УДК 544.654.2:661.66.097

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫБОРА КИСЛОТНОГО РЕАГЕНТА ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННОГО ЖЕЛЕЗО-ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КАК ЭТАПА СИНТЕЗА СТРОИТЕЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ

Нурмонов Сувонкул Эрхонович
Национальный Университет Узбекистан, Ташкент, Узбекистан,
E-mail: nurmonov_se@mail.ru
Нурмонов Алишер Аслиддин ўғли [2]
“Навоиазот” АЖ, г. Навоий, Узбекистан,
E-mail: alishernurmonov3100@gmail.com
Азимов Сайдулло Хамидович [3]
АО «O‘ZLITINEFTGAZ», Ташкент, Узбекистан,
E-mail: saydullo_84@mail.ru

Аннотация. Разработка эффективных методов очистки отработанных железо-хромовых катализаторов от аммиачных и солевых загрязнений является ключевым технологическим барьером на пути их глубокой переработки в товарные продукты, такие как строительные пигменты. В данном обзоре систематизированы и проанализированы научные и технологические аспекты выбора кислотных реагентов для жидкофазной активации отработанного катализатора СТК-1. Особое внимание уделено сравнительной оценке действия фосфорной (H_3PO_4), серной (H_2SO_4) и щавелевой ($H_2C_2O_4$) кислот, основанной на критериях эффективности удаления азота, селективности по отношению к оксидной матрице, влиянии на фазовый состав и морфологию промежуточных продуктов, а также коррозионной активности и экологической безопасности конечного пигмента. На основе анализа литературных данных и результатов собственных исследований показано, что фосфорная кислота обладает комплексом преимуществ, включая высокую степень очистки за счет хемосорбции PO_4^{3-}, селективность, предотвращающую значительные потери Fe и Cr, способность к стабилизации структуры пигмента при обжиге и возможность рецикла жидких стоков в виде удобрений. Обоснована перспективность применения H_3PO_4 в качестве оптимального реагента для создания экологически безопасной и экономичной технологии рециклинга.

Ключевые слова: отработанный катализатор СТК-1, кислотная очистка, фосфорная кислота, селективность, пассивация поверхности, строительный пигмент.

ISSN 3030-3907

Annotatsiya. Ishlatib bo‘lingan temir-xrom katalizatorlarini ammiakli va sho‘r ifloslanishlardan tozalashning samarali usullarini ishlab chiqish ularni qurilish pigmentlari kikka tovar mahsulotlarga chuqur qayta ishlash yo‘lidagi asosiy texnologik to‘siqdir. Ushbu sharhda ishlatib bo‘lingan STK-1 katalizatorini suyuq fazali aktivlashtirish uchun kislotali reagentlarni tanlashning ilmiy va texnologik jihatlari tizimlashtirilgan va tahli qilingan. Fosfor (H_3PO_4), sulfat (H_2SO_4) va oksalat ($H_2C_2O_4$) kislotalarning ta’sirini qiyosiy baholashga alohida e’tibor qaratilgan bo‘lib, bu baholash azotni yo‘qotish samaradorligi, oksid matritsaga nisbatan selektivlik, oraliq mahsulotlarning faza tarkibi va morfologiyasiga ta’siri, shuningdek, yakuniy pigmentning korroziya faolligi va ekologik xavfsizligi kabi mezonlarga asoslanadi. Adabiyot ma’lumotlari va mualliflarning o‘z tadqiqotlari natijalariga asoslanib, fosfor kislotasi quyidagi afzalliklar majmuasiga ega ekanligi ko‘rsatilgan: PO_4^{3-} ning xemosorbsiyasi hisobiga yuqori tozalash darajasi, Fe va Cr ning sezilarli yo‘qotilishining oldini oladigan selektivlik, kuydirish paytida pigment tuzilishini barqarorlashtirish qobiliyati va suyuq chiqindilarni o‘g‘itlar sifatida qayta ishlash imkoniyati. Ekologik jihatdan xavfsiz va iqtisodiy aylanma texnologiyasini yaratish uchun H_3PO_4 ni optimal reagent sifatida qo‘llash istiqbolliligi asoslangan.

