УДК 66.669.2.(544.478,665)

ORCID ID 0000-0001-5368-3069

ISHLATILIB BO‘LINGAN GIAP-8 KATALIZATORIDAN NIKEL TUZLARINI AJRATIB OLISH

Dadaxodjayev Abdulla Tursunovich
к.f.d.,TDTU Ekologiya va atrof-muhit muhofazasi kafedrasi professori.
dadaxojayevabdulla@gmail.com.
Bobomurodova Munojat Sultonmurodovna
k.f.f.d., PhD, GFU, Aniq va tabiiy fanlar kafedrasi dotsenti
kimyogar512009@mail.ru
Muxammadjanov Maratjon
к.f.n, TDTU Ekologiya va atrof-muhit muhofazasi kafedrasi dotsenti,
muhamedjanovmarat1@gmail.com
Sobitov Obid Sadritdinovich
TDTU tayanch doktoranti,
kitobmuhammad@gmail.com.

Annotatsiya. Maqola sanoatda ishlatib bo‘lingan katalizatorlardan nikelni 90 % dan yuqori tozalikdagi nikelni ajratib olishning optimal sharoitlarini tanlash uchun haroratning, katalizatorning maydalanganlik darajasi, qattiq va suyuqlik nisbati, turli kislotalar ta’siri va katalizatorlarning kuydirish vaqtining ta’siri, aralashtirish tezligi, yuvish harorati va yuvish tezligi, kislotalarning konsentratsiyasiga ta’siri o‘rganilgan va ajratib olingan nikel oksidini kesiklingiga bag‘ishlangan. Eritmalarni alyuminiy va xrom ionlaridan tozalash maqsadida nikel karbonatini natriy karbonati bilan cho‘ktirildi. Natriy karbonatining 170 – 180 g/l eritmasi nikelning 70 ºC li nitrat va sulfat eritmalariga oz – oz miqdorda aralashtirib turilgan holatda, pH 6,5 – 7 bo‘lguncha qo‘shildi. Bunda cho‘kmada nikel karbonati tuzi hosil bo‘ldi va filtrda ajratib olinib, distillangan suvda yuvilib 120 – 130 ºC da quritildi. Tajribalar natijalariga binoan nikel karbonatining suvli aralashmasida Al va Cr qoldiqlarini ko‘rsatuvchi loyqa hosil bo‘lmadi. Nikel karbonatini 300 – 350 ºC da toblab, nikel oksidi olindi.

Kalit so‘zlar: nikel, ishlatilgan katalizator. Reniy, palladiy, TO-2, GIAP-8, Reformax – 210, Reformax – 330, R – 67.

Аннотация. В статье рассмотрено влияние температуры, крупности катализатора, соотношения твердой и жидкой фаз, влияние различных кислот, а также влияние времени прокаливания катализатора, скорости

ISSN 3030-3907

перемешивания, температуры промывки, а также изучено влияние скорости промывки, концентрации кислот. и посвящен переработке извлеченного оксида никеля. Для очистки растворов от ионов алюминия и хрома карбонат никеля осаждали карбонатом натрия. К растворам нитрата и сульфата никеля при 70 ºС при небольшом перемешивании добавляли раствор карбоната натрия концентрацией 170-180 г/л до достижения pH 6,5-7. При этом в осадке образовывалась карбонатная соль никеля, которую отделяли на фильтре, промывали дистиллированной водой и сушили при 120-130 ºС. По результатам экспериментов в водной смеси карбоната никеля не образовалось помутнения, что свидетельствует об остатках Al и Cr. При нагревании карбоната никеля при 300-350 ºС был получен оксид никеля.

Ключевые слова: никель, используемый катализатор, Рений, палладий, платина, ТО-2, ГИАП-8, Реформакс-210, Реформакс-330, Р-67.

