ISSN: 3093-9305 VOLUME - 4

JOURNAL OF GLOBAL SCIENTIFIC INNOVATIONS



worldjournal.uz

UDK 669.28:669.25

ISHLATILGAN Co–Mo/Al_2O_3 KATALIZATORLARIDAN MOLIBDEN VA KOBALTNI BOSQICHLI TANLAB ERITISH ORQALI AJRATIB OLISHNING TERMODINAMIK ASOSLARI

Nuraliyev Oybek Ulug‘bek o‘g‘li

Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti, “Metallurgiya” kafedrasi dotsenti, texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD), Universitet ko‘chasi 2, Toshkent 100095, O‘zbekiston

E-mail: oybeknuraliyev1993@gmail.com; Science ID: MTV-0525-0012; ORCID: 0000-0003-2818-6241

Annotatsiya. Neftni gidrotozalash jarayonlarida hosil bo‘ladigan ishlatilgan Co–Mo/Al_2O_3 katalizatorlari xavfli chiqindi hisoblanadi, ayni paytda ular molibden va kobaltning boy ikkilamchi manbai bo‘lib xizmat qiladi. Tadqiqotning maqsadi – bunday katalizatorlarni oksidlovchi kuydirish va ikki bosqichli (ishqoriy, so‘ng sulfat kislotali) tanlab eritish orqali qayta ishlashning termodinamik asoslarini aniqlash hamda reagentlar sarfini baholash. Ulixning birinchi yaqinlashuvida MoS_2, uglerod va SO_2 ning oksidlanishi, MoO_3, CoO va Al_2O_3 ning NaOH va H_2SO_4 bilan o‘zaro ta’siri reaksiyalari uchun Gibbs energiyalari hisoblandi, 1 t katalizator uchun moddiy balans tuzildi. Kuydirish bosqichida MoS_2 ning MoO_3 gacha oksidlanishi to‘liq termodinamik jihatdan ta’minlanishi, 779 °C dan past haroratlarda esa SO_3 va sulfatlar hosil bo‘lishi mumkinligi ko‘rsatildi. Ishqoriy bosqichda bir mol NaOH hisobiga molibden uchun Gibbs energiyasi (–82,0 kJ) alyuminiyga (–17,1 kJ) nisbatan ancha manfiy, bu molibdenning tanlab erishini asoslaydi. Kislotali bosqichda reagent sarfini kobalt emas, alyuminiy oksidining erishi belgilaydi: Al_2O_3 ning 30 % i eriganda sulfat kislota sarfi 1 t katalizatorga 673 kg ga yetadi. 1 t katalizatordan 137 kg MoO_3 va 19,8 kg kobalt olish mumkinligi baholandi. Natijalar neftni qayta ishlash korxonalari chiqindilarini kompleks qayta ishlash texnologiyasini loyihalashda qo‘llanilishi mumkin.

Kalit so‘zlar: ishlatilgan katalizator, gidrotozalash, molibden, kobalt, oksidlovchi kuydirish, tanlab eritish, termodinamik tahlil.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА И КОБАЛЬТА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ Co–Mo/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ СТАДИЙНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ

Нуралиев О.У.

Аннотация. Отработанные Co–Mo/Al_2O_3 катализаторы гидроочистки нефтепродуктов относятся к опасным отходам и одновременно являются богатым вторичным источником молибдена и кобальта. Цель исследования – установить термодинамические основы переработки таких катализаторов окислительным обжигом и двухстадийным (щелочным, затем сернокислотным) выщелачиванием и оценить расход реагентов. В первом приближении Улиха рассчитаны энергии Гиббса реакций окисления MoS_2, углерода и SO_2, а также взаимодействия MoO_3, CoO и Al_2O_3 с NaOH и H_2SO_4; составлен материальный баланс на 1 т катализатора. Показано, что окисление MoS_2 до MoO_3 при обжиге термодинамически полностью обеспечено, а при температурах ниже 779 °C возможно образование SO_3 и сульфатов. На щелочной стадии энергия Гиббса в расчёте на один моль NaOH для молибдена (–82,0 кДж) значительно отрицательнее, чем для алюминия (–17,1 кДж), что обосновывает селективное растворение молибдена. На кислотной стадии расход реагента определяется не кобальтом, а растворением оксида алюминия: при переходе в раствор 30 % Al_2O_3 расход серной кислоты достигает 673 кг на 1 т катализатора. Оценено, что из 1 т катализатора можно получить 137 кг MoO_3 и 19,8 кг кобальта. Результаты могут быть использованы при проектировании технологии комплексной переработки отходов нефтеперерабатывающих предприятий.

Ключевые слова: отработанный катализатор, гидроочистка, молибден, кобальт, окислительный обжиг, выщелачивание, термодинамический анализ.

THERMODYNAMIC BASIS FOR RECOVERING MOLYBDENUM AND COBALT FROM SPENT Co–Mo/Al_2O_3 CATALYSTS BY STAGED LEACHING

Nuraliyev O.U.