Kalit so‘zlar: ishlatib bo‘lingan STK-1 katalizatori, kislotali tozalash, fosfor kislotasi, selektivlik, sirtni passivlashtirish, qurilish pigmenti.

Abstract. The development of effective methods for cleaning spent iron-chromium catalysts from ammonia and salt contaminants is a key technological barrier in their deep processing into commercial products such as construction pigments. This review systematizes and analyzes the scientific and technological aspects of selecting acid reagents for the liquid-phase activation of spent STK-1 catalyst. Particular attention is paid to the comparative evaluation of the action of phosphoric (H_3PO_4), sulfuric (H_2SO_4) and oxalic ($H_2C_2O_4$) acids, based on criteria such as nitrogen removal efficiency, selectivity towards the oxide matrix, influence on the phase composition and morphology of intermediate products, as well as the corrosion activity and environmental safety of the final pigment. Based on the analysis of literature data and the results of our own research, it is shown that phosphoric acid has a set of advantages, including a high degree of purification due to the chemisorption of PO_4^{3-}, selectivity that prevents significant losses of Fe and Cr, the ability to stabilize the pigment structure during calcination, and the possibility of recycling liquid effluents as fertilizers. The prospect of using H_3PO_4 as an optimal reagent for creating an environmentally safe and economical recycling technology is substantiated.

ISSN 3030-3907

Keywords: spent STK-1 catalyst, acid cleaning, phosphoric acid, selectivity, surface passivation, construction pigment.

ВВЕДЕНИЕ.

Переход химической промышленности к принципам циркулярной экономики требует разработки технологий глубокой переработки многотоннажных отходов, таких как отработанные гетерогенные катализаторы [1, 2]. Для железо-хромовых катализаторов конверсии оксида углерода, накапливающихся на предприятиях типа АО «Навоиазот», одним из наиболее рациональных направлений утилизации является их использование в качестве сырья для производства строительных пигментов [3, 4]. Однако основным препятствием для прямого применения является наличие прочно сорбированных соединений азота, главным образом аммиака, адсорбированного на кислотных центрах поверхности оксидов железа и хрома в процессе эксплуатации [5, 6]. Удаление этих загрязнений невозможно простой промывкой водой и требует стадии химической активации. Наиболее распространенным и технологичным методом является жидкофазная обработка растворами кислот, которая обеспечивает не только нейтрализацию и перевод аммиака в растворимую форму, но и может целенаправленно модифицировать поверхность оксидной матрицы [7, 8]. Выбор конкретного кислотного реагента до сих пор часто осуществляется эмпирически, без комплексного учета влияния природы аниона на весь последующий технологический цикл, включая термический обжиг, измельчение и конечные свойства пигмента, особенно его коррозионную активность в щелочной среде бетона [9, 10]. В связи с этим, проведение систематического сравнительного анализа действия различных кислот на основе комплекса критериев представляет собой актуальную научно-практическую задачу.

Целью настоящего обзора является систематизация научных данных и сравнительный анализ технических аспектов применения фосфорной, серной и щавелевой кислот для глубокой очистки отработанного железо-хромового катализатора СТК-1, с оценкой влияния выбора реагента на эффективность процесса, свойства промежуточных и конечных продуктов, а также на экологическую и экономическую составляющие технологии получения строительных пигментов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Объектом исследования является отработанный железо-хромовый катализатор среднетемпературной конверсии оксида углерода СТК-1 [11]. Методология обзора включает анализ литературных данных за последние 15 лет,