Abstract. The article examines the effects of temperature, catalyst fineness, solid-to-liquid ratio, the effect of different acids, and the influence of catalyst calcination time, mixing speed, washing temperature, and The influence of washing rate, concentration of acids was studied and dedicated to the recycling of extracted nickel oxide. In order to clean the solutions from aluminum and chromium ions, nickel carbonate was precipitated with sodium carbonate. A 170-180 g/l solution of sodium carbonate was added to nickel nitrate and sulfate solutions at 70 ºC with little mixing until the pH was 6.5-7. In this case, nickel carbonate salt was formed in the precipitate and was separated on a filter, washed in distilled water and dried at 120-130 ºC. According to the results of the experiments, no turbidity was formed in the aqueous mixture of nickel carbonate, indicating the remains of Al and Cr. By heating nickel carbonate at 300-350 ºC, nickel oxide was obtained.

Key words: nickel, used catalyst, Rhenium, palladium, TO-2, GIAP-8, Reformax - 210, Reformax - 330, R – 67.

Kirish

GIAP-8 gazsimon uglevodorodlarni konversiyalash uchun nikel katalizatori texnik vodorod va turli texnologik gazlarni olish uchun normal bosim va 4 MPa bosimda texnik vodorod olish va gazlarni ajratish texnologiyasi uchun ishlatiladi. Adabiyotda [1] natriy karbonat yordamida NiO/Al_2O_3 asosidagi katalizatorlardan NiO ni ajratib olish optimal sharoitlari haqida to’xtatib o’tildi. Natriy karbonatni qovurish jarayonida erimaydigan $NiAl_2O_4$ va a-Al_2O_3 eruvchan $NaAlO_2$ ga aylanadi, ular suv bilan yuvilishi mumkin. Keyin, Al, Ni va V mos ravishda eritma va qoldiq bilan qayta tiklandi. Tajriba natijalari shuni ko'rsatdiki, optimal yuvish sharoitida Al

ISSN 3030-3907

va V ni yuvish darajasi mos ravishda 99,64% va 99,24% ni tashkil qiladi. Bundan tashqari, oqava suv va qoldiqdagi oddiy metall tarkibi sarflangan Al_2O_3 asosidagi katalizatordan Al va Ni ni to'g'ridan-to'g'ri olishdan ko'ra metallni qayta tiklash uchun qulayroqdir. V bilan stexiometrik bo'lgan $Ba(OH)_2$ ni qo'shilishi, birinchi navbatda V ning tiklanishiga imkon beradi.

Adabiyotlar tahlili

Keyinchalik tegishli miqdorda xlorid kislotani tomchilab qo'shib $Al(OH)_3$ cho'kmasi, kalsinlash yo'li bilan g-Al_2O_3 olindi. Qoldiq yana sulfat kislota yordamida kislota bilan yuvildi va reaksiyadan so'ng ortiqcha NaOH qo'shib $Ni(OH)_2$ olingan. NiO ni olish uchun $Ni(OH)_2$ ma'lum haroratgacha qizdirilgan va Al va Ni ning tiklanishi mos ravishda 98,68% va 96,31% ni tashkil etdi. Shuningdek, mualliflar [2] tomonidan NiO/Al_2O_3 tarkibli katalizatoridan 240 daqiqa, 90 °C haroratda 4 M konsentrlangan kislota eritmasidan foydalangan holda 7-12 (1,68-2,83 mm) katalizator uchun cheklangan alyuminiy erishi bilan nikelning maksimal tiklanishiga (100%) erishilgan.



Tadqiqot metologiyasi

Namunalar tayyorlash- tarkibida 7,5±1,5 % NiO tutgan NiO/Al_2O_3 katalizatorlari qoldig'idan 100 gr maydalab olindi. Temperaturani 150-170 °C haroratda aralashtirish tezligini 800/soatga magnit aralashtirgichga 8 soatga qo'yildi. Nikel oksidining ajratishning gidrometallurgiya usuli tanlab olindi, sababi bu usul pirometallurgiya usulidan iqtisodiy samarador hisoblanadi.

