1016/j.biteb.2023.101171.
6. United Nations Environment Programme (UNEP). Guidelines for environmentally sound management of used catalysts. – Nairobi: UNEP, 2013. – 67 p. URL: https://www.unep.org (дата обращения: 24.06.2025).
7. Dadaxodjayev A.T., Kadirov S.U. Studying the technology for obtaining zinc chloride from spent supporter waste in ammonia production // *Chemical Technology. Control and Management*. – 2025. – № 2 (122). – P. 5–9.
8. Дадаходжаев А.Т., Мураткулов О.К., Якибова Д.Х., Собитов О.С., Бобомуродова М.С., Кодиров С.У. Локализация производства газохимических катализаторов в Узбекистане и комплексная переработка отработанных // *Республиканская научно-техническая конференция "Перспективы развития композиционных материалов"*. – Ташкент, 19–20 сентября 2024 г.
9. Кодиров С.У., Дадаходжаев А.Т., Дехканов З.К. О возможности рекуперации отработанных железохромовых катализаторов // *Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности: материалы конференции*. – Ташкент, 16–17 апреля 2024 г.

ISSN 3030-3907