Abstract. Spent Co–Mo/Al_2O_3 hydrotreating catalysts are classified as hazardous waste and are at the same time a rich secondary source of molybdenum and cobalt. The aim of the study is to establish the thermodynamic basis for processing such catalysts by oxidizing roasting and two-stage (alkaline, then sulfuric acid) leaching and to estimate reagent consumption. Gibbs energies were calculated in the first Ulich approximation for the oxidation of MoS_2, carbon and SO_2 and for the reactions of MoO_3, CoO and Al_2O_3 with NaOH and H_2SO_4, and a mass balance per tonne of catalyst was compiled. The oxidation of MoS_2 to MoO_3 during roasting is fully favored thermodynamically, while below 779 °C the formation of SO_3 and sulfates is possible. In the alkaline stage the Gibbs energy per mole of NaOH is much more negative for molybdenum (–82.0 kJ) than for aluminum (–17.1 kJ), which justifies the selective dissolution of molybdenum.

In the acid stage, reagent consumption is governed not by cobalt but by the dissolution of alumina: when 30 % of the Al_2O_3 dissolves, sulfuric acid consumption reaches 673 kg per tonne of catalyst. It is estimated that 137 kg of MoO_3 and 19.8 kg of cobalt can be obtained from one tonne of catalyst. The results can be used in designing a technology for the integrated processing of oil refinery wastes.

Keywords: spent catalyst, hydrotreating, molybdenum, cobalt, oxidizing roasting, leaching, thermodynamic analysis.

KIRISH

Neftni qayta ishlashda oltingugurtli birikmalarni yo‘qotish uchun alyuminiy oksidiga o‘tqazilgan Co–Mo va Ni–Mo katalizatorlari keng qo‘llaniladi. Gidrotozalash katalizatorlari dunyoda iste’mol qilinadigan barcha katalizatorlarning taxminan uchdan bir qismini tashkil etadi, ishlatilgan katalizatorlarda esa molibden miqdori 10–30 % gacha yetishi mumkin [1]. Ishlatilgan katalizatorlar tarkibida oltingugurt, koks va og‘ir metallar bo‘lgani sababli ular xavfli chiqindi sifatida tasniflanadi, shu bilan birga molibden va kobaltning muhim ikkilamchi manbai hisoblanadi [1]–[3].

Ishlatilgan katalizatorlarni qayta ishlash usullari odatda dastlabki tayyorlash, oksidlab tanlab eritish hamda ajratish va tozalash bosqichlariga bo‘linadi [1], [2]. Sanoatda eng ko‘p tarqalgan usul natriy tuzlari bilan kuydirib, suvda tanlab eritishdir: tajriba-sanoat sinovida Co–Mo katalizatori 700 °C da 2,5 soat kuydirilgan, molibden va vanadiy eritmaga o‘tib, kobalt va alyuminiy oksidi qoldiqda qolgan; bunda molibdenning umumiy ajratib olinishi 61 % ni tashkil etgan [4]. Xlorid kislotada tanlab eritish molibden va kobaltning mos ravishda 97 va 94 % ini eritmaga o‘tkazgan, keyingi ekstraksiya esa ularni 99 % dan ortiq tozalikda ajratishga imkon bergan [5].

Ikki bosqichli ishqoriy–kislotali tanlab eritishda avval ishqor bilan molibden ajratilib, so‘ng kislota bilan kobalt va alyuminiyga boy eritma olingan [6]. 600 °C da kuydirilgan katalizatordan ammiakli eritma bilan molibdenning 92,12 % i tanlab eritilgan [7]. Kuydirish harorati va davomiyligi metallarning erishiga kuchli ta’sir

qilishi xelatlovchi reagentlar bilan tanlab eritishda ham tasdiqlangan [8], so‘nggi yillarda esa chuqur evtektik erituvchilar asosidagi usullar ham taklif etilmoqda [9]. Ishlatilgan katalizatorlar molibdenning ikkilamchi manbai sifatida avvalroq ham o‘rganilgan [10], [11].

O‘zbekistonning neftni qayta ishlash zavodlarida ham gidrotozalash katalizatorlari muntazam almashtirilib, ishlatilgan katalizatorlar hosil bo‘ladi; ularni mahalliy sharoitda qayta ishlash masalasi dolzarb hisoblanadi. Mamlakatda texnogen chiqindilarni metallurgiya ishlab chiqarishiga jalb qilish tajribasi mavjud [12], biroq ishlatilgan Co–Mo katalizatorlarini mahalliy sharoitda qayta ishlash texnologiyasi uchun termodinamik va moddiy balans asoslari bizga ma’lum manbalarda yoritilmagan. Xususan, ikki bosqichli tanlab eritishda alyuminiy oksidining qisman erishi reagent sarfiga qanchalik ta’sir qilishi miqdoriy baholanmagan.

Tadqiqot maqsadi – ishlatilgan Co–Mo/Al_2O_3 katalizatorlarini oksidlovchi kuydirish va ikki bosqichli tanlab eritish orqali qayta ishlashning termodinamik asoslarini aniqlash, molibden va kobaltni tanlab ajratish shartlarini asoslash hamda 1 t katalizator uchun reagentlar sarfi va mahsulotlar chiqishini baholash. Ish hisob-nazariy xarakterga ega.