Sulfat kislotaning 20 % li eritmasini tayyorlanadi va qattiqlik: suyuqlik nisbatini 1:10 nisbatda olinadi va bu nisbat temperatura o'zgarishi bilan o'zgarsa, distillangan suv qo'shib turiladi.

Tahlil va natijalar

ISSN 3030-3907

Ishlatilgan GIAP – 8 markali katalizatordan nikelni ajratib olish va qayta ishlatish.

GIAP – 8 katalizatori kimyo sanoatida tabiiy gazni suv bug‘i bilan konversiyalab sintez gaz olishda ishlatiladi. Bir bosqichli konversiya sexlarida shaxtasimon konvertorga 28 t, ikki bosqichli konversiya sexlarida (AM – 76) 50 t yuklanadi. Katalizatorni ishlab chiqarishda glinozemni (γ - Al_2O_3) ni azot kislotasi va maxsus qipiq bilan aralashtirilib silindr shakliga keltiriladi, quritiladi va 1400 – 1450 ºC da toblanib α - Al_2O_3 ga korundga o‘tadi va unga $Ni(NO_3)_2$ + $Al(NO_3)_3$ eritmalari shimdirilib yana termoishlov beriladi[3,4] . Katalizatorning ishlash muddati 6 oydan 7 yilgacha bo‘lib, tabiiy gaz bilan keladigan oltingugurt birikmalarining miqdoriga, katalizator faolligiga, mustahkamligiga bog‘liq tajribalarda “Maksam – Chirchiq” AJ ning metanni konversiyalash sexidan olingan ishlatib bo‘lingan GIAP – 8 katalizatoridan nikel tuzi ajratib olindi [5,6].Gidrometallurgiya usulida azot kislotasining 10% dan 70% gacha bo‘lgan konsentratsiyalarida 4 – 8 soat davomida nikelni eritmaga o‘tish darajasi tadqiqot qilindi.Tadqiqotlar 60 – 70 ºC da, katalizatorning kislotaga nisbati 1:1,5 parametrlarda olib borildi.
Natijalar Jadval 1. da keltirilgan.

Jadval 1.

Ishlatib bo‘lingan GIAP – 8 katalizatoridan nikelni eritish darajasini texnologik parametrlari o‘zgarishi

Ishlatilib bo‘lingan GIAP – 8 og‘irligi, g	HNO_3 konsent-ratsiyasi, %	Kislota hajmi, ml	Erish vaqti, soat	Eritmaga o‘tgan NiO miqdori, g	Ni ni ajratib olish darajasi, %	Kislotalilik qoldig‘i, g/dm^3
100,0	20	800	4	38	53,50	25,20
100,0	10	800	4	20,6	29,06	26,50
100,0	20	800	8	37,65	53,02	27,10
100,0	20	800	8	38,73	54,50	32,80
200	20	200	4	10,5	76,1	-
200	70	200	6	11,1	78,3	57,5
220	20	300	4	12,5	80,1	-
Ikkinchi marta kislota yoki suvda qaynatish						
100	20	130	4	1,9	92,07	-
100	70	200	6	1,1	78,3	57,5

ISSN 3030-3907

100	0 (сув)	0 (130)	4 (қайнатишсиз)	1,35	88,8	-
100	0 (сув)	0 (130)	4 (қайнатишсиз)	1,1	85,5	-

Jadval 1. da keltirilgan natijalar eritishni 20 % li azot kislotasida 4 soat davomida eritma qaynab turgan holatda olib borib, qoldiqni qaynoq suv bilan yuvilganda 86 – 90% nikel eritmaga o‘tishini ko‘rsatdi.

