

**ATROF-MUHIT VA TABIATNI MUHOFAZA QILISH
TEXNOLOGIYALARI ILMIY TADQIQOT INSTITUTI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJASINI BERUVCHI PHD.18/30.11.2022.T.153.01 RAQAMLI
ILMIY KENGASH**

**ISLOM KARIMOV NOMIDAGI TOSHKENT DAVLAT TEXNIKA
UNIVERSITETI**

YAKIBOVA DILAFRUZ XUSNITDINOVNA

**METALLURGIYA GAZLARIDAN SULFAT KISLOTASI ISHLAB CHIQARISHDA
ISHLATILGAN VANADIYLI KATALIZATORLARINI KOMPLEKS QAYTA
ISHLASH**

11.00.05- Atrof muhitni muhofaza qilish va tabiiy resurslardan oqilona foydalanish

**TEXNIKA FANLARI FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent - 2025

**Texnika fanlari bo'yicha falsafa (PhD) doktori dissertatsiyasi avtoreferati
mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
техническим наукам**

**Contents of dissertation abstract of the of doctor of philosophy (PhD) on
technical sciences**

Yakibova Dilafruz Xusnitdinovna

Metallurgiya gazlaridan sulfat kislotalari ishlab chiqarishda ishlatilgan vanadiyli
katalizatorlarni kompleks qayta ishlash3

Якибова Дилафруз Хуснитдиновна

Разработка комплексной технологии переработки отработанных ванадиевых
катализаторов, производства серной кислоты из металлургических газов....23

Yakibova Dilafruz Xusnitdinovna

Comprehensive processing of vanadium catalysts used in the production of sulfuric
acid from metallurgy gases.....43

E'lon qilingan ishlar ro'yxati

Список опубликованных работ

List of published works.....47

**ATROF-MUHIT VA TABIATNI MUHOFAZA QILISH
TEXNOLOGIYALARI ILMIY TADQIQOT INSTITUTI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJASINI BERUVCHI PHD.18/30.11.2022.T.153.01 RAQAMLI
ILMIY KENGASH**

**ISLOM KARIMOV NOMIDAGI TOSHKENT DAVLAT TEXNIKA
UNIVERSITETI**

YAKIBOVA DILAFRUZ XUSNITDINOVNA

**METALLURGIYA GAZLARIDAN SULFAT KISLOTASI ISHLAB CHIQARISHDA
ISHLATILGAN VANADIYLI KATALIZATORLARINI KOMPLEKS QAYTA
ISHLASH**

11.00.05- Atrof muhitni muhofaza qilish va tabiiy resurslardan oqilona foydalanish

**TEXNIKA FANLARI FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent - 2025

Texnika fanlari falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida №B2025.1.PHD/T3052 raqami bilan ro'yhatga olingan.

Dissertasiya Islom Karimov Toshkent davlat texnika universitetida bajarilgan.

Dissertasiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) veb sahifada (eco.ilm.uz) manzili bo'yicha va «ZiyoNet» Axborot ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Dadaxodjayev Abdulla Tursunovich
texnika fanlar doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Alimov Zikrilla Bobamuratovich
texnika fanlari doktori, kat.i.x.

Pulatov Xayrulla Lutfullayevich
kimyo fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Farg'ona davlat texnika universiteti

Dissertatsiya himoyasi Atrof-muhit va tabiatni muhofaza qilish texnologiyalari ilmiy tadqiqot instituti huzuridagi ilmiy darajasini beruvchi PhD.18/30.11.2022.T.153.01 raqamli Ilmiy Kengashning 2025 yil «24» oktabr da soat 14:00 da majlisda bo'lib o'tadi. Manzil: 100043, Toshkent sh., Chilonzor tumani, Bunyodkor shoh ko'chasi, 7a uy. (tel: (71) 277-69-83; faks: (71) 277-89-22; e-mail: ecoilm@gov.uz.)

Dissertasiya bilan Atrof-muhitni va tabiatni muhofaza qilish texnologiyalari ilmiy-tadqiqot instituti Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (№ 5 raqami bilan ro'yhatga olingan). Manzil: 100043, Toshkent sh., Chilonzor tumani, Bunyodkor shoh ko'chasi, 7a uy. (tel: (71) 277-69-83; faks: (71) 277-89-22; e-mail: ecoilm@gov.uz.)

Dissertasiya avtoreferati 2025 yil «10» oktabr kuni tarqatildi.

(2025 yil «13» yun dagi 4 raqamli resstr bayonnomasi).



B.A.Pulatov

Ilmiy daraja beruvchi ilmiy
kengash raisi t.f.d., dotsent

L.N.Samiyev

Ilmiy daraja beruvchi ilmiy
kengash kotibi, t.f.d., dosent

Sh.O.Muradov

Ilmiy daraja beruvchi ilmiy
kengash huzuridagi ilmiy seminar
raisi, t.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Jahonda barcha kimyo va neft kimyo sanoatlarida hosil bo'layotgan ishlatilgan vanadiyli katalizator chiqindilarni atrof-muhitga zararli ta'sirlarini kamaytirish maqsadida chiqindisiz qayta ishlash texnologiyalarini qo'llash yetakchi o'rinlardan birini egallamoqda. «Dunyo miqyosida ishlatilgan vanadiy asosidagi katalizatorlarning yillik ishlab chiqarilishi va chiqindiga aylanishi 100 ming tonna hosil bo'lishini hisobga olsak»¹, ishlatilgan vanadiyli katalizatorlar tarkibidagi vanadiy besh oksidini ajratib olish va chiqindisiz qayta ishlash, ularni sanoat miqyosida amaliyotga joriy etish zarur bo'lib, bu nafaqat atrof-muhitni muhofaza qilish, balki iqtisodiy jihatdan qimmatli metallarni qayta tiklash imkonini beradi, va bu jarayonni amaliyotga joriy etishni taqozo etadi. Shu jihatdan innovatsion texnologiyalar va ekologik xavfsiz ishlov berish usullaridan foydalanish muhim ahamiyatga ega hisoblanadi.

Jahonda ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni qayta ishlab, ularning tarkibidagi vanadiy oksidini ajratib olish maqsadida resurstejamkor texnologiyalar va texnik vositalarga asoslangan yangi ilmiy-texnik yechimlarni ishlab chiqishga yo'naltirilgan ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Bu borada ayniqsa gidrometallurgik usullar keng qo'llanilmoqda, chunki ular tayyor mahsulotning arzonligi va ekspluatatsiya qulayligi bilan ajralib turadi. Ishlatilgan katalizatorlardan vanadiyni sulfat kislotasi yordamida eritib ajratib olish esa eng iqtisodiy maqbul yo'l hisoblanadi, shuningdek, ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni qayta ishlashga jalb etish maqsadida bir qator ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda, jumladan vanadiyni samarali ajratib olish usullarini ishlab chiqish, iqtisodiy jihatdan samarali vanadiy oksidini ajratib olish texnologiyasini yaratish hozirgi kunda ham dolzarb muammo bo'lib qolmoqda va bu boradagi tadqiqotlarga alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizdagi ko'plab ilmiy-tadqiqot markazlarida amalga oshirilayotgan aniq va keng ko'lamli tadbirlar natijasida tarkibida rangli metallar mavjud bo'lgan ishlatilgan katalizatorlarni qayta ishlash texnologiyalarini rivojlantirish yo'nalishida muhim ilmiy natijalarga erishilmoqda, biroq hozirgi kunda sulfat kislotasi ishlab chiqarishda qo'llaniladigan ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni qayta ishlash bo'yicha sanoat miqyosidagi texnologiya hali ishlab chiqilmagan, ayni paytda ushbu chiqindilarning umumiy hajmi taxminan 250-300 tonnaga teng bo'lib, ular atmosfera yog'inlari va harorat ta'sirida eruvchan birikmalarga aylanib, tuproq, yer osti suvlari hamda atmosfera havosini ifloslantiradi, bu holat ushbu muammoning ekologik va iqtisodiy jihatdan naqadar dolzarb ekanligini yana bir bor tasdiqlaydi va ularni bartaraf etish yuzasidan keng qamrovli chora-tadbirlar amalga oshirilib, muayyan natijalarga erishilmoqda. O'zbekistonning 2022-2026 yillarga mo'ljallangan yangi rivojlanish strategiyasining uchinchi yo'nalishida muhim vazifalardan biri sifatida «...milliy iqtisodiyotning barqarorligini ta'minlashga qaratilgan sanoat siyosatini davom ettirish, sanoatning yalpi ichki mahsulotdagi

¹https://www.researchgate.net/publication/222429874_Spent_hydroprocessing_catalyst_management_A_review_Part_II_Advances_in_metal_recovery_and_safe_disposal_methods

ulushini oshirish va sanoat mahsuloti hajmini 1,4 baravarga ko'paytirish...»² bo'yicha muhim vazifalar belgilab berilgan. Ushbu vazifalarini amalga oshirishda, jumladan, ishlatilgan vanadiy katalizatorlarini qayta ishlab, qattiq qoldig'idan sulfat kislotasi ishlab chiqarishda qo'llash uchun mos bo'lgan vanadiyli katalizator olishning samarali va iqtisodiy jihatdan maqbul texnologiyasini ishlab chiqish muhim ahamiyat kasb etmoqda.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi № UP-60 sonli «2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekiston rivojlanish strategiyasi to'g'risida»gi Farmoni hamda 2019 yil 3 apreldagi № PP-4265 sonli «Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va investitsiya jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida», 2020 yil 28 dekabrda № PP-4937 sonli «2021-2023 yillarga mo'ljallangan O'zbekiston Respublikasi investitsiya dasturini amalga oshirish chora-tadbirlari to'g'risida», 2021 yil 13 fevralda № PP-4992 sonli «Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va moliyaviy barqarorlashtirish, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlarni ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiya ishi muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning VII – «Kimyoviy texnologiyalar va nano texnologiyalar» ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi Ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni qayta ishlash, ularning samaradorligini oshirish, tarkibidagi qimmatbaho komponentlar, xususan V_2O_5 ni ajratib olish va regeneratsiya qilish, shuningdek SO_2 ni SO_3 ga oksidlovchi texnologik bosqichlarni takomillashtirish bo'yicha xorijiy olimlar, jumladan, I.P. Muxlenov, I.V. Vinarov, A.N. Seregin, G.A. Kolobov, V.N. Petrov, I.Y. Bezrukov J.M. Tarascon, Y.Nishi, X.Chen, S.Nunes, M. A.Brett, S. Khorfan, J. Mohanty, E. Romanovskiy va boshqalar ilmiy tadqiqot ishlari olib borib ma'lum darajada samarali natijalarga erishilgan.

Vanadiyli katalizatorlarning samaradorligi, ularning sanoatdagi qo'llanilishi, ekologik xavfsizligi, tarkibiy tuzilmasi va qayta ishlash imkoniyatlariga doir ilmiy izlanishlar mamlakatimiz olimlari A.S. Xasanov, Sh.T. Tursunov, A.K. Karimov, R.M. Bazarov, T.M. Mirzayeva, B.R. Vohidov, N.R. Xaitov, F.F. Abdurahmonov, A.H. Mahmudov va boshqalar tomonidan olib borilgan.

Shunga qaramay, mavjud ilmiy tadqiqotlarda metallurgiya gazlaridan sulfat kislotasi ishlab chiqarish jarayonida ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni chiqindisiz, ekologik xavfsiz utilizatsiya qilish, tarkibidagi qimmatbaho komponentlarni kompleks ajratib olish va qayta tiklash masalalari yetarli darajada o'rganilmagan.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Ushbu

²O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son "2022-2026-yillarda Yangi O'zbekistonni rivojlantirish strategiyasi" Farmoni

dissertatsiya tadqiqoti I. Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti “Ekologiya va atrof-muhitni muhofaza qilish” kafedrası tomonidan tasdiqlangan “Sanoat chiqindilari, oqova suvlar va qattiq maishiy chiqindilarni qayta ishlash, tozalash va zararsizlantirish jarayonlarini o‘rganish hamda ekologik xavfsiz texnologiyalarni ishlab chiqish” mavzusidagi ilmiy-tadqiqot ishlar rejasi doirasida amalga oshirildi.

Tadqiqotning maqsadi: Sulfat kislota ishlab chiqarish jarayonida hosil bo‘ladigan ishlatilgan vanadiy katalizatorlarini ekologik xavfsiz va chiqindisiz utilizatsiya qilish texnologiyasini ishlab chiqish.

Tadqiqot vazifalari:

ishlatilgan vanadiy katalizatorlarining atrof-muhitga, jumladan atmosfera havosi, suv va tuproq ekotizimlariga hamda tirik organizmlarga kompleks ta‘sirini o‘rganish;

ishlatilgan vanadiy katalizatorlarining tarkibini fizik-kimyoviy tahlil usullari orqali o‘rganish;

ishlatilgan katalizatorlardan vanadiy besh oksidini samarali olish texnologiyasini ishlab chiqish;

ishlatilgan vanadiy katalizatorlarini qayta ishlashdan so‘ng qoladigan qattiq qoldiqdan yangi vanadiy katalizatorini sintez qilish usulini ishlab chiqish.

Tadqiqotning obyekti: «OKMK» AJning rux va mis eritish zavodi, vanadiy katalizatorlari chiqindilari.

Tadqiqotning predmeti: Ishlatilgan vanadiyli katalizatorni utilizatsiya qilish jarayoni, ammoniy vanadatni vanadiy besh oksidiga oksidlash jarayoni, shuningdek, ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni qayta ishlashdan hosil bo‘lgan qattiq chiqindilar asosida yangi vanadiyli katalizator olish usulini ishlab chiqish.