ISSN 3030-3907

посвященных жидкофазной очистке оксидных материалов и отходов [12]. Сравнительная оценка реагентов проводилась на основе следующих критериев: эффективность удаления общего азота (определяемая по аналогии с методикой отгонки по ГОСТ 30181.8-94), селективность, оцениваемая по степени выщелачивания Fe и Cr (методы ICP-OES, AAC), трансформация фазового состава (рентгенофазовый анализ, XRD), изменение морфологии и удельной поверхности (сканирующая электронная микроскопия, SEM, и метод БЭТ), влияние на коррозионную активность пигмента в моделируемой среде бетона (электрохимические методы импедансной спектроскопии и измерения поляризационного сопротивления) [13-17]. Особое внимание уделялось интерпретации механизмов взаимодействия различных кислотных анионов (PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$) с поверхностью смешанных оксидов Fe, Cr, Cu [18].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ. Анализ данных показал, что все три исследуемые кислоты обеспечивают высокую степень удаления азота (более 80%). Кинетика процесса наиболее интенсивна для серной кислоты, однако фосфорная кислота демонстрирует сопоставимую конечную эффективность. Ключевые различия проявляются в селективности. Обработка щавелевой кислотой приводит к значительным потерям железа (3-5%) и хрома (1-2%) вследствие хелатного комплексообразования. Серная кислота вызывает умеренное выщелачивание (1-2% Fe, 0.8-1.2% Cr). Фосфорная кислота проявляет максимальную селективность, удерживая потери Fe и Cr ниже 0.5%, что объясняется быстрым образованием пассивирующего фосфатного слоя на поверхности частиц. Фазовый анализ продуктов после обработки выявил, что серная кислота способствует образованию кристаллогидратов сульфатов железа (например, $FeSO_4 \cdot H_2O$), щавелевая – поверхностных оксалатов, а фосфорная – аморфных фосфатных покрытий. При последующем окислительном обжиге (450-600°C) присутствие фосфатного слоя ингибирует рост кристаллитов гематита, способствуя получению более дисперсного и термостабильного пигмента. Данные по коррозионной активности, суммированные в Таблице 1, указывают на то, что пигмент на основе сернокислотной очистки проявляет повышенную коррозионную агрессивность по отношению к стали, в то время как пигмент, полученный с использованием фосфорной кислоты, демонстрирует свойства, близкие к инертным, что связывают с пассивирующим действием остаточных фосфат-ионов.

ISSN 3030-3907

Таблица 1.

Сравнительная характеристика влияния кислотного реагента на свойства процесса очистки и конечного пигмента

Критерий	Фосфорная кислота (H_3PO_4)	Серная кислота (H_2SO_4)	Щавелевая кислота ($H_2C_2O_4$)
Эффективность удаления N, %	85-92	88-93	80-85
Селективность (потери Fe), %	< 0.5	1.0-2.0	3.0-5.0
Основной механизм очистки	Нейтрализация + хемосорбция PO_4^{3-}	Нейтрализация + частичное растворение	Нейтрализация + хелатирование
Влияние на фазы при обжиге	Стабилизация α-Fe_2O_3, подавление роста кристаллитов	Образование летучих SO_3, возможное вспучивание	Полное разложение оксалатов, рост кристаллитов
Коррозионная активность пигмента	Низкая (пассивация)	Высокая (внесение SO_4^{2-})	Умеренная
Потенциал рецикла стоков	Высокий (производство удобрений)	Условный (требует очистки от Cr, Cu)	Низкий (сложные органо-металлические стоки)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что выбор кислотного реагента для очистки техногенного сырья не должен ограничиваться критерием стоимости или скорости процесса. Щавелевая кислота, несмотря на полное разложение при обжиге, неприемлема из-за высоких потерь ценных компонентов и образования трудноутилизируемых стоков. Серная кислота, являясь дешевым и эффективным реагентом, вносит в систему коррозионно-активные сульфат-ионы, что существенно сужает область безопасного применения конечного пигмента в железобетонных конструкциях и требует дополнительных затрат на очистку жидких отходов от ионов тяжелых металлов. Фосфорная кислота, обладая несколько более высокой стоимостью, демонстрирует оптимальный баланс технологических и эксплуатационных преимуществ. Ее действие носит селективный и поверхностный характер: хемосорбированные фосфат-ионы не только

ISSN 3030-3907

эффективно удаляют аммиак, но и формируют на поверхности оксидов стабильный защитный слой. Этот сольватный слой выполняет несколько функций: выступает диффузионным барьером, препятствующим потерям матрицы при очистке; стабилизирует наноструктуру при последующем высокотемпературном обжиге, обеспечивая мелкодисперсность пигмента; и, что наиболее важно, пассивирует поверхность пигмента, снижая его коррозионную активность в щелочной среде цемента. Таким образом, стадия очистки H_3PO_4 трансформируется из затратной операции в ключевой этап направленного модифицирования и улучшения свойств целевого продукта. Дополнительным значимым преимуществом является возможность организации замкнутого цикла на предприятии-производителе аммиака за счет рекуперации азота и фосфора из стоков в виде аммофосных удобрений.

