

**BUXORO DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY
DARAJALAR BERUVCHI DSc.03/2025.27.12.T.16.05 RAQAMLI ILMIY
KENGASH**

BUXORO DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI

TURSUNOVA FERUZA JAMSHIDOVNA

**ATSETILENNI GIDROGENLASHDA QO‘LLANILGAN G-58I CHIQINDI
KATALIZATORLARIDAN PALLADIYNI AJRATISHNING KOMPLEKS
YONDOSHUVINI ISHLAB CHIQISH**

02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi

**TEXNIKA FANLARI bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Buxoro – 2026

**Texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
avtoreferat mundarijasi**

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

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

Tursunova Feruza Jamshidovna

Atsetilenni gidrogenlashda qo‘llanilgan G-58I chiqindi katalizatoridan
palladiyni ajratishning kompleks yondashuvini ishlab chiqish.....3

Турсунова Феруза Жамшидовна

Разработка комплексного подхода извлечения палладия
из отработанного катализатора G-58I при гидрогенизации ацетиленна21

Tursunova Feruza

Development of an Integrated Approach for Palladium Recovery
from Spent G-58I Catalyst Used in Acetylene Hydrogenation41

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ
List of published works.....44

**BUXORO DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY
DARAJALAR BERUVCHI DSc.03/2025.27.12.T.16.05 RAQAMLI ILMIY
KENGASH**

BUXORO DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI

TURSUNOVA FERUZA JAMSHIDOVNA

**ATSETILENNI GIDROGENLASHDA QO‘LLANILGAN G-58I CHIQINDI
KATALIZATORLARIDAN PALLADIYNI AJRATISHNING KOMPLEKS
YONDOSHUVINI ISHLAB CHIQISH**

02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi

**TEXNIKA FANLARI bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Buxoro – 2026

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2026.1.PhD/T4373 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Doktorlik dissertatsiyasi Buxoro davlat texnika universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (www.bstu.uz) hamda «Ziyonet» Axborot - ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Amonov Muxtar Raxmatovich
texnika fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Buxorov Shuhrat Bo'riyevich
texnika fanlari doktori, professor

Jumayeva Dilnoza Jo'rayevna
texnika fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Qarshi davlat texnika universiteti

Dissertatsiya himoyasi Buxoro davlat texnika universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/2025.27.12.T.16.05 raqamli Ilmiy kengashining 2026-yil 10-oktabr soat 12⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 200117, Buxoro shahar, Q. Murtazoyev ko'chasi, 15-uy. Tel.: (+99865) 223-78-84, faks: (+99865) 223-78-84, (e-mail:info@bstu.uz).

Dissertatsiya bilan Buxoro davlat texnika universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (531-raqam bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 200117, Buxoro shahar, Q. Murtazoyev ko'chasi, 15-uy. Tel.: (+99865) 223-78-84.)

Dissertatsiya avtoreferati 2026_yil 28-sentabr kuni tarqatildi.
(2026-yil 12-iyundagi 20-raqamli reestr bayonnomasi).



S.F. Fozilov

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash
raisi texnika fanlari doktori, professor

A.T.Oltiyev

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash
ilmiy kotibi texnika fanlari doktori, dotsent

H.B. Do'stov

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy
kengash qoshidagi ilmiy seminar raisi
kimyo fanlari doktori, professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda bugungi kunda gaz-kimyoy va neft-kimyoy sanoati mahsulotlari, ayniqsa, katalitik jarayonlar asosida olinadigan birikmalar xalq xo'jaligining turli tarmoqlarida, jumladan, kimyoy sanoati, neft-gaz kimyosi hamda boshqa texnologik sohalarda keng qo'llanilmoqda. Shu sababli atsetilenni selektiv gidrogenlash jarayonida qo'llaniladigan palladiy asosidagi katalizatorlarning uzoq muddatli ekspluatatsiyada dezaktivatsiyaga uchrashi, palladiyning dispers holatda qayta taqsimlanishi, kolloid zarrachalarning shakllanishi, koks hosil bo'lishi hamda faol markazlarning yo'qolishi kabi jarayonlarni o'rganish hamda ular asosida ishlatilgan katalizatorlardan palladiyni ajratib olish muhim ahamiyatga ega.

Jahonda zamonaviy kimyoy sanoatining jadal rivojlanishi texnogen xomashyoni qayta ishlash va ishlatilgan katalizatorlarni qayta tiklashga qaratilgan yopiq siklli texnologiyalarni yaratishda gidrometallurgik usullar, kolloid-dispers tizimlarda metall ionlarining xatti-harakati, koagulyatsiya, agregatsiya hamda fazaviy ajralish jarayonlarining metallarning eritmaga o'tishi va selektiv ajratilishiga ta'siri natijasida jarayonlarning samaradorligi va ekologik xavfsizligini oshirishga qaratilgan ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu yo'nalishda metall ionlarining xatti-harakatini samarali nazorat qilish maqsadida kolloid zarrachalarning barqarorligini boshqarish, "qattiq faza – eritma" tizimida kechadigan fizik-kimyoviy o'zaro ta'sirlarni tartibga solish hamda membranali ajratish usullaridan foydalanishga yo'naltirilgan bo'lib, ekologik xavfsiz, iqtisodiy jihatdan samarali va yuqori selektivlikka ega texnologiyalarni ishlab chiqish, ularni sanoat miqyosida qo'llash hamda resurslardan oqilona foydalanishga asoslangan yangi ilmiy yondashuvlarni yaratishga alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizda sanoat chiqindilarini qayta ishlash, ikkilamchi xomashyodan samarali foydalanish hamda yuqori qo'shimcha qiymatga ega mahsulotlar ishlab chiqarishga qaratilgan ilmiy tadqiqotlar natijasida ma'lum ilmiy va amaliy natijalarga erishilmoqda. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha¹ Harakatlar strategiyasida "Mahalliy xomashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida, yuqori qo'shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni yanada jadallashtirish, sifat jihatdan yangi mahsulotlar olish texnologiyalarini o'zlashtirish va takomillashtirish"¹ bo'yicha amalga oshiriladigan muhim vazifalar va bajariladigan tizimli ishlar belgilab berilgan. Bu borada gaz-kimyoy majmualarida hosil bo'ladigan ishlatilgan palladiyli katalizatorlarni qayta ishlash, ulardan qimmatbaho metallarni ajratib olish va $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tashuvchini regeneratsiya qilish bo'yicha amaliy izlanishlar olib borilmoqda. Bu esa sanoat chiqindilari asosida palladiyni ajratib olishning kompleks yondashuvlarini ishlab chiqish hamda ularni amaliyotga joriy etishda muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi "2022-2026

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi "2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida" gi, PF-60-son Farmoni.

yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida" gi, PF-60-son Farmoni, 2021-yil 9-iyundagi PF-6244-son, "Hududlarning sanoat salohiyatini oshirishga doir qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida"gi, 2020-yil 12-avgustdagi PQ-4805-son "Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi Farmon va qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqot natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII «Kimyo texnologiyalar va nanotexnologiyalar» ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Dunyoda ishlatilgan katalizatorlarni qayta ishlash hamda ularning tarkibidan nodir va qimmatbaho metallarni, xususan palladiy, platina va boshqa platina guruhiga mansub metallarni ajratib olish, ularni gidrometallurgik usullar asosida eritmaga o'tkazish, kompleks birikmalar shaklida barqarorlashtirish hamda selektiv ajratish jarayonlarini o'rganish bo'yicha quyidagi xorijiy olimlar W. Zhang, N.N. Greenwood, A. Earnshaw, K. Park, T. Nakamura, H. Ito, C.K. Gupta, T. Mukherjee, D. Dreisinger, M. Akcil, A. Veglio, A.A. Karasik, C. Tunsu, J. Li, X.Wang, Y. Liu, O.G. Sinyashin, Y.H. Budnikova, Y.I. Kuznetsov respublikamizda esa A.S. Sodiqov, T. B. Ibragimov, Sh.T. Tolipov, M.A. Parpiev, K.C. Axmedov, U.K. Islomov, B.M. Beglov, A.K. Abduraxmonov, I.R. Asqarov, B.S. Yusupov, M.P. Yunusov, V.P. Guro va boshqalar keng miqyosidagi ilmiy-tadqiqot ishlarini olib borishgan.

Yuqoridagi olimlar tomonidan kimyo va neft-gaz sanoatida qo'llaniladigan palladiy saqlovchi katalizatorlarni qayta ishlashda qimmatbaho metallarni gidrometallurgik usullar asosida ajratib olish hamda kolloid-dispers tizimlarda palladiyning eritmaga o'tishi, kompleks hosil qilishi, adsorbsiya va koagulyatsiya jarayonlari kabi fizik-kimyoviy jarayonlarni o'rganish bo'yicha muhim ilmiy-amaliy natijalarga erishilgan.

Ammo, atsetilenni selektiv gidrogenlash jarayonida qo'llanilgan G-58I chiqindi katalizatorlarini samarali qayta ishlash, ulardan palladiyni kolloid-dispers tizimlar asosida kompleks ajratib olish, γ -Al₂O₃ tashuvchini regeneratsiya qilish hamda ishlatilgan katalizatorlarni qayta ishlash texnologiyalarini takomillashtirish, shuningdek palladiyni yuqori darajada ajratib olishni ta'minlovchi kompleks texnologiyalarni ishlab chiqish va ularning sanoat miqyosida qo'llash imkoniyatlari keng o'rganilmagan.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Buxoro davlat texnika universiteti ilmiy-tadqiqot faoliyatining ustuvor yo'nalishlari rejasiga muvofiq – "Neft-gaz kimyo sanoati energiya va resurs tejankor texnologiyalar muammolari va ularning yechish choralari" 8-yo'nalish doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi atsetilenni gidrogenlashda qo'llanilgan G-58I chiqindi katalizatorlaridan palladiyni ajratishning kompleks yondashuvini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari quyidagilardan iborat:

palladiy saqlovchi katalizatorlarni qayta ishlashning adabiyot manbalari va patent ma'lumotlari tahlili asosida ilmiy asoslangan yondashuvlarini aniqlash, shuningdek G-58I katalizatorining fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganish orqali uning dezaktivatsiya sabablarini aniqlash;

palladiyning eritmaga o'tish samaradorligini maksimal darajada ta'minlovchi sharoitlarni aniqlash hamda yuvib ajratish (vyeshelachivanie) jarayonlarining optimal parametrlarini aniqlash;

palladiyning kolloid zarrachalari hosil bo'lishi va koagulyatsiya jarayonlarini o'rganish, shuningdek ularni selektiv cho'ktirishning optimal sharoitlarini aniqlash;

kolloid-membranali usullar asosida palladiy saqlovchi katalizatorni qayta ishlashning texnologik sxemasini ishlab chiqish va uni eksperimental jihatdan ilmiy asoslash;

ishlab chiqilgan texnologiya qiyaning iqtisodiy va ekologik samaradorligini baholash asosida ilmiy qoidalar hamda tadqiqot natijalarini amaliyotga joriy etish.

Tadqiqotning ob'yekti sifatida "Shurtan gaz-kimyo majmuasi" MChJ korxonasida ishlatilgan G-58I markali sanoat katalizatori, dimetilglioksim, natriy gidroksid, xlorid kislota, zar suvi, gidrazingidrat va natriy formiat tanlangan.

Tadqiqotning predmeti ishlatilgan G-58I katalizatorini qayta ishlash jarayonida hosil bo'ladigan kolloid-dispers tizimlarni o'rganish, palladiyning mayda dispers zarrachalar holatida eritmaga o'tishi, koagulyatsiya va selektiv ajratib olish jarayonlarining qonuniyatlarini aniqlash hamda yuqori tozalikdagi palladiy mahsulotini olishning fizik-kimyoviy asoslarini ilmiy asoslash hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishini bajarish jarayonida ishlatilgan katalizator tarkibidagi palladiyning tuzilishi, fizik-kimyoviy hamda morfologik xossalari aniqlash maqsadida skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM), rentgenofazaviy tahlil (XRD), rentgenoflyuorestsens tahlil (XRF), energodispers rentgen spektroskopiyasi (EDS), shuningdek, redoks-titrimetrik va gravimetrik tahlil usullaridan kompleks tarzda foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

katalizator tuzilmasida palladiyning dispers holati (zarrachalar o'lchami 1-3 nm) uning Al_2O_3 tashuvchisidan ajratib olish samaradorligiga ta'siri ilmiy asoslangan;

ishlatilgan G-58I katalizatorini qayta ishlash uchun palladiyni yuqori samaradorlik bilan ajratib olishni ta'minlovchi to'rt bosqichli kompleks yondashuv ishlab chiqilgan;

palladiyni kislota-oksidlovchi muhitda eritmaga o'tkazish jarayonining optimal texnologik parametrlari aniqlangan: harorat – 90 °C, vaqt - 2 soat, HCl va

NaClO konsentratsiyalari - mos ravishda 11,7 va 11 %, $S : Q = 1:3$. Ushbu sharoitlarda palladiyning ajralib chiqish darajasi 96,14 % ga yetishi ta'minlangan;

QYKA (qattiq va yumshoq kislota va asoslar / HSAB) tamoyili asosida palladiyning dimetilglioksimat kompleksi ko'rinishida selektiv ajralib chiqish mexanizmi isbotlangan, shuningdek Pd(II) ionlarini qaytarish sharoitlari Gibbs erkin energiyasi hisob-kitoblari asosida nazariy jihatdan asoslangan;

ishlatilgan G-58I katalizatoridan palladiyni ajratib olishning tashuvchi γ - Al_2O_3 tuzilmasini saqlab qolishga yo'naltirilgan prinsipial texnologik sxemasi ishlab chiqilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