Tadqiqotning usullari: Tadqiqot jarayonida vanadiyli katalizatorlarning tarkibini va xossalari aniqlash hamda tarkibidagi vanadiy besh oksidini ajratib olish maqsadida spektroskopik usullar, infraqizil spektrografik tadqiqotlar usuli, rentgen nurlari yordamida (XRD-6100) chang difraktometriya tahlili usullaridan, hamda qattiq qoldiqdan katalizator tayyorlash usuli va katalitik faolligini aniqlash usullardan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

mis ishlab chiqarishda ajralib chiqayotgan metallurgiya tashlandiq gazlaridan sulfat kislota olish jarayonida hosil bo‘ladigan ekologik xavfli, ishlatilgan vanadiyli katalizatorlardan vanadiy besh oksidini gidrometallurgiya usulida eritmaga o‘tkazishning eng maqbul texnologik parametrlari aniqlangan;

ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni qayta ishlash jarayonida hosil bo‘lgan ammoniy sulfovanadat eritmasidan ammoniy metavanadatni ajratib uni 600°C da 1,5 soat davomida termik parchalash yo‘li bilan vanadiy besh oksidini olish sxemasi ishlab chiqilgan;

qayta ishlash jarayonidan keyin hosil bo‘lgan qattiq qoldiqlardan ikkilamchi xom ashyo sifatida foydalanib, chiqindisiz ishlab chiqarish tamoyillariga mos yangi tarkibli, ekologik xavfsiz va yuqori faollikka ega vanadiyli katalizator sintez qilish usuli ishlab chiqilgan;

vanadiyli chiqindilarining atmosfera havosi va tuproq qatlamiga zararli moddalarning tarqalishini oldini olish maqsadida ilk bor xavfsiz utilizatsiya qilish texnologiyasi ishlab chiqilgan;

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat: Vanadiyli chiqindi katalizatorlarni qayta ishlashda samarali texnologik parametrlar aniqlangan, ular asosida ekologik xavfsiz va resurs tejovchi texnologik jarayon ishlab chiqilgan; ishlab chiqilgan texnologiya asosida vanadiy besh oksidini ajratib olish sxemasi va material balansi shakllantirilgan. Ushbu texnologiyani qo'llash, vanadiyli chiqindilarni qayta ishlash samaradorligini oshirishi, atrof-muhitga salbiy ta'sirni kamaytirishi hamda chiqindilardan yangi tarkibli katalizator olish imkonini yaratishi aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Tadqiqot natijalarining ishonchliligi energiya-dispersiv rentgen-fluoresensiya tahlili (EDXRF, Rigaku Corp., EDXL300/NEX CG, IQ), vanadiy besh oksidining rentgen-strukturaviy tahlili, shuningdek, ishlab chiqilgan katalizatorlarning tajriba namunalarida olib borilgan katalitik faolligini aniqlash sinovlari orqali olingan ma'lumotlar bilan hamda tadqiqot natijalarining ishonchliligi xalqaro ilmiy jurnallarda e'lon qilingan maqolalar bilan ham tasdiqlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati shundaki vanadiy katalizatorlari chiqindilarini qayta ishlash jarayonini samarali tashkil etish, sanoat chiqindilaridan maksimal darajada foydalanish imkonini beruvchi ilmiy asoslar ishlab chiqilganligi, shuningdek, ushbu asosda yangi katalizatorlar olish texnologiyasi yaratilganligi, ekologik xavfsizlikni ta'minlashga xizmat qilishi va sanoat chiqindilarini qayta ishlashda innovatsion yondashuvlar hamda texnologiyalarni ishlab chiqishda qo'llanishi mumkinligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati toksik vanadiy katalizatorlari chiqindilarini qayta ishlash texnologiyasini ishlab chiqishda atrof-muhitga zararli ta'sirni kamaytirish, katta maydonlarni egallagan chiqindilarni samarali boshqarish va ulardan qayta foydalanish imkoniyatlari bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarini joriy qilinishi. Metallurgiya gazlaridan sulfat kislotasi ishlab chiqarishda ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni kompleks qayta ishlashning ilmiy asoslari bo'yicha olingan natijalar asosida:

metallurgiya tashlandiq gazlaridan hosil bo'ladigan ishlatilgan vanadiyli katalizator chiqindilarini qayta ishlash va undan vanadiy besh oksidini ajratib olish texnologiyasi ishlab chiqilgan (OKMK ma'lumotnomasi № 06-25/01-00833, 13.06.2025 yil). Mazkur texnologiya asosida yig'ilib qolgan hamda kelgusida hosil bo'ladigan vanadiyli katalizator chiqindilarini zararsizlantirishga yo'naltirilgan sanoat qurilmasi loyihasi "OKMK" AJning 2025–2026 yillarga mo'ljallangan istiqbolli loyihalar dasturiga kiritilgan va mazkur qurilmaning texnologik reglamenti ishlab chiqilgan. Shu bilan birga, sanoat miqyosida chiqindilardan vanadiy birikmalarini ajratib olish va ularni qayta foydalanishga yo'naltirish bo'yicha amaliyotga joriy etish imkoniyati yaratilgan;

ishlatilgan vanadiyli katalizatorlardan vanadiy besh oksidini gidrometallurgiya usuli bilan ajratib olish texnologiyasi "OKMK" AJ Rux ishlab chiqarish sexi laboratoriyasida 2022 yil aprel–noyabr oylarida sinovdan o'tkazilgan (OKMK–TDTU dalolatnomasi, 13.02.2023 yil). Natijada, ekologik xavfli sanoat chiqindisi hisoblangan ishlatilgan vanadiyli katalizatorlardan vanadiy besh oksidini gidrometallurgiya usuli bilan eritmaga ajratishning optimal texnologik sharoitlari aniqlanib, u asosida samarali va ekologik xavfsiz qayta ishlash texnologiyasi ishlab chiqilgan;

qayta ishlash jarayonidan hosil bo'ladigan qattiq qoldiqlardan ikkilamchi xomashyo sifatida foydalanish asosida yangi tarkibli vanadiyli katalizator sintez qilish usuli O'zbekiston Respublikasi Adliya vazirligi huzuridagi Intellektual mulk agentligi tomonidan rasmiylashtirilgan ixtiro patenti (IAP № 7744) bilan huquqiy jihatdan himoyalangan. Natijada, chiqindilarning miqdorini kamaytirish, tabiiy resurslardan oqilona foydalanish, atrof-muhitga salbiy ta'sirni minimallashtirish hamda sanoat jarayonida hosil bo'ladigan qattiq chiqindilardan ikkilamchi xomashyo sifatida foydalanish orqali yangi tarkibli vanadiyli katalizatorlar sinteziga asoslangan, chiqindisiz texnologik yondashuv tamoyillariga mos keluvchi kompleks sanoat jarayoni ishlab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining aprobsiyasi. Vanadiy katalizatorlari chiqindilarini qayta ishlash bo'yicha olingan natijalar 2 ta xalqaro va 2 ta respublika ilmiy-amaliy konferensiyalarida taqdim etildi va muhokama qilindi.

Tadqiqot natijalarining aprobsiyasi.

Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 9 ta ilmiy ish chop etilgan, jumladan 4 ta ilmiy maqola, shundan 2 tasi respublika ilmiy jurnallarida, 2 tasi esa xorijiy jurnallarda nashr qilingan. Ulardan 3 tasi O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasi tomonidan doktorlik dissertatsiyalarining asosiy ilmiy natijalarini chop etish uchun tavsiya etilgan va SCOPUS xalqaro ma'lumotlar bazasida indekslangan jurnallarda e'lon qilingan. Shuningdek, tadqiqot natijalari asosida O'zbekiston Respublikasi Intellektual mulk agentligi tomonidan UZ IAP 7744 raqamli ixtiro patenti rasmiylashtirilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kirish qismi, to'rt bobdan, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati, belgilar izohlari va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning umumiy hajmi 126 sahifani tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI.

Dissertatsiya ishining **kirish qismida** olib borilgan tadqiqotlarning dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsadi va vazifalari, obyekt va predmetlari tavsiflangan, respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarini amaliyotga joriy qilish, nashr etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Adabiyotlar sharhi. Sulfat kislotali katalizatorlarni ishlab chiqarish va qo'llanishining hozirgi holati”** deb nomlangan **birinchi**

bobida O'zbekiston Respublikasida sanoat chiqindilarining atrof-muhitga ta'siri, xususan, sulfat kislota ishlab chiqarishdan hosil bo'ladigan vanadiyli katalizatorlar, ftor, og'ir metallar va boshqa zararli komponentlar bo'yicha ilmiy tadqiqotlar olib borilgan. Rasmiy hujjatlar va davlat qarorlarida chiqindilarni klassifikatsiyalash, ularni ekologik xavfsiz tarzda yig'ish, saqlash va utilizatsiya qilish masalalari belgilab berilgan. Vanadiy besh oksidi sanoat chiqindilari tarkibida mavjud bo'lib, atrof-muhitga kuchli toksik ta'sir ko'rsatadi. U yer, suv va havo muhitini ifloslantirib, tirik organizmlar salomatligiga jiddiy xavf tug'diradi. V_2O_5 nafas yo'llari, o'simliklar o'sishi va suv organizmlariga salbiy ta'sir qiladi. Shuning uchun vanadiy tarkibli chiqindilarni ekologik xavfsiz usullar bilan utilizatsiya qilish dolzarb masaladir. Respublikada sulfat kislota ishlab chiqarishning amaldagi texnologiyalarining o'ziga xos xususiyatlari, metallurgiya gazlaridan sulfat kislota ishlab chiqarish, oltingugurtdan sulfat kislota ishlab chiqarish, oltingugurt gazini sulfat angidridgacha oksidlash katalizatorlarining fizik-kimyoviy xususiyatlari va ularning faolligini kamaytirish, vanadiy katalizatorlarini olishning mavjud usullari va ishlatilgan katalizatorlardan vanadiyni ajratib olish usullari bo'yicha adabiyot manbalarining tahlili keltirilgan.

Dissertatsiyaning **"Tadqiqot obyektlari va usullari"** deb nomlangan **ikkinchi** bobida ishda foydalanilgan dastlabki xomashyo materiallarining xususiyatlari, tadqiqotlarni o'tkazish usullari, kimyoviy tahlil va fizik-kimyoviy tekshirish uslublari haqida batafsil ma'lumot berilgan.

Vanadiy besh oksidining massaviy ulushini titrimetrik usul bilan aniqlash va elementlar tarkibini energodispersiyali rentgenofluoresans usuli orqali o'lchash usullari bayon qilindi.

Ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni utilizatsiya qilinganda hosil bo'lgan qattiq chiqindidan yangi vanadiy katalizatorlar tayyorlandi va katalitik faolligi o'rganildi. Katalizator faolligini aniqlash uchun SO_2 oksidlanishi reaksiyasi laboratoriya sharoitida, izotermik pechda va oqimli usulda o'tkazildi.

Infraqizil spektroskopiya usuli bilan ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni va qattiq qoldiqni tuzilishi o'rganilgan. Namuna KBr bilan aralashtirilib, tabletka shaklida tayyorlanadi va IK nurlanish qabul qilinadi, so'ng spektr tahlil qilindi. Rentgen nurlarining difraksiya usuli (XRD) yordamida ajratib olingan vanadiy besh oksidini fazoviy tarkibi va kristall tuzilishi o'rganildi. Namuna mayda kukun holatiga keltirilib, rentgen nurlari orqali o'lchanadi va difraktogramma tahlil qilinadi.

Dissertatsiyaning **"Ishlatib bo'lingan vanadiyli katalizatorlarni utilizatsiya qilish jarayonining tadqiqi"** deb nomlangan **uchinchi** bobi ishlatilgan vanadiy katalizatorlari tarkibini o'rganishga, ularning ishlatilmagan katalizatorlarga nisbatan faolligini taqqoslashga, ishlatilgan katalizatorlardan vanadiyni ajratib olish va vanadiy besh oksidini olish tadqiqotlariga bag'ishlangan. Ishlatilgan vanadiyli katalizatorlardan vanadiyni ajratib olish jarayoni laboratoriya sharoitida olib borildi. Tadqiqotlar uchun V_2O_5 ga qayta hisoblaganda 4,34% vanadiyning massa ulushiga ega bo'lgan SVD ning ishlatilgan kontakt massasi qo'llanildi. 1-jadvalda "Olmaliq kon-metallurgiya kombinati" AJ rux zavodining ishlatilgan va ishlatilmagan vanadiy

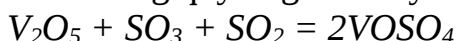
katalizatorlarining kimyoviy tarkibi ma'lumotlari keltirilgan. Vanadiy katalizatorlari tarkiblarini taqqoslash maqsadida ishlatilmagan SVNT markali katalizatorning tahlili o'tkazildi.

1-jadval

Ishlatilgan va ishlatilmagan vanadiyli katalizatorlarning tarkibi

Katalizatorlar	V ₂ O ₅ , %	Na ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %	SO ₃ , %	K ₂ O, %	Fe ₂ O ₃ , %	ZnO, %	CaO, %
IVK	4.34	2.96	1.18	48.9	22.3	7.20	2.06	0.476	0.158
Ishlatilmagan katalizator	5.45	1.45	0.696	69.6	14.0	7.26	0.557	0.01	0.351

OKMK AJ rux zavodidagi ishlatilgan vanadiy katalizator va ishlatilmagan katalizatorlarning kimyoviy tarkiblarini taqqoslash natijasida ma'lum bo'ldiki, kontakt qurilmasida SO₂ ni SO₃ ga oksidlash jarayonida vanadiy katalizatoridan foydalanilganda V₂O₅ miqdori 5,45% dan 4,34% gacha kamayishi kuzatiladi. Bu esa katalizator faolligining pasayishiga olib keladi. Vanadiy katalizatori faolligining pasayishiga sabab past haroratlarda va aralashmada SO₂ ning yuqori miqdorda bo'lishi natijasida vanadiy sulfatining quyidagi reaksiya bo'yicha hosil bo'lishidir:



Bunda vanadiy to'rt valentli holatga o'tadi va SO₂ ning SO₃ ga oksidlanish tezligi pasayadi.

Aralashmalardan tozalangandan so'ng kuydirilgan gaz tarkibini tahlil qilish natijasida unda 4-8 mg/m³ mishyak va 19-20 mg/m³ ftor mavjudligi aniqlandi. Sulfat kislotasi ishlab chiqarishda oltingugurt dioksidini oksidlashda vanadiyli katalizatorlarning faolligining pasayishi bir qator sabablarga bog'liq bo'lib, ulardan asosiylari zararli ifloslantiruvchi moddalar bilan zaharlanishi va harorat ta'sirida yuzaga keladigan o'ziga xos sirt maydonini pasayishi natijasida o'zgarishi hisoblanadi. Ishlatilgan va ishlatilmagan vanadiyli katalizatorlarni faolligi laboratoriya sharoitida o'rganildi va natijalari 2-jadvalda keltirildi.

2-jadval

Turli manbalardan olingan vanadiyli katalizatorlarning faolligi "Olmaliq kon-metallurgiya kombinati" AJ rux zavodidan olingan arbitraj namunasi

C _{SO2} , % (kirish)	X _{SO2} , % (chiqish)	Oksidlanish darajasi, %
9.1	6,8	74,7
11.0	8,4	76,4
11.0	9, 420°Cda	81,8

**Olmalik kon-metallurgiya kombinati" AJ rux zavodidagi
ishlatilgan vanadiyli katalizatori**

C_{SO_2} , % (kirish)	X_{SO_2} , % (chiqish)	Oksidlanish darajasi, %
7.8	5,1	65,4
15.6	10,1	64,7

**Olmalik kon-metallurgiya kombinati" AJ mis eritish zavodidan olingan
arbitraj namunasi**

C_{SO_2} , % (kirish)	X_{SO_2} , % (chiqish)	Oksidlanish darajasi, %
7.3	6,3	86,3
6.8	5,4	79,4
7.8	6,5	83,3
7.3	5,8	79,5

**Olmalik kon-metallurgiya kombinati" AJ mis eritish zavodidagi
ishlatilgan vanadiyli katalizatori**

C_{SO_2} , % (kirish)	X_{SO_2} , % (chiqish)	Oksidlanish darajasi, %
9,0	73	73,3
7.3	79	79,5
7.3	68	68,5
9.1	74	73,6

Vanadiy katalizatorlarining faolligini o'rganish natijalari shuni ko'rsatdiki (2-jadval), tajribalarda ishlatilgan vanadiyli katalizatorlar harorat ta'siri va saqlash sharoitlarining yomonligi natijasida faolligini yo'qotganligi aniqlandi. Ularning SO_2 ni oksidlash darajasi yangi katalizatorlarga qaraganda o'rtacha 10% ga past. Shuningdek, fizik holatida ham o'zgarishlar, mayda zarrachalarning ko'payishi — 20–25% gacha kuzatilgan.