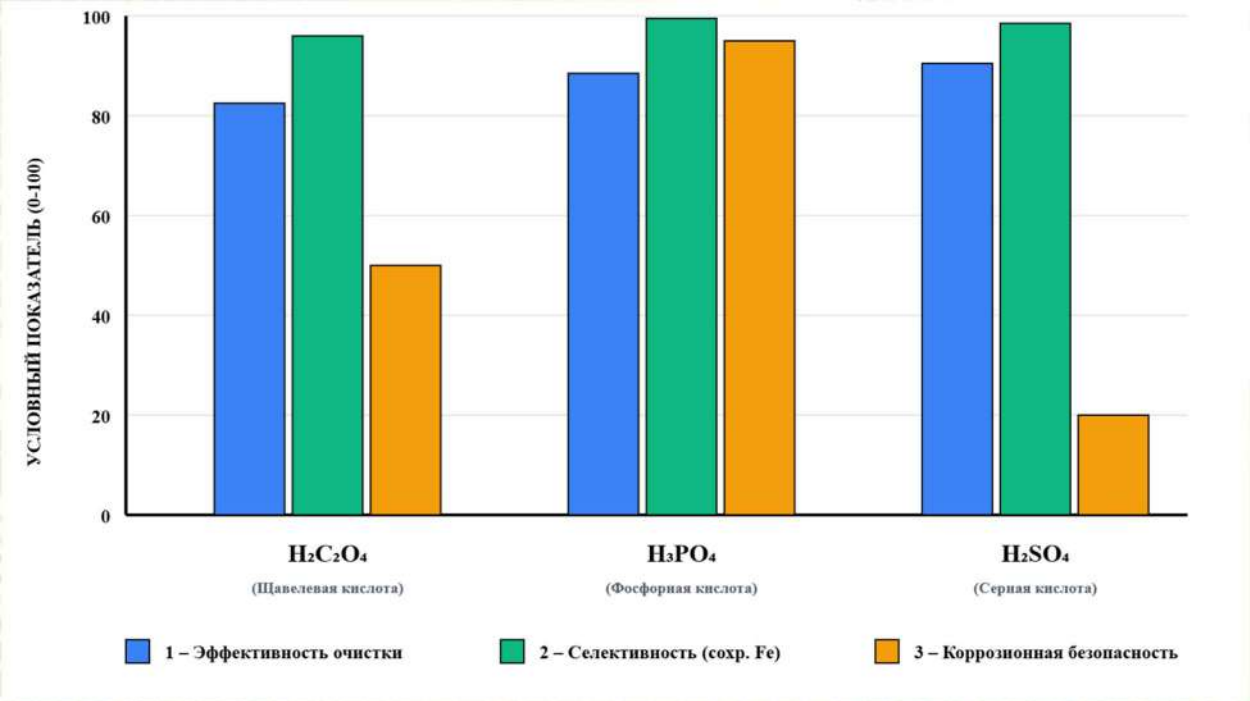


Рис. 1. Сравнительный анализ влияния типа кислоты на ключевые технологические и функциональные параметры процесса переработки: 1 – эффективность очистки, 2 – селективность (обратная потерям Fe), 3 – коррозионная безопасность пигмента.

Для наглядного представления сравнительного влияния типа кислотного реагента на ключевые параметры технологического цикла была построена интегральная столбчатая диаграмма (Рисунок 1). На диаграмме в виде сгруппированных столбцов сопоставлены три критических параметра для каждого из исследуемых реагентов — щавелевой ($H_2C_2O_4$), фосфорной (H_3PO_4) и серной (H_2SO_4) кислот. Первый параметр — «Эффективность удаления N, %» — отражает способность кислоты очищать сырье от основного загрязнителя. Второй — «Селективность (обратная потерям Fe),