MATERIALLAR VA USULLAR

Hisob-nazariy tadqiqot muallif tomonidan Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti “Metallurgiya” kafedrasida 2026-yilda bajarildi.

Katalizator tarkibi. Ishlatilgan Co–Mo/γ-Al_2O_3 katalizatorining tarkibi adabiyot ma’lumotlari asosida qabul qilindi: 2,2 % Co, 10,12 % Mo va 41,16 % Al [6]. Molibden MoS_2, kobalt Co_9S_8, alyuminiy Al_2O_3 holida deb hisoblandi; ular massalarining yig‘indisidan qolgan qism uglerod (koks) sifatida qabul qilindi.

Katalizatordagi oltingugurt miqdori sulfidlar stexiometriyasidan hisoblandi. Natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval. Hisoblarda qabul qilingan katalizator tarkibi (moydan tozalangan, quruq holat)

Komponent	Mass. %	Asos
MoS_2	16,88	Mo – 10,12 % [6]
Co_9S_8	3,26	Co – 2,2 % [6]
Al_2O_3	77,77	Al – 41,16 % [6]
C (koks) va boshqalar	2,09	qoldiq bo‘yicha
Jami S (hisoblangan)	7,83	stexiometriya

Termodinamik hisob. Reaksiyalarning Gibbs energiyasi 298 K dagi ma’lumotnoma qiymatlari [13], [14] asosida Ulixning birinchi yaqinlashuvida hisoblandi:

$$\Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298} - T\cdot\Delta S^\circ_{298}, \quad K_T = \exp(-\Delta G^\circ_T / RT). \qquad (1)$$

Tanlab eritish reaksiyalari uchun qattiq fazalar va suyuq suv ishtirokidagi standart holat qabul qilindi; bu yaqinlashuv reaksiyalarning yo‘nalishini va reagentlarning metallar o‘rtasida taqsimlanish tendensiyasini baholash imkonini beradi. Kobalt sulfidlari uchun ishonchli ma’lumotlar yetarli bo‘lmaganligi sababli

ularning oksidlanishi termodinamik tahlilga kiritilmadi. Foydalanilgan ma’lumotlar 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval. Termodinamik ma’lumotlar, 298 K [13], [14]

Modda	$\Delta H°_f$, kJ/mol	S°, J/(mol·K)	Modda	$\Delta H°_f$, kJ/mol	S°, J/(mol·K)
MoS_2	–235,1	62,6	Al_2O_3	–1675,7	50,9
MoO_3	–745,1	77,7	$NaAlO_2$	–1133,2	70,4
SO_2(g)	–296,8	248,2	CoO	–237,9	53,0
SO_3(g)	–395,7	256,8	$CoSO_4$	–888,3	117,4
CO_2(g)	–393,5	213,8	H_2SO_4(s)	–814,0	156,9
NaOH	–425,8	64,5	$Al_2(SO_4)_3$	–3445,1	239,3
Na_2MoO_4	–1468,1	159,7	H_2O(s)	–285,8	70,0

Izoh: (g) – gaz, (s) – suyuqlik.

Moddiy balans. 1 t katalizator uchun balans quyidagi farazlar asosida tuzildi: kuydirishda sulfidlar to‘liq oksidlarga (MoO_3, CoO), uglerod esa CO_2 ga aylanadi; oltingugurt to‘liq SO_2 sifatida gazga o‘tadi. Ishqoriy bosqichda molibdenning ε_{Mo} = 0,90 qismi eritmaga o‘tadi, bu ammiak va NaOH bilan olingan 90–92 % li natijalarga mos [7]; alyuminiy oksidining β_{Al} ulushi (asosiy hisobda 0,05) ham eriydi. Kislotali bosqichda kobaltning ε_{Co} = 0,90 qismi va qolgan Al_2O_3 ning γ_{Al} ulushi (asosiy hisobda 0,30, sezgirlik tahlilida 0–0,50) eriydi. Reagentlar sarfi stexiometriya bo‘yicha hisoblandi:

$$m(NaOH) = M_{NaOH}\cdot[2\varepsilon_{Mo}\cdot n(MoO_3) + 2\beta_{Al}\cdot n(Al_2O_3)], \quad (2)$$

$$m(H_2SO_4) = M_{H2SO4}\cdot[\varepsilon_{Co}\cdot n(CoO) + 3\gamma_{Al}\cdot(1 - \beta_{Al})\cdot n(Al_2O_3)]. \quad (3)$$

Hisoblar Python 3 (NumPy, Matplotlib) muhitida bajarildi.