Natijada, ishlatilgan katalizatorlar TU-08-410-78 texnik talablariga javob bermaydi va ularni qayta ishlash, ya'ni V_2O_5 ni ajratib olib, rux va mis ishlab chiqarish korxonalarida qayta foydalanish zarurati mavjud.

Shunday qilib, olingan natijalar V_2O_5 konsentratsiyasining kamayishi, besh valentli vanadiyning to'rt valentli faol bo'lmagan birikmaga o'tishi, katalizator granularining faolligi va mexanik mustahkamligining pasayishiga olib kelishini asoslaydi.

V_2O_5 ni eritmaga ajratib olishning harorat bilan o'zgarishi. Ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni gidrometallurgiya usuli bilan tarkibidagi vanadiyni eritmaga o'tkazishning haroratga, vaqtga va kislota konsentratsiyasiga bog'liqligini laboratoriya sharoitlarida texnologik parametrlari aniqlandi. Jumladan haroratga bog'liqligi sulfat kislota 2 M eritmasida 2 soat davomida, S:Q=1:1 nisbatda o'rganildi. Buning uchun ishlatilgan vanadiyli katalizator maydalandi va 3 mm dan kichik bo'lgan zarracha o'lchamidagi fraksiya ishlatildi.

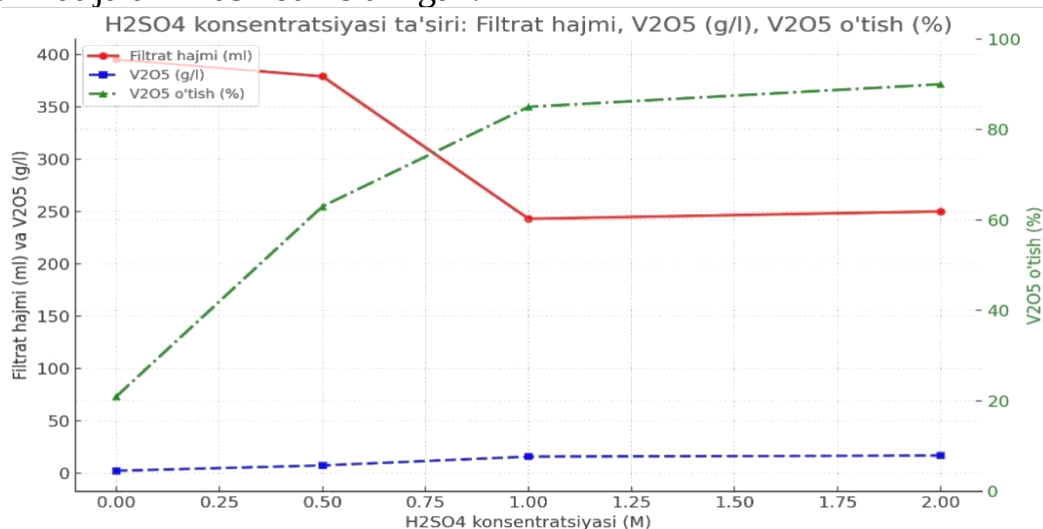
V₂O₅ ni eritmaga ajratib olishning harorat bilan o'zgarishi

Harorat °C	Filtrat bilan yuvish suvining hajmi, ml	Erimay qolgan qattiq chiqindining massasi, g	Erimay qolgan qattiq chiqindidagi vanadiyning miqdori, %	V ₂ O ₅ eritmaga o'tish darajasi, %
20-25°C	243	56.3	0.680	84,3
35-40°C	200	56.5	0.676	84,5
60-70°C	273	53.9	0.497	88.5

3-jadval natijalariga ko'ra haroratning 20-25°C dan 35-40°C gacha ko'tarilishi ishlatilgan vanadiyli katalizatoridan vanadiyni ajratib olish darajasiga deyarli ta'sir ko'rsatmadi. Biroq, haroratning 60-70°C gacha ko'tarilishi vanadiyning V₂O₅ shaklida ajralish darajasi 88,5% gacha oshishi kuzatildi.

Ishlatilgan vanadiyli katalizatoridan vanadiy besh oksidini eritmaga o'tkazishda haroratga bog'liq holda o'zgarishi shuni ko'rsatdiki, 60-70°C haroratda vanadiyni eritmaga o'tish darajasi 88,5%ni, 20-25°C va 35-40°C harorat oraliqlarida olib borilgan tajribalarda esa o'rtacha 84,4% ni tashkil etdi. Vanadiy miqdori 4,54% V₂O₅ dan 0,680% va 0,676% gacha, 60-70°C haroratda esa 0,497% gacha kamaydi. Olingan tajriba ma'lumotlardan kelib chiqib, haroratni 70°C va undan yuqori bo'lgan haroratlarda tajribalar olib borilsa vanadiyning eritmaga o'tish darajasi 90% va undan yuqori bo'lishi kutiladi.

Ishlatilgan vanadiy katalizatoridan vanadiy besh oksidini eritmaga o'tkazishni kislota konsentratsiyasiga bog'liqligi. Ishlatilgan vanadiy katalizatoridan vanadiy besh oksidini eritmaga o'tkazishni kislota konsentratsiyasiga bog'liqligini aniqlashda, S:Q=3:1 nisbatda, jarayon davomiyligi 2 soat, suv hamda sulfat kislota konsentratsiyasining 0,5M, 1M va 2M bo'lgan holatlarda maydalangan ishlatilgan vanadiyli katalizator yordamida o'rganildi. Olingan natijalar 2-rasmda keltirilgan.



1-rasm. V₂O₅ ni eritmaga ajratib olishning kislota konsentratsiyasiga bog'liqligi

1-rasmdan ko‘rinib turibdiki, suv orqali vanadiy besh oksidini eritmaga o‘tkazishda ishlatilgan vanadiyli katalizator g‘ovaklarida adsorbsiyalangan SO_3 ionlari hisobiga kislotali eritma hosil bo‘ladi, buning hisobiga V_2O_5 eritmaga 21% miqdorda o‘tdi.

Sulfat kislota konsentratsiyasining ortishi bilan V_2O_5 ni ajratib olish darajasining 90% gacha ortishi kuzatildi, bu eritmada vodorod ionlari konsentratsiyasining ortishi bilan izohlanadi. Masalan, sulfat kislotaning 0,5M konsentratsiyasida vanadiyning ajralish darajasi 63% ni tashkil etdi, tajribani kislota konsentratsiyasining 1 va 2M gacha ko‘tarib olib borilgan tajribada V_2O_5 ni eritmaga o‘tish darajasi mos ravishda 85% dan va 90% gacha ko‘tarildi.

V_2O_5 ni eritmaga ajratib olishning vaqtga bog‘liqligi. IVK dan vanadiyni eritmaga o‘tkazishning vaqtga bog‘liqligini aniqlashda 2, 4, 6 soat vaqt oraliqlarda 35°C haroratda, sulfat kislota konsentratsiyasi 2M va S:Q-1:1 nisbatda, zarrachalar o‘lchami 2-3 mm bo‘lgan katalizator yordamida tajribalar olib borildi. Olingan natijalar 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval

V_2O_5 ni eritmaga ajratib olishning vaqtga bog‘liqligi

Vaqt, soat	Filtrat bilan yuvish suvining hajmi, ml	Erimay qolgan qattiq chiqindining massasi, g	Erimay qolgan qattiq chiqindidagi vanadiyning miqdori, %	V_2O_5 eritmaga o‘tish darajasi, %
2	211	59	0.788	74.0
4	200	56.5	0.429	85.9
6	215	60.5	0.314	89.7

4-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, V_2O_5 ni eritmaga o‘tkazishda, jarayon davomiyligini 2 soatgacha oshirish vanadiyni ajratib olish darajasini 74,0% gacha oshiradi, jarayon davomiyligi 4 va 6 soat bo‘lganda esa bu ko‘rsatkich mos ravishda 85,9% va 89,7% ni tashkil etadi.

Maydalanmagan ishlatilgan vanadiyli katalizatoridan V_2O_5 ni eritmaga ajratib olish. Ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarning maydalamasdan granula holatida vanadiyni ajratib olish imkoniyatini aniqlash uchun sulfat kislotaning 7% va 10% konsentratsiyasiga ta’siri o‘rganildi, jarayon davomiyligi 2 soat, 20-25°C, 30-35°C, 60-70°C haroratlarda havo barbotaji bilan aralashtirildi, S:Q = 3:1.

Ishlatilgan vanadiyli katalizatorlardan vanadiyni ajratib olish darajasini oshirish maqsadida eritmaga o‘tkazish jarayonida 10% li H_2O_2 eritmasi qo‘shilgan holda ham olib borildi (5-jadval).

5-jadval

Maydalanmagan ishlatilgan vanadiyli katalizatoridan V_2O_5 ni eritmaga ajratib olish

IVK OKMK g	Harorati °C	C H_2SO_4 ,	Erimay qolgan qattiq chiqindidagi vanadiyning miqdori, %	V_2O_5 eritmaga o‘tish darajasi, %
1000	20-25	7 %	1.07	64.8
200	30-35	7 %	0.450	85
200	60-70	10%	0.356	88,2

Olingan natijalar shuni ko'rsatdiki (5-jadval), ishlatilgan vanadiyli katalizatoridan vanadiyni 7% li sulfat kislota eritmasi bilan tajriba olib borilganda V_2O_5 ning eritmaga o'tish darajasi 64,8% ni tashkil etadi, sulfat kislota eritmasiga 10% li vodorod peroksid eritmasi kiritilganda esa ajralish darajasi 85% gacha ko'tarildi.

Ishlatilgan vanadiyli katalizator granulalaridan vanadiyni 10% sulfat kislota eritmasi bilan 60-70°C da 2 soat davomida 10% li vodorod peroksid eritmasi yordamida mexanik aralashtirib tajribalar olib borilganda V_2O_5 eritmaga o'tish darajasi 88,2% gacha oshirish mumkinligini ko'rsatdi.

V_2O_5 ni 3 bosqichli usul bilan ajratib olish. Vanadiyning ammoniy vanadat holida ajralib chiqishida yuvish eritmasida sulfat kislota ko'p bo'lishi kaliy, natriy, temir, alyuminiy va boshqa sulfat tuzlari hosil bo'lishiga olib keladi. Shu sababli ishlatilgan vanadiyli katalizatorni qayta ishlash uchun sulfat kislota istemolini kamaytirish amaliy ahamiyatga ega.

Ma'lumki ishlatilgan vanadiyli katalizatorning teshiklarida adsorbsiyalangan holatda mavjud bo'lgan SO_3 ionlari sababli, uning tarkibida erkin sulfat kislota ko'rinishida 15,73% SO_3 aniqlangan. Ushbu SO_3 ni jarayoniga jalb qilish maqsadida uch bosqichli tajriba tadqiqotlar o'tkazildi. (6-jadval) Birinchi bosqichda ishlatilgan vanadiyli katalizator suvda 2 soat davomida 50°C haroratda vodorod peroksid ishtirokida havo barbotaji orqali ishlov berildi. Eritmaning pH=0 ga teng bo'ldi.

Ikkinchi bosqichda asosiy massaga 20% sulfat kislota eritmasi qo'shildi va 55-60°C haroratda yana 2 soat davomida aralashtirildi.

Uchinchi bosqichda 10% H_2SO_4 qo'shildi va yana 2 soat davomida 55-60°C haroratda aralashtirildi. pH=1. Har bir bosqichda tanlab eritishdan keyingi qattiq qoldiqni tahlil qilish natijalari 6-jadvalda keltirilgan.

6-jadval

V_2O_5 ni 3 bosqichli usul bilan ajratib olish natijalari

Yuvish bosqichlari	Vanadiyning ulushi, %		Vanadiyni eritmaga o'tish darajasi, %
	Ishlatilgan vanadiyli katalizator	Qattiq chiqindi	
1 (suv)	3.04	1.81	40.46
2 (H_2SO_4 20%)	3.04	0.712	76.50
3 (H_2SO_4 10%)	3.04	0.642	78.88

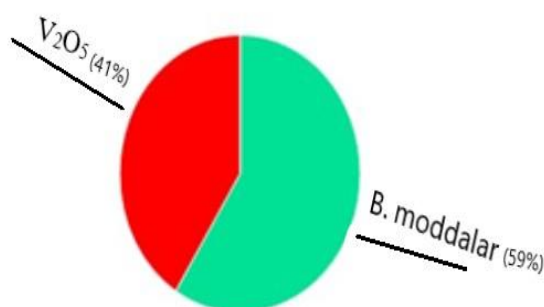
3 bosqichli tajribada umumiy 55,75 g sulfat kislota sarf bo'ldi. Agarda 3 bosqichli yuvish uchun 1kg ishlatilgan vanadiyli katalizator uchun sulfat kislota 2M eritmasi ishtirokida tajribalar olib borilsa 197g sulfat kislota sarf bo'ladi.

Shunday qilib, erkin sulfat angidridni yuvish jarayoniga jalb qilish orqali sulfat kislota sarfini uch barobargacha kamaytirish mumkinligi aniqlandi

Vanadiyni ammoniy metavanadat ko‘rinishida ajratib olish. Ishlatilgan vanadiy katalizatoridan vanadiyni sulfat kislota bilan eritmaga o‘tkazish jarayonining maqbul parametrlarida ajratib olish tajribasi olib borildi. Bunday eritmadan ammoniy vanadat olish uchun eritma 25% li ammoniy gidroksid eritmasi bilan pH 5-5,5 gacha neytrallandi, filtrlandi va cho‘kma quritildi va qizdirildi.

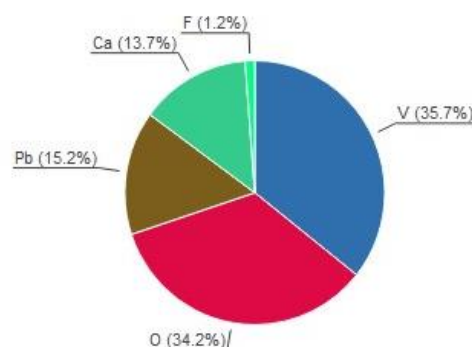
Shunday qilib, cho‘ktirish jarayonida ishlatilgan SVD katalizatorini parchalash orqali olingan eritma tarkibidagi vanadiyning asosiy qismi jarayonning boshlang‘ich bosqichida pH =5,0-5,5 ga yetgunga qadar cho‘kmaga tushishi aniqlandi. Cho‘kmaga tushgan vanadiyning miqdori o‘rtacha 41% ni tashkil etdi (2-a, b-rasm).

