

ISHLATILGAN G-58I KATALIZATORIDAN PALLADIYNI SELEKTIV AJRATISHDA γ - Al_2O_3 TASHUVCHISI TUZILMASINI SAQLASH SHARTLARI

Tursunova Feruza Jamshidovna

Zarmed University o'qituvchi.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.21728261>

Annotatsiya. Ishlatilgan G-58I katalizatoridan palladiyni HCl–NaClO tizimida ajratib olishda γ - Al_2O_3 tashuvchisining erib ketishini cheklash va uning qayta foydalanish imkoniyatini saqlash masalasi o'rganildi. Jarayon harorati, davomiyligi, kislota va oksidlovchi konsentratsiyasi hamda suyuqlik: qattiq faza nisbatining palladiy ajralishi va alyuminiy oksidi tashuvchisining barqarorligiga ta'siri tahlil qilindi. 90 °C, 120 min, HCl 11,7%, NaClO 11,0% va S:Q=3:1 sharoitida palladiyning 96,14% ajralishi ta'minlandi. Optimal rejim palladiyning xlorokompleks shaklga o'tishini tezlashtirishi, biroq γ - Al_2O_3 skeletining ortiqcha kislota ta'sirida yemirilishini cheklashi bilan asoslandi.

Kalit so'zlar: G-58I katalizatori, palladiy, γ - Al_2O_3 , xloridli eritish, natriy gipoxlorit, selektivlik, tashuvchini saqlash.

Аннотация. В работе рассмотрен подход к извлечению палладия из отработанного катализатора G-58I на носителе γ - Al_2O_3 с приоритетным сохранением фазовой, гранулометрической и пористой структуры носителя.

Ключевые слова: отработанный катализатор, палладий, γ - Al_2O_3 , селективное выщелачивание, регенерация носителя.

Abstract. The paper considers palladium recovery from spent G-58I catalyst supported on γ - Al_2O_3 with priority given to preserving the phase, particle-size and porous structure of the support.

Keywords: spent catalyst, palladium, γ - Al_2O_3 , selective leaching, support regeneration.

KIRISH

Palladiy atsetilenni etilenga selektiv gidrogenlash jarayonida yuqori faollik ko'rsatadigan qimmatbaho metall hisoblanadi. G-58I turidagi sanoat katalizatorida faol komponent nanodispers palladiy ko'rinishida g'ovak γ - Al_2O_3 tashuvchisi yuzasiga joylashtirilgan.

Ekspluatatsiya davomida kokslanish, oltingugurtli va boshqa aralashmalar bilan zaharlanish, palladiy zarrachalarining yiriklashuvi hamda tashuvchi sirtining o'zgarishi natijasida katalitik faollik pasayadi. Biroq ishlatilgan katalizatorida saqlanib qolgan palladiy va shakllantirilgan alumina granulari ikkilamchi xomashyo sifatida katta qiymatga ega.

An'anaviy qayta ishlash usullarida asosiy maqsad palladiyni maksimal darajada eritmaga o'tkazishdan iborat bo'ladi. Kuchli kislota va yuqori harorat palladiy ajralishini oshirishi mumkin, lekin bir vaqtning o'zida γ - Al_2O_3 ning gidratlanishi, sirt gidroksil guruhlarining protonlanishi va alyuminiyning eritmaga o'tishini kuchaytiradi. Natijada tashuvchining g'ovak tuzilmasi buziladi, mexanik mustahkamligi kamayadi va uni qayta katalizator tayyorlashda ishlatish qiyinlashadi.

Shu sababli palladiyni ajratish texnologiyasini faqat metall ajralish darajasi bilan emas, balki "palladiy selektivligi – alumina saqlanishi" ikki mezonli yondashuv asosida optimallashtirish zarur. Tadqiqotning maqsadi HCl–NaClO oksidlovchi-xloridli tizimida ishlatilgan G-58I katalizatoridan palladiyni yuqori darajada ajratib olish va γ - Al_2O_3 tashuvchisi tuzilmasini saqlovchi texnologik intervalni asoslashdan iborat.

TADQIQOT OBYEKTI VA USULLARI

Tadqiqot obyekti sifatida atsetilenni gidrogenlash jarayonida ishlatilgan G-58I katalizatori olindi. Rentgen-fluorestscent tahlil natijalariga ko'ra boshlang'ich namuna tarkibidagi palladiy miqdori taxminan 1,4% ni tashkil etdi. Tashuvchi faza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bo'lib, faol metall zarrachalarining asosiy o'lchami 1–3 nm diapazonda ekanligi avvalgi tadqiqotlarda aniqlangan.

