



УДК: 546.562-31:538.915

**Алтынай АЙТМУРАТОВА,**

Базовый докторант Национального университета Узбекистана

**Гоззал СИДРАСУЛИЕВА,**

Докторант Национального университета Узбекистана

**Нуритдин КАТТАЕВ,**

Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н

**Хамдам АКБАРОВ,**

Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н

**Абдулла ДАДАХОДЖАЕВ,**

Профессор Ташкентского государственного политехнического университета, д.т.н

E-mail: ayturatovaaltinay@gmail.com

Статья представлена профессором ИОНХ АН РУз, д.х.н. И. Эшметовым

## PREPARATION AND STUDYING THE STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF NANO-SIZED NiO

### Annotation

This article shares the findings of a study on the structure and shape of tiny NiO particles made from the used industrial methanation catalyst TO-2. The clear crystalline structure of NiO is shown, consisting predominantly of particles with an average hydrodynamic size of 159 nm and crystallites with sizes of □23 and □27 nm.

**Key words:** spent methanation catalyst TO-2, NiCO<sub>3</sub>, calcification, NiO, structural morphology.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНОГО NiO

### Аннотация

В данной статье представлены результаты исследования структурно-морфологических свойств наноразмерного NiO, полученного на основе отработанного промышленного катализатора метанации TO-2. Показана явная кристаллическая структура NiO, состоящая преимущественно из частиц со средним гидродинамическим размером 159 нм и кристаллитов с размером □23 и □27 нм.

**Ключевые слова:** отработанный катализатор метанации TO-2, NiCO<sub>3</sub>, кальцинация, NiO, структурная морфология.

## NANOO'LCHAMLI NiO NING OLINISHI VA TUZILISH – MORFOLOGIK XUSUSIYATLARI TADQIQI

### Annotasiya

Mazkur maqolada ishlatalgan sanoat metanatsiya katalizatori TO-2 asosida olingan nano o'lchamdagи NiO ning strukturaviy va morfologik xususiyatlarini o'rganish natijalari keltirilgan. NiO ning asosan o'rtacha gidrodinamik o'lchami 159 nm bo'lgan zarrachalar va ~23 va □□27 nm o'lchamdagи kristalitlardan iborat aniq kristalli struktura egaligi ko'rsatilgan.

**Kalit so'zlar:** ishlatalgan metanatsiya katalizatori TO-2, NiCO<sub>3</sub>, kalsinasiya, NiO, strukturaviy morfologiya.

**Введение.** В последнее время во всех развитых и развивающихся странах использование вторичных сырьевых материалов рассматривается как наиболее эффективное решение проблемы рационального использования природных ресурсов. Как известно, отработанные промышленные катализаторы как вторичные сырьевые материалы являются крупными источниками не только токсичных химических отходов, накопление которых приводит к значительному ухудшению экологической обстановки, но и цветных и редких металлов [1-2]. В этой связи актуальной становится задача переработки отработанного многотоннажного промышленного катализатора метанации TO-2 для получения наноразмерного NiO с комплексом особых свойств, которая является целью данного исследования.

**Обзор литературы.** Катализаторы типа TO-2, применяемые в нефтепереработке и гидроочистке, содержат значительное количество никеля (до 20–30%) в виде его оксидов или сульфидов. По истечении срока службы такие катализаторы становятся опасными отходами, но одновременно ценным источником вторичных ресурсов. Получение оксида никеля (NiO) из отработанного материала позволяет его повторно использовать в производстве аккумуляторов, керамики и новых катализаторов [3-4].

Как показывает обзор литературы, для извлечения никеля из отработанных катализаторов в основном используются методы кислотного выщелачивания, щелочного выщелачивания и пирометаллургической обработки. Среди перечисленных методов наиболее эффективным и широко применяемым является метод кислотно выщелачивания, использующий минеральные кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>) [5-6]. При щелочном выщелачивании применяется NaOH или NH<sub>4</sub>OH, которые отличаются меньшей эффективностью для Ni по сравнению с кислотами и подходит для катализаторов с высоким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пирометаллургическая обработка предусматривает термический обжиг (600–800 °C) с последующим кислотным выщелачиванием HCl, где Ni переходит в форму NiO и извлекается с хорошим выходом [7].

**Методология исследования.** Для исследований использовали отработанный катализатор процесса гидроформинга природного газа ТО-2, содержащего, в зависимости от партии, от 6 – 8 % до 34 – 35 % никеля. Отработанный катализатор ТО-2 растворили путем кислотного выщелачивания с использованием 30 %-ным водным раствором азотной кислоты. Никель осадили никель в виде гидроксида щелочным выщелачиванием 2 M NaOH (рН 10–11) с последующей кальцинацией при 400°C в течение 2 часов [8].