G-58I katalizatorini qayta ishlash texnologiyasi ishlab chiqilib, palladiyni ajratib olish darajasi 96,14 % ga, yakuniy mahsulot tozaligi esa 99,9 % gacha yetkazildi hamda γ - Al_2O_3 tashuvchini regeneratsiya qilish imkoniyati asoslangan;

ishlab chiqilgan texnologiya rudalardan palladiy qazib olishga nisbatan jarayonning uglerod izini 70–80 % gacha kamaytirishi ilmiy jihatdan asoslangan;

ishlatilgan katalizator tarkibidan palladiyni kimyoviy usul asosida samarali ajratib olish texnologiyasi ishlab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi olingan palladiyning tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari va ajratib olish samaradorligini aniqlashda skanerlovchi elektron mikroskopiyasi (SEM), rentgenofazaviy tahlil (XRD), rentgenoflyuorestsensiya tahlil (XRF), energodispers rentgen spektroskopiyasi (EDS), redoks-titrimetrik hamda gravimetrik tahlil usullari asosida olingan natijalar orqali isbotlanganligi, palladiyning kolloid-dispers tizimlarda eritmaga o'tishi, koagulyatsiya jarayonlari, fazaviy ajralish qonuniyatlari hamda ajratib olish jarayonining fizik-kimyoviy mexanizmlari o'rganilganligi, laboratoriya sharoitida va ishlab chiqarish korxonalarida o'tkazilgan amaliy natijalarning ilmiy natijalar bilan o'zaro mutanosibligi hamda ishlab chiqarishga joriy etilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati palladiyning kolloid-dispers holati hamda « γ - Al_2O_3 -Pd-eritma» tizimidagi fizik-kimyoviy o'zaro ta'sirlarni hisobga olgan holda G-58I chiqindi katalizatorini qayta ishlashning kompleks ilmiy yondashuvi ishlab chiqilganligi, gidrometallurgik usulda palladiyni eritmaga o'tkazish jarayonining optimal parametrlari aniqlanib, palladiyni ajratib olish samaradorligini oshirish imkoniyati ilmiy isbotlanganligi, kolloid-kimyoviy qonuniyatlar asosida palladiyni selektiv ajratib olish va cho'ktirish mexanizmi hamda oksidlovchi-xlorid muhitda palladiyning eritmaga o'tish jarayoni ilmiy asoslanganligi, katalizator tarkibidan palladiyni ajratib olishning texnologik bosqichlari ishlab chiqilib, γ - Al_2O_3 tashuvchini saqlab qolish va qayta foydalanish imkoniyati ilmiy asoslanganligi hamda G-58I chiqindi katalizatoridan palladiyni ajratib olishning prinsipial texnologik sxemasi yaratilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati G-58I chiqindi katalizatorini qayta ishlash asosida palladiyni samarali ajratib olish texnologiyasi ishlab chiqilganligiga, palladiyni ajratib olish darajasi 96,14 % gacha oshirilib, ishlab

chiqilgan texnologiya yakuniy mahsulotning yuqori tozaligini ta'minlab katalizator tashuvchisi bo'lgan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ni regeneratsiya qilish imkoniyati yaratilganligiga, ishlab chiqilgan texnologiya rudalardan palladiy qazib olishga nisbatan jarayonning uglerod izini kamaytirilganligi, ishlatilgan katalizator tarkibidan palladiyni kimyoviy usul asosida samarali ajratib olish texnologiyasini ishlab chiqarilganligiga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Atsetilenni gidrogenlashda qo'llanilgan G-58I chiqindi katalizatorlaridan palladiyni ajratishning kompleks yondashuvini ishlab chiqish bo'yicha olingan natijalar asosida:

ishlatilgan katalizatordan palladiyni eritmaga o'tkazish texnologiyasi «Shurtan gaz kimyo majmuasi» MChJ korxonasida amaliyotga joriy qilish bo'yicha istiqbolli ishlanmalar ro'yxatiga kiritilgan («Shurtan gaz kimyo majmuasi» MChJ ning 2025-yil 30-iyundagi №026/2438-son ma'lumotnomasi). Natijada, katalizator asosini tashkil qiluvchi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ va palladiyni ajratib olishning samarali texnologiyasi yaratilib, jarayonning davomiyligi 4 soatdan 2 soatga qisqarishi, kislotali yuvishda esa haroratni 110 °C dan 90 °C gacha pasaytirish imkonini bergan;

ishlatilgan katalizatordan palladiyni ajratib olish texnologiyasi «Shurtan gaz kimyo majmuasi» MChJ korxonasida amaliyotga joriy qilish bo'yicha istiqbolli ishlanmalar ro'yxatiga kiritilgan. («Shurtan gaz kimyo majmuasi» MChJ ning 2025-yil 30-iyundagi №026/2438-son ma'lumotnomasi). Natijada, katalizator tarkibidagi palladiyni ajratib olish miqdori 84,7% dan 96,14 % gacha oshirish hamda kimyoviy ajratib olishda ishlatilgan reaktivlarning sarfini 12-14% gacha kamaytirish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 13 ta, jumladan 8 ta xalqaro va 5 ta respublika miqyosidagi ilmiy amaliy anjumanlarda muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 18 ta ilmiy ish chop etilgan bo'lib, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) Dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 5 ta maqola, jumladan 2 tasi respublika, 3 tasi xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rtta bob, umumiy xulosalar, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiya hajmi 114 betni tashkil qiladi.

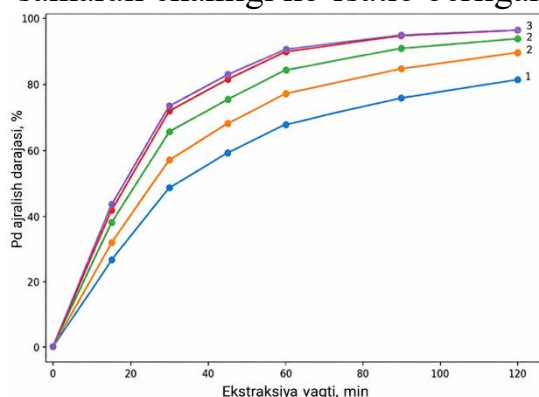
DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyligi, tadqiqotning maqsadi va vazifalari, shuningdek ob'yekti va predmetlari tavsiflangan, Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga muvofiqqligi ko'rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati yoritilgan, natijalarni amaliyotga joriy qilish, chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning hajmi, tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning “**Neft va gaz sanoatida qo‘llaniladigan katalizatorlarni qayta ishlashning zamonaviy holati va istiqbollari**” deb nomlangan birinchi bobida atsetilenning etilengacha selektiv gidrogenlash jarayonlari va yuqori selektivlikka ega, ammo ekspluatatsiyada dezaktivatsiyaga uchraydigan Pd/ γ - Al_2O_3 (G-58I) palladiy katalizatorlarining o‘rni tahlil qilingan hamda ishlatilgan katalizatorlarni qayta ishlashning turli usullari ko‘rib chiqilgan. Palladiyli katalizatorlarni qayta ishlashning mavjud pirometallurgik, gidrometallurgik va biotexnologik usullari tahlil qilinib, kombinatsiyalashgan yondashuv eng maqbul deb topilgan. Shuningdek, ishlatilgan katalizatorlarni qayta ishlash bo‘yicha dunyo olimlari tomonidan olib borilgan tadqiqotlar haqida ma‘lumotlar beriladi. Adabiyot manbalarida keltirilgan ma‘lumotlar tahlili asosida tadqiqotning maqsadi va vazifalari shakllantirilgan.

Dissertatsiyaning “**Ishlatilgan katalizatorlardan palladiyni ajratib olishning obyekti va usullari**” deb nomlangan ikkinchi bobida palladiy saqllovchi G-58I ishlatilgan katalizatori, uni qayta ishlash va tahlil qilish usullari ko‘rib chiqiladi. Kompleks tuzuvchi ionlardan foydalanilgan holda palladiyni kolloid-kimyoviy eritib ajratish metodikasi ishlab chiqilgan bo‘lib, u pH parametrlarini boshqarish orqali metallarni yuqori darajada eritilishini ta‘minlaydi. Kolloid tizimlarning barqarorligi va palladiyni dimetilglioksimat shaklida cho‘ktirish samaradorligiga elektrolitlar va flokulyantlarning ta‘sir qonuniyatlari aniqlandi. XRF, XRD, SEM, EDS va redoks-titrimetriya kabi kompleks usullar qo‘llanilib, katalizatorning tuzilishi va tarkibi tavsiflandi hamda palladiyning elektrokimyoviy tiklanish tabiati tasdiqlandi. Bu esa jarayonni yanada optimallashtirish uchun asos bo‘ldi.

Dissertatsiyaning “**Chiqindi katalizatorlardan palladiyni ajratib olishning kolloid-kimyoviy asoslari**” deb nomlangan uchinchi bobida quyidagi natijalar olingan. γ - Al_2O_3 asosidagi ishlatilgan katalizatorlardan palladiyni yuqori darajada va toza holda ajratib olish uchun kislotali yuvib chiqarish, kolloid kimyo qonunlari asosida cho‘ktirish hamda qaytarish jarayonlarining kompleks qo‘llanilishi samarali ekanligi ko‘rsatib berilgan.



1-rasm. G-58I ishlatilgan katalizatorini maydalash darajasining palladiyni ajratib olish samaradorligiga ta‘siri

> 2 > 1 tartibidagi kinetik egri chiziqlar katalizatorning maydalanish darajasi ortishi bilan palladiyni ajratib olish samaradorligi oshishini to‘liq tasdiqlaydi.

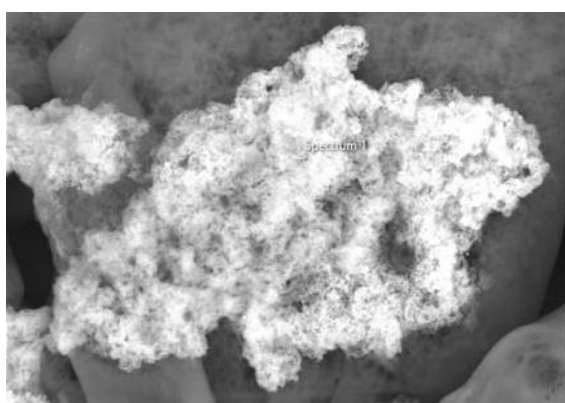
SEM, EDS va XRD tahlillari Pd ning tashuvchidan samarali ajralganini hamda Al_2O_3 strukturasi saqlanib qolganini tasdiqlaydi. Optimal yuvib

chiqarish sharoitlari (10–12 % HCl, 90–110°C, 60–90 daqiqa) palladiyning 96 % gacha ajralishini, pH 9–10 da Pd(DMG)₂ shaklida selektiv cho‘ktirish 99 % gacha ajralib chiqishini va Pd²⁺ ionlarini gidrazin gidrat yoki natriy forminat bilan qaytarish esa yuqori tozalikdagi metall olish imkonini yaratishi aniqlangan. 1-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, palladiyni ajratib olish darajasiga katalizator zarrachalari o‘lchami, jarayon harorati hamda oksidlovchi-xloridli tizim konsentratsiyasi eng katta ta’sir ko‘rsatadi. Aniqlangan optimal parametrlar asosida palladiyni ajratib olish darajasi 96,14 % ga yetkazildi va yuqori tozalikdagi metall palladiy olish imkoniyati yaratildi.

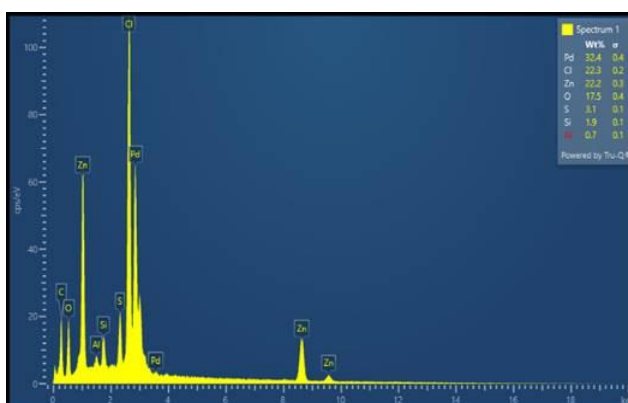
1-jadval

G-58I ishlatilgan katalizatoridan palladiyni kislotali-oksidlovchi tanlab eritish jarayonining optimal omillari

№	Parametr	Optimal qiymat	Asoslantirish
1	Katalizator zarrachalari o‘lchami	0,10–0,25 mm	Maydalash uchun oqilona energiya sarfi sharoitida maksimal solishtirma sirt maydonini ta’minlaydi
2	Jarayon harorati	90 °C	Palladiyning oksidlovchi-xloridli eritilish tezligini maksimal darajada ta’minlaydi
3	Tanlab eritish davomiyligi	120 min	120 daqiqadan so‘ng ajratib olish darajasi deyarli maksimal qiymatga erishadi
4	HCl konsentratsiyasi	11,7 %	Palladiyning barqaror xlorid komplekslari hosil bo‘lishiga yordam beradi
5	NaClO konsentratsiyasi	11,0 %	Pd ⁰ ning Pd ²⁺ ga samarali oksidlanishini ta’minlaydi
6	Pd(DMG) ₂ cho‘ktirish muhiti pH qiymati	9–10	Palladiy-dimetilglioksimat kompleksining maksimal selektiv hosil bo‘lishini ta’minlaydi
7	Qaytaruvchi reagent	Gidrazingidrat	Yuqori tozalikdagi metall palladiy olish imkonini beradi



2-rasm. Ajratib olingan Pd namunasining 1 nuqtagi SEM tahlili



3-rasm. Ajratib olingan Pd namunasining 1 nuqtagi SEM spektri

1-nuqtadagi (2, 3-rasmlar, 2-jadval) komponentlar tarkibini tahlil qilish natijalari shuni ko‘rsatdiki, filtrlangan cho‘kma tarkibida oltingugurtli aralashmalar hamda Cl⁻ va Zn²⁺ ionlari (22 % gacha) mavjud. Bu esa cho‘kmani yetarlicha yuvilmaganligi bilan bog‘liq. Ushbu aralashmalarni kamaytirish uchun cho‘kmani

yaxshilab yuvish talab etiladi, biroq suvning ortiqcha sarfi esa maqsadga muvofiq emas. Ishlatilgan katalizator namunasi bo'yicha olib borilgan dastlabki kimyoviy tahlil natijalariga ko'ra, unda 3 % gacha oltingugurt mavjudligi aniqlangan. Bu esa spektr tahlilining 1-nuqta bo'yicha ma'lumotlarida tasdiqlangan ($S = 3,1 \%$). Bunday ko'rsatkich katalizator ekspluatatsiyasi davomida hosil bo'lgan oltingugurtli cho'kmalar mavjudligidan dalolat beradi. Ya'ni, bu katalizatorning "zahari" bo'lib, natriy gipoxloriti bilan ishlov berish jarayonida ham u to'liq tozalanmaganini ko'rsatadi.

2-jadval

Ajratib olingan Pd namunasining 1 nuqtagi SEM tahlili natijalari

Element	Signal turi	Spektr chizig'i	Ko'rinadigan konsentratsiya	k nisbati	Wt%	Sigma og'irligi %	Standart nom	Zavod standarti
O	EDS	K seriyali	3,64	0,01225	17,46	0,37	SiO ₂	Ha
Al	EDS	K seriyali	0,22	0,00155	0,74	0,08	Al ₂ O ₃	Ha
Si	EDS	K seriyali	0,64	0,00509	1,86	0,08	SiO ₂	Ha
S	EDS	K seriyali	1,32	0,01134	3,07	0,08	FeS ₂	Ha
Cl	EDS	K seriyali	9,60	0,08392	22,32	0,22	NaCl	Ha
Zn	EDS	K seriyali	9,06	0,09058	22,19	0,33	Zn	Ha
Pd	EDS	L seriyali	10,51	0,10512	32,36	0,40	Pd	Ha
Jami					100,0			

NaClO va HCl eritmalaridan foydalanilgan qayta ishlash jarayonida oltingugurt va uning birikmalari to'liq yo'qolmagan. Buni 2–5-jadvallar hamda 2–7-rasmlardagi tahlil natijalari tasdiqlaydi. Shu sababli, qayta ishlashni boshlashdan oldin, katalizatorning dastlabki namunasi oltingugurtli cho'kmalaridan standart metodika talablariga muvofiq ravishda to'liq tozalanishi shart, chunki bu faol komponentni samarali ajratib olish uchun zarurdir. Katalizatorning boshlang'ich tarkibi bilan taqqoslaganda, qayta ishlangan yakuniy mahsulotda 1,9 % kremniy aniqlangani ham qayd etilgan. Qattiq qoldiqdagi Pd⁰ tarkibida kremniyning paydo bo'lishi, ehtimol, dimetilglioksimmat Pd²⁺ parchalangandan keyin hosil bo'lgan cho'kmani 700 °C da chinni tigelida termik ishlov berish jarayonida oraliq mahsulotning kremniy birikmalari bilan ifloslanishi bilan bog'liq. Bu esa dimetilglioksimmatdan hosil bo'lgan cho'kmani bunday yuqori haroratda termik parchalanishga uchratmaslik kerakligini ko'rsatadi. Chunki bu ikki jihatdan nojoizdir: qo'shimcha keraksiz ifloslanish yuzaga keladi; palladiyni ajratib olishda ortiqcha energiya sarfi talab etiladi va bu yakuniy mahsulot tannarxining oshishiga olib keladi.

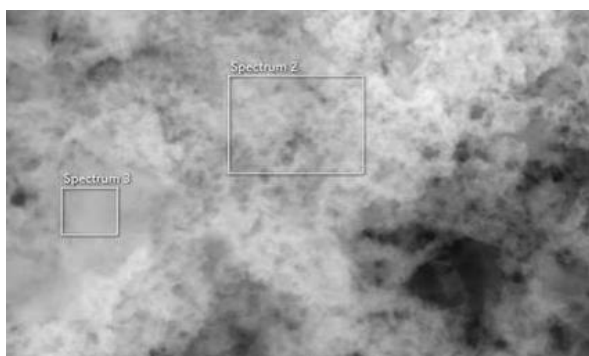
Eng muhim jihati shundan iboratki, tanlab olingan kislotali qayta ishlash usuli yordamida chiqindi G-58I katalizatori tarkibidagi katalitik faol komponent —

palladiy (Pd) ni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tashuvchidan samarali ajratish imkoniyati yaratildi. Natijada, palladiyning miqdori dastlabki 1,4 % dan yakuniy mahsulotda 96,14 % gacha oshirildi. Keyingi bosqichda tadqiqotlar kislota bilan yuvish mahsulotlaridan Pd^{2+} ionlarini maksimal darajada optimal sharoitda ajratib olishga qaratildi.