Namuna mexanik aralashmalardan tozalandi, quritildi va belgilangan granulometrik fraksiyalarga ajratildi. Oksidlovchi eritish tajribalari termostatlangan reaktorda HCl va NaClO eritmaları ishtirokida olib borildi. Jarayonning asosiy omillari: harorat 60–95 °C, davomiylilik 30–150 min, HCl konsentratsiyasi 7–13%, NaClO konsentratsiyasi 7–12% va S:Q nisbati 2:1–5:1 intervalida ko'rib chiqildi.

Palladiyning ajralish darajasi eritmadagi va qoldiqdagi metall miqdori bo'yicha material balans usulida hisoblandi. Tashuvchining saqlanishi qattiq qoldiq massasi, eritmaga o'tgan alyuminiy miqdori, rentgen difraksion manzara, sirt morfologiyasi va g'ovaklik ko'rsatkichlari orqali baholanishi ko'zda tutildi. [MUALLIF UCHUN: Al eritmaga o'tishi, BET sirt maydoni, g'ovak hajmi va XRD natijalarining aniq qiymatlarini kiriting.]

Omil	O'rganilgan interval	Optimal qiymat	Asosiy vazifa
Harorat, °C	60–95	90	Pd oksidlanishi va komplekslanishini tezlashtirish
Davomiylilik, min	30–150	120	Muvozanatga yaqin ajralish, ortiqcha yemirilishni cheklash
HCl, %	7–13	11,7	Cl ⁻ ligandlari va zarur kislotalilikni ta'minlash
NaClO, %	7–12	11,0	Pd ⁰ /PdO ni Pd(II) ga oksidlash
S:Q nisbati	2:1–5:1	3:1	Reagent sarfi va massa almashinuvi muvozanati

NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

HCl eritmasida palladiyning erishi xlorid ionlari ishtirokida barqaror $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ kompleksining hosil bo'lishi bilan bog'liq. Metall palladiy yoki uning oksidlangan shakllari eritmaga o'tishi uchun oksidlovchi muhit talab etiladi. NaClO kislotali muhitda faol xlorli zarrachalarni hosil qilib, palladiy Pd(II) holatiga o'tkazadi. Shu bilan birga, kislota konsentratsiyasi haddan tashqari oshirilsa, Al–O bog'lari protonlanib, Al³⁺ ionlarining eritmaga o'tishi tezlashadi.

Haroratning 60 dan 90 °C gacha oshirilishi palladiy ajralish tezligini sezilarli ravishda kuchaytirdi. Bu diffuziya, sirt reaksiyalari va palladiy xlorokomplekslarining hosil bo'lish tezligi oshishi bilan izohlanadi. 90 °C dan yuqori haroratda palladiy ajralishidagi qo'shimcha o'sish cheklangan bo'lib, alumina tashuvchisining kislota ta'sirida yemirilish xavfi ortadi. Shuning uchun 90 °C kinetik va strukturaviy mezonlar bo'yicha maqbul harorat sifatida tanlandi.

Jarayon davomiyligi 30–60 min oralig'ida palladiyning tez ajralish bosqichini, 60–120 min oralig'ida esa tashuvchi g'ovaklaridagi qiyin kirishiladigan faol markazlardan metallning sekinroq desorbsiyasi va erishini aks ettiradi. 120 minutdan keyin ekstraksiya egri chizig'ining yotiqlashishi kuzatiladi.

Uzoq davom etuvchi ishlov $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ning gidrolitik va kislotali o'zgarishlarini kuchaytirishi mumkin, shu sababli 120 min texnologik chegara sifatida qabul qilindi.

HCl 11,7% va NaClO 11,0% kombinatsiyasi palladiyning oksidlanishi va xlorokompleksga aylanishi uchun yetarli bo'ldi. Kislota miqdorini bundan ortiq oshirish palladiy ajralishini mutanosib oshirmaydi, aksincha alyuminiy ionlari bilan ifloslanishni va reagent sarfini ko'paytiradi. Oksidlovchining ortiqcha miqdori esa faol xlorning yo'qolishi, korroziya va gaz ajralishi xavfini oshiradi.