Phase composition (Weight %) calc. by RIR method



a)

Elemental composition (Weight %) calc. by RIR method



b)

2-a, b rasm. Olingan mahsulotning rentgenogrammasi

Tahlil qilingan namunada (a-rasmda) V₂O₅ fazasiga mos keluvchi cho‘qqilar rentgen difraksion (XRD) diagrammaning 41% ini egalladi. Bu cho‘qqilar aniq va intensiv bo‘lib, V₂O₅ ning monoklin kristallik tuzilmasiga xos difraksion burchaklarda joylashgan. Diagrammadagi qolgan 59% cho‘qqilar esa boshqa birikmalar va komponentlarga tegishli bo‘lib, begona fazalarni ifodalaydi. Bu holat V₂O₅ namunada sof holda emas, balki boshqa moddalarning aralashmasida mavjudligini ko‘rsatdi.

b-rasmda asosiy komponent vanadiy bo‘lib, u 35,7% ni tashkil qiladi. Qolgan 64,3% esa boshqa oksidlar hamda qo‘shimcha ravishda kalsiy va temir aralashmalaridan iborat. Ushbu natijalar namunada aralash fazaviy holat va murakkab komponentli tarkib mavjudligini ko‘rsatadi, bu esa mazkur materialning qo‘llanilish sohalariga bevosita ta’sir qiladi.

Shunday qilib ajratib olingan vanadiy besh oksidini ferrovanadiy ishlab chiqarishga tavsiya etildi.

V₂O₅ ajratib olinganidan so‘ng eritma tarkibini tahlil qilish. Vanadiy besh oksidini ajratib olgandan so‘ng qolgan eritmani shu xolatida tashlab yuborish tuproqlar va suv havzalari uchun zaharli hisoblanadi chunki eritma tarkibida K₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃ sulfat kislota tuzlari mavjud. Shu sababli eritmani qayta ishlash orqali

bug'latildi, quritish va qizdirishdan so'ng quruq tuz xolatiga keltirildi. Quruq tuz tarkibi tahlil qilindi. (7-jadval)

7-jadval

Quruq tuz aralashmasining spektral tahlili

№	Komponentlar	Miqdori	Aniqlashning eng past chegarasi (LLD)
1	Al_2O_3	1,23	0.0395
2	K_2O	8,63	0.0132
3	SiO_2	0,235	0.0171
4	K_2O	8,63	0.0128
5	CaO	0,458	0.0151
6	TiO_2	0,0105	0.0022
8	Fe_2O_3	0,0738	0.0012

Tahlil natijasiga ko'ra eritmada ajralgan quruq tuz aralashmasi tarkibi asosan suvda eruvchan ammoniy sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) va kaliy sulfat (K_2SO_4) moddalardan iborat ekanligi aniqlandi. Bu tuzlar qishloq xo'jaligi uchun muhim agrokimyoviy ahamiyatga ega bo'lib, azotli va kaliyli mineral o'g'itlar sifatida qishloq xo'jaligida samarali qo'llanilishi mumkin. Shu sababli, mazkur aralashma ikkilamchi mahsulot bo'lib, o'g'it sifatida foydalanishga tavsiya etiladi. Bu yechim ekologik xavfsizlik, chiqindisiz texnologiyalarni qo'llash va resurslardan samarali foydalanish nuqtai nazaridan ham foydalidir.

Ishlatilgan vanadiyli katalizatorlardan V_2O_5 toza xolatda ajratib olish. Bu usulda ishlatilgan vanadiyli katalizatordan vanadiyni ajratib olishda tuzlash usuli bilan tajribalar olib borildi.

Buning uchun ammiakli suvning 25% li eritmasi bilan pH 6-6,5 gacha aralashtirib turib, 90-95°C haroratda 3 soat davomida ishlov berildi, cho'kma ajratib olindi va suv bilan aralashmalardan (SO_4^{2-} , K^+ , NH_4^+) yuvildi.

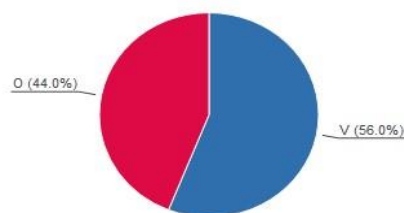
Yuvilgan cho'kma konsentratsiyasi 15 g/l bo'lgan ammiakli suvda 60-70°C haroratda 3 soat davomida eritildi. Olingan suspenziya filtrlandi. Filtratga kristall ammoniy nitrat qo'shildi, aralashtirildi va undan ammoniy vanadat ajralib chiqquncha tindirildi. Ammoniy vanadat cho'kmasi 120°C da quritildi va 550-600°C da 1,5 soat davomida qizdirildi.

Ammoniy vanadatni cho'ktirish, yuvish, quritish va kuydirish usuli bilan tanlab eritish eritmasidan V_2O_5 ajratib olish darajasi 100% ni tashkil etdi (3-a, b rasm).

Rentgen difraksion va elementar tahlil natijalariga ko'ra, tahlil qilingan namuna deyarli 100% sof V_2O_5 dan iborat. Difraktogrammadagi asosiy cho'qqilar standart V_2O_5 ma'lumotlar bazasi bilan to'liq mos keladi, bu esa uning kristallik tuzilmasi yuqori darajada ekanini ko'rsatadi. Elementar tahlilda ham vanadiy 56% va kislorod 44% nisbati aynan V_2O_5 tarkibiga mos keladi. Bu natijalar namunada boshqa kristall aralashmalar yo'qligini va V_2O_5 ning asosiy faza sifatida mavjudligini tasdiqlaydi.



a)



b)

3-a, b rasm. Olingan mahsulotning rentgenogrammasi

Dissertatsiyaning “Vanadiy ajratib olingandan so‘ng qattiq qoldiqdan tayyorlangan tashuvchi katalizatorni SO_2 ni SO_3 ga oksidlashtirish jarayoniga tadqiq qilish va ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni utilizatsiya qilish texnologiyasining asoslarini ishlab chiqish” deb nomlangan to‘rtinchi bobida, Vanadiy katalizatorini olish uchun ishlatilgan vanadiyli katalizatorlardan vanadiy besh oksidini eritmaga o‘tgandan keyingi qattiq qoldiqdan foydalanildi. Shu sababli qattiq qoldiqdan foydalanib yangi katalizator tayyorlandi. Bu respublikada tashuvchi katalizator tayyorlash uchun xomashyo bazasi mavjud emasligi va tarkibida Al_2O_3 va SiO_2 konsentratsiyasi bo‘yicha tabiiy diatomitlarga qo‘yiladigan talablarga javob beradigan qattiq qoldiq mavjudligi bilan bog‘liq.

Tayyorlangan katalizatorlarning faolligini aniqlash oqim qurilmasida 4000 soat-1 hajm tezligida va 485°C haroratda o‘tkazilgan laboratoriya tadqiqotlari shuni ko‘rsatdiki, tayyorlangan katalizator namunalarning SO_2 ni SO_3 ga aylanish darajasi 600°C da qizdirilgan qattiq tashuvchi katalizatorlar uchun 73-80% ni tashkil qiladi.

Tayyorlangan namunalarning faolligini taqqoslash natijasida shuni xulosa qilish kerakki, faollik miqdori, g‘ovaklarning hajmi va o‘lchamiga bog‘liq bo‘lib, ular ma‘lum darajada komponentlarni aralashtirish usuli va shakllantirish kuchiga ham bog‘liq. Shunday qilib, ishlatilgan vanadiyli katalizatorlardan vanadiyni ajratib olingandan so‘ng qattiq qoldiqdan foydalanib, SO_2 ni SO_3 ga oksidlash uchun katalizatorlar tayyorlash natijasida, tabiiy diatomitni yuvilgan va 600°C da qizdirilgan qattiq qoldiq bilan almashtirish mumkinligi aniqlandi.

Taqqoslash uchun 8-jadvalda sanoatda ishlatilmagan SVD va ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarining xususiyatlari keltirilgan. Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, ishlatilgan vanadiyli katalizator g‘ovaklari hajmi ishlatilmaganlari uchun 1,586-1,618 sm^3/g dan 0,959-1,061 sm^3/g gacha, yuza maydoni 4,818-4,916 m^2/g dan 2,915-3,224 m^2/g gacha kamayadi va katalizator qo‘llanilishi natijasida g‘ovaklar o‘lchami 0,3507-2,3991 mm oralig‘ida saqlanib qoladi.

8-jadval

**Ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarning qattiq qoldig'idan tayyorlangan
katalizatorlarning xarakteristikasi**

Partiya raqami №	G`ovaklar hajmi sm <sup>3</sup> /g	Sirt maydoni, m <sup>2</sup> /Γ	G`ovaklar o`lchami, mm	Eslatma
1	1,618	4,916	0,3507 - 2,3991	Sanoatdagi ishlatilmagan vanadiyli katalizatori SVD
2	1,586	4,818	0,3507 - 2,3991	
3	1,061	3,224	0,3507 - 2,3991	Ishlatilgan vanadiyli katalizator SVD
4	0,959	2,915	0,3507 - 2,3991	
5	1,174	3,566	0,3507 - 2,3991	Yuvilgan qattiq qoldiqli katalizator
6	1,152	3,501	0,3507 - 2,3991	Yuvilmagan, 550°C da qizdirilgan
7	3,147	9,56	0,3507 - 2,3991	Yuvilgan qattiq qoldiqli katalizator
8	2,888	8,776	0,3507 - 2,3991	Yuvilmagan, 600°C da qizdirilgan
9	2,069	6,292	0,3507 - 2,3991	70 g yuvilgan tashuvchi katalizator va 30 g qurum
10	2,116	6,427	0,3507 - 2,3991	70 g yuvilmagan 600°C da qizdirilgan tashuvchi katalizator va 30 g qurum

Yuvilgan SVD katalizatori qoldiqlaridan tayyorlangan katalizatorlar (3-namuna) va 550°C da qizdirilgan hamda yuvilmagan va 550°C da qizdirilgan katalizatorlar g'ovaklar hajmi 1,152-1,174 sm³/g, yuza maydoni 3,501-3,566 m²/g, g'ovaklar o'lchami 0,3507-2,3991 nm ni tashkil etadi (5-6 namuna). Katalizator namunalari uchun ham xarakteristikalarining o'zgarishi shunga o'xshash.

Qizdirish harorati 600°C gacha ko'tarilganda g'ovaklar hajmi 2,888-3,147 sm³/g, sirt yuzasi 8,776-9,560 m²/g ni tashkil etadi, bu qizdirish harorati 550°C ga nisbatan ancha yuqori.

Xuddi shunday, 70 g ishlatilgan vanadiy katalizator tashuvchisi va 30 g oq qurumdan olingan va 600°C da qizdirilgan katalizatorlarda g'ovaklar hajmi va sirt maydoni ko'rsatkichlari ham ishlatilmagan va ishlatilgan katalizatorlarga qaraganda yuqori.

Laboratoriya oqim qurilmasida ishlab chiqilgan katalizatorlarning faolligi 4000 soat-1 hajm tezligida va 485°C haroratda o'rganildi.

Buning uchun kvarsli reaktorga 10 ml miqdorida -2-+1 mm donadorlikdagi katalizator va 20 ml miqdorida -2-+1 mm donadorlikdagi kvars solindi. Tayyorlangan katalizatorlar partiyalarining faolligini aniqlash natijalari 9-jadvalda keltirilgan.

550°C da tayyorlangan katalizator partiyalarining faolligini aniqlash natijalari

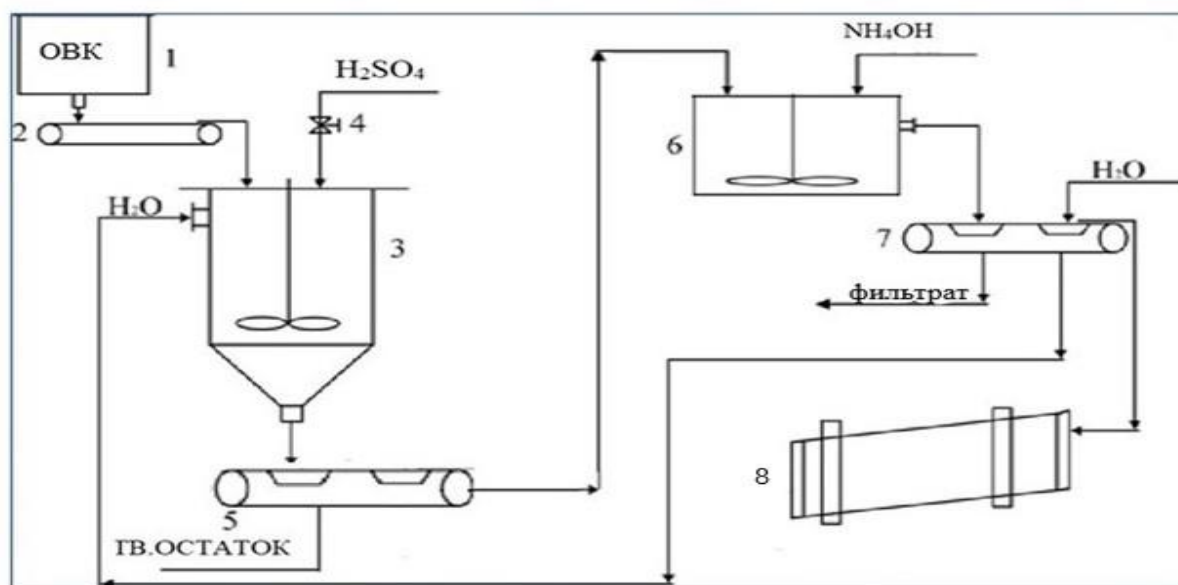
№	Gaz aralashmasidagi SO ₃ komponentining miqdori				SO ₃ ga oksidlanish darajasi
	Katalizatorgacha		Katalizatordan keyin		
1	120	8,94	480	2,39	73
2	95	11,0	520	2,21	80
3	140	7,7	550	2,1	73
4	110	9,66	380	3,0	68,9

Ishlatilgan vanadiyli katalizatoridan vanadiyni ajratib olingandan so‘ng qattiq tashuvchida olingan, yuvilgan va 550°C da qizdirilgan 5-partiya katalizatori yuqori faollikni namoyon qiladi (73-80%).

Olingan natijalar shuni ko‘rsatdiki, tanqis bo‘lgan tabiiy diatomitni ishlatilgan vanadiyli katalizatordan vanadiy ajratib olingandan so‘ng yuvilgan va 550°C da qizdirilgan qattiq qoldiq bilan almashtirish mumkin.

Ishlatilgan vanadiyli katalizatordan vanadiy katalizatorini olish usuli O‘zR №7744 patenti bilan himoyalangan.