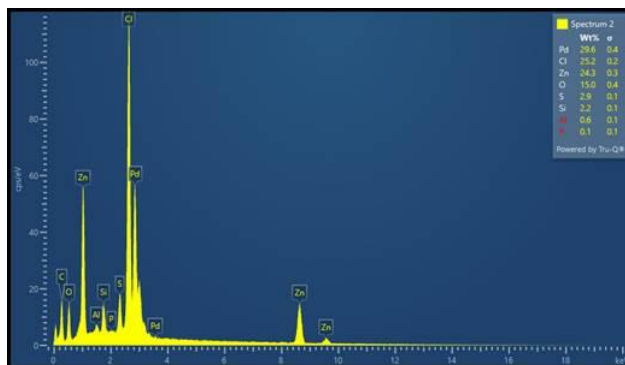
3-jadval

Ajratib olingan Pd namunasining 2 nuqtagi SEM tahlili natijalari

Element	Signal turi	Spektr chizig'i	Ko'rinadigan konsentratsiya	k nisbati	Wt%	Sigma og'irlik %	Standart nom	Zavod standarti
O	EDS	K seriyali	2,96	0,00997	15,03	0,37	SiO_2	Ha
Al	EDS	K seriyali	0,18	0,00126	0,64	0,08	Al_2O_3	Ha
Si	EDS	K seriyali	0,71	0,00565	2,18	0,08	SiO_2	Ha
P	EDS	K seriyali	0,05	0,00030	0,10	0,06	GaP	Ha
S	EDS	K seriyali	1,17	0,01010	2,89	0,08	FeS_2	Ha
Cl	EDS	K seriyali	10,25	0,08958	25,18	0,25	NaCl	Ha
Zn	EDS	K seriyali	9,46	0,09462	24,34	0,34	Zn	Ha
Pd	EDS	L seriyali	8,96	0,08965	29,64	0,43	Pd	Ha
Jami					100,0			



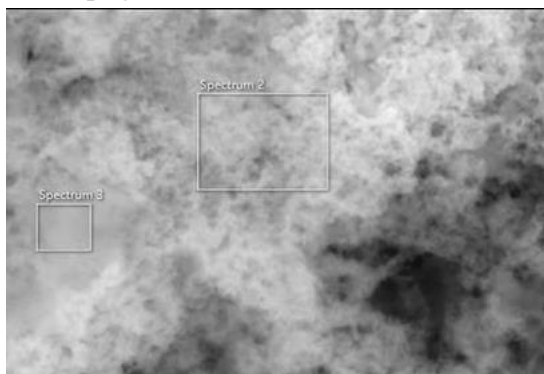
4-rasm. Ajratib olingan Pd namunasining 2 nuqtagi SEM tahlili



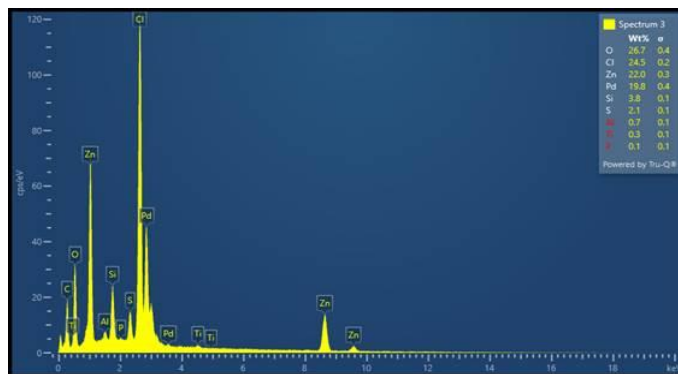
5-rasm Ajratib olingan Pd

namunasining 2 nuqtagi SEM spektri

2-nuqtadagi (3, 4-rasmlar, 2-jadval) komponentlar tarkibini tahlil qilish natijalari shuni ko'rsatdiki, yakuniy mahsulot tarkibida Zn va Cl aralashmalarining saqlanib qolishini, Pd miqdorining esa tahlil nuqtalariga bog'liq holda 19,83 – 29,64 % oralig'ida o'zgarishini ko'rsatdi, bu esa jarayonning geterogenligini tasdiqlaydi.



6-rasm. Ajratib olingan Pd namunasining 3 nuqtagi SEM tahlili



7-rasm. Ajratib olingan Pd namunasining 3 nuqtagi SEM spektri

3-nuqtadagi (6, 7-rasmlar) komponentlar tarkibini tahlil qilish natijalariga asosan kam miqdorda titan (Ti, 0,35 %) aniqlanib, uning mavjudligi katalizatorning boshlang'ich tarkibi bilan izohlandi. Alyuminiy miqdorining keskin kamayishi (Al_2O_3 bo'yicha 2,64 %) palladiyning $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tashuvchisidan samarali ajratilganini, S va Al miqdorining minimal darajaga tushishi esa asosiy komponentning oltingugurtli cho'kindilardan maksimal darajada tozalanganini tasdiqlaydi.(4-jadval).

4-jadval

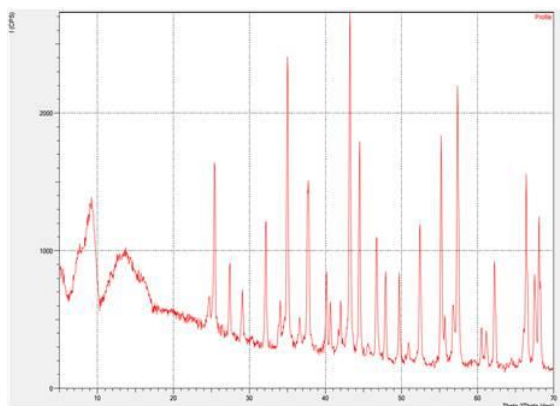
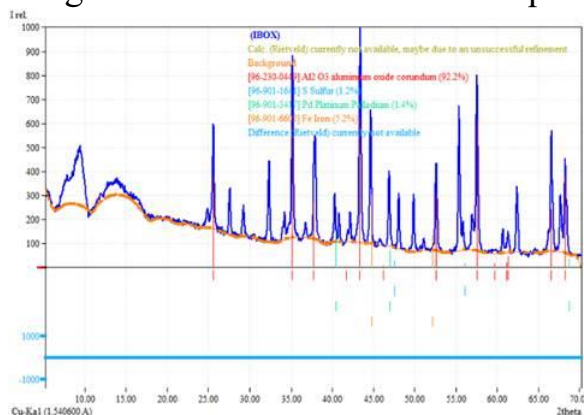
Ajratib olingan Pd namunasining 3 nuqtagi SEM tahlili natijalari

Element	Signal turi	Spektr chizig'i	Ko'rinadigan konsentratsiya	k-nisbat	Massa ulushi (%)	Sigma og'irlik %	Standart modda	Zavod standart
O	EDS	K seriya	6,75	0,02270	26,73	0,42	SiO_2	Ha
Al	EDS	K seriya	0,22	0,00155	0,69	0,07	Al_2O_3	Ha
Si	EDS	K seriya	1,38	0,01095	3,77	0,09	SiO_2	Ha
P	EDS	K seriya	0,07	0,00040	0,12	0,06	GaP	Ha
S	EDS	K seriya	0,91	0,00785	2,07	0,07	FeS_2	Ha
Cl	EDS	K seriya	10,84	0,09473	24,46	0,23	NaCl	Ha
Ti	EDS	K seriya	0,13	0,00133	0,35	0,07	Ti	Ha
Zn	EDS	K seriya	9,13	0,09135	21,97	0,32	Zn	Ha
Pd	EDS	L seriya	6.55	0,06549	19,83	0,39	Pd	Ha
Jami					100 %			

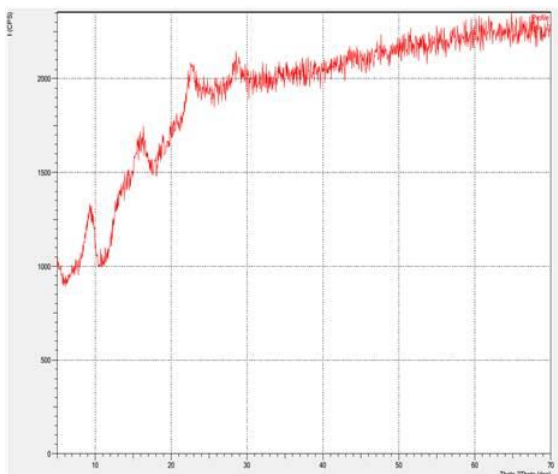
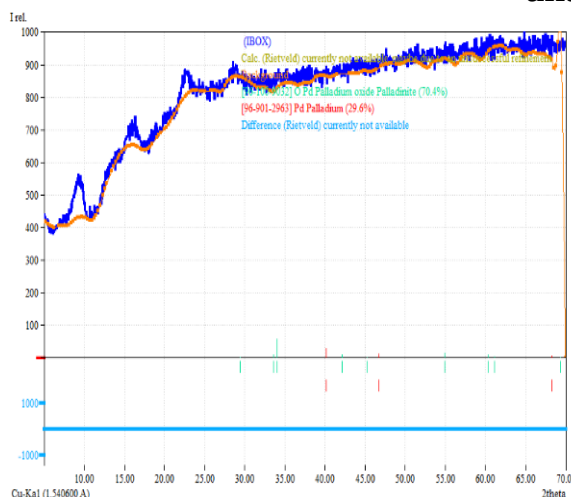
Shu bilan birga, eng ma'qul usul sifatida ajratilgan namunani konsentrlangan azot kislotasi eritmasi bilan ishlav berish va cho'kmani yaxshilab yuvish, so'ngra olingan namunada asosiy komponent — Pd miqdorini nazorat qilish uchun SEM tahlilini o'tkazish tavsiya etiladi. Qo'shimcha tozalash tadbirlaridan so'ng nozik dispersli palladiyni 98,0 % tozalik bilan olish mumkin bo'ladi. Shuning uchun, garchi natijalar qoniqarli bo'lsa ham, rux kukunini qaytaruvchi sifatida ishlatish tavsiya etilmaydi. Pd^{2+} uchun tavsiya etilgan qaytaruvchilar — natriy formiat yoki gidrazin gidrat — ishlatilishi maqsadga muvofiq, chunki ular reaksiyadan keyin gaz holatidagi mahsulotlarga (CO_2 , N_2) aylanadi. Shu yo'l bilan palladiyni yuqori darajada ajratib olish mumkin bo'ladi va u qaytaruvchi birikmalar bilan ifloslanmaydi.

Ushbu natijalar G-58I ishlatilgan katalizator namunasi (8-rasm), palladiyni eritib ajratgandan keyingi namunalar (9-rasm) va tashuvchi — Al_2O_3 (10-rasm) ning XRF (RFA) ma'lumotlari bilan tasdiqlangan. 8-rasmdan ko'rinib turibdiki, G-58I ishlatilgan katalizator namunasi tarkibida quyidagi aralashmalar mavjud: S -1,2

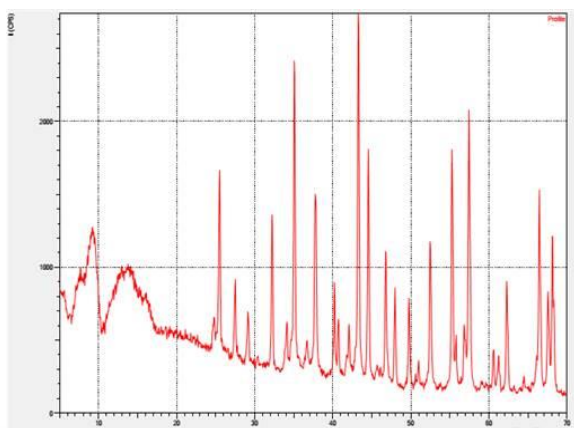
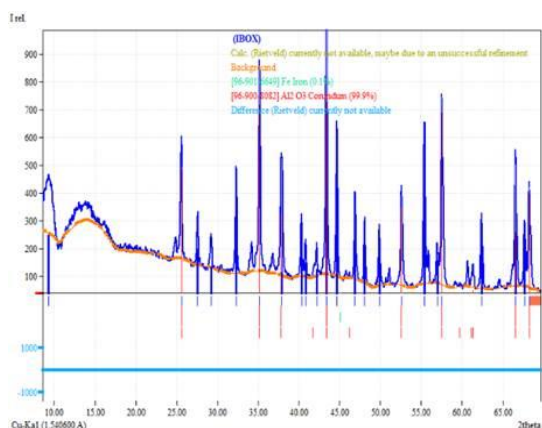
%, Fe - 5,2 %, asosiy komponentlar esa Al_2O_3 - 92,2 % va Pd - 1,4 %. Eritib ajratish jarayonidan keyin, Al_2O_3 tashuvchisida (10-rasm) yuqorida qayd etilgan komponentlar yo'qolgan, bu esa Pd (9-rasm) va boshqa aralashmalar G-58I ishlatilgan katalizator tarkibidan to'liq eritib ajratilganligini ko'rsatadi.



8-rasm. Ishlatilgan G-58I katalizatorining rentgenofazaviy tahlili (XRD analysis)



9-rasm. Palladiyni eritib ajratish (vyshelachivanie) jarayonidan keyin olingan namunalarning rentgenofazaviy tahlili (XRD analysis).



10-rasm. Tozalangan tashuvchi — Al_2O_3 ning rentgenofazaviy tahlili (XRD analysis).

5-jadvalda palladiyni dimetilglioksim (DMG) yordamida, turli pH, harorat, NaOH konsentratsiyasi va saqlash vaqti sharoitida cho'ktirish tajribalari natijalari

keltirilgan. Tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, pH va haroratning oshishi cho'kma massasini va palladiy ajratib olish darajasini oshiradi. Optimal cho'ktirish sharoitlari: pH = 9, T = 100 °C, DMG hajmi = 1,0 ml, NaOH kontsentratsiyasi = 15 %. Ushbu sharoitlarda palladiy chiqimi 99,6 % ni tashkil qiladi. Shuni ta'kidlash lozimki, muhitning alkalilik darajasi oshsa (pH > 10), chiqim kamayadi, bu esa kompleksning qisman erishi va cho'kmaning barqarorligining buzilishi bilan izohlanadi.

5-jadval

Cho'ktirish sharoitlarining palladiy dimetilglioksimatining hosil bo'lish unumiga ta'siri.