NATIJALAR

Reaksiyalar termodinamikasi. Ko‘rib chiqilgan reaksiyalar:

$$MoS_2 + 3{,}5O_2 = MoO_3 + 2SO_2 \quad (R1)$$

$$C + O_2 = CO_2 \quad (R2)$$

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 \quad (R3)$$

$$MoO_3 + 2NaOH = Na_2MoO_4 + H_2O \quad (R4)$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O \quad (R5)$$

$$CoO + H_2SO_4 = CoSO_4 + H_2O \quad (R6)$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (R7)$$

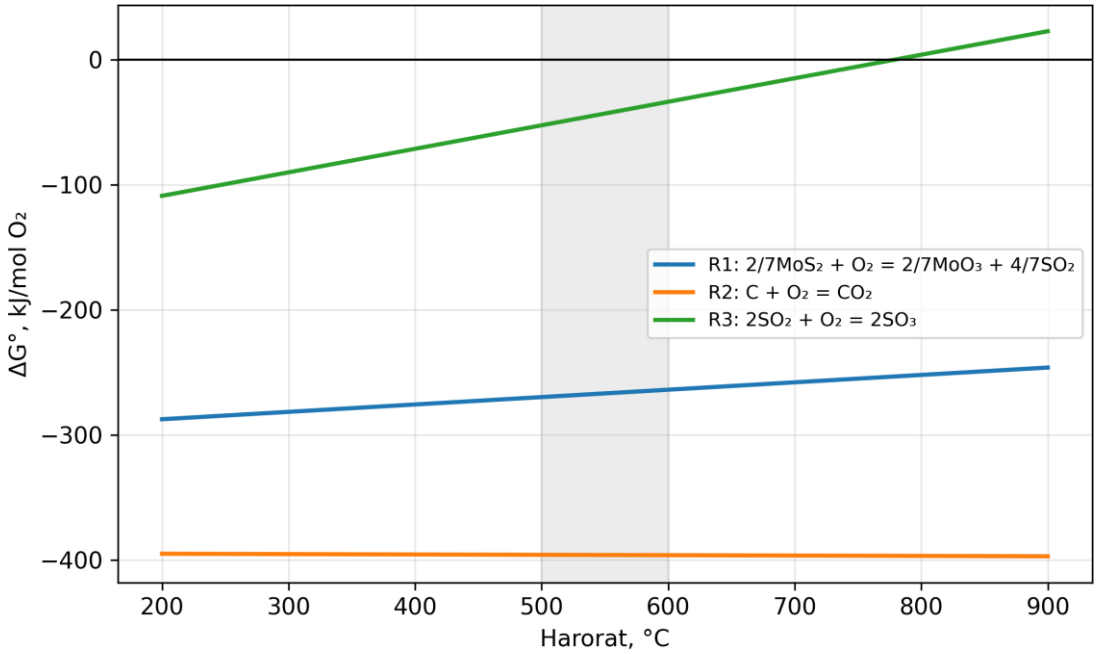
Reaksiyalarning hisoblangan ko‘rsatkichlari 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval. Kuydirish va tanlab eritish reaksiyalarining termodinamik ko‘rsatkichlari

Reaksiya	$\Delta H°$, kJ	$\Delta S°$, J/K	$\Delta G°_{298}$, kJ	$\Delta G°_{873}$, kJ	T_0, °C
R1	–1103,6	–206,5	–1042,0	–923,3	–
R2	–393,5	2,9	–394,4	–396,0	–
R3	–197,8	–187,9	–141,8	–33,7	779*
R4	–157,2	22,9	–164,1	–	–
R5	–24,9	30,8	–34,1	–	–
R6	–122,2	–22,6	–115,5	–	–
R7	–184,9	–72,5	–163,3	–	–

Izoh: T_0 ustunida “–” – reaksiya ko‘rib chiqilgan barcha haroratlarda qulay; * – reaksiya ko‘rsatilgan haroratdan past haroratlarda qulay. R4–R7 uchun $\Delta G°_{873}$ hisoblanmadi, chunki tanlab eritish 100 °C dan past haroratda olib boriladi.

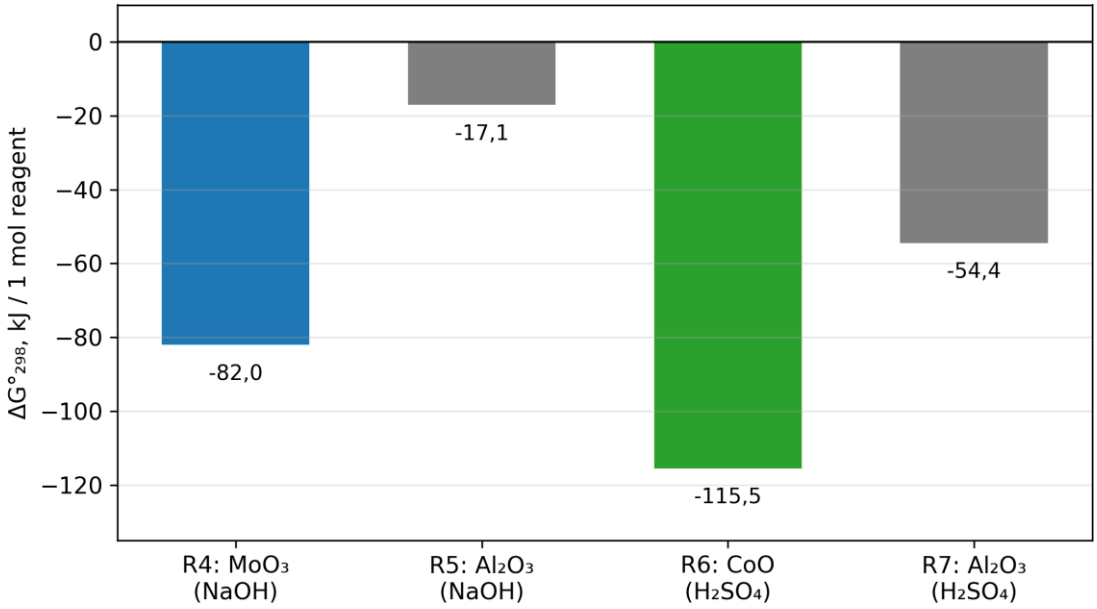
Kuydirish reaksiyalarini taqqoslash uchun ularning Gibbs energiyasi bir mol O_2 hisobiga 1-rasmda keltirilgan.