Ishlatilgan vanadiyli katalizatordan vanadiy besh oksidi olish va qattiq qoldiq asosida katalizatorlar olish bo‘yicha olib borilgan texnologik tadqiqotlar natijasida texnologik sxema ishlab chiqildi (4-rasm).



4-rasm. Ishlatilgan vanadiyli katalizatorni qayta ishlashning asosiy texnologik sxemasi

Laboratoriya tadqiqotlari AO «AGMK»da SPECTRO-GENESIS Analytic analizatori va Toshkent kimyo-texnologiya institutida RIGAKU NEX CGEDXAF

Analyzer yordamida olib borildi. Qator eksperimentlar «OKMK» AJning rux zavodi laboratoriyasida bajarildi.

Ishlatilgan vanadiyli katalizatorlardan vanadiy besh oksidini ajratib olish jarayonida sulfat kislotaning yuqori miqdorda qo'llanilishi K, Na va Al kabi elementlarning sulfat tuzlari hosil bo'lishiga olib keladi. Ma'lumki, ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarning teshiklarida SO_3 ionlari mavjud. Ushbu SO_3 ni jarayonga jalb etish maqsadida uch bosqichli eksperimental tadqiqotlar o'tkazildi. Tadqiqot natijalari 10-jadvalda keltirilgan.

10-jadval

V_2O_5 ning eritmaga o'tish darajasining sulfat kislotasi konsentratsiyasiga bog'liq holda o'zgarishi.

$G=100\text{r}; S:Q=1:1; C=2\text{c}; V=4,54\%$

$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{M}$	Filtrat miqdori, ml	Qattiq qoldiq, g	Filtrat tahlili $\text{V}_2\text{O}_5, \text{r}$	V_2O_5 ni eritmaga o'tishi
0	395	64,7	1,67	21
0,5	378	62,36	5,05	63
1	250	57,03	7,22	90

Natijalarga ko'ra, optimal sharoitlarda V_2O_5 ajratish darajasi yuqori bo'lib, vanadiy besh oksidini eritmaga o'tish darajasi 90%ni tashkil etdi.

Demak, «OKMK» AJning rux zavodi ishlab chiqarish laboratoriyasida olib borilgan ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni qayta ishlash bo'yicha olingan natijalar ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni utilizatsiya qilishning texnik imkoniyati mavjudligini tasdiqladi va bu natijalar tajriba-sanoat uskunasi uchun vaqtinchalik texnologik reglament ishlab chiqishga asos bo'ldi.

O'tkazilgan texnik-iqtisodiy hisoblar ishlatilgan vanadiyli katalizatorni qayta ishlab, ular asosida yangi vanadiyli katalizatorlar olish maqsadga muvofiqligini ko'rsatdi.

XULOSALAR

1. Chiqindi metallurgiya gazlaridan sulfat kislotasi ishlab chiqarishda ishlatilgan vanadiyli katalizatorlarni utilizatsiya qilish bo'yicha ilmiy va texnologik asoslar ishlab chiqildi. Jarayonning optimal texnologik parametrlari aniqlanib, V_2O_5 ni ajratib olish darajasi 90 foizdan yuqori bo'lgan.

2. Vanadiyli katalizator chiqindilarini xavfsiz utilizatsiya qilish texnologiyasi ishlab chiqildi. Natijada po'latni ligirlash uchun mo'ljallangan ferrovanadiy tarkibida 43% V_2O_5 , 18,7% Fe_2O_3 , 4,73% Al_2O_3 hamda yangi katalizator sifatida foydalanilishi mumkin bo'lgan 98,3% tozalikdagi V_2O_5 olingan.

3. Vanadiyli katalizator chiqindilarini qayta ishlashdan hosil bo'lgan qattiq qoldiqni yangi katalizatorlar ishlab chiqarishda import o'rnini bosuvchi, tashuvchi sifatida ishlatish bo'yicha ilmiy asoslar ishlab chiqilgan.

4. 600°C da termik ishlov berilgan qattiq chiqindi asosida sintez qilingan vanadiyli katalizator yetarli darajada g'ovaklar tuzilishga va katta sirt maydoniga ega bo'lib, o'z faolligi jihatidan sanoatda qo'llaniladigan sulfo-vanadiyli diatomit katalizatoridan qolishmaydi, balki undan foydalanilgan holda ekologik xavfsiz va samarali texnologiyalarni ishlab chiqishga zamin yaratgan.

5. Vanadiyli katalizator chiqindilarini qayta ishlovchi tajriba-sinov uskunasi uchun vaqtinchalik texnologik reglament ishlab chiqildi va tasdiqlangan.

6. Vanadiyli katalizator chiqindilarini qayta ishlash bo'yicha dastlabki texnik-iqtisodiy hisob-kitoblar jarayonning yuqori samaradorligini ko'rsatgan.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.18/30.11.2022.Т.153.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ В НАУЧНОМ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И
ПРИРОДООХРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА**

ЯКИБОВА ДИЛАФРУЗ ХУСНИТДИНОВНА

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ГАЗОВ**

**11.00.05 – Охрана окружающей среды и рациональное использование природных
ресурсов**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером №B2025.1.PhD/T3052.

Диссертационная работа выполнена в Ташкентском государственном техническом университете имени Ислама Каримова.

Автореферат диссертации размещен на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) на веб-странице (www.eco.ilm.uz) и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научные руководители:

Дадаходжаев Абдулла Турсунович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Алимов Зикрилла Бобамуратович
доктор технических наук

Пулатов Хайрулла Лутфуллаевич
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

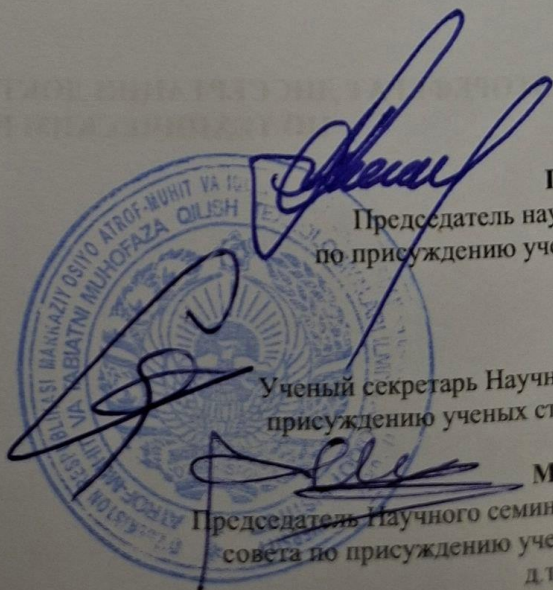
Ферганский государственный технический университет

Защита диссертации состоится на заседании Ученого совета №18/30.11.2022.Т.153.01 в НИИ природоохранных и природоохранных технологий «24» октябрь 202 5 года в 14⁰⁰ часов.
(Адрес: 100000, город Ташкент, Чиланзорский район, улица Бунедкор, 7А, телефон (71)-277-69-83, факс: (71)277-89-22, e-mail:ecoilm@gov.uz.)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Научно-исследовательского института Окружающей среды и природоохранных технологий Республики Узбекистан (Адрес: 100043, г.Ташкент, Чиланзарский район, проспект Бунёдкор, дом-7А, Тел.: (71) 277-69-83, факс: (71)277-89-22, e-mail:ecoilm@gov.uz.)

Автореферат диссертации разослан «10» октябрь 202 5 года.

(Протокола рассылки № 4 от «13» июнь 202 5 года)



Пулатов Б.А.
Председатель научного совета
по присуждению ученой степени,
д.т.н, доцент

Самиев Л.Н.
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней, д.т.н.

Муратов Ш.О.
Председатель Научного семинара Научного
совета по присуждению ученых степеней
д.т.н, профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всех отраслях мировой химической и нефтехимической промышленности одним из приоритетных направлений становится применение безотходных технологий переработки отработанных ванадийсодержащих катализаторов с целью снижения их вредного воздействия на окружающую среду. «Учитывая, что ежегодное производство и утилизация ванадиевых катализаторов в мире составляет 100 000 тонн»¹, необходимо безотходное выделение и переработка пентаоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов, а также внедрение этого процесса в промышленных масштабах. Это позволит не только защитить окружающую среду, но и извлечь экономически ценные металлы, и этот процесс требует практической реализации. В связи с этим большое значение имеет использование инновационных технологий и экологически безопасных методов переработки.

В мире ведутся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по созданию новых научно-технических решений, основанных на ресурсосберегающих технологиях и технических средствах, для переработки отработанных ванадиевых катализаторов и извлечения из них оксида ванадия. Особенно широкое применение при этом получили гидрометаллургические методы, отличающиеся низкой себестоимостью готового продукта и простотой эксплуатации. Наиболее экономически выгодным является растворение ванадия из отработанных катализаторов серной кислотой, и проводится ряд научных исследований по вовлечению отработанных ванадиевых катализаторов в переработку, в том числе по разработке эффективных методов извлечения ванадия и созданию экономически эффективной технологии извлечения оксида ванадия, что остается актуальной проблемой и в настоящее время, и исследованиям в этом направлении уделяется особое внимание.

В результате конкретных и масштабных работ, проводимых во многих научно-исследовательских центрах нашей республики, достигаются значительные научные результаты в разработке технологий переработки отработанных катализаторов, содержащих цветные металлы. Однако в настоящее время промышленная технология переработки отработанных ванадиевых катализаторов, используемых в производстве серной кислоты, до сих пор не разработана. При этом общий объем этих отходов составляет около 250-300 тонн, которые под воздействием атмосферных осадков и температуры превращаются в растворимые соединения, загрязняющие почву, грунтовые воды и атмосферный воздух. Это еще раз подтверждает экологическую и экономическую актуальность данной проблемы и принимаются комплексные меры по их устранению, достигая определенных результатов. Третье направление новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы в

¹https://www.researchgate.net/publication/222429874_Spent_hydroprocessing_catalyst_management_A_review_Part_II_Advances_in_metal_recovery_and_safe_disposal_methods

качестве одной из важных задач определяет «...продолжение промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте и увеличение объема производства промышленной продукции в 1,4 раза...»². При реализации этих задач важное значение имеет разработка эффективной и экономически оправданной технологии переработки отработанных ванадиевых катализаторов и получения из твердых остатков ванадиевых катализаторов, пригодных для использования в производстве серной кислоты.

Данная диссертационная работа в определенной мере служит реализации задач, изложенных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и постановлениях № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», № ПП-4937 от 28 декабря 2020 года «О мерах по реализации инвестиционной программы Республики Узбекистан на 2021-2023 годы», № ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовой стабилизации химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью» и других нормативно-правовых актах, связанных с данной деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с VII приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике Узбекистан – «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Переработке использованных ванадиевых катализаторов, повышению их эффективности, извлечению и регенерации ценных компонентов, в частности V_2O_5 , а также совершенствованию технологических стадий окисления SO_2 в SO_3 посвящены научные исследования зарубежных ученых, таких как И.П. Мухленов, И.В. Винаров, А.Н. Серегин, Г.А. Колобов, В.Н. Петров, И.Я. Безруков, Ж.-М. Тараскон, Й. Ниши, Х. Чен и других, достигших определённых положительных результатов.

Научные исследования, направленные на изучение эффективности ванадиевых катализаторов, их промышленного применения, экологической безопасности, структурных характеристик и возможностей переработки, также были проведены отечественными учёными — А.С. Хасановым, Ш.Т. Турсуновым, А.К. Каримовым, Р.М. Базаровым, Т.М. Мирзаевой и другими.

Тем не менее, в существующих научных работах недостаточно изучены вопросы безотходной и экологически безопасной утилизации использованных ванадиевых катализаторов, применяемых в производстве серной кислоты из металлургических газов, а также комплексного извлечения и восстановления содержащихся в них ценных компонентов.

² Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ по теме: “Изучение процессов утилизации, очистки, обезвреживания промышленных отходов, сточных вод и твердых бытовых отходов для разработки экологически безопасных технологий” кафедры «Экологии и охрана окружающей среды» Ташкентского государственного технического университета им. И.Каримова.

Цель исследования: Разработка технологии экологически безопасной и безотходной технологии переработки отработанных ванадиевых катализаторов, образующихся при производстве серной кислоты.

Задачи исследования:

Изучить комплексное воздействие отработанных ванадиевых катализаторов на окружающую среду, включая атмосферный воздух, водные и почвенные экосистемы, а также живые организмы;

изучить состав отработанных ванадиевых катализаторов методами физико-химического анализа;

разработать технологию эффективного извлечения пентаоксида ванадия из отработанных катализаторов;

разработать способ синтеза нового ванадиевого катализатора на твердом остатке, образующегося после переработки отработанных ванадиевых катализаторов.

Объект исследования. Цинковый и медоплавильный цеха АО «АГМК», отходы ванадиевых катализаторов.

Предмет исследования. Процесс утилизации отработанного ванадиевого катализатора, процесс окисления ванадата аммония до пентаоксида ванадия, разработка способа получения ванадиевого катализатора на твердом отходах переработки отработанных ванадиевых катализаторов.

Методы исследования. В процессе исследования были использованы спектроскопические методы, методы инфракрасной спектроскопии, методы рентгенофазового анализа (РФА-6100), а также метод приготовления катализаторов из твердого остатка и методы определения каталитической активности для определения состава и свойств ванадиевых катализаторов и выделения пентаоксида ванадия из их состава.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определены наиболее оптимальные технологические параметры гидрометаллургического извлечения пентаоксида ванадия из экологически опасных отработанных ванадиевых катализаторов, образующихся при производстве серной кислоты из отходящих газов металлургического производства меди;

разработана схема выделения метаванадата аммония из раствора сульфованадата аммония, образующегося при переработке отработанных ванадиевых катализаторов, и его термического разложения при температуре 600°C в течение 1,5 часов с получением пентаоксида ванадия;

разработан способ синтеза нового композиционного, экологически безопасного и высокоактивного ванадиевого катализатора в соответствии с принципами безотходного производства с использованием в качестве вторичного сырья твердых остатков, образующихся после переработки;

впервые разработана технология безопасной утилизации ванадиевых отходов, позволяющая исключить выбросы вредных веществ в атмосферу и почву.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

Определены эффективные технологические параметры переработки отходов ванадиевых катализаторов, на основе которых разработан экологически чистый и ресурсосберегающий технологический процесс; на основе разработанной технологии сформированы схема извлечения пентаоксида ванадия и материальный баланс. Установлено, что применение данной технологии повышает эффективность переработки отходов ванадиевых катализаторов, снижает негативное воздействие на окружающую среду и создает возможность получения из отходов нового ванадиевого катализатора.