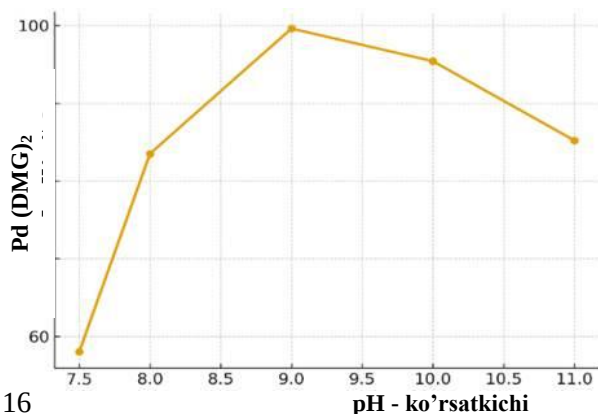
Tajriba raqami	muhitning pH	T, °C	DMG hajmi, ml	Kons. NaOH, %	Vaqt, min	Cho'kma og'irligi, g	Pd(DMG) ₂ ning hosil bo'lish unumi, %
1	7.5	60	0,5	10	10	1,42	58,0
2	8.0	80	0,8	12	15	2,36	83,5
3	9.0	100	1.0	15	20	3,24	99,6
4	10.0	100	1.2	15	30	3,10	95,4
5	11.0	100	1.5	15	30	2,68	85,2

6-jadvalga ko'ra, palladiy dimetilglioksimni cho'ktirish uchun optimal sharoit pH 9-10, harorat 100 °C va gidroksidi dimetilglioksim eritmasining 1 ml dozasi erishiladi. Ushbu parametrlar bilan deyarli to'liq palladiy hosiliga (≈ 99 %) erishiladi. 10-rasmga qarang, palladiy(II) ionlarining dimetilglioksimat bilan cho'ktirilish unumi pH oshishi bilan ortib, pH ≈ 9 da maksimal qiymatga erishadi, bu Pd²⁺ – DMG⁻ kompleksining optimal hosil bo'lish sharoitiga mos keladi. pH qiymati 9 dan yuqori bo'lganda unumning pasayishi kompleks eruvchanligining ortishi va yon jarayonlarning kuchayishi bilan izohlanadi, natijada palladiy selektiv ajratib olish uchun pH ≈ 9 optimal muhit ekanligi aniqlanadi.

6-jadval

Palladiyning mavjudligi shakliga pH ning ta'siri

pH diapazoni	Palladiyning asosiy shakli	Kuzatish
< 3	[PdCl ₄] ²⁻	Eritma barqaror, cho'kindi yo'q.
5–7	[PdCl ₄] ²⁻ / [PdCl ₃ (OH)] ²⁻	Gidrolizning boshlanishi
8–9	[PdCl ₂ (OH)] ²⁻ → Pd(OH) ₂ ↓	Optimal sedimentatsiya, koagulyatsiya
> 9	[Pd(OH) ₄] ²⁻	Cho'kma eriydi, Pd eritmaga kiradi



10-rasm. Palladiy dimetilglioksimat unumining pH muhitiga bog'liqligi

10-rasmdan ko'rinishicha, palladiy(II) ionlarining dimetilglioksimat bilan cho'ktirilish unumdorligi pH oshishi bilan ortib, pH ≈ 9 da maksimal qiymatga erishadi, bu Pd²⁺ – DMG⁻ kompleksining optimal hosil bo'lish sharoitiga mos

keladi. pH qiymati 9 dan yuqori bo'lganda unumning pasayishi kompleks eruvchanligining ortishi va yon jarayonlarning kuchayishi bilan izohlanadi, natijada palladiyni selektiv ajratib olish uchun $\text{pH} \approx 9$ optimal muhit ekanligi aniqlanadi.

Pd/Al₂O₃ palladiyni ajratib olish kimyoviy reaksiyalari bosqichlarining ketma-ketligi:

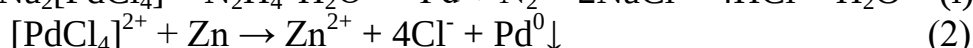
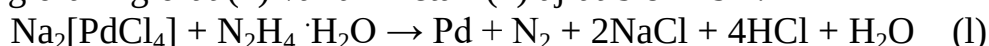
1) Cl₂ hosil bo'lishi: $\text{NaClO} + 2\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{Cl}_2 = \text{H}_2[\text{PdCl}_4]$

2) Pd ni yuvish: $\text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{Cl}_2 = \text{H}_2[\text{PdCl}_4]$

3) Pd²⁺ cho'kish: $\text{Pd}^{2+} + 2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Na} \rightarrow \downarrow [\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2] + 2\text{Na}^+$

4) Cho'kmaning eritilishi: $[\text{Pd}(\text{DMG})_2] + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + [\text{O}] \rightarrow [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{H}_2\text{DMG}$

5) metall Pd ning gidrazingidrat (1) va rux metall (2) ajratib olinishi:



ΔE va ΔG hisob-kitoblari:

Faol qaytaruvchini tanlash maqsadida Pd²⁺ ionining turli eritmadagi shakllari va tiklovchilar bilan standart oksid-reduksiya potentsiallari (ORP) — E⁰_oks/qayt solishtirildi. Kompleks ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ tarkibidagi Pd²⁺ ionining potentsiali; $E[\text{PdCl}_4]^{2-} / \text{Pd}^0 = +0,623\text{V}$ Tanlangan qaytaruvchining potentsiallari; **Gidrazin gidrat:** E⁰ = -0,23 V; **Zn kukuni:** E⁰[Zn⁰/Zn²⁺] = -0,76 V; **Temir kukuni:** E⁰[Fe⁰/Fe²⁺] = -0,44 V. Shunga muvofiq, har bir “Pd²⁺ /qaytaruvchi” oksid-reduksiya juftligi uchun

EYUK qiymatlari: ΔE = +0,853 V, +1,383 V, +1,063 V

Hisoblangan termodinamik qiymatlar ΔG: ΔG = -164,63; -266,92; -205,16 kJ/mol (7-jadval).

7-jadval

Pd²⁺ ionining turli qaytaruvchi moddalar bilan qaytarilish reaksiyalarining ORP, EYUK va termodinamik potentsial qiymatlari.

№	Qayta tiklash reaksiyasi	E ⁰ o/q, in	Oksidlanish reaksiyasi	E ⁰ o/q, V	Δ E,	Δ G, kJ/mol
1	$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}^0 \downarrow + 4\text{Cl}^-$	+0,623	a) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	-0,23	+0,853	-164.63
			b) $\text{Zn}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,76	+1,383	-266,92
			c) $\text{Fe}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44	+1,063	-205.16
2	$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}^0 \downarrow + 6\text{Cl}^-$	+0,960	a) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	-0,23	+1190	-459.34
			b) $\text{Zn}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,76	+1720	-332.82
			c) $\text{Fe}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44	+1,40	-270,90
3	$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+1,288	a) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	-0,23	+1,518	-588 936
			b) $\text{Zn}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,76	+2,048	-396.29
			c) $\text{Fe}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44	+1,728	-341.28

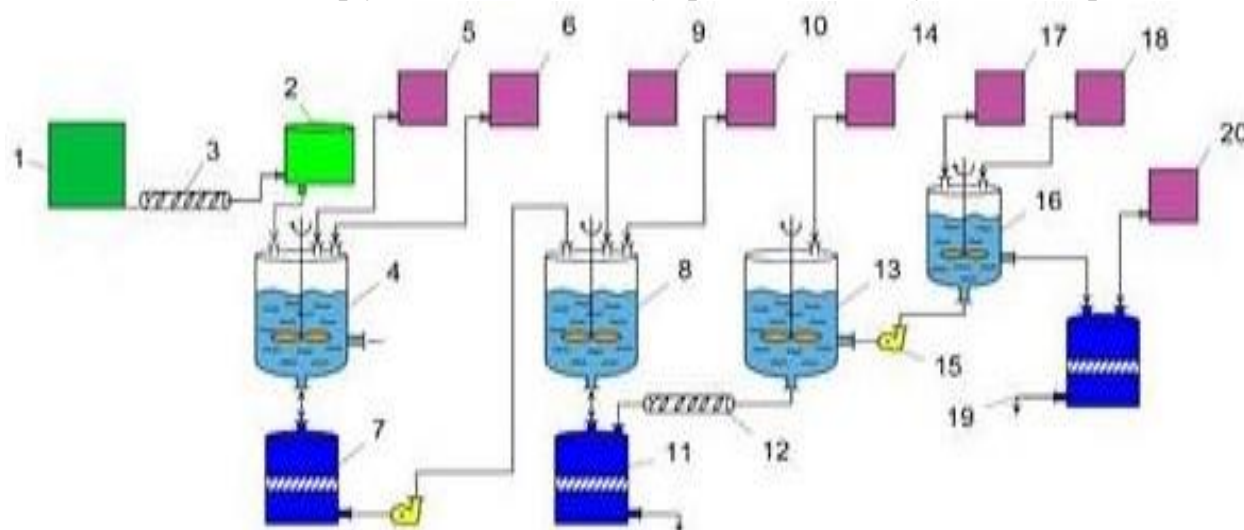
“Shurtan gaz-kimyo majmuasi” MChJ korxonasida laboratoriya tadqiqotlari asosida aniqlangan optimal texnologik parametrlar bo'yicha G-58I ishlatilgan katalizatoridan palladiyni ajratib olish texnologiyasining tajriba-sanoat sinovlari o'tkazildi.

Jarayon dastlabki termik ishlov berish, kislotali-oksidlovchi muhitda eritmaga o'tkazish, filtrlash, neytrallash, palladiyni selektiv cho'ktirish, hosil bo'lgan kompleksni parchalash, palladiyni metall holatgacha qaytarish, yuvish va quritish bosqichlaridan iborat.

Kislotali-oksidlovchi eritmaga o'tkazish uchun 50 g maydalangan katalizator namunasiga 36 ml 32 % li HCl va distillangan suv (1:2), 9 ml 11 % li NaClO eritmasi qo'shib, jarayon 90 °C haroratda 120 min davomida doimiy aralashtirish sharoitida olib borildi. Hosil bo'lgan suspenziya filtrlanib, palladiy saqllovchi eritma qattiq qoldiqdan ajratildi. Filtrat 12 % li NaOH eritmasi bilan zarur pH qiymatigacha neytrallanib, dimetilglioksim yordamida palladiy $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ kompleksi ko'rinishida selektiv cho'ktirildi.

Hosil bo'lgan $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ cho'kmasi 30 ml zar suvida ($\text{HNO}_3=1:3$) eritilib, palladiy $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ kompleksi shaklida eritmaga o'tkazildi. So'ngra gidrazingidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) yordamida palladiy metall holatgacha qaytarildi. Olingan metall palladiy distillangan suv bilan yuvilib, 120 °C haroratda doimiy massagacha quritildi va gravimetrik usulda miqdoriy aniqlandi.

Tajriba-sanoat sinovlari natijasida G-58I ishlatilgan katalizatoridan palladiyni ajratib olish darajasi 96,14 % ni tashkil etdi. Olingan natijalar ishlab chiqilgan texnologiyaning samaradorligini va uni ishlatilgan palladiy saqllovchi katalizatorlarni qayta ishlashda amaliy qo'llash imkoniyatini tasdiqladi.



11-rasm. Ishlatilgan G-58I katalizatoridan palladiyni ajratib olish sxemasi.
1-rotorli pech, 2- sharli maydalagich, 3,12 - shnekli dozator, 4, 8, 13, 16 - reaktor,
5, 6, 9, 10, 14, 17, 18, 20 - idish, 15 – nasos, 7, 11, 19 filtr.

Ishlab chiqilgan texnologiyaning iqtisodiy samaradorligi

“Shurtan gaz-kimyo majmuasi” MChJda mavjud 15 t ishlatilgan G-58I katalizatorini qayta ishlashning iqtisodiy samaradorligi katalizator tarkibidagi Pd miqdori (1,4 %), uni ajratib olish darajasi (96,14 %), ajratib olingan palladiyning qiymati va qayta ishlash xarajatlari asosida hisoblandi.

1 t ishlatilgan katalizator tarkibidagi palladiyning nazariy miqdori:

$$m(\text{Pd})_{\text{naz.}} = 1000 \times 0,014 = 14,0 \text{ kg.}$$

Palladiyni ajratib olish darajasi 96,14 % bo'lganda, 1 t katalizatoridan amalda ajratib olinadigan Pd miqdori:

$$m(\text{Pd})_{\text{amal.}} = 14,0 \times 0,9614 = 13,46 \text{ kg.}$$

Shunga ko'ra, 15 t ishlatilgan katalizatoridan ajratib olinadigan palladiyning umumiy miqdori:

$$m(\text{Pd}) = 13,46 \times 15 = 201,89 \text{ kg.}$$

8-jadval

Ishlatilgan G-58I katalizatorini qayta ishlashning iqtisodiy samaradorligi

Ko'rsatkich	Qiymati
Ishlatilgan katalizator miqdori	15 t
Pd ning massa ulushi	1,4 %
Palladiyni ajratib olish darajasi	96,14 %
1 t katalizatoridan ajratib olinadigan Pd miqdori	13,46 kg
1 t katalizatoridan ajratib olinadigan Pd qiymati	5 522 140 020 so'm
1 t katalizatorni qayta ishlash xarajatlari	412 272 626 so'm
1 t katalizatoridan olinadigan sof iqtisodiy samara	5 109 867 394 so'm
15 t katalizator uchun umumiy iqtisodiy samara	76 648 010 910 so'm

Sof iqtisodiy samara quyidagicha aniqlandi:

$$\Delta C = C_1 - C_2 = 5\,522\,140\,020 - 412\,272\,626 = 5\,109\,867\,394 \text{ so'm/t;}$$

$$E = \Delta C \times M = 5\,109\,867\,394 \times 15 = 76\,648\,010\,910 \text{ so'm.}$$

Ishlab chiqilgan texnologiya asosida 15 t ishlatilgan G-58I katalizatorini qayta ishlashda palladiyni ajratib olish darajasi 96,14 % ni tashkil etib, 201,89 kg palladiyni ajratib olish imkoniyati mavjudligi aniqlandi. Texnologiyani amaliyotga joriy etishdan kutilayotgan umumiy iqtisodiy samara 76,65 mlrd so'mni tashkil etadi. Olingan natijalar ishlatilgan palladiy saqllovchi katalizatorni ikkilamchi xomashyo sifatida qayta ishlashning iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiqligini hamda ajratib olingan palladiyni ishlab chiqarish aylanmasiga qayta jalb etish imkoniyatini asoslaydi.

XULOSA

Ushbu dissertatsiya tadqiqoti etilen ishlab chiqarishda atsetilenni selektiv gidrogenizatsiya qilish jarayonida ishlatilgan G-58I katalizatoridan palladiyni ajratib olishning gidrometallurgik texnologiyasini ishlab chiqish va asoslashga bag'ishlangan. O'tkazilgan tajribaviy va nazariy tadqiqotlar natijalari ilmiy yangilik va amaliy ahamiyatga ega.

1. Palladiy katalizatorlarini qayta ishlash muammosining zamonaviy holati kompleks tahlil qilindi. Katalizatorlarni ikkilamchi qayta ishlash tabiiy rudalardan olishga nisbatan ekologik va iqtisodiy jihatdan samaraliroq manba ekanligi aniqlangan.

2. G-58I katalizatorining kolloid-kimyoviy va fazaviy tarkibi o'rganildi. SEM-EDS, XRD, XRF metodlari yordamida faol faza palladiy (1,4 %) ekanligi va $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yuzasida taqsimlanganligi aniqlangan. Katalizatorning dezaktivatsiya sabablari: kokslanish, palladiyning aglomeratsiyasi va sulfidli aralashmalar to'planishi o'rganilgan.

3. Palladiyning dispers holati bilan uning ajratib olish samaradorligi o'rtasidagi o'zaro bog'liqlik aniqlangan. Yuqori dispersli palladiy zarrachalari yuqori reaksiya faollikka ega ekanligi hamda oksidlovchi-xloridli eritish jarayonlarining yanada samarali kechishiga xizmat qilishi ko'rsatib berilgan.

4. G-58I ishlatilgan katalizatorlardan palladiyni kislotali-oksidlovchi tanlab eritib olish jarayonining qonuniyatlari aniqlangan. Jarayonning optimal parametrlari sifatida 90 °C harorat, 120 daqiqa davomiylik, HCl va NaClO konsentratsiyalarining mos ravishda 11,7 va 11 %, shuningdek suyuqlik faza nisbatining 1:3 bo'lishi belgilangan. Mazkur sharoitlarda palladiyni ajratib olish darajasi 96,14 % gacha yetishi aniqlangan.

5. Dispers tizimlardan palladiyni selektiv ajratib olishning optimallashtirilgan sxemasi taklif etilgan bo'lib, u koagulyatsion-flokulyatsion cho'ktirish, ion almashinish va ekstraksiya bosqichlarini o'z ichiga oladi. Aniqlanishicha, kislotali muhitda dimetilglioksim qo'llanilishi palladiyni yuqori selektivlik bilan ajratib olish imkonini beradi hamda uning ajratib olish darajasi 97% gacha yetadi.