1-rasm. Kuydirish reaksiyalari standart Gibbs energiyasining haroratga bog‘liqligi (bir mol O_2 hisobiga; kulrang soha – 500–600 °C)

MoS_2 ning MoO_3 gacha oksidlanishi (R1) va koksning yonishi (R2) butun harorat oralig‘ida termodinamik jihatdan to‘liq ta’minlangan; ikkala reaksiya ham kuchli ekzotermik bo‘lib, kuydirishda qo‘shimcha issiqlik manbai bo‘ladi. SO_2 ning SO_3 gacha oksidlanishi (R3) esa 779 °C dan past haroratlarda qulay. Demak, 500–600 °C da kuydirishda gaz fazasida SO_3 hosil bo‘lishi va u kobalt va alyuminiy oksidlari bilan sulfatlar hosil qilishi mumkin. Bu holat keyingi tanlab eritish bosqichlariga ta’sir qiladi va kuydirish rejimini tanlashda hisobga olinishi kerak.

Tanlab eritish selektivligi. Ishqoriy va kislotali bosqichlarda reagentlar metallar o‘rtasida qanday taqsimlanishini baholash uchun Gibbs energiyasi bir mol reagent hisobiga qayta hisoblandi (2-rasm).



2-rasm. Tanlab eritish reaksiyalari standart Gibbs energiyasi (298 K, bir mol reagent hisobiga)

Ishqoriy bosqichda bir mol NaOH hisobiga molibden oksidi bilan reaksiyaning Gibbs energiyasi (–82,0 kJ) alyuminiy oksidiga (–17,1 kJ) nisbatan qariyb besh baravar manfiy. Bu natriy molibdat hosil bo‘lishi termodinamik jihatdan ancha qulay ekanligini va molibdenni ishqor bilan tanlab eritish imkonini asoslaydi. Biroq R5 reaksiyasi ham manfiy Gibbs energiyasiga ega, ya’ni alyuminiyning bir qismi muqarrar ravishda eritmaga o‘tadi. Kislotali bosqichda kobalt oksidi bilan reaksiya (–115,5 kJ/mol) alyuminiy oksidiga (–54,4 kJ/mol) qaraganda qulayroq, ammo katalizatorda alyuminiy oksidi kobaltga nisbatan taxminan 27 marta ko‘p bo‘lgani uchun uning erishi reagent sarfini belgilaydi.

Moddiy balans. Kuydirish bosqichining 1 t katalizator uchun moddiy balansi 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval. 1 t katalizatorni oksidlovchi kuydirishning moddiy balansi

Kirish	kg	Chiqish	kg
Katalizator	1000,0	Kuydirilgan mahsulot (MoO_3 + CoO + Al_2O_3)	957,5
O_2 (havodan)	190,3	SO_2	156,4
		CO_2	76,4
Jami	**1190,3**	**Jami**	**1190,3**