Достоверность результатов исследования. Подтверждения с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (EDXRF, Rigaku Corp., EDXL300/NEX CG, ИК), рентгенострукторного анализа пятиоксида ванадия и результатами испытания каталитической активности опытных партий разработанных катализаторов, а также надежность результатов исследования подтверждаются публикацией результатов в рецензируемых международных журналах.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований обусловлена разработкой научных основ, позволяющих эффективно организовать процесс переработки отходов ванадиевых катализаторов, максимально использовать промышленные отходы, а также создать на этой основе технологию получения новых катализаторов, что обеспечивает экологическую безопасность и может быть использовано при разработке инновационных подходов и технологий переработки промышленных отходов.

Практическая значимость результатов исследований обусловлена возможностью снижения вредного воздействия на окружающую среду, эффективного обращения с отходами, занимающими значительные площади, и их повторного использования.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов комплексной переработки отработанных ванадиевых катализаторов, образующихся при переработке отходящих газов металлургического производства в серную кислоту:

Разработана технология переработки отработанных ванадиевых катализаторов и извлечения из них пентаоксида ванадия (регистрационный номер АГМК 06-25/01-00833 от 13.06.2025). Проект промышленного объекта по обезвреживанию накопленных и перспективных отходов ванадиевых

катализаторов на основе данной технологии включен в программу перспективных проектов АО «АГМК» на 2025–2026 годы, а также разработан технологический регламент для данного объекта. При этом создана возможность получения соединений ванадия из отходов в промышленных масштабах и направления их на повторное использование;

Технология гидрометаллургического выделения пентаоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов была испытана в лаборатории цинкового цеха АО «АГМК» в апреле-ноябре 2022 года (акт АГМК-ТГТУ от 13.02.2023). В результате определены оптимальные технологические условия гидрометаллургического выделения пентаоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов, являющихся экологически опасными промышленными отходами, и на их основе разработана эффективная и экологически безопасная технология переработки;

Способ синтеза нового ванадиевого катализатора, основанный на использовании твердых отходов технологического процесса в качестве вторичного сырья, защищен патентом на изобретение (ИАП № 7744), выданным Агентством интеллектуальной собственности при Министерстве юстиции Республики Узбекистан. В результате разработана комплексная промышленная технология, соответствующая принципам безотходного технологического подхода, основанная на синтезе новых ванадиевых катализаторов за счет снижения количества отходов, рационального использования природных ресурсов, минимизации негативного воздействия на окружающую среду и использования твердых отходов технологического процесса в качестве вторичного сырья.

Апробация результатов исследований. Результаты исследования по утилизации отходов ванадиевых катализаторов были доложены и обсуждены на 2 международных и 2 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 4 научных статей, из которых 2 опубликована в республиканских научных журналах, 2 – в зарубежных. 3 из них рекомендованы Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций и опубликованы в журналах, индексируемых в международной базе данных SCOPUS. Также по результатам исследований Агентством по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан выдан патент на изобретение № UZ IAP 7744.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, обозначений и приложений. Объем диссертации составляет 126 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность исследований, сформулирована цель и задачи исследования, характеризуются объекты и предметы исследования, показано соответствие темы диссертации приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике, обоснована достоверность научных результатов, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приводятся сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Литературный обзор. Современное состояние производства и применения сернокислотных катализаторов**» рассматриваются научные исследования, проводимые в Республике Узбекистан по воздействию промышленных отходов на окружающую среду, в частности, отходов, образующихся при производстве серной кислоты, содержащих ванадиевые катализаторы, фтор, тяжёлые металлы и другие вредные компоненты. В официальных документах и государственных постановлениях определены вопросы классификации отходов, их экологически безопасного сбора, хранения и утилизации. Оксид ванадия, входящий в состав промышленных отходов, оказывает сильное токсическое воздействие на окружающую среду. Он загрязняет почву, воду и атмосферный воздух, представляя серьёзную угрозу для здоровья живых организмов. V_2O_5 негативно влияет на дыхательные пути, рост растений и водные организмы. В связи с этим утилизация отходов, содержащих ванадий, экологически безопасными методами является актуальной задачей.

В главе приведён анализ литературных источников по следующим вопросам: особенности действующих технологий производства серной кислоты в республике, производство серной кислоты из металлургических газов, из серы, окисление сернистого газа до триоксида серы, физико-химические свойства катализаторов, используемых на этих стадиях, причины снижения их активности, существующие методы получения ванадиевых катализаторов, а также способы извлечения ванадия из отработанных катализаторов.

Вторая глава диссертации «**Объекты и методы исследований**» посвящена характеристике используемых в работе исходных сырьевых материалов, методам проведения исследований, методикам химических анализов и физико-химических исследований.

Массовая доля оксида ванадия была определена титриметрическим методом, а элементный состав — методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (EDXRF).

Из твёрдых отходов, образовавшихся в процессе утилизации отработанных ванадиевых катализаторов, были получены новые ванадиевые катализаторы. Каталитическую активность катализаторов реакции окисления SO_2 проводилась в лабораторных условиях, в изотермической печи в проточном режиме. Количество газов и температура контролировались, а

концентрации SO₂ до и после катализатора определялись йодометрическим методом.

Третье глава диссертации «Исследование процесса выщелачивания ванадия из отработанных катализаторов и получения пятиоксида ванадия» посвящена изучению состава отработанных ванадиевых катализаторов, их активности в сравнении с вновь загружаемыми, исследованиям извлечения ванадия из отработанных катализаторов, получения пятиоксида ванадия. Процесс извлечения ванадия из отработанного катализатора проводили в лабораторных условиях. Для исследований использовали отработанную контактную массу СВД (сульфо-ванадато-диатемовую) с массовой долей ванадия в пересчете на V₂O₅ 4,34%. В таблице 1 приведены данные элементного и оксидного химического состава ОВК цинкового завода АО «Алмалыкский горно-обогатительный комбинат», для сравнения составов ванадиевых катализаторов проведен анализ не использованного катализатора марки СВНТ.

Таблица 1

Оксидный составы ОВК и не использованных ванадиевых катализаторов марки СВНТ

Катализаторы	V ₂ O ₅ , %	Na ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %	SO ₃ , %	K ₂ O, %	Fe ₂ O ₃ , %	ZnO, %	CaO, %
ОВК	4.34	2.96	1.18	48.9	22.3	7.20	2.06	0.476	0.158
Свежий катализатор	5.45	1.45	0.696	69.6	14.0	7.26	0.557	0.01	0.351

Сравнение химических составов ОВК и не использованных катализаторов с цинкового завода АО АГМК показало, что при использовании ванадиевого катализатора в процессе окисления SO₂ в SO₃ в контактном аппарате происходит снижение содержания V₂O₅ с 5,45% до 4,34%, что приводит к снижению активности катализатора. Причиной снижения активности ванадиевого катализатора является образование сульфата ванадия при низких температурах и высоких содержаниях в смеси SO₂ по реакции:



При этом ванадий переходит в четырехвалентное состояние и скорость окисления SO₂ в SO₃ понижается.

В результате анализа состава обожигового газа после его очистки от примесей было установлено, что он содержит 4–8 мг/м³ мышьяка и 19–20 мг/м³ фтора. Эти вещества являются контактными ядами для ванадиевых катализаторов. В производства серной кислоты снижение активности ванадиевого катализатора окисления диоксида серы происходит вследствие ряда причин основными из которых является его отравление вредными примесями и старение, обусловленное уменьшением удельной поверхности под воздействием температуры.

Активность использованных и неиспользованных ванадиевых катализаторов была изучена в лабораторных условиях, а результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Активность ванадиевых катализаторов различного происхождения
Арбитражная партия с цинкового завода АО «АГМК»**

C_{SO_2} , % на входе	X_{SO_2} , % на выходе	Степень окисления, %
9.1	6,8	74,7
11.0	8,4	76,4
11.0	9 при 420°C	81,8

ОВК с цинкового завода АО «АГМК»

C_{SO_2} , % на входе	X_{SO_2} , % на выходе	Степень окисления, %
7.8	5,1	65,4
15.6	10,1	64,7

Арбитражная партия с медного завода АО «АГМК»

C_{SO_2} , % на входе	X_{SO_2} , % на выходе	Степень окисления, %
7.3	6,3	86,3
6.8	5,4	79,4
7.8	6,5	83,3
7.3	5,8	79,5

ОВК с медного завода АО «АГМК»

C_{SO_2} , % на входе	X_{SO_2} , % на выходе	Степень окисления, %
9,0	73	73,3
7.3	79	79,5
7.3	68	68,5
9.1	74	73,6

Результаты изучения активности ванадиевых катализаторов показали (таблица 2), что использованные в экспериментах катализаторы потеряли свою активность в результате воздействия высокой температуры и неудовлетворительных условий хранения. Степень окисления SO_2 у них в среднем на 10 % ниже по сравнению с новыми катализаторами. Кроме того, наблюдались изменения в физическом состоянии — увеличение количества мелких частиц на 20–25 %.

В результате использованные катализаторы не соответствуют техническим требованиям ТУ-08-410-78, и возникает необходимость их

переработки, то есть извлечения V_2O_5 с последующим повторным использованием в цинковых и медеплавильных предприятиях.

Таким образом, полученные результаты обосновывают, что снижение концентрации V_2O_5 , переход пятивалентного ванадия в неактивное четырёхвалентное соединение, а также снижение активности и механической прочности гранул катализатора приводит к их деградации.

Влияние температуры выщелачивания на степень извлечения V_2O_5 . В лабораторных условиях были определены технологические параметры перевода ванадия из использованных ванадиевых катализаторов в раствор с применением гидрометаллургического метода, в зависимости от температуры, времени и концентрации серной кислоты. В частности, температурная зависимость изучалась в 2 М растворе серной кислоты в течение 2 часов при соотношении Ж:Т=1:1. Для этого использованные ванадиевые катализаторы были измельчены, и использовалась фракция размером менее 3 мм.

Таблица 3

Влияние температуры выщелачивания на степень извлечения V_2O_5

Температуры °С	Объем филтраты, мл	Вес твёрдого остатка, г	Содержание ванадия в твёрдом остатке, %	Степень извлечения ванадия, %
20-25°С	243	56.3	0.680	84,3
35-40°С	200	56.5	0.676	84,5
60-70°С	273	53.9	0.497	88.5

Повышение температуры от 20-25°С до 35-40°С практически не влияет на степень извлечения ванадия из ОВК. Однако повышение температуры до 60-70 °С способствует увеличению степени извлечения ванадия в виде V_2O_5 до 88,5 %. Это указывает возможность повышения степени извлечения из ОВК в 2 М раствор серной кислоты при более высокой температуре.

Концентрация V_2O_5 в ОВК до выщелачивания составляла 4,54%. Изменения концентрации ванадия в твёрдом остатке, в зависимости от температуры выщелачивания, показали, что при температуре 60-70 °С степень выщелачивания составляет 88,5%, а при 20-25°С и 35-40°С составляет чуть больше 84,4%. Из полученных данных следует, что при температуре выщелачивания 70°С и выше можно извлекать в раствор более 90% ванадия.

Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения V_2O_5 . Зависимость перехода ванадия из отработанного ванадиевого катализатора в раствор от концентрации кислоты изучали на измельченном отработанном ванадиевом катализаторе при соотношении Ж:Т=3:1, продолжительности процесса 2 часа и концентрации, воды и серной кислоты 0,5 М, 1М и 2М. Полученные результаты представлены на рис. 2.

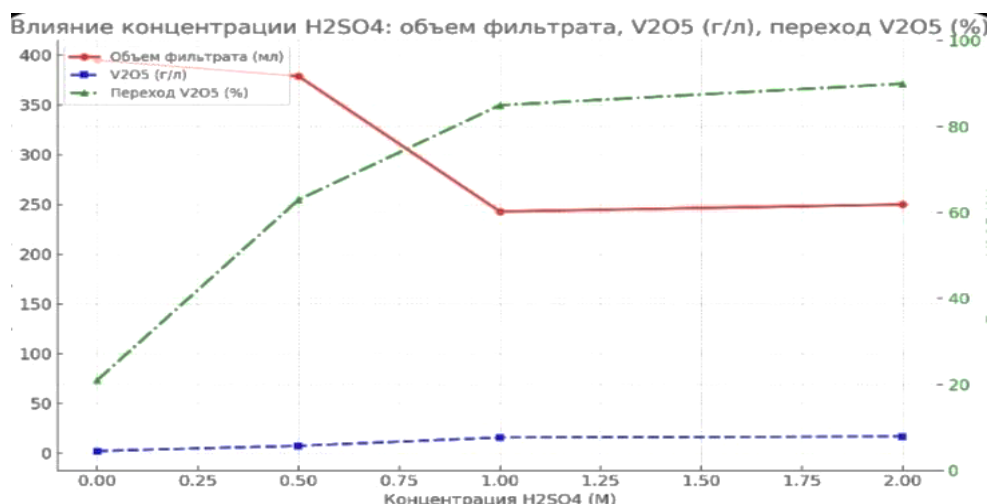


Рис.2 Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения V₂O₅

При водном выщелачивании за счет ионов SO₃ адсорбированных в порах ОВК образуется кислый раствор за счет которого происходит переход V₂O₅ в раствор в количестве 21%.

С повышением концентрации серной кислоты наблюдается увеличение степени извлечения V₂O₅ до 90%, что объясняется повышением концентрации ионов водорода в растворе. Так при концентрации серной кислоты 0,5 М степень извлечения ванадия составляет 63 %, а повышение концентрации кислоты до 1 и 2 М степень извлечения повышается до 85 и 90%, соответственно.

Влияние продолжительности выщелачивания на степень извлечения V₂O₅. Влияние продолжительности процесса выщелачивания ванадия из ОВК изучали при температуре 35°C, концентрации серной кислоты 2 М и соотношении Ж:Т - 1:1, используя катализатор с размером частиц 2-3 мм. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние продолжительности выщелачивания на степень извлечения V₂O₅

Время, час	Фильтрат, мл	Твердый остаток, г	Содержание ванадия в твердом остатке, %	Степень извлечения ванадия, %
2	211	59	0.788	74.0
4	200	56.5	0.429	85.9
6	215	60.5	0.314	89.7

Из таблицы видно, что увеличение продолжительности процесса выщелачивания до 2 часов повышает степень извлечения ванадия до 74,0%, тогда как при продолжительности процесса 4 и 6 часов этот показатель составляет 85,9% и 89,7%, соответственно.

Влияние температуры выщелачивания из гранул ОВК на степень извлечения V₂O₅. Для выяснения возможности извлечения ванадия из таких

гранул без предварительного измельчения изучено влияние 7% и 10% концентрации серной кислоты, продолжительности процесса 2 часа при перемешивании барботирующим воздухом при температуре 30-35°C, Т:Ж = 1:3.

С целью повышения степени извлечения ванадия из ОВК процесс выщелачивания проводили и с добавкой 10% раствора H_2O_2 (табл. 5).