6. Palladiyni eritmalaridan tiklashning kolloid-kimyoviy asoslari o'rganildi: kukuni, gidrazin gidrat va natriy formiat yordamida. Yumshoq tiklovchilar qo'llash yuqori tozalikka ega metall palladiy ($\geq 99,9$ %) olishni ta'minlaydi va ifloslanish xavfini kamaytirishi aniqlangan.

7. G-58I katalizatorining nozik dispers tizimidan palladiy va alyuminiy oksidini ajratib olish texnologiyasi ishlab chiqildi. Sxemaga quyidagi bosqichlarda: xom ashyo tayyorlash, palladiyni selektiv eritib ajratish, konsentratsiyalash, metallni ajratish va tiklash tashkil etilganligi ko'rsatilgan.

8. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tashuvchisining regeneratsiya qilinishi va katalizator tarkibida qayta ishlatilishi mumkinligi ko'rsatildi, bu jarayonning iqtisodiy va ekologik samaradorligini sezilarli darajada oshirishi aniqlangan.

9. Texnologiyaning material va energiya balanslari hisoblandi. Iqtisodiy tahlil shuni ko'rsatdiki, 1 tonna ishlatilgan katalizatorni qayta ishlash orqali 13,46 kg palladiy ajratib olish mumkin, bu 2026-yil narxlari bo'yicha 76.648.010.910 so'mni tashkil qiladi va jarayonning tannarxi tabiiy xom ashyoni qazib olishdan 3–4 barobar arzon bo'lishi ko'rsatib berilgan.

**БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРИ НАУЧНОМ СОВЕТЕ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/2025.27.12.T.16.05**

**БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

ТУРСУНОВА ФЕРУЗА ЖАМШИДОВНА

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА G-58I ПРИ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

**АВТОРЕФЕРАТ диссертации доктора философии (PhD)
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Бухара – 2026

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2026.1.PhD/T4373.

Диссертационная работа выполнена в Бухарском государственном техническом университете.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице научного совета по адресу (www.bstu.uz) и информационно-образовательном портале «Ziynet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:

Амонов Мухтар Рахматович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Бухоров Шухрат Буриевич
доктор технических наук, профессор

Джумаева Дилноза Джураевна
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

**Каршинский государственный
технический университет**

Защита диссертации состоится «10» октября 2026 года в 12⁰⁰ часов на заседании Научного совета по присуждению учёных степеней DSc.03/2025.27.12.T.16.05 при Бухарском государственном техническом университете (Адрес: 200117, г. Бухара, ул. К. Муртазоева, 15. Тел.: (+99865)223-78-84, факс: (+998 65)223-78-84, (e-mail:info@bstu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Бухарского государственного технического университета (зарегистрирован под номером №531). (Адрес: 200117, г. Бухара, ул. К. Муртазоева, 15. Тел.: (+99865) 223-78-84).

Автореферат диссертации разослан «28» сентября 2026 г.
(Реестр протокол рассылки № 20 от 12 июня 2026 г.)



С.Ф. Фозилов

Председатель научного совета по
присуждению ученых степеней,
доктор технических наук, профессор

А.Т. Олтиев

Ученый секретар научного совета по
присуждению учёных степеней,
доктор технических наук, доцент

Х.Б. Дустов

Председатель научного семинара при
научном совете по присуждению учёных
степеней, доктор химических наук,
профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире на сегодняшний день продукция газохимической и нефтехимической промышленности, особенно соединения, получаемые на основе каталитических процессов, широко применяются в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в химической промышленности, нефтегазохимии и других технологических сферах. В связи с этим изучение процессов дезактивации палладийсодержащих катализаторов, используемых при селективном гидрировании ацетилена, включая перераспределение палладия в дисперсном состоянии, образование коллоидных частиц, образование кокса и потерю активных центров при длительной эксплуатации, а также извлечение палладия из отработанных катализаторов на их основе имеет важное значение.

Во всём мире бурное развитие современной химической промышленности сопровождается проведением научных исследований, направленных на создание замкнутых технологий переработки техногенного сырья и регенерации отработанных катализаторов. В этих процессах гидрометаллургические методы, поведение ионов металлов в коллоидно-дисперсных системах, а также процессы коагуляции, агрегации и фазового разделения оказывают существенное влияние на переход металлов в раствор и эффективность их селективного извлечения, что способствует повышению эффективности процессов и экологической безопасности. Поэтому исследования ориентированы на контроль поведения ионов металлов, управление устойчивостью коллоидных частиц и регулирование физико-химических взаимодействий в системе «твёрдая фаза – раствор», а также на применение мембранных методов разделения. Сегодня одним из приоритетных направлений является разработка экологически безопасных, экономически эффективных и высокоселективных технологий. Также, их промышленное внедрение и создание новых научных подходов, обеспечивающих эффективное извлечение металлов и рациональное использование ресурсов.

В нашей Республике достигаются определённые научные и практические результаты в области переработки промышленных отходов, эффективного использования вторичного сырья и получения продукции с высокой добавленной стоимостью.¹ В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан обозначены важные задачи и системные мероприятия по «дальнейшей интенсификации производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья, освоение и совершенствование технологий получения качественно новой продукции». В этом направлении проводились прикладные исследования по переработке отработанных палладийсодержащих катализаторов, образующихся в газохимических

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП–60 от 28 января 2022 г. «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022–2026 годы.

комплексах, извлечению из них драгоценных металлов и регенерации носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Это имеет большое значение для разработки и внедрения в практику комплексных технологий извлечения палладия из промышленных отходов.

Данное диссертационное исследование в определенной мере послужат реализации задач, обозначенных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», № УП-6244 от 9 июня 2021 года «О дополнительных мерах по повышению промышленного потенциала регионов», Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «химия» и «биология» и других нормативно-правовых актах, связанных с данной деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики. Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В мире ведутся научные исследования по переработке отработанных катализаторов и извлечению из них редких и драгоценных металлов (палладия, платины и др.) с использованием гидрометаллургических методов, включая их перевод в раствор, комплексообразование и селективное разделение. В данном направлении исследования проводились такими зарубежными учёными: как W. Zhang, N.N. Greenwood, A. Earnshaw, K. Park, T. Nakamura, H. Ito, C.K. Gupta, T. Mukherjee, D. Dreisinger, M. Akcil, A. Veglio, C. Tunsu, J. Li, X. Wang, Y. Liu, Y.N. Budnikova, A.A. Karasik, Y.I. Kuznetsov, а в нашей республике А.С. Содиков, Т.Б. Иброгимов, Ш.Т. Толипов, М.А. Парпиев, К.С. Ахмедов, У.К. Беглов, А.К. Абдурахмонов, И.Р. Аскарлов, Б.С. Юсупов, М.П. Юнусов, В.П. Гуро и другие.

Указанными учёными достигнуты важные научно-практические результаты в области переработки палладийсодержащих катализаторов, применяемых в химической и нефтегазовой промышленности, включая извлечение драгоценных металлов гидрометаллургическими методами, а также изучение физико-химических процессов в коллоидно-дисперсных системах, таких как переход палладия в раствор, комплексообразование, адсорбция и коагуляция.

Однако вопросы эффективной переработки отработанных катализаторов G-58I, применяемых в процессе селективного гидрирования ацетилен, комплексного извлечения из них палладия на основе коллоидно-дисперсных систем, регенерации носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также совершенствования технологий переработки отработанных катализаторов и разработки комплексных технологий, обеспечивающих высокую степень извлечения палладия с возможностью их промышленного применения, изучены недостаточно.

Соответствие исследования планам научно-исследовательских работ высшего учебного заведения, в котором выполнена диссертация. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Цель исследования является разработка комплексного подхода извлечения палладия из отработанного катализатора G-58I при гидрогенизации ацетилена.

Задачи исследования:

определение научно обоснованных подходов к переработке палладийсодержащих катализаторов на основе анализа литературных источников и патентных данных, а также исследование физико-химических характеристик катализатора G-58I для установления причин его дезактивации;

определение условий, обеспечивающих максимальную эффективность растворения палладия, и установление оптимальных параметров процессов выщелачивания;

исследование процессов коагуляции и образования коллоидных частиц палладия, а также определение оптимальных условий их селективного осаждения;

разработка и экспериментальное подтверждение технологической схемы переработки палладийсодержащего катализатора с использованием коллоидно-мембранных методов;

разработка научных положений и практических рекомендаций по внедрению результатов исследования на основе оценки экономической и экологической эффективности разработанной технологии.;

Объектом исследования выбраны отработанный промышленный катализатор марки G-58I, использованный на предприятии ООО «Шуртанский газохимический комплекс», диметилглиоксим, гидроксид натрия, соляная кислота, царская водка, гидразингидрат и формиат натрия.

Предметом исследования являются: исследования коллоидно-дисперсных систем переработки отработанного катализатора, установление закономерности, процессы и методы, определяющие извлечение палладия из мелкодисперсных систем катализатора G-58I и получение из него продукта высокой чистоты.

Методы исследования. В ходе выполнения диссертационной работы использованы с целью определения структуры, физико-химических и морфологических свойств палладия, содержащегося в составе использованного катализатора, комплексно применялись методы сканирующей электронной микроскопии (SEM), рентгенофазового анализа (XRD), рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), а также редокс-титриметрический и гравиметрический методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

научно обосновано влияние дисперсной состояний палладия (размер частиц металлического палладия 1-3 нм) в структуре катализатора на эффективной извлечения его из носителя Al_2O_3 ;

разработан четырёхстадийный комплексный подход к переработке отработанного катализатора G-58I с целью эффективного извлечения палладия.

установлены оптимальные параметры: температура – 90°C , время – 2 ч, концентрация HCl и NaClO соответственно – 11,7 и 11 %, Ж:Т = 1:3 процесса кислотно-окислительного выщелачивания палладия, обеспечивающие максимальной степени извлечения его до 96,14 %;

доказана селективность извлечения палладия в виде диметилглиоксиматного комплекса на основе принципа ЖМКО (Жёсткие и мягкие кислоты и основания / HSAB), при этом обоснованы условия восстановления Pd(II) по расчётам энергии Гиббса;

разработана принципиальная технология извлечения палладия из отработанного катализатора G-58I, обеспечивающие сохранение носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

Разработана технология переработки отработанного катализатора G-58I, обеспечивающая повышение степени извлечения палладия до 96,14 % и получение конечного продукта чистотой до 99,9 %, а также подтверждена возможность регенерации носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Научно обосновано снижение углеродного следа процесса на 70–80 % по сравнению с традиционными технологиями извлечения палладия из рудного сырья при использовании разработанной технологии.

Разработанная технологическая схема доведена до уровня, готового к внедрению на предприятиях газохимической и нефтехимической промышленности, определены основные технико-экономические показатели процесса.

Достоверность результатов исследования поясняется тем, что определены структура, физико-химические свойства и эффективность процесса извлечения палладия на основе результатов, полученных с использованием современных физико-химических методов исследования, таких как сканирующая электронная микроскопия (SEM), рентгенофазовый анализ (XRD), рентгенофлуоресцентный анализ (XRF), энергодисперсионная спектроскопия (EDS), редокс-титриметрический и гравиметрический методы анализа, изучены закономерности протекания процесса, подтверждена воспроизводимость и проведена количественная проверка полученных результатов, установлено соответствие практических результатов, полученных в лабораторных и опытно-промышленных условиях, теоретическим научным данным, разработанные решения внедрены в промышленное производство.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в разработке комплексного подхода к переработке отработанного катализатора G-58I с

учётом коллоидно-дисперсного состояния палладия и физико-химических взаимодействий, определении оптимальных параметров гидрометаллургического процесса и научном обосновании повышения эффективности извлечения палладия, а также установлении механизмов его селективного извлечения в коллоидно-дисперсных системах и разработке технологических стадий с сохранением носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Практическая значимость заключается в разработке эффективной технологии извлечения палладия с повышением степени извлечения до 96,14 %, обеспечении высокой чистоты продукта, возможности регенерации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также снижении углеродного следа по сравнению с традиционными методами и создании технологии промышленного извлечения палладия из отработанных катализаторов

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по разработке комплексного подхода к извлечению палладия из отработанных катализаторов G-58I, применяемых в процессе гидрирования ацетилена:

технология перевода палладия из отработанного катализатора в раствор включена в перечень перспективных разработок для внедрения в производственную практику ООО «Шуртанский газохимический комплекс», что подтверждается справкой ООО «Шуртанский газохимический комплекс» № 026/2438 от 30 июня 2025 года. В результате разработана эффективная технология разделения палладия и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, являющегося основой отработанного катализатора, позволяющая сократить продолжительность процесса с 4 до 2 часов и снизить температуру кислотного выщелачивания с 110 до 90 °С.

технология извлечения палладия из отработанного катализатора включена в перечень перспективных разработок для внедрения в производственную практику ООО «Шуртанский газохимический комплекс» (справка ООО «Шуртанский газохимический комплекс» № 026/2438 от 30 июня 2025 года). Применение разработанных технологических решений позволяет повысить степень извлечения палладия с 84,7 до 96,14 % и снизить расход реагентов, используемых при химическом извлечении, на 12–14 %.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования обсуждены в виде докладов на 13 научно-практических конференциях, в том числе 8 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях..

Опубликованность по результатам исследования. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, 5 статей в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций доктора философии (PhD), в том числе 2 в республиканских и 3 зарубежных журналах.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 114 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** излагаются актуальность и необходимость темы диссертации, цели и задачи, а также уровень изученности проблемы, соответствие исследования направлению развития науки и техники в республике, освещаются научная новизна и практические результаты исследования, обосновывается достоверность полученных результатов, раскрывается теоретическая и практическая значимость результатов, приводятся сведения о внедрении результатов исследования в практику, опубликованных работах, объеме и структуре диссертации.

В первой главе **«Современное состояние и перспективы утилизации катализаторов, используемых в нефтегазовой промышленности»** проанализированы процессы селективной гидрогенизации ацетилена до этилена и роль палладиевых катализаторов Pd/ γ -Al₂O₃ (G-58I), отличающихся высокой селективностью, но дезактивирующихся в эксплуатации. Рассмотрены методы переработки отработанных катализаторов, среди которых наиболее эффективна комбинированная схема термообработки, кислотного выщелачивания и селективного извлечения металлов осаждением, а также представлены сведения об исследованиях, проведенных учеными мира в области переработки отработанных катализаторов. На основе анализа данных, приведенных в литературных источниках, были сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе **«Объект и методы извлечения палладия из отработанного катализатора»** рассмотрен отработанный палладийсодержащий катализатор G-58I, методы его переработки и анализа. Разработана методика коллоидно-химического выщелачивания палладия с применением комплексообразующих ионов, обеспечивающая высокую степень растворения металла при контролируемых параметрах pH и Eh. Установлены закономерности принципа HSAB, электролитов и флокулянтов на устойчивость коллоидных систем и эффективность осаждения палладия в форме диметилглиоксимата. Применен комплекс методов XRD, XRF, SEM, EDS и редокс-титриметрии, позволивший охарактеризовать структуру и состав катализатора и подтвердить электрохимическую природу восстановления палладия, что послужило основой для дальнейшей оптимизации процесса.

В третьей главе диссертации, озаглавленной **«Коллоидно-химические основы извлечения палладия из отработанного катализатора»**, Результаты SEM-анализа показали, что палладий в составе катализатора представлен высокодисперсными частицами, локализованными как на поверхности, так и в поровом пространстве носителя γ -Al₂O₃. Согласно данным XRD-анализа палладий находится в высокодисперсном состоянии, что способствует его эффективному взаимодействию с выщелачивающими реагентами. Результаты XRF-анализа подтвердили наличие палладия в составе катализатора и позволили количественно оценить содержание основных компонентов системы.