Состав, структура и размерно-морфологические особенности полученного наноразмерного NiO исследовали с помощью методов Раман-спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и динамического рассеяния света.

**Анализ и результаты.** На рис.1 представлен Раман-спектр полученного NiO, в котором обнаруживаются ряд пиков, которые хорошо соответствуют известным модам NiO, проявляющимся при антиферромагнитном порядке (2 магнона), дефектах структуры (вакансий, нарушения симметрии), наноразмерах (активация запрещенных мод). Это подтверждает, что ваш образец NiO содержит структурные и магнитные особенности, типичные для высокодисперсного материала. При этом обнаруженные пики вызваны дефектной фононной модой ( $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$ ), активированной модификацией симметрии ( $420 \text{ cm}^{-1}$ ), двумагнонным рассеянием, типичного для антиферромагнитного NiO ( $490 \text{ cm}^{-1}$ ) и комбинационные моды и обертки ( $515$  и  $540 \text{ cm}^{-1}$ ), подтверждающие, что структура NiO наноструктурирована.

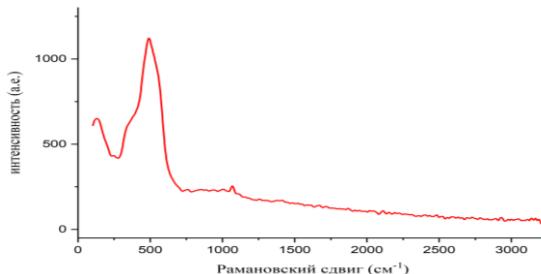


Рис.1. Рамановский спектр NiO

При исследовании нанокристаллической структуры NiO с помощью рентгенофазового анализа обнаружены сигналы, характерные для кристаллической фазы. Основные пики NiO обычно наблюдаются при  $2\theta \approx 37.2^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ$ , соответствующие плоскостям (111), (200), (220) (стандарт JCPDS 47-1049).

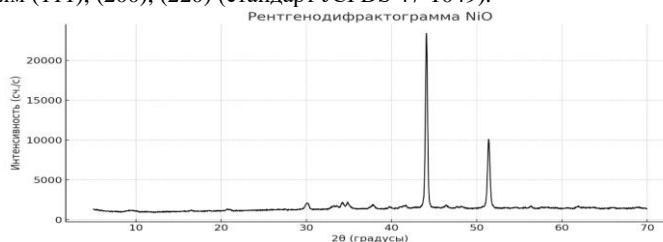


Рис.2. Рентгенодифрактограмма NiO.

На основании данных рентгенофазового анализа рассчитаны размер кристаллитов D по формуле Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где: K=0,9 – константа формы,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$  (Cu K $\alpha$ ),  $\beta$  – FWHM (в радианах),  $\theta$  – половина угла  $2\theta$ .

Таблица 1. Размеры основных кристаллитов NiO, рассчитанные с помощью уравнения Шеррера

№	$2\theta$ (градусы)	Интенсивность	FWHM (°)	Размер кристаллита, нм
1	44,1	23388	0,32	26,79
2	51,4	10116	0,38	23,20

Из данных таблицы 1 следует, что полученный NiO обладает нанокристаллической структурой, где основные кристаллиты имеют размеры порядка ~ 23 и ~ 27 нм. Данные рентгенофазового анализа сравнили с результатами, полученными с помощью методов динамического рассеяния света (ДРС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (см. рис.3-4).

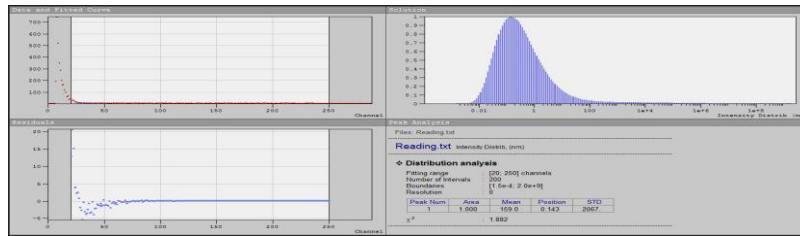
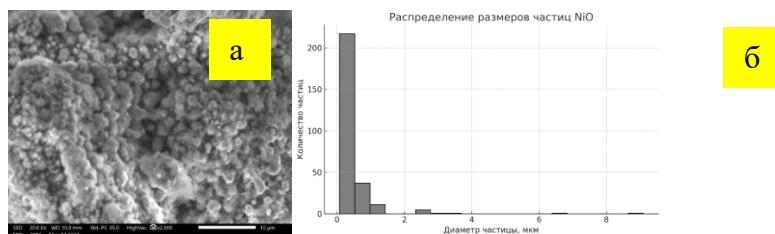