Bu yerda yana bir qarama – qarshilik shundan iboratki, agar katalizatorlarni maydalab ishlatilsa solishtirma yuza ortadi va nikel ioni eritmadan katalizator tashuvchisiga adsorbsiya (yutiladi) bo‘ladi. Natijada nikelni eritmaga ajralishi darajasining texnologik parametrlarga bog‘liqligi xarakteri o‘zgaradi [7,8,9]. Agar katalizatorlarni maydalamasdan ishlatilsa mexnat sarfini kamayishiga, filtrlash jarayonini intensivlashishiga olib keladi. Ishlatib bo‘lingan, maydalanmagan GIAP – 8 katalizatorini azot kislotasi eritmasida 4 soat qaynatgandan so‘ng qoldiqni ajratib olib 1 soat davomida suvda qaynatildi. So‘ngra sovutildi, birinchi va ikkinchi eritmani birlashtirib $Ni(NO_3)_2$ miqdorini titrimetrik usul bilan aniqlandi. Nikelning eritmadagi massali konsentratsiyasi 200 – 550 g/l ni, sulfat tuzlariniki esa SO_4 ga nisbatan hisoblaganda 400 – 500 mg/l ni tashkil qildi [10]. Azot kislotasining eritmada reaksiyaga kirishmay qolgani 20 – 30 g/l bo‘ldi. Hosil bo‘lgan nikel nitrat tuzi eritmasini 387 g/l konsentratsiyagacha bug‘latildi, bunda HNO3 qoldig‘i 53,5 g/l, SO_4-- esa 550 mg/l miqdorda qoldi. Eritmani SO_4^{2-}dan tozalash maqsadida natriy karbonatining 140 – 165 g/l eritmasi bilan pH – 7 - 7,5 gacha neytrallab, $NiCO_3$ cho‘kmasini olindi. Neytrallash jarayoni 65-70ºC haroratda olib borildi. Cho‘kma 2 soat davomida eritmani tinch holatida yetiltirilib, filtrlab olingach 100 – 125 ºC da quritilib, 300 – 350 ºC da toblab qora rangli kukun hosil bo‘ldi (NiO). Bu kukunni azot kislotasida eritildi, $Ni(NO_3)_2$ va hosil bo‘lgan eritmani 500 g/l gacha suyultirib katalizator tayyorlashga ishlatildi [11,12]. Olingan $Ni(NO_3)_2$ eritmasining tarkibi GOST 4055 – 78 bilan tahlil qilindi. Jadval 3. da keltirilgan natijalarga binoan $Ni(NO_3)_2$ eritmasi SO_4^{2-}va Cl^- miqdorlari bo‘yicha standart talablarga javob beradi va katalizator tayyorlash uchun ishlatilishi mumkin.

Jadval 2

Ishlatib bo‘lingan GIAP – 8 katalizatoridan ajratib olingan nikel nitrati eritmasi tavsifnomasi

ISSN 3030-3907

Ko‘rsatgich nomi	GOST 4055 – 78 (marka – 4) bo‘yicha talab, % dan ko‘p bo‘lmagan	Tajriba bo‘yicha haqiqiy ma’lumotlar, %
1.Suvda erimaydigan moddalar massa ulushi	0,005	0,005
2. Sul’fatlar massa ulushi (SO_4)	0,01	0,01
3. Xloridlar massa ulushi (Cl)	0,003	0,003
4.Temir massa ulushi (Fe)	0,001	0,11
5.Kobalt massa ulushi (Co)	0,02	0,003
6. Mis massa ulushi (Cu)	0,005	0,003
7.Kadmiy massa ulushi (Cd)	normasiz	
8. Qo‘rg‘oshin massa ulushi (Pb)	normasiz	
9. Rux massaulushi (Zn)	0,002	0,010
10.Kalsiy va natriy va kaliy umumiy massa ulushi	0,08	0,38

Ishlatib bo‘lingan GIAP – 8 katalizatoridan azot kislotasi bilan eritmaga o‘tkazilib, ajratib olingan va tozalangan $Ni(NO_3)_2$ eritmasini tayyor glinozem asosida tayyorlangan tashuvchiga $Al(NO_3)_3$ eritmasi aralashmasi bilan shimdirildi [13]. Tashuvchining o‘lchamlari: d= 15 – 16 mm; N =14 – 16 mm; mustahkamligi 20,3 MPa; ommaviy vazni 1,23 kg/dm^3. Tayyor ishlatib bo‘lingan katalizator GIAP – 8 asosida ishlab chiqilgan katalizator mustahkamligi bo‘yicha TU Uz. 6.3 – 67 – 99 talablariga javob beradi.