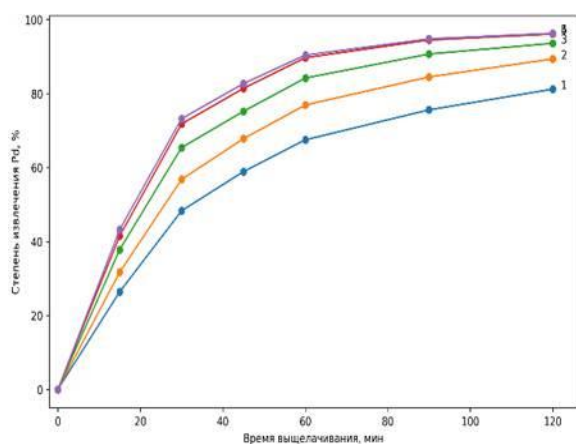


Рис.1. Влияние степени измельчения отработанного катализатора G-58I на извлечение палладия

На рисунке 1 показана расположение кривых: $5 > 4 > 3 > 2 > 1$ полностью подтверждает вывод о том, что увеличение степени измельчения катализатора повышает эффективность извлечения палладия. Это хорошо согласуется с результатами SEM-анализа, показавшими наличие высокодисперсных частиц палладия размером порядка 1–3 нм на

поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Показано, что комплексное применение кислотного выщелачивания, коагуляционно-флокуляционного осаждения и восстановления обеспечивает высокий выход и чистоту палладия из отработанных катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. SEM, EDS, XRF и XRD подтвердили эффективное отделение Pd от носителя с сохранением структуры Al_2O_3 . Как видно из табл.1, оптимальные условия выщелачивания (HCl 11,7 %, NaClO 11,0 %, 90 °C, 120 мин) позволяют извлечь до 96 % палладия, а селективное осаждение в форме $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ при pH 9–10 достигает 99 % выхода. Восстановление ионов Pd^{2+} гидразингидратом и формиатом натрия обеспечивает чистый металл без примесей восстановителя.

Таблица -1

Оптимальные факторы кислотно-окислительного выщелачивания палладия из отработанного катализатора G-58I

№	Параметр	Оптимальное значение	Обоснование
1	Размер частиц катализатора	0,10–0,25 мм	Максимальная удельная поверхность при рациональных энергозатратах на измельчение
2	Температура процесса	90 °C	Обеспечивает максимальную скорость окислительно-хлоридного растворения палладия
3	Продолжительность выщелачивания	120 мин	После 120 мин степень извлечения практически достигает предельного значения
4	Концентрация HCl	11,7 %	Способствует образованию устойчивых хлоридных комплексов палладия
5	Концентрация NaClO	11,0 %	Обеспечивает эффективное окисление Pd^0 до Pd^{2+}
6	pH осаждения $\text{Pd}(\text{DMG})_2$	9–10	Максимальная селективность образования палладий-диметилглиоксиматного комплекса
7	Восстановитель	Гидразингидрат	Обеспечивает получение металлического палладия высокой чистоты

Результаты анализа содержания компонентов в точке 1 (2, 2-рис, 2-табл.) Анализ показал, что фильтрованный осадок содержит сернистые примеси и ионы Cl^- и Zn^{2+} (до 22 %), что связано с недостаточной промывкой. Для их уменьшения требуется тщательное промывание, однако чрезмерный расход воды нежелателен

Таблица. 2

Результаты 1 точки SEM анализа выделенного образца Pd

Element	Signal Type	Line	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Name	Factory Standard
O	EDS	K series	3.64	0.01225	17.46	0.37	SiO_2	Yes
Al	EDS	K series	0.22	0.00155	0.74	0.08	Al_2O_3	Yes
Si	EDS	K series	0.64	0.00509	1.86	0.08	SiO_2	Yes
S	EDS	K series	1.32	0.01134	3.07	0.08	FeS_2	Yes
Cl	EDS	K series	9.60	0.08392	22.32	0.22	NaCl	Yes
Zn	EDS	K series	9.06	0.09058	22.19	0.33	Zn	Yes
Pd	EDS	L series	10.51	0.10512	32.36	0.40	Pd	Yes
Total					100			

Разработанная технология сочетает эффективность, экологичность и экономичность, создавая основу для промышленного внедрения с повторным использованием катализатора. Судя по исходным данным химического анализа образца отработанного катализатора присутствует сера до 3% что подтверждается по данным спектра- точки 1, наличие $\text{S}=3,1\%$.

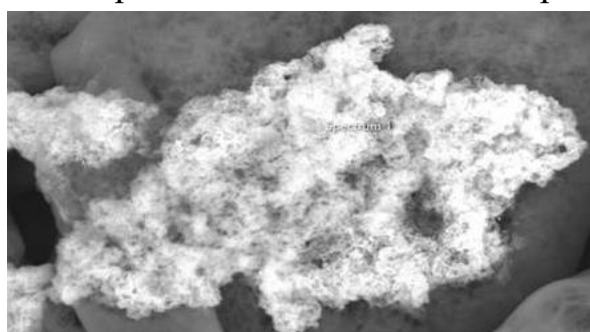


Рис.2. 1-точка SEM анализа выделенного образца Pd

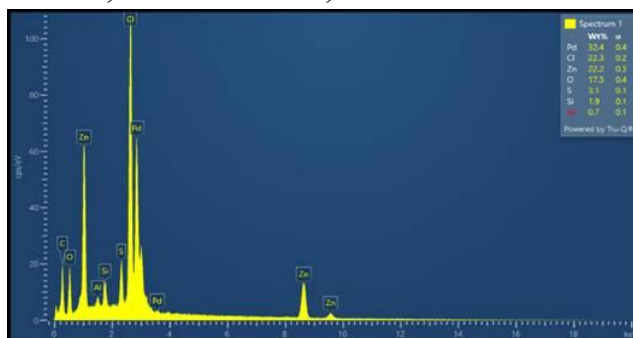


Рис. 3. Спектр 1-точки SEM анализа выделенного образца Pd

Это указывает на присутствие данного элемента как образовавшегося отложения при эксплуатации катализатора, т.е. как яд катализатора, из которого не был очищен исходный образец катализатора с использованием гипохлорита натрия.

С использованием растворов NaClO и HCl в процессе переработки отработанного катализатора полностью не удалены сера и её соединения: о

чём свидетельствует результаты анализов в таблицах 2 - 5 и рис 2 - 7. Поэтому необходимо тщательно очистить исходного образца от серных отложений до начала переработки, что требуется по стандартной методике извлечения активного компонента катализатора. В отличие от исходных данных состава катализатора в полученном конечном переработанном продукте присутствует 1,9% кремний.

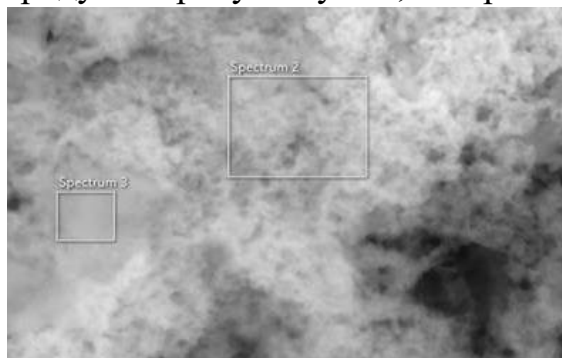


Рис. 4. 2-точка SEM анализа выделенного образца Pd

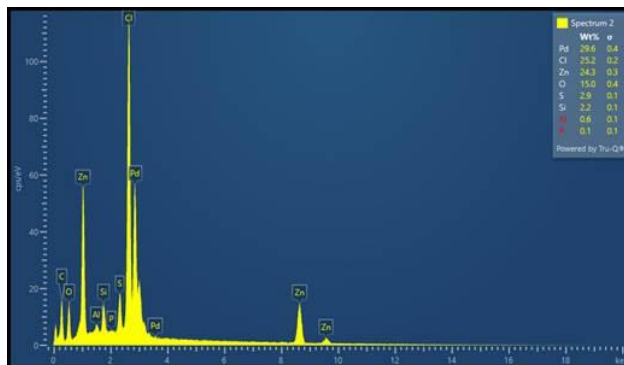


Рис. 5. Спектр 2-точки SEM анализа выделенного образца Pd

Появление в твёрдом остатке Pd^0 кремния видимо, связано с загрязнением соединениями кремния при термической переработке промежуточного продукта, осажденного после разложения диметилглиоксимата Pd^{+2} , из которого попытались восстанавливать палладия в фарфоровый чашке при 700°C . Это указывает на то, что не следует образованного осадка диметилглиоксиматного разлагать термическим воздействием, при такой температуре, что является не желательным с точки зрения двух факторов: дополнительного не желательного загрязнения и лишней энергозатраты при выделениях палладия, приводящего целесообразному повышению себестоимости получения конечного продукта.

Таблица 3

Результаты 2 точки SEM анализа выделенного образца Pd

Element	Signal Type	Line	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Name
O	EDS	K series	2.96	0.00997	15.03	0.37	SiO ₂
Al	EDS	K series	0.18	0.00126	0.64	0.08	Al ₂ O ₃
Si	EDS	K series	0.71	0.00565	2.18	0.08	SiO ₂
P	EDS	K series	0.05	0.00030	0.10	0.06	GaP
S	EDS	K series	1.17	0.01010	2.89	0.08	FeS ₂
Cl	EDS	K series	10.25	0.08958	25.18	0.25	NaCl
Zn	EDS	K series	9.46	0.09462	24.34	0.34	Zn
Pd	EDS	L series	8.96	0.08965	29.64	0.43	Pd
Total					100.0		

Самое главное то, что данным подобранным методом переработки отработанного образца катализатора G-58I удалось отделить католического активного компонента (Pd) от носителя (Al_2O_3). доведя его количество от исходного 1,345% до 96,14 % конечного содержания последнего. В дальнейшей задаче проводимых экспериментальных исследований являлась доведения до максимально оптимального количества извлечения Pd^{+2} из продуктов кислотного выщелачивания из исходного образца.

Анализ данных 2-точки показывает, что содержание основного компонента (Pd, 29,64%) немного занижена, а характер присутствия примесных компонентов (Zn, 24,34; Cl, 25,18%) носит завышенность, чем в случае точки 1. Содержание остальных примесей: Al, S, Si близки к обнаруженным ранее результатам. Лишь дополнительно обнаруженное незначительное количество фосфора 0,10% является отличительным от данных первой точки.

Таблица 4

Результаты 3 точки SEM анализа выделенного образца Pd

Elent	Signal Type	Line	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Name	Factory Standard
Oem	EDS	K series	6.75	0.02270	26.73	0.42	SiO_2	Yes
Al	EDS	K series	0.22	0.00155	0.69	0.07	Al_2O_3	Yes
Si	EDS	K series	1.38	0.01095	3.77	0.09	SiO_2	Yes
P	EDS	K series	0.07	0.00040	0.12	0.06	GaP	Yes
S	EDS	K series	0.91	0.00785	2.07	0.07	FeS_2	Yes
Cl	EDS	K series	10.84	0.09473	24.46	0.23	NaCl	Yes
Ti	EDS	K series	0.13	0.00133	0.35	0.07	Ti	Yes
Zn	EDS	K series	9.13	0.09135	21.97	0.32	Zn	Yes
Pd	EDS	L series	6.55	0.06549	19.83	0.39	Pd	Yes
Total					100.			

По данным анализа (рис-6 - 7.) видно, что в изученной точке содержание Pd наименьшее - 6,3%, а также низкие содержание элементов S (0,8%) и Al (0,3%), который указывает на максимальной очищенности основного компонента от серного отложения, накопившегося при использовании катализатора и отделения активного компонента от составных частей носителя катализатора – Al_2O_3 .

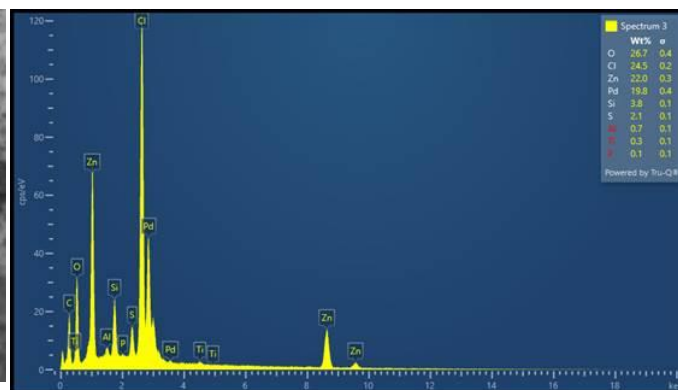
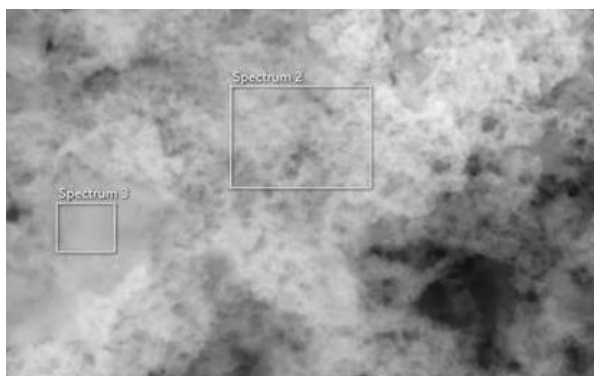


Рис. 6. 3-точка SEM анализа выделенного образца Pd

Рис. 7. Спектр 3-точки SEM анализа выделенного образца Pd

Низкое содержание Pd в этой точке, может быть, обусловлено присутствием Cl⁻ ионов - 27,8% и Zn - 25,5% (в пересчете на ZnO - 31,78%), в сумме с содержанием Cl⁻ составляют внушительное значение 53,3%. С учётом содержания кислорода (38,5%) этот показатель составляет -91,8%, что указывает на очень сильной загрязнённости конечного продукта с этими примесями. Получение SEM данные указывают на необходимости проведения дополнительных химических очисток от обнаруженных примесей.

При этом, возможно, наиболее подходящим является обработка выделенного образца концентрированным раствором азотной кислоты и тщательной промывки осадки с последующим SEM анализом для контроля содержания основного компонента (Pd) в полученном образце. После проведения дополнительных очистительных мероприятий можно получить ~ 98,0% ной чистотой мелко дисперсного палладия.

Поэтому, не следует использовать порошок цинка в качестве восстановителя, хотя получаются удовлетворительные результаты. Целесообразно использовать рекомендованные восстановители для Pd⁺² таких как формиат натрия или гидразин гидрат превращающиеся в газообразные продукты (CO₂, N₂) после реакции. Тем самым достигается более повышенное извлечение палладия не загрязняя последнего соединениями восстановителя.