Таблица 5

Влияние температуры выщелачивания из гранул ОВК на степень извлечения V_2O_5

ОВК АГМК г	Температуры °C	$C_{H_2SO_4}$	Содержание ванадия в твердом остатке, %	Степень извлечения ванадия, %
200	20-25	7 %	1.07	64.8
200	30-35	7 %	0.450	85
200	60-70	10%	0.356	88,2

Полученные результаты показали (табл. 5), что при селективном растворении ванадия из отработанного ванадиевого катализатора только 7% серной кислотой степень растворения V_2O_5 составила 64,8%, а при добавлении к раствору серной кислоты 10% раствора перекиси водорода степень извлечения увеличилась до 85%.

Эксперименты, проведенные путем механического перемешивания ванадия из гранул отработанного ванадиевого катализатора с 10% ной серной кислотой при температуре 60-70°C в течение 2 часов с использованием 10% раствора перекиси водорода, показали, что степень извлечения V_2O_5 удалось увеличить до 88,2%.

Трёхступенчатый метод выделения V_2O_5 . В процессе получения ванадия в форме аммоний ванадата избыток серной кислоты в растворе способствует образованию сульфатов таких элементов, как калий, натрий, железо, алюминий и другие. В связи с этим снижение расхода серной кислоты при переработке отработанных ванадиевых катализаторов представляет собой практический интерес.

Известно, что в порах использованного ванадиевого катализатора адсорбированы ионы SO_3 , вследствие чего в его составе в виде свободной серной кислоты было определено 15,73 % SO_3 . С целью вовлечения данного SO_3 в процесс была проведена трёхэтапная экспериментальная серия исследований (таблица 6). На первом этапе использованный ванадиевый катализатор подвергся обработке в воде при температуре 50°C в течение 2 часов в присутствии перекиси водорода с барботажем воздуха. pH раствора был равен 0.

На втором этапе к основной массе добавляли 20% H_2SO_4 и продолжали перемешивать еще 2 часа при температуре 55-60°C.

На третьи этапе добавляли 10% H_2SO_4 и продолжали перемешивать еще 2 часа при температуре 55-60°C. pH=1. Результаты анализа твердого остатка после выщелачивания на каждой стадии сведены в таблицу 6.

Таблица 6

Содержание ванадия в твердом остатке после стадий выщелачивания

Стадия выщелачивания	Содержание ванадия, %		Степень извлечения, %
	Исходный ОВК	Твердый остаток	
1 (вода)	3.04	1.81	40.46
2 (H_2SO_4 20%)	3.04	0.712	76.50
3 (H_2SO_4 10%)	3.04	0.642	78.88

В ходе трёхступенчатого эксперимента было израсходовано в общей сложности 55,75 г серной кислоты. Если бы переработка отработанного ванадиевого катализатора проводилась бы с использованием 2М раствора серной кислоты, то расход кислоты составил бы 197 г.

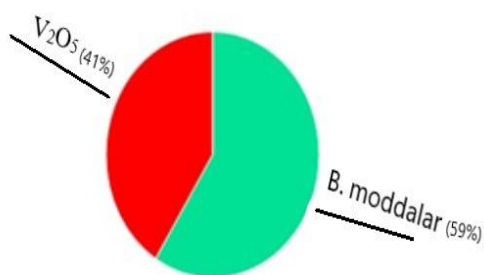
Таким образом, вовлечением свободного серного ангидрида в процесс выщелачивания можно сократить расход серной кислоты до трех раз.

Осаждение ванадия в виде метаванадата аммония. Были проведены экспериментальные исследования по извлечению ванадия из использованного ванадиевого катализатора в раствор с помощью серной кислоты при оптимальных параметрах процесса. Полученный раствор был нейтрализован 25 % раствором аммиака (гидроксида аммония) до pH 5,0–5,5 с целью получения аммоний ванадата. Осадок был высушен и прокален.

Таким образом, в процессе осаждения было установлено, что основная часть ванадия, содержащегося в растворе, полученном при разложении использованного катализатора СВД, выпадает в осадок на начальной стадии процесса — при достижении pH = 5,0–5,5. Количество ванадия, выпавшего в осадок, в среднем составило 41 % от общего количества извлеченного ванадия (рисунки 2-а, б).

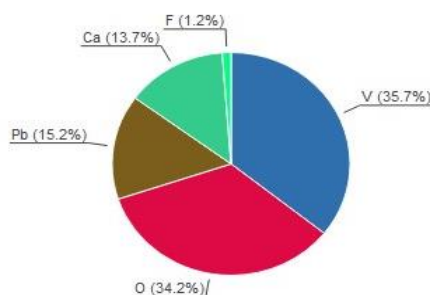
В проанализированном образце (Рис. 2-а) пики, соответствующие фазе V_2O_5 , занимают 41 % рентгенодифракционной диаграммы. Эти пики чёткие и интенсивные, расположены при дифракционных углах, характерных для моноклинной кристаллической структуры V_2O_5 . Оставшиеся 59 % пиков на диаграмме принадлежат другим соединениям или компонентам и указывают на наличие посторонних фаз. Это свидетельствует о том, что V_2O_5 присутствует в образце не в чистом виде, а в смеси с другими веществами.

Phase composition (Weight %) calc. by RIR method



а)

Elemental composition (Weight %) calc. by RIR method



б)

Рисунок 2 а) б) Рентгенограмма полученного продукта.

На рисунке 2-б основным компонентом является ванадий, доля которого составляет 35,7 %. Остальные 64,3 % приходятся на другие оксиды, а также включают примеси свинца, кальция и железа. Эти результаты указывают на наличие смешанного фазового состояния и сложного компонентного состава образца, что напрямую влияет на области применения данного материала.

Таким образом, выделенный оксид ванадия рекомендован для производства феррованадия.

Изучение состава раствора после выделения пятиоксида ванадия.

Раствор, оставшийся после выделения оксида ванадия, в исходном виде считается опасным для почв и водоёмов, поскольку содержит сульфатные соли K_2O , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . По этой причине раствор подвергли переработке — выпариванию, сушке и прокаливанию до состояния сухой соли. Состав полученной сухой соли. (табл.7)

Таблица 7

Спектральный анализ оксидов металлов в сухой солевой смеси

№	Компоненты	Количество	Нижний предел обнаружения (LLD)
1	Al_2O_3	1,23	0.0395
2	K_2O	8,63	0.0132
3	SiO_2	0,235	0.0171
4	K_2O	8,63	0.0128
5	CaO	0,458	0.0151
6	TiO_2	0,0105	0.0022
8	Fe_2O_3	0,0738	0.0012

Установлено, что сухая солевая смесь, выделенная из данного раствора, состоит в основном из водорастворимых сульфатов аммония $((NH_4)_2SO_4)$ и калия (K_2SO_4) . Эти соли имеют важное агрохимическое значение для сельского хозяйства и могут эффективно использоваться в качестве азотных и калийных минеральных удобрений. Поэтому данная смесь рекомендуется для использования в качестве вторичного продукта — удобрения. Такое решение также является полезным с точки зрения экологической безопасности,

применения безотходных технологий и рационального использования ресурсов.

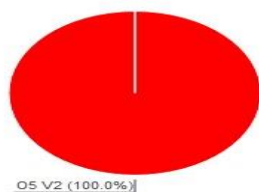
Выделение пятиокси ванадия методом высаливания из раствора выщелачивания. По этому методу ванадий высаливали из раствора выщелачивания. Для этого обрабатывали 25% раствором аммиачной воды до pH 6-6,5 при температуре 90-95°C в течение 3 часов, отделяли осадок и промывали водой от примесей (SO_4^{2-} , K^+ , NH_4^+).

Промытый осадок растворили в аммиачной воде с концентрацией 15 г/л при температуре 60-70°C в течение 3 час. Полученную суспензию фильтровали.

В фильтрат добавили кристаллический нитрат аммония, перемешивали и выстаивали до выделения из него ванадата аммония. Осадок-ванадат аммония сушили при 120°C и прокаливали при 550-600°C в течение 1,5 час. Степень выделения V_2O_5 из раствора выщелачивания методом высаливания ванадата аммония, промывки, сушки и прокалики составил 100%. (Рис. 3 а, б)

Согласно результатам рентгенодифракционного и элементного анализа (рисунки 3-а, б, образец состоит практически на 100 % из чистого V_2O_5 . Основные пики на дифрактограмме полностью соответствуют данным стандартной базы V_2O_5 , что свидетельствует о высоком уровне кристалличности вещества. Элементный анализ также подтвердил соотношение ванадия (56 %) и кислорода (44 %), соответствующее составу V_2O_5 . Эти результаты доказывают отсутствие других кристаллических примесей в образце и подтверждают, что V_2O_5 присутствует в виде основной фазы.

Phase composition (Weight %) calc. by RIR method



а)

Elemental composition (Weight %) calc. by RIR method



б)

Рис. 3 а) б) Рентгенограмма полученного продукта

В четвёртой главе диссертации «Исследование процесса окисления SO_2 в SO_3 с применением носителя-катализатора, полученного из твёрдого остатка после извлечения ванадия, и разработка основ технологии утилизации использованных ванадиевых катализаторов» для получения ванадиевого катализатора был использован твердый остаток после перевода V_2O_5 из отработанного ванадиевого катализатора в раствор. Приготовлен катализатор с использованием твердого остатка. Это

обусловлено отсутствием в республике сырьевой базы для получения носителя катализатора и наличием твердого остатка, соответствующего требованиям, предъявляемым к природным диатомитам по содержанию Al_2O_3 и SiO_2 .

Проведенные лабораторные исследования на проточной установке при объемной скорости 4000 ч⁻¹ и температуре 485°C показали, что степень превращения SO_2 в SO_3 приготовленных образцов катализаторов составляет 73-80% для катализаторов на твердом носителе, прокаленных при 600°C.

В результате сравнения активности приготовленных образцов следует сделать вывод, что величина активности зависит от объема и размера пор, которые в определенной степени зависят и от способа смешивания компонентов и усилия формования.

Таким образом, в результате приготовления катализаторов окисления SO_2 в SO_3 , используя твердый остаток после извлечения ванадия из ОВК установлена возможность замены дефицитного природного диатомита промытым и прокаленным при 600°C твердым остатком.

В таблице 8 для сравнения приведены характеристики промышленного не использованного катализатора СВД и ОВК. Из таблицы видно, что объем пор ОВК снижается с 1,586-1,618 см³/г для не использованного до 0,959-1,061 см³/г, площадь поверхности снижается с 4,818-4,916 м²/г до 2,915-3,224 м²/г, а размер пор в результате использования катализатора сохраняется в интервале 0,3507-2,3991 нм.

Таблица 8

**Характеристики полученных катализаторов из твердых остатков
отработанных ванадиевых катализаторов**

Партия №	Объем пор, см ³ /г	Площадь поверхности, м ² /г	Размер пор, нм	Примечание
1	1,618	4,916	0,3507 - 2,3991	Промышленный СВД (свежий)
2	1,586	4,818	0,3507 - 2,3991	
3	1,061	3,224	0,3507 - 2,3991	ОВК СВД
4	0,959	2,915	0,3507 - 2,3991	
5	1,174	3,566	0,3507 - 2,3991	Катализатор из промытого твердого остатка из не промытого прокаленные при 550 °С
6	1,152	3,501	0,3507 - 2,3991	
7	3,147	9,56	0,3507 - 2,3991	Катализатор из промытого твердого остатка-из не промытого прокаленные при 600 °С
8	2,888	8,776	0,3507 - 2,3991	
9	2,069	6,292	0,3507 - 2,3991	Катализатор из 70 г промытого носителя и 30 г сажи из 70 г не промытого носителя и 30 г сажи прокаленные при 600 °С
10	2,116	6,427	0,3507 - 2,3991	

Катализаторы приготовленные из промытых остатков катализатора СВД (обр. № 3) и прокаленные при 550°C и не промытые и прокаленные при 550°C имеют объем пор 1,152-1,174 см³/г, площадь поверхности 3,501-3,566 м²/г, размер пор также сохраняется 0,3507-2,3991 нм. Аналогичны также изменения характеристик и для образцов катализатора.

При повышении температуры прокали до 600°C объем пор составляет 2,888-3,147 см³/г, площадь поверхности 8,776-9,560 м²/г, что значительно выше, чем при температуре прокали 550°C.

Аналогично показатели объема пор и площади поверхности у катализаторов полученных из 70 г носителя из ОВК и 30 г белая сажи и прокаленных при 600°C также выше, чем у не использованного и отработанного катализаторов.

На лабораторной проточной установке изучена активность разработанных катализаторов при объемной скорости 4000 ч⁻¹ и температуре 485°C.

Для этого в кварцевый реактор был загружен испытываемый катализатор диаметром зерен -2-+1 мм в количестве 10 мл и кварц, с размерами зерн -2-+1 мм в количестве 20мл. Результаты определения активности приготовленных партий катализаторов представлены таблицах 9.

Таблица 9

Результаты определения активности приготовленных партий катализатора при 550°C

№ 6	Анализ на SO ₂ до реактора		Анализ на SO ₂ после реактора		Степень превращ., %
	Объем воды, мл	Конц, %	Объем воды, мл	Конц, %	
1	120	8,94	480	2,39	73
2	95	11,0	520	2,21	80
3	140	7,7	550	2,1	73
4	110	9,66	380	3,0	68,9

Полученные результаты показывают, что образец №5 проявляет более высокую активность (73-80 %). Катализатор партии 4 полученный на твердом носителе после извлечения ванадия из отработанного ванадиевого катализатора промытый и прокаленный при 550°C проявляет более высокую активность.

Полученные результаты показали, возможность замены дефицитного природного диатомита промытым и прокаленным при 550°C твердым остатком после извлечения ванадия из ОВК.

Способ получения ванадиевого катализатора из ОВК защищен патентом РУЗ №7744.

Проведённые технологические исследования по извлечению пятиокси ванадия из отработанного ванадиевого катализатора получения V_2O_5 и катализаторов на твёрдом остатке позволили разработать технологическую схему.