S:Q=3:1 nisbatida katalizator granulalari eritma bilan to'liq namlanadi, massa almashinuvi yetarli bo'ladi va eritmadagi palladiy konsentratsiyasi keyingi cho'ktirish bosqichi uchun qulay darajada saqlanadi. Suyuqlik miqdorining kamayishi diffuzion cheklanishlarni kuchaytirsa, ortishi eritmani suyultiradi va keyingi operatsiyalarda energiya hamda reagent sarfini ko'paytiradi.

Optimal sharoitda palladiyning ajralish darajasi 96,14% ga yetdi. Oldingi rejimdagi 84,7% ko'rsatkich bilan taqqoslaganda o'sish 11,44 foiz punktni tashkil etdi. Reagent sarfining 12–14% ga kamayishi texnologik rejimning nafaqat samarali, balki resurs tejamkor ekanini ko'rsatadi. Muhim jihat shundaki, jarayon palladiyni tashuvchini to'liq eritmasdan ajratishga qaratilgan.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ni saqlashning asosiy mexanizmi kislota ta'sirining konsentratsiya-vaqt dozasini cheklashdan iborat. Qisqa vaqtli va nazorat qilinadigan oksidlovchi-xloridli ishlov palladiy joylashgan sirt qatlamlariga ta'sir etadi, alumina skeletining ichki qismini esa nisbatan kam zararlaydi. Yuvish bosqichida xlorid va kislota qoldiqlarini to'liq chiqarish, so'ng yumshoq quritish va bosqichma-bosqich termik ishlov berish tashuvchining ikkilamchi g'ovak tuzilmasini saqlash uchun zarur.

Jarayonning selektivligini miqdoriy baholash uchun palladiyning ajralish darajasi bilan birga Al ning eritmaga o'tish ulushi ham ko'rsatilishi lozim. Shartli selektivlik koeffitsiyenti $S=E(\text{Pd})/E(\text{Al})$ ko'rinishida ifodalanishi mumkin. [MUALLIF UCHUN: tajriba natijalari asosida Al erishi va selektivlik koeffitsiyentini jadvalga kiriting.]

Ko'rsatkich	Boshlang'ich/avvalgi rejim	Optimal rejim	Natija
Pd miqdori, %	$\approx 1,4$	$\approx 1,4$	Xomashyo tavsifi
Pd ajralishi, %	84,7	96,14	+11,44 foiz punkt
Reagent sarfi	100%	86–88%	12–14% kamayish
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazasi	Mavjud	[XRD natijasini kiriting]	Fazani saqlash mezoni
BET sirt maydoni	[kiriting]	[kiriting]	G'ovaklik saqlanishi
Al eritmaga o'tishi, %	[kiriting]	[kiriting]	Selektivlik mezoni

TEXNOLOGIK TAVSIYALAR

Birinchi bosqichda katalizatorni chang, mexanik qo'shimchalar va suvda eruvchan tuzlardan tozalash tavsiya etiladi. Bu kislota sarfini kamaytiradi va eritmadagi begona ionlar miqdorini cheklaydi. Granulalarni ortiqcha maydalash maqsadga muvofiq emas, chunki tashuvchini qayta ishlatish rejalashtirilganda uning geometrik shakli va mexanik mustahkamligi muhim.

Ikkinchi bosqichda HCl–NaClO eritmasi alohida tayyorlanib, oksidlovchi nazorat ostida qo‘shilishi kerak. Kislotali gipoxlorit tizimida faol xlor ajralishi mumkinligi sababli jarayon germetik, korroziyaga chidamli va gazlarni yutish tizimiga ega reaktorda olib borilishi shart.

Uchinchi bosqichda qattiq va suyuq fazalar tez ajratiladi. Qattiq qoldiq avval suyultirilgan xloridli, so‘ng deionizatsiyalangan suv bilan pH neytralga yaqinlashguncha yuviladi. Keskin yuqori haroratda quritish o‘rniga 105–120 °C da quritish va keyinchalik bosqichli termik faollashtirish tavsiya etiladi.

To‘rtinchi bosqichda palladiy dimetilglioksim bilan pH 9–10 da Pd(DMG)₂ shaklida cho‘ktiriladi. Tashuvchi esa fizik-kimyoviy nazoratdan o‘tkazilib, zarur bo‘lsa qayta peptizatsiya, yuvish, quritish va termik faollashtirish orqali ikkilamchi xomashyo sifatida tayyorlanadi.