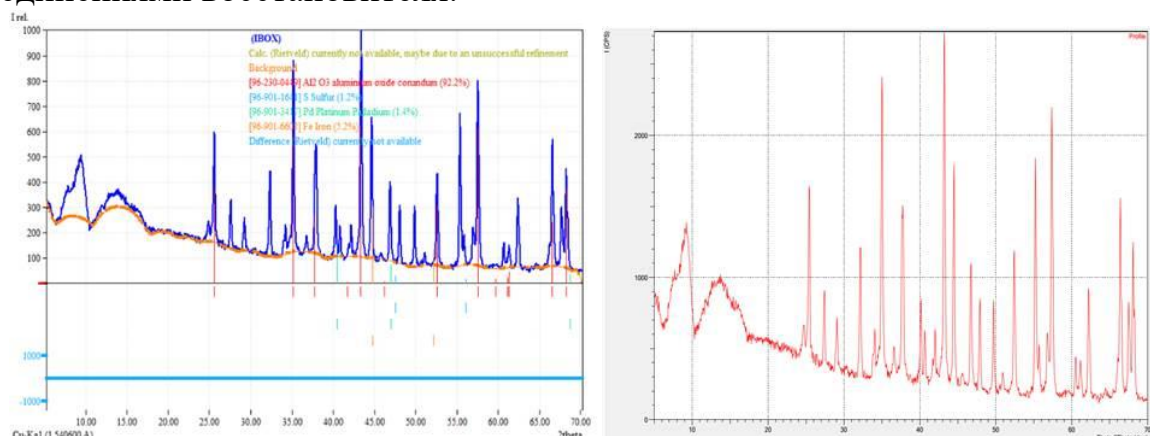


Рис.8 Рентгенофазовый анализ (XRD analysis) отработанного катализатора G-58I

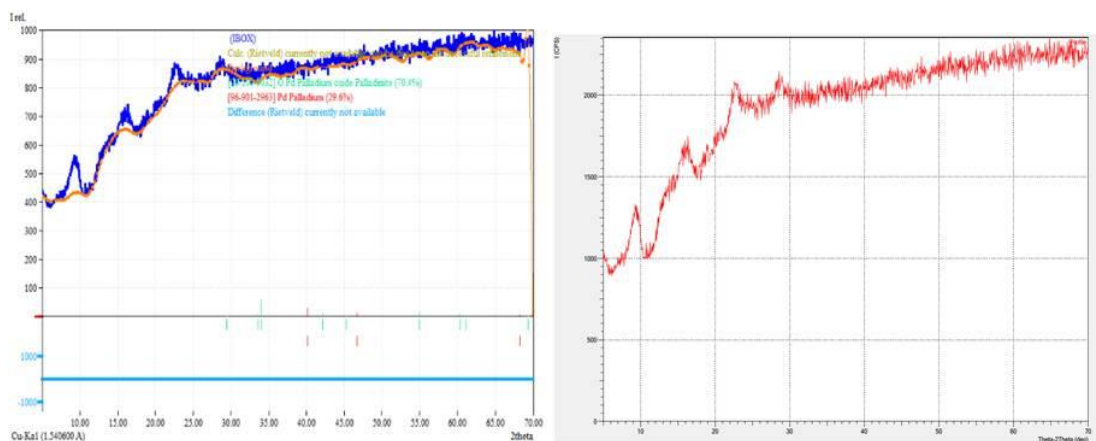


Рис.9 Рентгенофазовый анализ (XRD analysis) выделенных после выщелачивания палладия. Кристалличность 2.75 и аморфность 97.25%

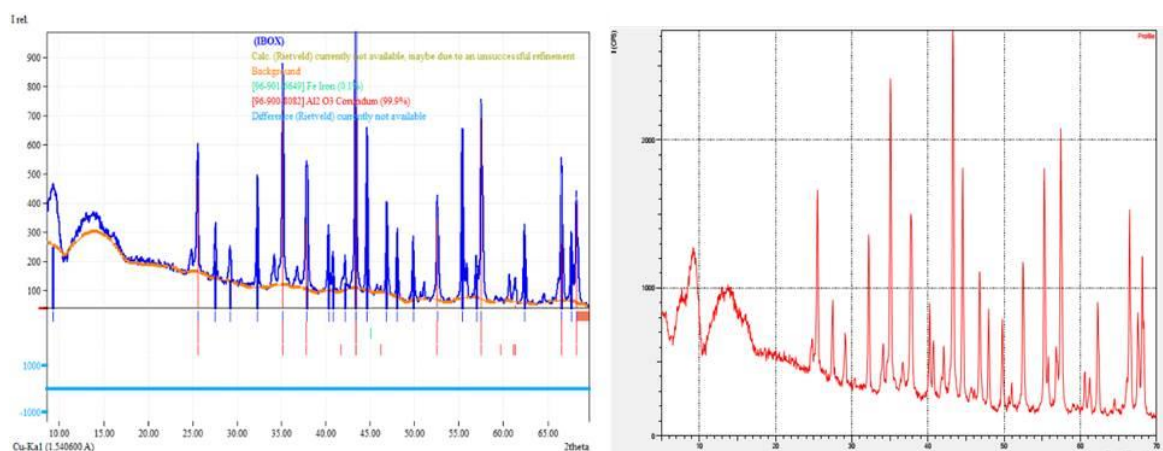


Рис.10 Рентгенофазовый анализ (XRD analysis) очищенного носителя - Al_2O_3 кристалличность 27.11 и аморфность 72.89%.

Эти результаты подтверждены данными РФА образцов отработанного катализатора G-58I (рис.8), выделенного после выщелачивания палладия (рис.9) и носителя - Al_2O_3 (рис. 10).

Как видно из рис.8 в составе отработанного образца катализатора G-58I присутствуют примеси (S-1,2%, Fe-5,2%) и основные компоненты Al_2O_3 (92,2%) и Pd (1,4%) . После выщелачивания в составе носителя Al_2O_3 (рис.10) выше отмеченные компоненты отсутствуют, что свидетельствует об полном выщелачивании Pd (рис.9) и примесных компонентов из состава отработанного образца катализатора G-58I.

В табл.5 представлены результаты опытов по осаждению палладия из раствора с использованием диметилглиоксима (DMG) в щелочной среде при различных значениях pH, температуре, концентрации NaOH и времени выдержки. Установлено, что повышение pH и температуры способствует увеличению массы осадка и степени извлечения палладия. Оптимальные условия осаждения достигаются при $\text{pH} = 9$, $T = 100^\circ\text{C}$, объеме реагента $\text{DMG} = 1,0$ мл и концентрации $\text{NaOH} = 15\%$, при которых выход палладия составляет 99,6 %. При дальнейшем увеличении щёлочности среды ($\text{pH} > 10$) наблюдается снижение выхода, что связано с частичным растворением комплекса и дестабилизацией осадка.

Таблица 5

Влияние условий осаждения на выход диметилглиоксимата палладия

№ опыта	pH среды	T, °C	Объём DMG, мл	Конц. NaOH, %	Время, мин	Масса осадка, г	Выход Pd(DMG) ₂ , %
1	7,5	60	0,5	10	10	1,42	58,0
2	8,0	80	0,8	12	15	1,66	83,5
3	9,0	100	1,0	15	20	2,2	98,2
4	10,0	100	1,2	15	30	2,80	95,4
5	11,0	100	1,5	15	30	2,68	85,2

Вывод по табл. 6 оптимальные условия осаждения диметилглиоксимата палладия достигаются при pH = 9–10, температуре 100 °C и дозировке 1 мл щёлочного раствора диметилглиоксима. При этих параметрах достигается почти полный выход палладия (≈ 99 %).

Таблица 6

Влияние pH на форму существования палладия

Диапазон pH	Основная форма палладия	Наблюдение
< 3	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Раствор стабилен, осадка нет
5–7	$[\text{PdCl}_4]^{2-} / [\text{PdCl}_3(\text{OH})]^{2-}$	Начало гидролиза
8–9	$[\text{PdCl}_2(\text{OH})]^{2-} \rightarrow \text{Pd}(\text{OH})_2 \downarrow$	Оптимальное осаждение, коагуляция
> 9	$[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$	Осадок растворяется, Pd переходит в раствор

Как видно из рисунка 10, кривая имеет максимум при pH ≈ 9, что соответствует зоне оптимального комплексообразования $\text{Pd}^{2+} - \text{DMG}^-$ и минимальной растворимости осадка.

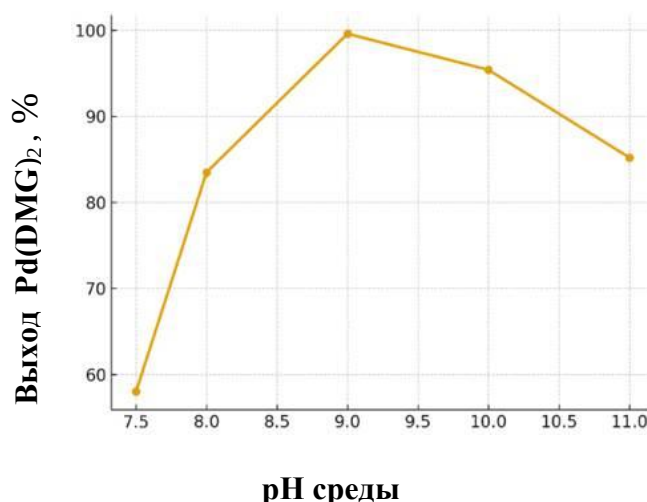


Рис. 10 Зависимость выхода диметилглиоксимата палладия от pH среды.

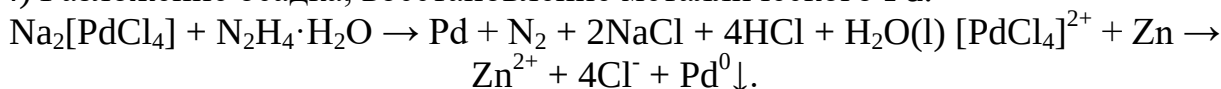
Основные реакции

1) Генерация Cl_2 : $\text{NaClO} + 2\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{Cl}_2 = \text{H}_2[\text{PdCl}_4]$

2) Выщелачивание Pd: $\text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{Cl}_2 = \text{H}_2[\text{PdCl}_4]$

3) Осаждение Pd^{2+} : $\text{Pd}^{2+} + 2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Na} \rightarrow [\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2] + 2\text{Na}^+$

4) Разложение осадка, восстановление металлического Pd:



В табл. 7 приведены расчёты ΔE и ΔG : Для выбора активного восстановителя были сравнены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) - $E^0_{\text{окс/восст}}$ ион Pd^{2+} в различных формах существования в растворе и восстановителей. Ион Pd^{2+} в составе комплексного иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ имеет $E^0_{[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0} = +0,623$ в; подобранные для восстановления его также характеризуются соответствующими потенциалами: гидразин гидрат $E^0 = -0,23$ в; цинковая пыль $E^0_{\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}} = -0,76$ в; железный порошок $E^0_{\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}} = -0,44$ в. Соответственно, для каждой окислительно-восстановительной пары « Pd^{2+} /восстановитель» величины ЭДС составляют: $\Delta E = +0,853$ в, $+1,383$ в, $+1,063$ в; а значения вычисленный $\Delta G = -164,63$; $-266,92$; $-205,16$ кЖ/моль.

Таблица 7

Значения ОВП, ЭДС и термодинамических потенциалов реакций восстановления иона Pd^{2+} с различными восстановителями

№	Реакция восстановления	E^0 о/в, в	Реакция окисления	E^0 о/в, в	ΔE , в	ΔG , кЖ/моль
1	$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}^0 \downarrow + 4\text{Cl}^-$	+0,623	а) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - e^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	-0,23	+0,853	-164,63
			б) $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,76	+1,383	-266,92
			в) $\text{Fe}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44	+1,063	-205,16
2	$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Pd}^0 \downarrow + 6\text{Cl}^-$	+0,960	а) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - e^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	-0,23	+1,190	-459,34
			б) $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,76	+1,720	-332,82
			в) $\text{Fe}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44	+1,40	-270,90
3	$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 2e^- \rightarrow [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+1,288	а) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - e^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	-0,23	+1,518	-588,936
			б) $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,76	+2,048	-396,29
			в) $\text{Fe}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44	+1,728	-341,28

На предприятии ООО «Шуртанский газохимический комплекс» проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии

извлечения палладия из отработанного катализатора G-58I при оптимальных технологических параметрах, установленных в ходе лабораторных исследований.

Технологический процесс включает предварительную термическую обработку катализатора, кислотно-окислительное выщелачивание палладия, фильтрование, нейтрализацию, селективное осаждение палладия, разложение образовавшегося комплекса, восстановление палладия до металлического состояния, промывку и сушку.

Для кислотно-окислительного выщелачивания к 50 г измельчённого отработанного катализатора добавляли 36 мл 32 %-ной соляной кислоты и дистиллированную воду в соотношении 1:2, а также 9 мл 11 %-ного раствора NaClO . Процесс проводили при температуре 90 °С в течение 120 мин при постоянном перемешивании. Полученную суспензию фильтровали с отделением палладийсодержащего раствора от твёрдого остатка. Фильтрат нейтрализовали 12 %-ным раствором NaOH до требуемого значения pH, после чего палладий селективно осаждали диметилглиоксимом в виде комплекса $\text{Pd}(\text{DMG})_2$.

Полученный осадок $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ растворяли в 30 мл царской водки ($\text{HNO}_3 = 1:3$), переводя палладий в раствор в форме хлоридного комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Затем палладий восстанавливали до металлического состояния с использованием гидразингидрата ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Полученный металлический палладий промывали дистиллированной водой, высушивали при температуре 120 °С до постоянной массы и количественно определяли гравиметрическим методом.

По результатам опытно-промышленных испытаний степень извлечения палладия из отработанного катализатора G-58I составила 96,14 %. Полученные результаты подтверждают эффективность разработанной технологии и возможность её практического применения для переработки отработанных палладийсодержащих катализаторов.

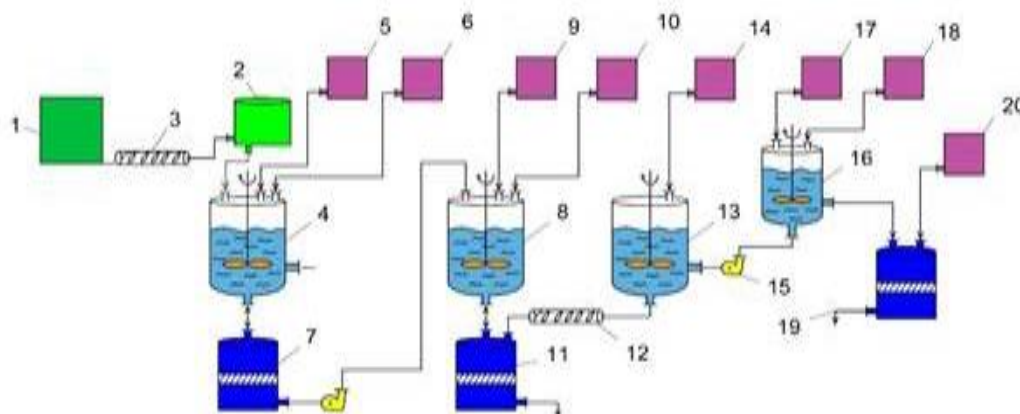


Рис. 11. Технологическая схема извлечения палладия из отработанного катализатора. 1 - муфельная печь, 2 - шаровая дробилка, 3, 12 - шнековый дозатор, 4, 8, 13, 16 - реактор, 5, 6, 9, 10, 14, 17, 18, 20 – ёмкость, 15 насос, 7, 11, 19 фильтр.

Экономическая эффективность разработанной технологии

Экономическая эффективность разработанной технологии оценена на примере переработки 15 т отработанного Pd/Al₂O₃-катализатора, имеющегося на ООО «Шуртанский газохимический комплекс». Расчёт выполнен с учетом установленного содержания палладия в отработанном катализаторе (1,4 %), достигнутой степени его извлечения (96,14 %), стоимости извлекаемого палладия и затрат, связанных с переработкой катализатора.

Переработка отработанных Pd/Al₂O₃-катализаторов представляет практический интерес вследствие значительной стоимости содержащегося в них палладия. Извлечение данного металла из вторичного техногенного сырья позволяет не только вернуть ценный компонент в производственный оборот, но и повысить эффективность использования палладийсодержащих ресурсов.