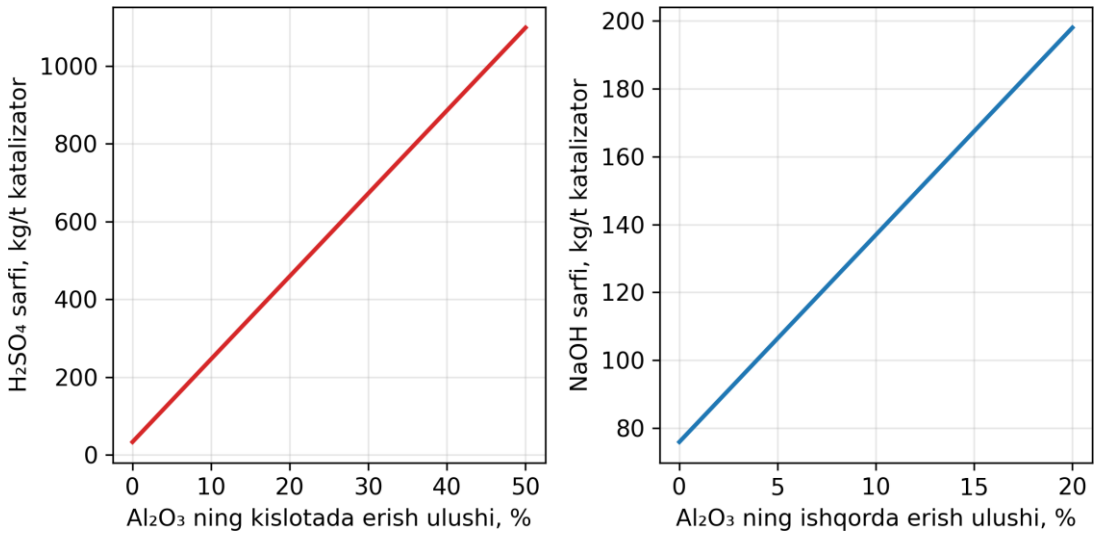
Balans yopiladi. Kuydirish uchun nazariy havo sarfi taxminan 635 m^3 ni tashkil etadi. Kuydirilgan mahsulotda molibden miqdori 10,57 % gacha ortadi. Chiqindi gazlar bilan 156 kg SO_2 ajraladi; bu gazlarni tozalash yoki sulfat kislota ishlab chiqarishga yo‘naltirish talab etiladi.

Tanlab eritish bosqichlarida reagentlar sarfi va mahsulotlar chiqishi 5-jadvalda keltirilgan.

5-jadval. Tanlab eritish bosqichlarining asosiy ko‘rsatkichlari (1 t katalizatorga; $\varepsilon_{Mo} = \varepsilon_{Co} = 0,90$; $\beta_{Al} = 0,05$; $\gamma_{Al} = 0,30$)

Ko‘rsatkich	Qiymat	Izoh
NaOH sarfi, kg	106,4	75,9 kg – Mo uchun; 30,5 kg – Al uchun
MoO_3 chiqishi, kg	136,6	91,1 kg Mo
H_2SO_4 sarfi, kg	672,6	33,0 kg – Co uchun; 639,6 kg – Al uchun
Kobalt chiqishi, kg	19,8	$CoSO_4$ holida 52,1 kg
H_2SO_4 / Co nisbati, kg/kg	34,0	asosiy sarf – Al_2O_3 erishi
Erimagan qoldiq, kg	≈ 535	asosan Al_2O_3

Reagent sarfining alyuminiy oksidi erishiga sezgirligi 3-rasmda ko‘rsatilgan.



3-rasm. Alyuminiy oksidi erish ulushining sulfat kislota (chapda) va NaOH (o‘ngda) sarfiga ta’siri

Sulfat kislota sarfi alyuminiy oksidining erish ulushiga chiziqli bog‘liq: γ_{Al} = 0,05 da u 1 t katalizatorga 140 kg ni, 0,30 da 673 kg ni, 0,50 da esa 1099 kg ni tashkil etadi. Kobaltning o‘zi uchun esa atigi 33 kg kislota kerak. NaOH sarfi alyuminiyga kamroq sezgir: β_{Al} ning 0,02 dan 0,20 gacha oshishi uni 88 kg dan 198 kg gacha oshiradi.

worldjournal.uz

MUHOKAMA

Termodinamik tahlil ikki bosqichli tanlab eritish sxemasining asosini tasdiqlaydi: ishqoriy bosqichda molibden alyuminiyga nisbatan ancha qulay eriydi, kobalt oksidi esa ishqorda erimaydi va keyingi kislotali bosqichga o‘tadi. Bu ishqoriy tizimda molibdenni tanlab eritish va kislota bilan kobalt hamda alyuminiyga boy eritma olish bo‘yicha tajriba natijalari [6], [7] bilan mos keladi. Ammiakli eritmalar alyuminiy oksidini deyarli eritmagani uchun ishqoriy bosqichda NaOH o‘rniga ammiakdan foydalanish selektivlikni yanada oshirishi mumkin [7].