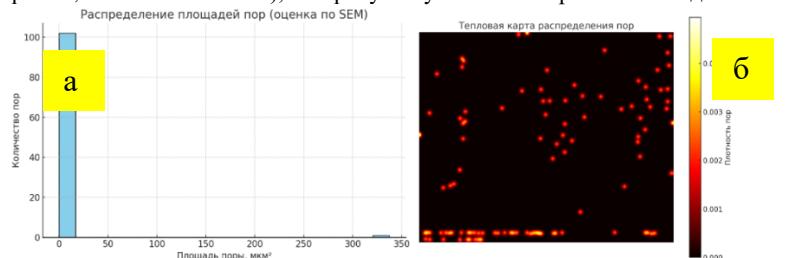
Рис.3. Результаты ДРС – анализа суспензии NiO

Как видно из данных ДРС-анализа (рис. 3), гидродинамические размеры частиц NiO преимущественно находятся в нанометровом диапазоне со средним значением 159 нм. С учетом сольватной оболочки этот показатель демонстрирует хорошую корреляцию с результатами рентгенофазового анализа.



**Рис.4. СЭМ-микрофотография (х2500) (а) и распределение размеров частиц (б) NiO**

Как можно видеть из данных рис.4, частицы распределены асимметрично, с явным смещением в сторону малых частиц и наличием небольшого количества крупных агломератов. NiO в основном состоит из наночастиц NiO диаметром менее 0,5 мкм (минимальный размер – ~0,073 мкм или 73 нм), но присутствуют и агломераты вплоть до 9 мкм.



**Рис. 5. Распределение площадей пор (а) и тепловая карта распределения пор (б) NiO**

Наноструктура полученного NiO также подтверждена проведением анализа пористости на основе СЭМ-микрофотографии, результаты которого представлены на рис.5. Из данных рис.5а следует, что основная часть пор – мелкие мезо- и макропоры с площадью до  $1 \text{ мкм}^2$ , что указывает на высокую удельную поверхность. Присутствует несколько крупных межагрегатных пор ( $>100 \text{ мкм}^2$ ), вероятно, образованных между агломератами. В тепловой карте распределения пор NiO видны яркие зоны (жёлто-красные) – области с высокой концентрацией пор, чаще всего между агломератами, тёмные зоны – области с низкой пористостью или плотно упакованными частицами. В общем на изображении наблюдается неравномерное распределение пор, что типично для агрегированных наноматериалов.

**Заключение и рекомендации.** Таким образом, проведенные анализы свидетельствуют о том, что, NiO, полученный из отработанного промышленного катализатора процесса метанования ТО-2, обладает явной нанокристаллической структурой. Данный материал состоит из агломератовnano- и микроразмерного диапазона, содержащих между собой соразмерные поры и пустоты. Следует отметить, что такая морфология говорит о высокой удельной поверхности и потенциальной возможности использования в катализе, сенсорах, суперконденсаторах и других целях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nazemi, M.; Rashchi, F. Recovery of nickel from spent NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst through sulfuric acid leaching, precipitation and solvent extraction. *Waste Management & Research*, 2012, 30(5), 492–497.
2. N.M Al-Mansi, N.M Abdel Monem. Recovery of nickel oxide from spent catalyst. *Waste Management*, 2002, 22, 85–90.
3. Koteswara R. Vuyyuru, Kamal K. Pant, Venkatesan V. Krishnan, and Krishna D. P. Nigam. Recovery of Nickel from Spent Industrial Catalysts Using Chelating Agents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 2014–2024.
4. P.K. Parhi et al. A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel from Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spent catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 589–594.
5. P.T.H. Pham et al. A comprehensive review of catalyst deactivation and regeneration in heavy oil hydroprocessing. *Fuel Processing Technology* 267 (2025) 108170.
6. Sahu K. K., Agarwal A., Pandey B. D. (2005). Nickel recovery from spent nickel catalyst. *Waste Management & Research*, 23(2), 148–154.
7. Ibraheem F. H., Mahmoud H. E., Saleh D. I., et al. (2025). Extraction of Nickel Oxide from Spent Catalyst for Environmentally Safe Disposal. *ARO-The Scientific Journal of Koya University*, 13(24).
8. Дадаходжаев А.Т., Маматалиев Н.Н. Способы извлечения никеля из отходов производств и его применение // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2019. № 4 (61). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7217>.
9. Сотиболдиев Б.С., Гулямов Б.Б., Рахмонов Ж.А., Каттаев Н.Т., Боймирзаев А.С., Акбаров Х.И. Синтез и характеристика гидрофобного кремнезема // *Universum: химия и биология*, 2023, 10(112). DOI - 10.32743/UniChem.2023.112.10.16060.
10. Ж.К. Маматов, О.Н. Рузимурадов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Изучение капиллярно-пористой структуры гибридных ПАН-кремнеземных композиций // Узб. хим. журн., 2020. – № 3. – С. 16-22.