Jadval 3 da olingan katalizatorning jarayondagi faolligi natijalari keltirilgan.

Jadval 3.

Konvertordan chiqayotgan gaz tarkibidagi qoldiq metan hajmiy ulushi bilan tavsiflangan katalizator faolligi

T, ºC	Ishlatilib bo‘lingan Ishlatib bo`lingan GIAP – 8 katalizatori		GOST 4055 – 78 bo‘yicha $Ni(NO_3)_2$ dan olingan katalizator	TU UZ. 6.3 – 67 – 99 bo‘yicha talablar
	№ 2	№ 3	№ 4	
1	2	3	4	5

ISSN 3030-3907

500	62,9	21	27,1	35.0 dan ko‘p bo‘lmagan
	78,1	23,4	26,9	
	78,1	22,5	27,6	
	78,1	23,2	27,1	
	71,6	23,4	27,9	
800	29,8	4,3	0,4	1,0 dan ko‘p bo‘lmagan
	26,6	4,2	0,4	
	40,4	6,9	0,5	
	36,7	6,9		
	28,0	7,0		

Shunday qilib, ishlatib bo‘lingan GIAP – 8 katalizatoridan azot kislotasining 20 % eritmasi bilan 4 soat davomida 65 – 70 ºC da 90 – 92 % nikelni eritmaga o‘tkazish mumkinligi; bu eritmaning asosida standart talablarga javob beradigan yangi GIAP – 8 katalizatori ishlab chiqarish mumkinligi ko‘rsatildi [14].

Xulosa va takliflar:

Keltirilgan natijalardan ko‘rinib turibdiki, ishlatilgan GIAP – 16 va R – 67 katalizatorlaridan nikelni ajratib olish darajasi azot kislotasining konsentratsiyasi, sarfi, yuvishga sarf bo‘lgan suvning miqdoriga bog‘liq ravishda 99,2 – 99,6 % gacha bo‘lishi mumkin. Ishlatilgan GIAP – 16 va R – 67 katalizatorlaridan nikelni ajratib olish jarayonida ularning tarkiblarida bo‘lgan Al_2O_3, CaO, MgO larning eritmaga o‘tishi ham o‘rganildi. Bunda 25 g katalizatorni qayta ishlaganda eritmaga GIAP – 16 dan 0,02 – 0,04 %, R – 67 dan esa 0,007 % gacha Al_2O_3 eritmaga o‘tib, qolgani qoldiqda qolishi ko‘rindi. Magniy oksidi o‘rganilgan texnologik parametrlarda eritmaga o‘tmadi, kalsiy oksidi esa GIAP – 16 dan 0,61 – 1,12 % eritmaga o‘tib, qolgani qoldiqda qolishi kuzatildi.

Shunday qilib tadqiqotlar natijasida quyidagi xulosalarga kelindi:

1. Ishlatilgan GIAP – 16 va R – 67 katalizatorlaridan nikelni azot kislotasi bilan gidrometallurgiya usuli bilan ajratib olish mumkin.

2. Ajratib olish jarayonining optimal sharoitlari: azot kislotasining konsentratsiyasi – 15 – 30 % mass; harorat 100 – 105 º C; vaqt – 6 soat.

3. Yuqoridagi optimal sharoitlarda bir marta eritilganda GIAP – 16 dan 97,8 %, R – 67 dan 85 % nikelni ajratib olish mumkin.