ISSN 3030-3907

%» — демонстрирует способность реагента сохранять ценную оксидную матрицу, где более высокий столбец соответствует меньшим потерям железа. Третий параметр — «Коррозионная безопасность пигмента» (условные единицы) — является интегральной оценкой влияния остаточных анионов на коррозионную активность конечного продукта в моделируемой среде бетона, где более высокое значение указывает на большую безопасность. Графическая интерпретация количественных данных, представленных в Таблице 1, позволяет визуально и однозначно идентифицировать реагент с наиболее сбалансированным набором свойств. Как видно из рисунка, фосфорная кислота не только обеспечивает высокую эффективность очистки, сравнимую с серной кислотой, но и характеризуется максимальной селективностью и наивысшим показателем коррозионной безопасности получаемого из нее пигмента, что в комплексе подтверждает ее преимущества как оптимального реагента для создания ресурсосберегающей технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Проведенный анализ позволяет утверждать, что фосфорная кислота является научно обоснованным оптимальным реагентом для глубокой очистки отработанного железо-хромового катализатора СТК-1 при его переработке в строительные пигменты. Ее преимущества перед серной и щавелевой кислотами заключаются в сочетании высокой эффективности удаления аммиака с максимальной селективностью, обеспечивающей сохранение оксидной матрицы. Ключевым аспектом является полезное модифицирующее действие фосфат-ионов, которое проявляется в стабилизации структуры при термической обработке и снижении коррозионной агрессивности конечного пигмента. Технологическое решение на основе H_3PO_4 соответствует принципам циркулярной экономики, так как позволяет не только решить проблему утилизации опасного отхода, но и получить товарный продукт с улучшенными свойствами, а также организовать рецикл азот- и фосфорсодержащих компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirchherr, J., Reike, D., Hekkert, M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions // Resources, Conservation and Recycling. – 2017. – Vol. 127. – P. 221-232.

2. Marafi, M., Stanislaus, A. Spent hydroprocessing catalyst management: A review. Part I // Resources, Conservation and Recycling. – 2008. – Vol. 52(6). – P. 859-873.

ISSN 3030-3907

3. Akcil, A., Vegliò, F., Ferella, F., et al. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash // Waste Management. – 2015. – Vol. 45. – P. 420-433.
4. ГОСТ 18172-80. Пигмент желтый железоокисный. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007.
5. M.C. P. Ammonia adsorption and decomposition on iron oxide catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – Vol. 258(1-2). – P. 295-303.
6. ТУ-У24.6-31337612-052-2001. Катализатор железохромовый, среднетемпературной конверсии окиси углерода СТК-СМФ. Технические условия. – Уфа: ОАО «Катализатор», 2001.
7. V.K. J. Acid washing of spent catalysts for metals removal and reuse // Hydrometallurgy. – 2003. – Vol. 70(1-3). – P. 175-182.
8. ГОСТ Р 54259-2010. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Критерии эффективности использования отходов производства и потребления. – М.: Стандартинформ, 2011.
9. J.T.N. Corrosion of steel reinforcement in concrete containing inorganic pigments // Cement and Concrete Composites. – 2013. – Vol. 37. – P. 134-142.
10. G.H.A. Sulfate attack on concrete – A review // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 192. – P. 478-490.
11. ГОСТ 30181.8-94 (ISO 333:1996). Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли общего азота. – М.: Издательство стандартов, 1996.
12. ГОСТ Р 54252-2010. Ресурсосбережение. Методы рентгенофлуоресцентного анализа для определения элементного состава отходов. – М.: Стандартинформ, 2011.
13. ГОСТ Р 55663-2013. Материалы строительные. Метод рентгенофазового анализа. – М.: Стандартинформ, 2014.
14. S.V.L. Phosphate surface treatment for corrosion protection of steel in concrete // Corrosion Science. – 2011. – Vol. 53(11). – P. 3758-3765.
15. Y.Z.X. Effects of phosphoric acid treatment on the surface properties and thermal stability of iron oxide pigments // Dyes and Pigments. – 2019. – Vol. 160. – P. 555-562.
16. ISO 14040:2006. Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework. – Geneva: ISO, 2006.
17. Barakat, M.A. Recovery of metals from spent catalysts: A review // Resources, Conservation and Recycling. – 2018. – Vol. 133. – P. 8-15.

ISSN 3030-3907

18. Ferella, F., et al. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies // Resources, Conservation and Recycling. – 2016. – Vol. 108. – P. 10-20.

ISSN 3030-3907