Теоретическое содержание палладия в 1 т отработанного катализатора составляет:

$$m(\text{Pd})_{\text{теор.}} = 1000 \times 0,014 = 14,0 \text{ кг.}$$

При степени извлечения палладия 96,14 % количество Pd, фактически извлекаемого из 1 т катализатора, составляет:

$$m(\text{Pd})_{\text{практ.}} = 14,0 \times 0,9614 = 13,46 \text{ кг.}$$

Соответственно, общее количество палладия, извлекаемого из 15 т отработанного катализатора, составляет:

$$m(\text{Pd}) = 13,46 \times 15 = 201,89 \text{ кг.}$$

Таблица 9

Экономическая эффективность переработки отработанного Pd/Al₂O₃-катализатора

Показатель	Значение
Количество отработанного катализатора	15 т
Массовая доля Pd	1,4 %
Степень извлечения палладия	96,14 %
Количество Pd, извлекаемого из 1 т катализатора	13,46 кг
Стоимость Pd, извлекаемого из 1 т катализатора	5 522 140 020 сум
Затраты на переработку 1 т катализатора	412 272 626 сум
Чистый экономический эффект от переработки 1 т катализатора	5 109 867 394 сум
Общий экономический эффект от переработки 15 т катализатора	76 648 010 910 сум

Чистый экономический эффект определен следующим образом:

$$\Delta C = C_1 - C_2 = 5\,522\,140\,020 - 412\,272\,626 = 5\,109\,867\,394 \text{ сум/т;}$$

$$E = \Delta C \times M = 5\,109\,867\,394 \times 15 = 76\,648\,010\,910 \text{ сум.}$$

Таким образом, применение разработанной технологии для переработки 15 т отработанного Pd/Al₂O₃-катализатора обеспечивает возможность извлечения **201,89 кг палладия** при степени извлечения **96,14 %**. Расчётный общий экономический эффект составляет **76,65 млрд сум**, что свидетельствует об экономической целесообразности переработки отработанного палладийсодержащего катализатора и возможности возврата извлечённого палладия во вторичный ресурсный оборот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное диссертационное исследование посвящено разработке и обоснованию гидрометаллургической технологии извлечения палладия из отработанного катализатора G-58I, применяемого в процессе селективной гидрогенизации ацетилена при производстве этилена. На основании проведённых экспериментальных и теоретических исследований получены результаты, обладающие научной новизной и значительным практическим потенциалом.

1. Проведён комплексный анализ современного состояния проблемы переработки палладиевых катализаторов. Установлено, что вторичная переработка катализаторов является более экологически и экономически оправданным источником палладия по сравнению с добычей из природных руд.

2. Изучен коллоидно - химический и фазовый состав мелкодисперсного катализатора G-58I. С помощью методов SEM-EDS, XRD, XRF выявлено, что активная фаза представлена палладием в концентрации 1,4 %, распределённым на поверхности γ -Al₂O₃. Установлены причины дезактивации катализатора – закоксовывание, агломерация палладия и накопление серосодержащих примесей.

3. Установлена взаимосвязь между дисперсным состоянием палладия и эффективностью его извлечения. Показано, что высокодисперсные частицы палладия обладают повышенной реакционной способностью и способствуют более эффективному протеканию процессов окислительно-хлоридного растворения.

4. Определены закономерности кислотно-окислительного выщелачивания палладия из отработанного катализатора G-58I. Установлено, что оптимальными параметрами процесса являются температура 90 °C, продолжительность 120 минут, концентрации HCl и NaClO соответственно 11,7 и 11 %, а также соотношение жидкость : твёрдое 1:3, обеспечивающие степень извлечения палладия до 96,14 %.

5. Предложена оптимизированная схема селективного выделения палладия, включающая стадии коагуляционно – флокуляционного метода осаждения, ионного обмена и экстракции из дисперсных систем. Установлено, что применение диметилглиоксима в кислой среде позволяет извлекать палладий с высокой степенью селективности и извлечением до 97 %.

6. Изучены коллоидно – химические основы методов восстановления палладия из растворов: цинковой пылью, гидразингидратом и формиатом натрия. Показано, что применение мягких восстановителей обеспечивает получение высокочистого металлического палладия ($\geq 99,9\%$), снижая риск сопутствующего загрязнения.

7. Разработана технология извлечения палладия и оксида алюминия из мелкодисперсной системы катализатора G-58I. В схему включены стадии: подготовка сырья, селективное выщелачивание палладия, концентрирование, выделение и восстановление металла.

8. Показана возможность регенерации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя, пригодного для повторного использования в составе катализатора, что существенно повышает экономическую и экологическую эффективность процесса.

9. Проведены расчёты материального и энергетического балансов технологии. Экономический анализ показал, что переработка 1 тонны отработанного катализатора обеспечивает извлечение 13,46 кг палладия, что составляет 76.648.010.910 сум (по ценам 2025г), при этом себестоимость процесса в 3–4 раза ниже стоимости добычи из природного сырья.

**BUKHARA STATE TECHNICAL UNIVERSITY UNDER THE
SCIENTIFIC COUNCIL FOR AWARDED ACADEMIC DEGREES**

DSc.03/2025.27.12.T.16.05

BUKHARA STATE TECHNICAL UNIVERSITY

TURSUNOVA FERUZA

**DEVELOPMENT OF AN INTEGRATED APPROACH FOR PALLADIUM
RECOVERY FROM SPENT G-58I CATALYST USED IN ACETYLENE
HYDROGENATION**

02.00.11-Colloidal and membrane chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
of doctor of philosophy (PhD) in TECHNICAL SCIENCES**

Bukhara – 2026

The topic of the dissertation for the degree of the Doctor of Philosophy in technical sciences is registered in the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher education, science and innovations of the Republic of Uzbekistan numbered B2026.1.PhD/T4373.

The dissertation has been prepared at Bukhara state technical university.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (abstract)) on the website of the Scientific Council (www.bstu.uz) and on the website of “ZiyoNet” information and educational portal (www.ziyo.net).

Scientific supervisor:

Amonov Muxtar

Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents:

Buxorov Shuhrat

Doctor of Technical Sciences, Professor

Jumayeva Dilnoza

Doctor of Technical Sciences, Professor

Leading organization:

Karshi State Technical University

The defense of the dissertation will take place on October 10, 2026 at 12⁰⁰ at the meeting of Scientific Council DSc.03/2025.27.12.T.16.05 for awarding academic degrees at the Bukhara state technical university (Address: 200117, Bukhara, K.Murtazaev street, 15. Phone: (998 65) 223-78-84, Fax: (998 65) 223-78-84. (e-mail:info@bstu.uz).

The dissertation is available at the Information resource center of Bukhara state technical university (registered under the number №531). (Address: 200117, 15. Q.Murtazaev street, Bukhara. Phone: (+99865) 223-78-84).

The abstract of dissertation distributed on September 28, 2026 year.

(Protocol at the register № 20 dated on the June 12, 2026 year.)



S.F.Fozilov

Chairman of the Scientific Council
on awarding scientific degrees, doctor of
technical sciences, professor

A.T.Oltiyev

Scientific secretary of the Scientific Council
on awarding scientific degrees, doctor of
technical sciences, associate professor

Kh.B.Dustov

Chairman of scientific seminar under
Scientific Council on awarding scientific
degrees, doctor of chemical sciences,
professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The purpose of research is to develop an integrated approach to the recovery of palladium from spent G-58I catalyst used in acetylene hydrogenation.

The object of the research work is are the spent industrial G-58I catalyst used at Shurtan Gas Chemical Complex LLC, dimethylglyoxime, sodium hydroxide, hydrochloric acid, aqua regia, hydrazine hydrate, and sodium formate.

The scientific novelty of the research is as follows:

the influence of the dispersed state of palladium in the catalyst structure (metallic palladium particle size of 1–3 nm) on the efficiency of its recovery from the Al_2O_3 support has been scientifically substantiated;

a four-stage integrated approach to the processing of spent G-58I catalyst has been developed to ensure efficient palladium recovery;

the optimal parameters of the acid-oxidative leaching process have been established: a temperature of 90 °C, a duration of 2 h, HCl and NaClO concentrations of 11.7% and 11.0%, respectively, and a liquid-to-solid ratio (L/S) of 1:3, providing a maximum palladium recovery of 96.14%;

the selectivity of palladium recovery in the form of a dimethylglyoximate complex has been demonstrated based on the Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) principle, while the conditions for Pd(II) reduction have been substantiated by Gibbs free energy calculations;

a conceptual technology for palladium recovery from spent G-58I catalyst has been developed, ensuring the preservation of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support structure.

Implementation of research results.

Based on the results obtained from the development of an integrated approach for palladium recovery from spent G-58I catalysts used in the acetylene hydrogenation process:

The technology for transferring palladium from spent catalyst into solution was also included in the “List of Promising Developments for Practical Implementation in 2025–2026” of the LLC «Shurtan gas chemical complex» (certificate №. 026/2438 dated June 30, 2025). As a result, an efficient palladium recovery technology was developed that preserves the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support, reduces the process duration from 4 hours to 2 hours, and decreases the acid leaching temperature from 110 °C to 90 °C.

The technology for palladium recovery from spent catalyst was included in the “List of Promising Developments for Practical Implementation in 2025–2026” of the LLC «Shurtan gas chemical complex» (certificate №. 026/2438 dated June 30, 2025). As a result, the palladium recovery rate was increased from 84.7 % to 96.14%, while the consumption of reagents used in the chemical recovery process was reduced by 12–14 %.

The structure and volume of dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The total length of the dissertation is 114 pages.

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

I bo'lim (I часть; part I)

1. F.J.Tursunova, M.P.Amonov. Neft–gaz sanoatida qo'llanilgan katalilizatorlarni qayta ishlash texnologiyasini o'rganish.//Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy amaliy jurnali. -2025: №1.- 182-185- b. (02.00.00: №04). <https://doi.org/10.5281/zenodo.21252908>
2. F.J.Tursunova, M.P.Amonov. Sanoat katalizatorlari chiqilarini qayta ishlash. // Fan va texnologiyalar taraqqiyoti ilmiy-texnikaviy amaliy jurnali. -2025: №1.-99-105- b. (02.00.00: №14). <https://doi.org/10.5281/zenodo.21252875>
3. Ф.Ж.Турсунова, М.Р.Амонов. Извлечение благородных металлов из отработанных катализаторов. //Universum: технические науки электрон научн.журн. -2025: №6 (135). Р. -21-28. (02.00.00: №01).<https://cyberleninka.ru/article/n/izvlechenie-blagorodnyh-metallov-iz-otrabotannyh-katalizatorov>
4. Ф.Ж.Турсунова, М.Р. Амонов. Гидрометаллургический метод извлечения палладия из отработанного катализатора G-58I: мировая практика, расчёты и SEM-анализ. //Universum: технические науки электрон научн.журн. -2025: № 9(138). Р. -9-14. (02.00.00: №01). <https://cyberleninka.ru/article/n/gidrometallurgicheskiy-metod-izvlecheniya-palladiya-iz-otrabotannogo-katalizatora-g-58i-mirovaya-praktika-raschyoty-i-sem-analiz/viewer>
5. Feruza Tursunova, Mukhtar Amonov, Uktam Mardonov Physico–Chemical Analysis of Palladium and Al₂O₃ Support After Regeneration: SEM, EDS, and XRD Studies.// International Journal of Materials and Chemistry. -2025: №15(4). Р. -77-82. (02.00.00: №13). <http://article.sapub.org/10.5923.j.ijmc.20251504.02.html>

II bo'lim (II часть; part II)

6. Ф.Ж.Турсунова, М.Р. Амонов Исследование коагулянтов и флокулянтов, применяемых для осаждения ионов благородных металлов // Inter education & global study. Ilmiy-nazariy va metodik jurnal.: -2025: №11. -445 – 451- b. (13.00.00). <https://cyberleninka.ru/article/n/kolloid-tizimlardan-nobel-metallarning-ionlarini-cho-ktirishda-qo-llaniladigan-koagulyantlar-va-flokulyantlarni-o-rganish/viewer>
7. F.J.Tursunova, M.P.Amonov. G-58I katalizatorining sintezi va regeneratsiyasi: Superkritik angidridning qo'llanilishi. //“Noqulay iqlim sharoitida zamonaviy agronotexnologiyalar qollash orqali qishloq xo'jaligini kompleks rivojlantirish istiqbollari” mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Buxoro: - 2025. -371-375 - b. https://uniwork.buxdu.uz/resurs/29521_1_6B579323BC6BA130B1A124F4DDFE551583C7A923.pdf#page=372
8. F.J.Tursunova, M.P.Amonov. Palladiyni o'z ichiga olgan katalizatorlarni qayta ishlash.// “Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari, yechimlari va rivojlantirish istiqbollari” mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Denov:-2025. -358-359 - b. <https://doi.org/10.5281/zenodo.21252476>

9. Турсунова Ф.Ж., Амонов М.Р. Современные методы извлечения палладия из отработанных катализаторов. // “O‘zbekistonning innovatsion taraqqiyotida yoshlarning o‘rni” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Qarshi: -2024. -527

-528 - b. <https://zenodo.org/records/21252625>

10. Турсунова Ф.Ж., Амонов М.Р. Извлечение палладия из отработанных катализаторов G-58I аналитический подход и методы переработки. // “O‘zbekistonning innovatsion taraqqiyotida yoshlarning o‘rni” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Qarshi:-2024. -529-530 - b. <https://doi.org/10.5281/zenodo.21252571>

11. F.J.Tursunova, M.P.Amonov. Alyuminiy oksid aocidagi palladiy katalizatorlari// “O‘zbekistonning innovatsion taraqqiyotida yoshlarning o‘rni” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Qarshi: -2024. -361-362 -b. <https://zenodo.org/records/21252554>

12. Tursunova F.J. Murakkab tarkibli xlorid eritmalardan palladiy(II) va platina(IV) ni ion almashinuvi va sorbsiya usullari orqali ajratib olish.//“Kimyo sanoati va kimyoviy texnologiyaning muammolari va innovatsion yechimlari” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Navoiy: – 2025. -91 - 92 - b. <https://zenodo.org/records/21252677>

13. Турсунова Ф.Ж., Амонов М.Р. Развитие методов извлечения палладия из отработанных катализаторов на основе оксида алюминия.// “O‘zbekistonning innovatsion taraqqiyotida yoshlarning o‘rni” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Qarshi: -2023. -363-364 - b. <https://doi.org/10.5281/zenodo.21252596>

14. Tursunova F.J. Sanoat katalizatorlari chiqindilarini qayta ishlash // «Zamonaviy jamiyatning barqaror rivojlanishi uchun fan va texnologiyalar» mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari. Buxoro: -2025. -91-93 - b. <https://bstu.uz/media/uploads/fe37b56823624ab9b3fedf986d0ec2ca.pdf#page=112>

15. Турсунова Ф.Ж. Современные подходы к извлечению платины и палладия из отработанных катализаторов. //«Kimyoviy texnologiya va mineral resurslardan samarali foydalanish: ilm-fandan amaliyotga» mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Farg‘ona: -2025. -1128-1130 – b. <https://zenodo.org/records/21252781>

16. Турсунова Ф.Ж., Амонов М.Р. Гидрометаллургическое извлечение палладия из отработанных катализаторов на основе Al_2O_3 : анализ методов и экспериментальные подходы. // “O‘zbekistonning innovatsion taraqqiyotida yoshlarning o‘rni” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjuman materiallari. -Qarshi: -2025. – 408 - 410 - b. <https://zenodo.org/records/21252516>

17.Турсунова Ф.Ж., Амонов М.Р. Разработка и научное обоснование технологии извлечения палладия из отработанных катализаторов гидрирования ацетилен на основе коллоидно-химических механизмов. //Conference of modern science & pedagogy. – 2025. P. -330-334.

<https://tijst.org/index.php/USA/article/view/1470>

18. Турсунова Ф.Ж., Амонов М.Р. Коллоидно-химические аспекты деструкции и растворения палладия при переработке отработанных катализаторов.// Conference of innovative horizons in science & engineering. – 2025. P. -201–205. <https://tijst.org/index.php/Indonesia/article/view/1473>

Avtoreferat “Durdona” nashriyotida tahrirdan o‘tkazildi
hamda o‘zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlarini mosligi tekshirildi.

Bosishga ruxsat etildi: 23.09.2026. Bichimi: 60x84 1/16.
“Times New Roman” garniturada raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog‘i: 3. Adadi 100. Buyurtma № 211.
Guvohnoma AI №178.08.12.2010

“Sadriddin Salim Buxoriy” MCHJ bosmaxonasida chop etilgan.
Buxoro shahri, M. Iqbol ko‘chasi, 11-uy. Tel.: 65 221-26-45