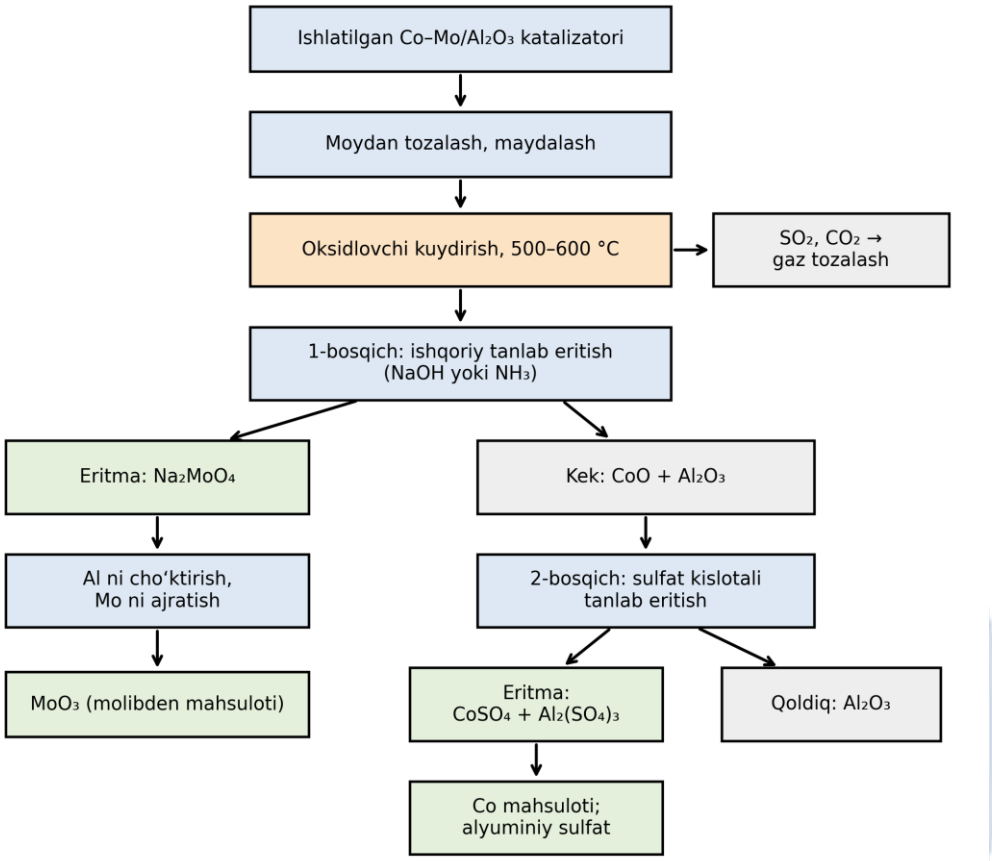
Hisoblar kislotali bosqichning asosiy muammosini ko‘rsatdi: reagent sarfi kobaltga emas, alyuminiy oksidiga bog‘liq. Shu sababli kislotali tanlab eritishni yumshoq sharoitda (past kislota konsentratsiyasi, pH nazorati, cheklangan harorat)

olib borish va alyuminiy oksidining erishini 10 % dan oshirmaslik maqsadga muvofiq; bunda kislota sarfi 1 t katalizatorga 250 kg dan oshmaydi. Boshqa tomondan, alyuminiyning eritmaga o‘tishini to‘liq salbiy hol deb qarash ham to‘g‘ri emas: hosil bo‘ladigan alyuminiy sulfat suvni tozalashda koagulyant sifatida ishlatilishi mumkin, bu esa chiqindisiz kompleks qayta ishlash g‘oyasiga mos keladi.

Kuydirish harorati ikki omil bilan cheklanadi. Bir tomondan, 779 °C dan past haroratda SO_3 va sulfatlar hosil bo‘lishi mumkin; kobalt sulfatining hosil bo‘lishi uni qisman ishqoriy bosqichda yo‘qotishga olib kelmaydi, chunki kobalt sulfati keyingi kislotali bosqichda baribir eritmaga o‘tadi. Boshqa tomondan, yuqori haroratda alyuminiy oksidi bilan barqaror birikmalar hosil bo‘lishi va qovushib qolish metallarning erishini kamaytiradi [8]. Adabiyotda 600 °C atrofidagi kuydirish harorati molibdenni ajratib olish uchun maqbul deb ko‘rsatilgan [7]; hisoblarimiz ham 500–600 °C oralig‘ida sulfidlar va koksning to‘liq oksidlanishi ta’minlanishini ko‘rsatadi.

Olingan natijalarni sanoat ma’lumotlari bilan solishtirish mumkin. Soda bilan kuydirib, suvda tanlab eritishda molibdenning umumiy ajratib olinishi 61 % ni tashkil etgan [4], xlorid kislotada esa 97 % gacha erishilgan [5]. Hisoblarda qabul qilingan 90 % li qiymat bu oraliqning yuqori qismiga to‘g‘ri keladi va tajribada

tasdiqlanishi kerak. Taklif etilayotgan sxema (4-rasm) molibden va kobaltdan tashqari alyuminiy birikmalarini ham ajratib olish imkonini beradi.



4-rasm. Ishlatilgan Co–Mo katalizatorlarini qayta ishlashning taklif etilayotgan sxemasi

Tadqiqot cheklovlari. Termodinamik hisoblar Ulix yaqinlashuvida va standart holat uchun bajarilgan; tanlab eritish reaksiyalari eritmadagi ionlar faolligini hisobga olmasdan qattiq fazalar yaqinlashuvida baholangan. Kobalt sulfidlarining oksidlanishi, $CoMoO_4$ va alyuminiy molibdati kabi birikmalar hosil bo‘lishi miqdoriy tahlil qilinmagan. Katalizator tarkibi adabiyotdan olingan bo‘lib, mahalliy zavodlar katalizatorlari uchun tajribada aniqlanishi kerak. Ajratib olish darajalari va alyuminiy oksidining erish ulushi faraz qilingan qiymatlardir.