ISSN 3030-3907

4. Qoldiqni 5 % azot kislotasi bilan qayta ishlatganda GIAP – 16 dagi NiO ni to‘laligicha ajratib olish mumkin.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. Xin Liang., Junjie Tang., Laishi Li. Recovery of Valuable Metals from Spent Al2O3-Based Catalysts by Sodium Carbonate Roasting and Water Leaching. JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society 75(11)2023. DOI:10.1007/s11837-023-05912-5
2. Marjan Razavian, Shohreh Fatemi/ Extraction of highly pure nickel hydroxide from spent NiO/Al_2O_3 catalyst: Statistical study on leaching by sulfuric acid lixiviant and selective precipitation. Journal of Environmental Chemical Engineering. Volume 8, Issue 2, April 2020. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103660
3. Mudd, GM, 2010; "Nikel qazib olishda global tendentsiyalar va atrof-muhit muammolari:
   sulfidlar lateritlarga qarshi", Ruda geologiyasi sharhlari 38, pp. 9–26
4. INSG (International Nikel Study Group), 2012; http://www.insg.org/recycling.
   Moskalyk, RR va Alfantazi, A .M., 2002; "Nikel Lateritini qayta ishlash va elektr to'plash
   amaliyoti", Mineral muhandislik, 593-605-betlar
5. Месторождения никелевых руд. Wikipedia nikel.
6. Металлургия цветных и редких металлов – Сб. Ин – та металлургии им. Байкова А.А. АНСССР под ред. Беляева А.И. – М. Наука – 1967. – 248 с.
7. Пришлецов Д.В., Вернер Б.Ф., Гипроникель. Сборник технической информации. – М., Наука. – 1958, №4 – 5, 32 – 39.
8. Грань Т.В., Крылова А.С. Электролитическое рафинирование никеля. - М.: Металлургия, 1970. – 96 с.
9. А.с.40860 НРБ, МКИ [4] CO1 G 53/06 C22 B23/04/ Метод за извличане на никел от отработане никелови катализатори и получаване на чист основен никелов карбонат Димитър Марков Шопов, Атанас Александров Андреев, Раино Ивнов Мънков; Институт по кинетике и катализу - № 67255; Заявл. 24.10.84; Опубл.28.03.86.
10. Пат. 98335 ССР, МКИ [4] C22 B 23/04, B 22 F 9/26/ Clogolas Ioan; Intrepriderea “Sinterom”. Procedeu de obtinere a pulberii de nickel. /№130323, заявл. 05.11.87, опубл. 30.05.90.

ISSN 3030-3907

11. Nickel extraction from a nickel – tungsten spent cataltyst using columnleceching/ Kelebek S., Distin P.A.// J. Chem. Technol. And Biotechnol – 1989 -44, № 4. – c.309 – 326, - англ.
12. Nickel extraction from a nickel – tungsten spent cataltyst using columnleceching/ Kelebek S., Distin P.A.// J. Chem. Technol. And Biotechnol – 1989 -44, № 4. – c.309 – 326, - англ.
13. Recovery of Zn (II), Cd (II), Cr (III), Ni (II) from leaching solution of plating neitralization sludge / Li Zhou, Zhou Wu, Lei Jin – Ling // Int. Solv. Extr.Conf., 1990 (ISEC'90), Kyoto, July, 16 – 21, 1990$ Abstr. -[Kyoto], 1990 – c.219 -235, -англ. 11Extraction liqid – liqid du nickel (II) et du cobalt (II) en milieu acidi par formation de complexes a ligands mixtes /Cote G., Caldentey M., Bauer D.//Analisus – 1990, -18 №5, -c.313-318, - англ., фр., рез.англ.
14. Dadakhodzhaev A., Muratkulov O.[a];Yakibova D.[a];Abdutalipova N.[a];Bobomurodova M. Extraction of valuable components from spent cadmium and vanadium-containing catalysts. E3S Web of Conferences.Том 37128 February 2023 Номер статьи 010432022 International Scientific Conference on Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East.

ISSN 3030-3907