XULOSA

1. Ishlatilgan G-58I katalizatoridan palladiyni ajratishda γ -Al₂O₃ tashuvchisini saqlash uchun jarayonni palladiy ekstraksiyasi va alumina erishi bo‘yicha bir vaqtda optimallashtirish zarur.

2. 90 °C, 120 min, HCl 11,7%, NaClO 11,0% va S:Q=3:1 sharoiti palladiyning 96,14% ajralishini ta‘minladi.

3. Reagent sarfining 12–14% kamayishi va oldingi 84,7% natijaga nisbatan ekstraksiyaning oshishi taklif etilgan rejimning texnologik afzalligini ko‘rsatdi.

4. Tashuvchini qayta ishlatish imkoniyatini isbotlash uchun XRD, BET, SEM/EDS, Al erishi va granulalarning mexanik mustahkamligi natijalari maqolaning yakuniy variantiga kiritilishi lozim.

ILMIY YANGILIK VA AMALIY AHAMIYAT

Tadqiqotning ilmiy yangiligi palladiy ajralishini maksimal qiymatga yetkazish bilan bir qatorda γ -Al₂O₃ tashuvchisining saqlanishini mustaqil optimallashtirish mezonini sifatida qo‘llashdan iborat. Bunda HCl–NaClO tizimining oksidlovchi qobiliyati, xlorid ligandlari miqdori va kislota ta‘sirining integral dozasi o‘zaro bog‘liq holda qaraladi.

Taklif etilgan yondashuvda optimal nuqta faqat ekstraksiya egri chizig‘ining maksimumi emas, balki palladiy ajralishi yuqori, alyuminiy erishi va granula yemirilishi esa minimal bo‘lgan texnologik “oyna” sifatida aniqlanadi. Bu mezon sanoat sharoitida xomashyo tarkibi o‘zgarganda ham jarayonni moslashtirish imkonini beradi.

Amaliy jihatdan qattiq qoldiqni chiqindi emas, balki regeneratsiyalanadigan tashuvchi sifatida saqlash yangi alumina xarid qilish, granulalash va yuqori haroratli faollashtirish xarajatlarini kamaytiradi. Palladiyli eritmaning alyuminiy bilan kamroq ifloslanishi esa Pd(DMG)₂ cho‘ktirish bosqichida reagent sarfi va mahsulotni tozalash operatsiyalarini qisqartiradi.

Shuningdek, jarayonni nazorat qilish uchun har bir partiyada Pd ajralishi, Al erishi, eritmaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali, qoldiq xlorid va granulalarning mustahkamligi aniqlanishi tavsiya etiladi. Bu ko‘rsatkichlar texnologik reglamentga kiritilganda 96,14% natijani barqaror takrorlash va tashuvchining sifatini boshqarish mumkin bo‘ladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Barakat M.A., Mahmoud M.H.H. Recovery and separation of palladium from spent catalyst. Applied Catalysis A: General. 2006. Vol. 301. P. 182–186.

2. Barakat M.A. Hydrometallurgical recovery of nano-palladium from spent catalyst. The Open Mineral Processing Journal. 2009. Vol. 2. P. 31–36.
3. Ding Y., Zhang S., Liu B. et al. An efficient leaching of palladium from spent catalysts through oxidation with Fe(III). Materials. 2019. Vol. 12. Art. 1205.
4. Xu B., Yang Y., Li Q. et al. A review of recovery of palladium from spent catalysts. Metals. 2022. Vol. 12. Art. 533.
5. Ilyas S., Srivastava R.R., Kim H. Hydrometallurgical recycling of palladium and platinum from spent catalysts. Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 254. Art. 117578.
6. Li Y., Lousada C.M., Korzhavyi P.A. The nature of hydrogen in γ -alumina. Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 115. Art. 203514.
7. Tursunova F.J. Selective chloride leaching of palladium from γ -Al₂O₃-based catalysts: thermodynamic justification. 2026.
8. Tursunova F.J. et al. Ishlatilgan palladiyli katalizatorlarni qayta ishlash texnologiyalari. Kompozitsion materiallar. 2025. №1. B. 182–185.
9. Tursunova F.J. et al. Atsetilenni gidrogenlash katalizatorlaridan palladiyni ajratish. O‘zbekiston kimyo jurnali. 2025. №3. B. 31–38.