XULOSA

1. Ishlatilgan Co–Mo/Al_2O_3 katalizatorlarini oksidlovchi kuydirishda MoS_2 ning MoO_3 gacha oksidlanishi ($\Delta G°_{873}$ = –923,3 kJ) va koksning yonishi

termodinamik jihatdan to‘liq ta’minlangan; 779 °C dan past haroratlarda SO_3 va sulfatlar hosil bo‘lishi mumkin.

2. Ishqoriy bosqichda bir mol NaOH hisobiga molibden uchun Gibbs energiyasi (–82,0 kJ) alyuminiyga (–17,1 kJ) nisbatan qariyb besh baravar manfiy bo‘lib, bu molibdenni tanlab eritish imkonini asoslaydi.

3. Kislotali bosqichda reagent sarfini alyuminiy oksidining erishi belgilaydi: uning 30 % i eriganda sulfat kislota sarfi 1 t katalizatorga 673 kg ni tashkil etadi, kobalt uchun esa atigi 33 kg kerak. Alyuminiy oksidining erishini 10 % gacha cheklash kislota sarfini 250 kg dan kamaytiradi.

4. 1 t katalizatordan 136,6 kg MoO_3 va 19,8 kg kobalt olish mumkin. Taklif etilgan sxema natijalari laboratoriya tajribalarida tasdiqlanishi tavsiya etiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

[1] L. Zeng and C. Y. Cheng, “A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part I: Metallurgical processes,” *Hydrometallurgy*, vol. 98, no. 1–2, pp. 1–9, 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.03.010.

[2] L. Zeng and C. Y. Cheng, “A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part II: Separation and purification,” *Hydrometallurgy*, vol. 98, no. 1–2, pp. 10–20, 2009.

[3] A. Akcil, F. Vegliò, F. Ferella, M. D. Okudan, and A. Tuncuk, “A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash,” *Waste Manag.*, vol. 45, pp. 420–433, 2015.

[4] N. Xhaferaj, N. M. Ippolito, F. Maggiore, and F. Ferella, “Extraction and recovery of metals from spent HDS catalysts: Lab- and pilot-scale results of the overall process,” *Metals*, vol. 12, no. 12, Art. no. 2162, 2022, doi: 10.3390/met12122162.

[5] R. Banda, T. H. Nguyen, S. H. Sohn, and M. S. Lee, “Recovery of valuable metals and regeneration of acid from the leaching solution of spent HDS catalysts by solvent extraction,” *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp. 161–167, 2013.

[6] W. T. Mohammed, N. S. Ahmedzeki, and M. F. AbdulNabi, “Extraction of valuable metals from spent hydrodesulfurization catalyst by two stage leaching method,” *Iraqi J. Chem. Pet. Eng.*, vol. 12, no. 4, pp. 21–35, 2011.

[7] H. Arslanoğlu, “Selective recovery of molybdenum from petroleum industry waste spent hydrodesulfurization Mo–Co–Ni/Al_2O_3 catalyst in the presence of ammonia: Process

optimization and kinetic studies," *Pet. Chem.*, vol. 61, no. 2, pp. 198–205, 2021, doi: 10.1134/S0965544121020043.

[8] F. N. Turk and H. Arslanoglu, "DTPA-assisted selective leaching of Mo, Co, Ni, and Al from spent hydrodesulfurization catalysts," *JOM*, 2025, doi: 10.1007/s11837-025-07477-x.

[9] E. Güloğlu, H. Yardimci, S. İlhan, A. O. Kalpakli, M. Zoraga, and G. Orhan, "Leaching kinetics and selective recovery of Co, Mo, and Al from spent Co-Mo hydrodesulfurization catalyst in choline chloride:p-toluene sulfonic acid media," *Hydrometallurgy*, vol. 243, 2026.

[10] B. B. Kar, P. Datta, and V. N. Misra, "Spent catalyst: Secondary source for molybdenum recovery," *Hydrometallurgy*, vol. 72, no. 1–2, pp. 87–92, 2004.

[11] W. Mulak, A. Szymczycha, A. Lesniewicz, and W. Żyrnicki, "Preliminary results of metals leaching from a spent hydrodesulphurization (HDS) catalyst," *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 40, pp. 69–76, 2006.

[12] Sh. Mukhamedzhanova, O. Nuraliyev, Zh. Ismailov, B. Karimzhonov, and Q. Ochildiyev, "Improvement of the technology of copper production by involving in the processing of industrial waste JSC "Almalyk MMC" in Uzbekistan," in *XV Int. Sci. Conf. "INTERAGROMASH 2022": Global Precision Ag Innovation 2022*, vol. 2, A. Beskopylny, M. Shamtsyan, and V. Artiukh, Eds., Lecture Notes in Networks and Systems, vol. 575. Cham, Switzerland: Springer, 2023, pp. 2193–2199.

[13] D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2004.

[14] M. W. Chase, Jr., "NIST-JANAF thermochemical tables, fourth edition," *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, 1998.

worldjournal.uz