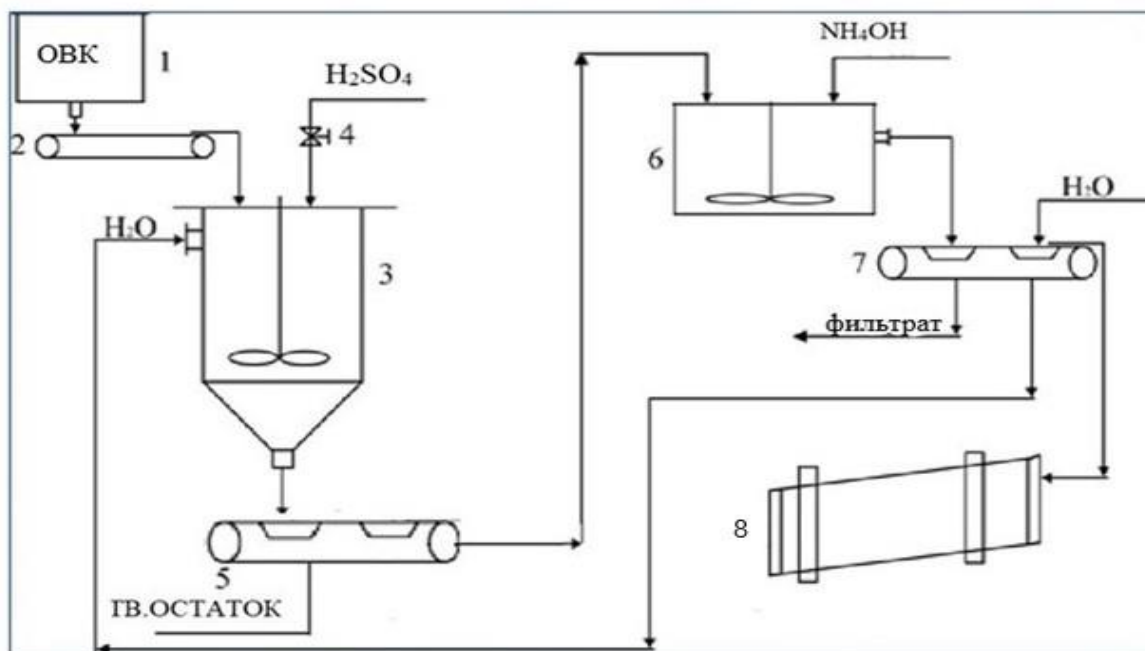


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки ОВК

Лабораторные исследования были проведены на АО «АГМК» с использованием анализатора SPECTRO-GENESIS Analytic, а также в Ташкентском химико-технологическом институте с применением прибора RIGAKU NEX CG EDXAF Analyzer. Ряд экспериментов выполнен в заводской лаборатории АО «АГМК» в условиях, приближенных к реальному производству.

В процессе извлечения пятиокси ванадия отработанных ванадиевых катализаторов, серной кислотой в порах отработанных ванадиевых катализаторов присутствуют ионы SO_3 . С целью вовлечения этих ионов SO_3 в процесс были проведены трёхэтапные экспериментальные исследования. Результаты исследований приведены в таблице 10.

Таблица 10

Изменение степени перехода V_2O_5 в раствор в зависимости от концентрации серной кислоты
 $G=100г$; $Ж:Т=1:1$; $С=2$ час; $V=4,54\%$

H_2SO_4 , М	Объем фильтрата, мл	Твёрдый остаток, г	Анализ фильтрата V_2O_5 , г	Степень перехода V_2O_5 в раствор
0	395	64,7	1,67	21
0,5	378	62,36	5,05	63
1	250	57,03	7,22	90

Согласно полученным результатам, при оптимальных условиях степень извлечения V_2O_5 была высокой, и переход оксида ванадия в раствор составил 90 %.

Таким образом, результаты, полученные в производственной лаборатории цинкового завода АО «АГМК» по переработке отработанных ванадиевых катализаторов, подтвердили техническую возможность утилизации использованных ванадиевых катализаторов. Эти данные послужили основой для разработки временного технологического регламента для опытно-промышленной установки.

Проведенные технико-экономические расчеты показывают целесообразность переработки отработанного ванадиевого катализатора и получения на его основе новых ванадиевых катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны научные и технологические основы утилизации ванадийсодержащих отработанных катализаторов производства серной кислоты из загрязненных металлургических газов. Установлены оптимальные технологические параметры процесса, где степень извлечения токсичного V_2O_5 составило выше 90%.

2. Разработана технология безопасной утилизации отходов ванадиевых катализаторов с получением феррованадия (43 % V_2O_5 , 18,7% Fe_2O_3 , 4,73% Al_2O_3) для легирования сталей и пятиокси ванадия концентрацией 98,3%, которого можно применить для синтеза нового катализатора.

3. Разработаны научные основы использования твердого остатка утилизации отхода ванадиевого катализатора в качестве импортозамещающего носителя для производства новых катализаторов.

4. Ванадиевый катализатор, синтезированный на основе твердого отхода термообработанного при 600°C имеет достаточные поры и удельную поверхность, а по активности не уступает промышленному сульфованадату диатомитовому катализатору.

5. Разработан и утвержден временный технологический регламент опытно-экспериментальной установки по переработке отхода ванадиевого катализатора.

6. Предварительные технико-экономические расчёты по переработке отходов ванадиевого катализатора показали высокую экономическую эффективность.

**SCIENTIFIC COUNCIL PHD.18/30.11.2022.T.153.01 ON AWARDING
ACADEMIC DEGREES AT THE SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE
OF ENVIRONMENT AND ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES**

**TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY NAMED AFTER ISLOM
KARIMOV**

YAKIBOVA DILAFRUZ XUSNITDINOVNA

**DEVELOPMENT OF A COMPREHENSIVE TECHNOLOGY FOR PROCESSING
UTILIZED VANADIUM CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF SULFURIC ACID
FROM METALLURGICAL GASES.**

11.00.05 – Environmental protection and rational use of natural resources

**DISSERTATION ABSTRACT OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) ON TECHNICAL
SCIENCE**

Tashkent – 2025

The subject of the dissertation of the doctor of philosophy of technical sciences (PhD) at the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and innovation of the Republic of Uzbekistan № B2025.1.PhD/T3052.

The dissertation has been carried out at the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is placed on website (eco.ilm.uz) and information-educational portal «ZiyoNet» at the adres (www.ziynet.uz).

Scientific adviser: **Abdulla Tursunovich Dadaxodjayev**
Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents: **Zikrilla Bobamuratovich Alimov**
Doctor of Technical Sciences

Khayrulla Lutfullaevich Pulatov
Doctor of Chemical Sciences, Professor

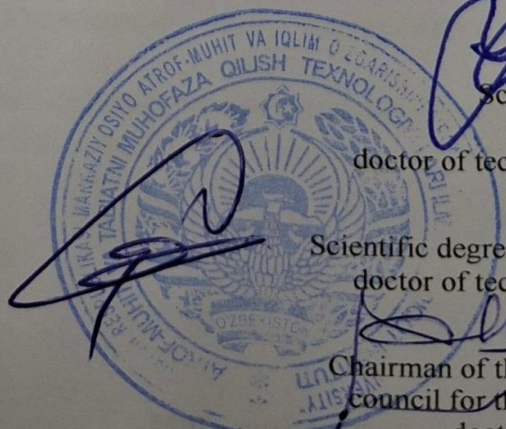
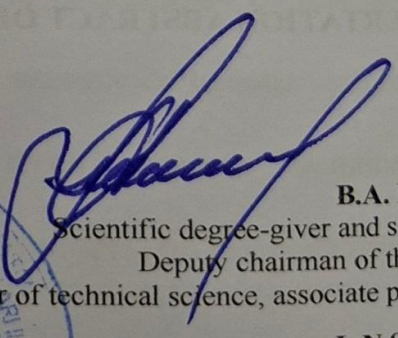
Leading organization: **Fergana State Technical University**

The defense of the thesis will be held "24" october 2025 at 14⁰⁰ hours at the meeting of the Scientific council № PhD.18/30.T.153.01 at the Research Institute of Environment and Nature Conservation Technologies (Address: 100043, Tashkent city, Chilanzor district, Bunyodkor street, house 7a. Tel: (71)277-69-83; faks.: (71)277-89-22; e-mail:ecoilm@gov.uz.)

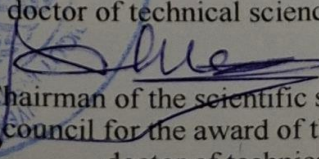
The dissertation can be viewed at the at the Information Resource Center of the Research Institute of Environment and Nature Conservation Technologies (Address: 100043, Tashkent city, Chilanzor district, Bunyodkor street, house 7a. Tel: (71) 277-69-83; faks.: (71)277-89-22; e-mail:ecoilm@gov.uz.)

Abstract of dissertation was sent « 10 » october 2025 y.

(register of the distribution protocol № 4 from « 13 » july 2025 y.



B.A. Pulatov
Scientific degree-giver and scientific
Deputy chairman of the board
doctor of technical science, associate professor


L.N. Samiyev
Scientific degree granting secretary of the council,
doctor of technical science, associate professor


Sh.O. Muradov
Chairman of the scientific seminar the scientific
council for the award of the scientific degree,
doctor of technical sciences, professor

INTRODUCTION (annotation dissertation Doctor of Philosophy (PhD))

The purpose of the research is to develop an environmentally safe and waste-free technology for the utilization of spent vanadium catalysts generated during the production of sulfuric acid.

The objects of the research are: AGMK zinc plant, vanadium catalyst waste, sulfuric acid, ammonia, roasting gases of sulfide ore.

Scientific novelty. The scientific novelty of the study consists of the following:

The optimal technological parameters for transferring vanadium pentoxide from environmentally hazardous, spent vanadium catalysts—produced during the sulfuric acid manufacturing process from metallurgical off-gases emitted in copper production—into solution by a hydrometallurgical method have been determined.

A process scheme has been developed for obtaining vanadium pentoxide from an ammonium sulfovanadate solution formed during the processing of spent vanadium catalysts, by separating ammonium metavanadate and thermally decomposing it at 600 °C for 1.5 hours.

A method has been proposed for synthesizing a new composition of environmentally safe and highly active vanadium catalysts in compliance with waste-free production principles, by using the solid residues formed after processing as secondary raw materials.

For the first time, a safe technology for the utilization of vanadium-containing waste has been developed to prevent the release of harmful substances from spent catalysts into the atmosphere and soil layers.

Practical results of the research. Effective technological parameters for processing spent vanadium catalysts have been identified. Based on these parameters, an environmentally safe and resource-saving technological process has been developed. A process flow diagram and material balance for the extraction of vanadium pentoxide have been created. The application of this technology is shown to increase the efficiency of vanadium waste processing, reduce adverse environmental impacts, and enable the production of new-generation catalysts from waste.

Implementation of the research findings. Based on the results obtained on the scientific foundations of the comprehensive processing of spent vanadium catalysts formed during the conversion of metallurgical off-gases from copper production into sulfuric acid:

A technology for processing spent vanadium catalyst waste and extracting vanadium pentoxide has been developed by JSC “OKMK” (Reference No. 06-25/01-00833, dated 13 June 2025). Based on this technology, a project for an industrial facility aimed at neutralizing accumulated and future vanadium catalyst waste has been included in the 2025–2026 prospective project program of JSC “OKMK,” and the technological regulations for this facility have been developed. In addition, the opportunity has been created to implement, on an industrial scale, the recovery of vanadium compounds from waste and their reuse.

The technology for extracting vanadium pentoxide from spent vanadium catalysts by a hydrometallurgical method was tested in the laboratory of the Zinc Production Shop of JSC “OKMK” between April and November 2022 (OKMK–TDTU report, dated 13 February 2023). As a result, the optimal technological conditions for dissolving vanadium pentoxide from spent vanadium catalysts—classified as hazardous industrial waste—by a hydrometallurgical process were identified, and an efficient and environmentally safe processing technology was developed on this basis.

The method for synthesizing new-composition vanadium catalysts, based on the use of solid residues from the recycling process as secondary raw materials, has been legally protected by an invention patent issued by the Intellectual Property Agency under the Ministry of Justice of the Republic of Uzbekistan (Patent No. IAP 7744). Consequently, a comprehensive industrial process has been developed in accordance with waste-free technological principles, aimed at reducing waste volumes, rationally utilizing natural resources, minimizing environmental impact, and synthesizing new vanadium catalysts through the use of solid waste generated in industrial operations as secondary raw materials.

Structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, explanations of symbols, and appendices. The total volume of the dissertation is 125 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Дадаходжаев А.Т., Якибова Д.Х., Мураткулов О.К. и др. Некоторые результаты исследования переработки ванадиевых катализаторов // Экология и промышленность России. 2023. Т.27. №2. С.32–36. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-2-32-36>. (11.00.00.№15)

2. Dadaxodjayev A.T., Yakibova D.X., Karimov A.K. Vanadiyli katalizatorlarni qayta ishlagandagi qattiq chiqindidan yangi katalizator tashuvchisini tayyorlash texnologiyasini yaratishga doir // Ilm va jamiyat. – 2025. – 6/1. – B. 9-10. (11.00.00.№10)

3. Дадаходжаев А.Т., Бобомуродова М.С., Якибова Д.Х., Мураткулов О.К., Тошқараев Р.А. Отработанные катализаторы – вторичное сырье для производства оксида никеля и пятиоксида ванадия // O'zbekiston kimyo jurnali. 2023. 19–20 may. – 59-63б. (11.00.00.№4)

4. Dadaxodjayev A.T., Yakibova D., Muratkulov O.K., Abdutolipova N.M., Bobomurodova M. Extraction of valuable components from spent cadmium and vanadium-containing catalysts // E3S Web of Conferences. 2023. Vol. 371. 01043. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202337101043>. (www.scopuc.com)

II бўлим (II часть; part II)

5. Dadaxodjayev A.T., Turabdjano S.M., Xasanov A.S., Yakibova D., Muratkulov O.K. Katalizatorni tayyorlash usuli: Patent UZ IAP 7744. 02.07.2024.

6. Дадаходжаев А.Т., Якибова Д.Х., Мураткулов О.К. Sanoatda ishlatib bo'lingan katalizatorlarni qayta ishlatish // Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi: “Kimyo va kimyoviy texnologiya sohasidagi innovatsion ishlanmalarni amalda joriy etish muammolari, yechimlari va istiqbollari”. Qarshi, 26–27 aprel 2023. B. 99–100.

7. Дадаходжаев А.Т., Хасанов А.С., Бобомуродова М.С., Якибова Д.Х., Мураткулов О.К. Переработка отработанных катализаторов // Международная конференция. “Прогрессивные технологии получения композиционных материалов на основе местного и вторичного сырья”. 14–15 sentabr 2023.

8. Дадаходжаев А.Т., Якибова Д.Х., Мураткулов О.К., Абдутапилова Н.М., Эгамбердиев Э.А. Переработка ванадийсодержащих отходов сернокислотного производства АО «АГМК» // Международная конференция. Актуальные вопросы развития горной и металлургической науки. 23.09.2023. С. 148–150.

9. Дадаходжаев А.Т., Якибова Д.Х., Мураткулов О.К., Абдутолипова Н.М. К вопросу разработке технологии извлечения пятиоксида ванадия из отработанных катализаторов сернокислотного производства // Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической отрасли и производства строительных материалов. 12–14 may 2022, Toshkent. С. 55–57.

Avtoreferat «EKOLOGIYA HABARNOMASI» ilmiy jurnali tahririyatida
tahrirdan o'tkazildi va o'zbek, rus, ingliz (rezyume) tillaridagi matnlari mosligi
tekshirildi (22.09.2024 y.).



Bosishga ruxsat etildi: 06.10.2025-yil.
Bichimi 60x84 ^{1/16}, "Times New Roman"
garniturada raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog'i 3. Adadi: 100. Buyurtma: № 112.
Tel (99) 817 44 54.
Guvohnoma reyestr № 219951
"PUBLISHING HIGH FUTURE" OK nashriyotida bosildi.
Toshkent sh., Uchtepa tumani, Ali qushchi ko'chasi, 2A-uy.